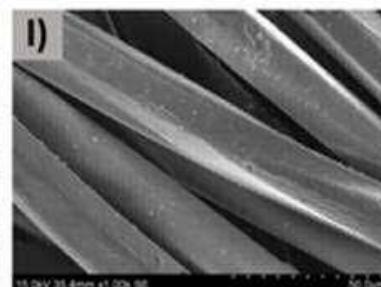
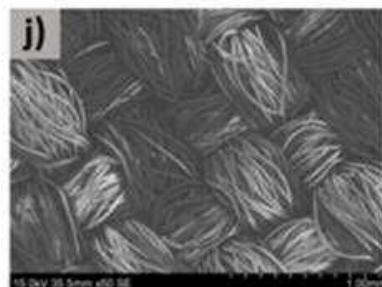
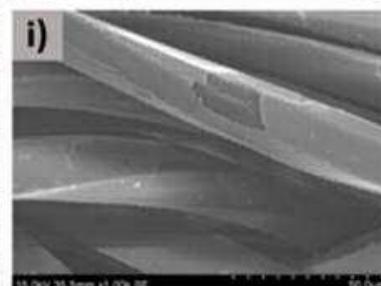
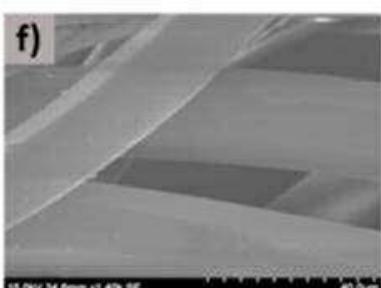
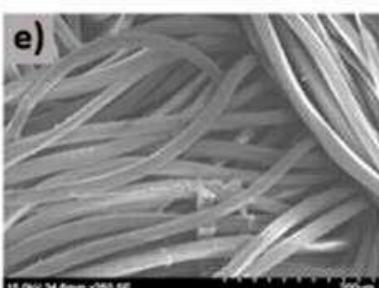
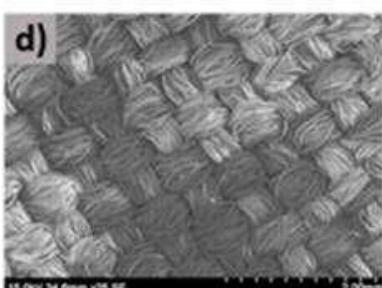
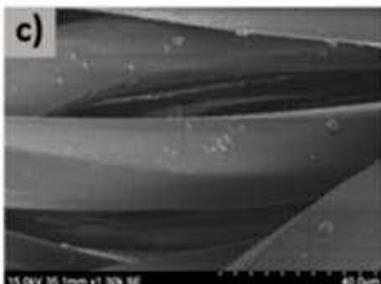
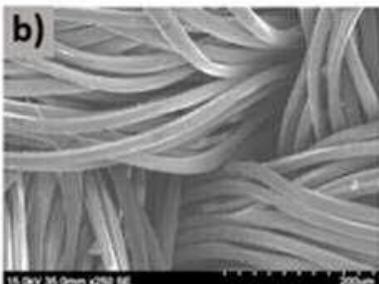
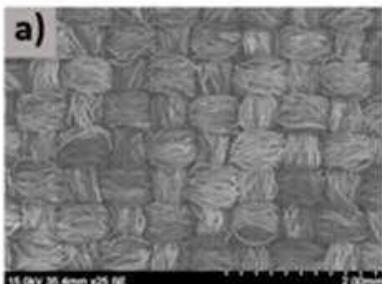
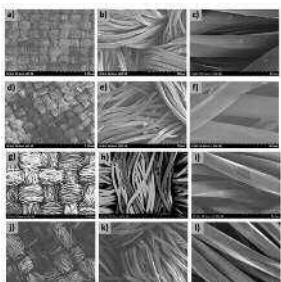


# Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES





### Imagen de Portada:

Imágenes SEM de recubrimientos de  $\text{Cu}_3\text{N}$  depositados a 3.5 Pa durante 120 minutos sobre el tafetán acrílico en distintas condiciones.

**“Recubrimientos hidrófobos sostenibles de nitruro de cobre para textil”.**

T. Ruiz-Calleja; M.I. Rodríguez-Tapiador; A. Jiménez-Suárez; S. Fernández.

### Editor

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

### Secretaría

Anna Muesmann. *SOCIEMAT. Madrid. España.*

### Junta Directiva de SOCIEMAT

#### Presidente:

Rodrigo Moreno Botella

#### Vicepresidente:

Daniel Sola Martínez

#### Secretaria:

Gloria Patricia Rodríguez Donoso

#### Tesorera:

Anna M<sup>a</sup> Muesmann Torres

#### Presidente saliente:

Juan José de Damborenea González

#### Vocales:

Francisco Javier Barriga Berrocal

José Calaf Chica

Francisca García Caballero

Irene García Cano

Teresa Guraya Díez

Marta Mohedano Sánchez

Alberto Palmero Acebedo

Ana Romero Gutiérrez

Ángel de la Rosa Velasco

M<sup>a</sup> Isabel Santacruz Cruz

URL: <http://sociemat.es>

Correo electrónico: [info@sociemat.es](mailto:info@sociemat.es) / [sociemat1996@gmail.com](mailto:sociemat1996@gmail.com)

Tel.: 618 170 493

Sociedad Española de Materiales SOCIEMAT

Entidad inscrita en el Rº Nacional de Asociaciones del  
Ministerio del Interior, Grupo 1, Sección 1, Número Nacional 161428

### ÍNDICE

### ARTÍCULOS

#### **Premio MATERPLAT-SOCIEMAT al Mejor Trabajo Fin de Máster en Ciencia y Tecnología de Materiales con aplicación industrial**

#### **Fire-safe materials for energy storage devices**

M. Solís Lorente; Y. Liu; A. Abánades Velasco; D. Wang ..... 57

#### **Uso de técnicas de inteligencia artificial, basadas en sistemas expertos, para el apoyo a la selección de materiales**

J. Debán Blanco; A. García Luque; J.M. Castillo Chamorro ..... 61

#### **El potencial del nitruro de cobre como un semiconductor verde para la fotodetección**

S. Fernández; M.I. Rodríguez-Tapiador; F.B. Naranjo; J. Grandal; N. Gordillo; E. Blanco; E. Márquez ..... 65

#### **Recubrimientos hidrófobos sostenibles de nitruro de cobre para textil**

T. Ruiz-Calleja; M.I. Rodríguez-Tapiador; A. Jiménez-Suárez; S. Fernández ..... 69

#### **Bioelastómero termoplástico a partir de cáscara de piña**

W. Pardavé Livia; N. Castro Castro; P. Mendoza Rojas ..... 73

### ***EDITORIAL***

Cerramos el año con este último número de la revista Material-ES en el que se presentan diversos trabajos, encabezados por el trabajo ganador del Premio MATERPLAT-SOCIEMAT al Mejor Trabajo Fin de Máster en Ciencia y Tecnología de Materiales con aplicación industrial, de Miguel Solís Lorente, al que damos nuestra más ferviente felicitación.

Este año ha venido marcado por los cambios en SOCIEMAT derivados de la renovación de la Junta Directiva, que está trabajando en la actualización de los reglamentos internos que desarrollan y complementan los estatutos vigentes y que esperamos tener listos en breve.

Sin embargo, esto no ha sido obstáculo para realizar numerosas tareas y actividades a lo largo del año, como el V ciclo de conferencias online de SOCIEMAT y la 3<sup>a</sup> edición del curso ALESCORR organizado por el grupo especializado de corrosión MATCORR. También se ha celebrado el I Encuentro Nacional de Materiales en Contacto con Hidrógeno, organizado por el grupo especializado HYMAT y la 3<sup>a</sup> edición del Congreso Materdivulga, dentro del proyecto Materland, que pasa a celebrarse bienalmente alternando con el CNMATE. Este año también fue el de la organización por parte de SOCIEMAT del congreso EUROMAT, que tuvo una gran acogida y reunió a 1800 asistentes. En octubre, el grupo especializado en superficies, CyTES, organizó el Iberian Industrial Workshop “Advancing to a competitive industrial transition through surface engineering solutions”.

Nuestro apoyo a las nuevas generaciones se vio reflejada, un año más, en la celebración de los concursos de mejor TFG y mejor TFM, cuyos excelentes trabajos serán publicados en sendos números de la revista Material-ES en 2026. Además, tuvimos nuevamente el honor de participar en el concurso europeo de mejor trabajo de máster promovido por FEMS, que resolvió conceder el premio a nuestra representante, Marta Zarzuela, de la UAM, a la que felicitamos efusivamente, junto con su equipo de trabajo.

Finalmente, en noviembre se han sucedido interesantísimos actos conmemorativos del Día Mundial de los Materiales. Este año, la sede oficial del acto de SOCIEMAT ha sido la Facultad de Física de la Universidad de Sevilla, a la que agradecemos enormemente la dedicación y entrega en la confección de un programa espectacular y que suscitó gran interés consiguiendo una asistencia masiva. También se han realizado actos de excepcional calidad en la UPM de Madrid, en la UB de Barcelona y en la UCLM en Ciudad Real, entre otros. A todos los organizadores de estos actos les damos nuestra más cordial enhorabuena y les instamos a que sigan con esta tarea de promoción de los materiales, en la que tendrán todo el apoyo de SOCIEMAT.

Con este despliegue de actividades, creemos que nuestra sociedad goza de una excelente salud y está decidida a afrontar nuevos retos para la difusión de la ciencia e ingeniería de los materiales. Dadas las fechas en las que estamos, solo queda enviar nuestros mejores deseos para que el año 2026 nos devuelva la paz y libertad que todos ansiamos.

**Premio MATERPLAT-SOCIEMAT al Mejor Trabajo Fin de Máster en Ciencia y Tecnología de Materiales con aplicación industrial**

**FIRE-SAFE MATERIALS FOR ENERGY STORAGE DEVICES**

***M. Solís Lorente<sup>1,3</sup>, Y. Liu<sup>2,3</sup>, A. Abánades Velasco<sup>1</sup>, D. Wang<sup>3,\*</sup>***

<sup>1</sup>E.T.S de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid. C. de José Gutiérrez Abascal, 2, Chamartín, 28006 Madrid.

<sup>2</sup>E.T.S de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid. C. del Profesor Aranguren, 3, 28040 Madrid.

<sup>3</sup>IMDEA Materials Institute. C. Eric Kandel, 2, 28906 Getafe, Madrid.

Email: [deyi.wang@imdea.org](mailto:deyi.wang@imdea.org)

**Abstract:** Safety is a key parameter in various fields, especially given the rising global demand for lithium-ion batteries. The reliance on these storage systems has unfortunately brought fire accidents and the risk of thermal runaway to the forefront. This research addresses this critical need by developing novel functional coatings for battery housings, providing an essential layer of passive fire protection. The formulations utilize a polymeric matrix of pentaerythritol glycidyl ether (PGE) and Silres HP 2020, incorporating phosphorus-based flame retardants to ensure safety without using harmful halogenated compounds. Performance was rigorously evaluated through international standards, including the Cone Calorimeter Test (CCT), Limiting Oxygen Index (LOI), and UL94 flammability test. Results showed improved fire performance, specifically demonstrating an increase in protective carbonaceous residue. Crucially, the coatings exhibited excellent adhesion and successfully passed the demanding UL2596 Torch and Grit test, positioning them as strong candidates for safer energy storage device applications.

**Keywords:** Flame retardants, halogen free, battery safety, fire resistant, functional coatings.

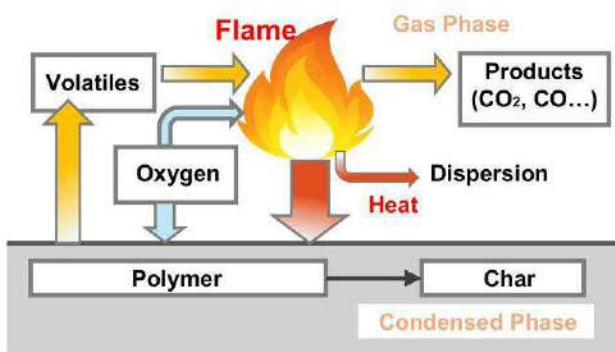
## 1. INTRODUCTION.

The rapid expansion of electric vehicles (EVs), portable electronics, and large-scale energy storage systems (ESS) has been largely driven by advances in lithium-ion battery (LiB) technology [1]. While offering high energy density, LiBs present inherent safety challenges, primarily associated with the risk of thermal runaway [2]. This phenomenon, often triggered by internal short circuits, external impact, or overcharging, leads to a rapid, self-sustaining increase in temperature, resulting in the release of heat, toxic gases, and, ultimately, fire. The consequences of such events can be catastrophic, underscoring the urgent need for enhanced safety measures at the component level. The severity of thermal events is highly dependent on the battery's state of charge (SOC), with fully charged cells posing a maximum risk. This increasing risk has prompted regulatory bodies worldwide to introduce stricter fire resistance and toxicity standards for battery components. Therefore, the focus has shifted towards developing high-performance material solutions for battery enclosures that can withstand these extreme conditions. Furthermore, the sheer difficulty of extinguishing fires in large-scale LiB installations mandates a proactive focus on passive prevention methods to safeguard both infrastructure and personnel. The high cost of replacing damaged battery systems provides a strong economic incentive to invest in reliable external protection.

Current industry solutions often focus on active management systems. Our approach, however, focuses on

passive fire protection through the application of advanced polymeric coatings directly onto the battery casing. This strategy aims to prevent or significantly delay the thermal escalation from propagating between cells or escaping the battery module.

The main objective of this research was to develop a polymeric coating (figure 1) with superior flame retardant (FR) properties specifically designed for LiB casings. A core commitment of this work was to use halogen-free additives [3], avoiding environmentally persistent organic pollutants commonly found in traditional FR systems. The final formulation integrates a synthesized or commercial phosphorus-based FR within a high-performance epoxy matrix, ensuring both fire resistance and mechanical durability suitable for industrial deployment.



**Figure 1.** Combustion process.

## 2. METHODOLOGY.

The methodology encompassed three main stages: the synthesis of a novel FR compound, the formulation and preparation of the final coatings, and extensive characterization using thermal, chemical, and fire testing techniques. The coating system was built upon a two-component epoxy-amine system: pentaerythritol glycidyl ether (PGE) as the epoxy resin and Silres HP 2020 as the curing agent (amine). This matrix provides high mechanical strength and thermal resistance.

Beyond the experimental workflow described above, particular attention was given to ensuring the reproducibility and robustness of the coating preparation process. Each formulation was prepared under controlled mixing, viscosity, and curing conditions, allowing the identification of subtle differences in processing behavior between the synthesized and commercial flame retardants. This systematic approach also made it possible to correlate processing parameters—such as dispersion efficiency, solvent content, and cross-linking kinetics—with the final fire performance measured in subsequent tests. By integrating these considerations into the methodology, the study establishes a reliable framework for scaling the coatings toward industrial manufacturing, while also providing insight into how formulation pathways can be optimized for both performance and practical applicability.

### 2.1. Synthesis of Halogen-Free Flame Retardant.

A liquid, phosphorus-based flame retardant was synthesized via a chemical reaction involving phenyl dichlorophosphate, anhydrous ethylene glycol, and triethylamine [4], [5]. The synthesis process was carefully controlled to ensure a high yield of the target product, which was characterized as a clear, low-viscosity liquid. The liquid nature of the synthesized FR was crucial, as it facilitates homogeneous dispersion within the polymeric matrix and maintains the low viscosity required for the application process. This material was further purified using a rotary evaporator to remove residual solvent, and its final structure was verified using FTIR spectroscopy for quality control.

The synthesis process also revealed valuable information regarding the physicochemical behavior of the new flame retardant. As documented in the Master's Thesis, careful control of temperature during the addition of ethylene glycol was essential to prevent premature side reactions and to ensure complete substitution of the chloride groups in the phosphorus precursor. The progressive formation of the liquid product was evidenced by the reduction in reaction mixture viscosity, while the subsequent purification step using a rotary evaporator proved crucial for removing residual solvents and unreacted amines. FTIR analysis of the final material showed the disappearance of characteristic P–Cl stretching bands and the appearance of P–O–C bonds, confirming the successful formation of the targeted phosphorus-containing structure. These observations not only validate the synthesis route but also highlight the chemical stability and compatibility of the final flame retardant with the polymeric matrices employed in the coating formulations.

### 2.2. Coating Preparation and Application.

Two main formulations were tested: one incorporating the synthesized FR (additives 2) and one using a benchmark commercial phosphorus-based FR (additives 1). The base formulation used a stoichiometric ratio of PGE to Silres HP 2020 calculated to achieve optimal cross-linking between the epoxy and amine functional groups (specifically, a 1:2.74 ratio of resin to curing agent). In addition to the flame retardant, inorganic solids such as Metakaolin Super and GP D255 were incorporated as synergists and fillers. These inorganic materials enhance the formation and stability of the protective char residue at elevated temperatures. The final mixture required the addition of ethyl acetate as a diluent to reduce the overall viscosity. All coatings were applied to an aluminum substrate (to mimic battery casings) using an air spray gun, necessitating a target viscosity below 200 mPa·s for industrial applicability.

### 2.3. Experimental Techniques.

A comprehensive suite of tests was conducted to fully characterize the coatings:

a) Viscosimetry and Curing: A rotational viscometer was used to confirm that the prepared formulations had a viscosity suitable for spraying. Differential Scanning Calorimetry (DSC) was used to monitor the curing kinetics, identifying the curing onset temperature ( $T_{onset}$ ) and ensuring a complete cross-linking reaction. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was used for chemical verification, confirming the structure of the synthesized FR and monitoring the disappearance of epoxy/amine functional groups after curing.

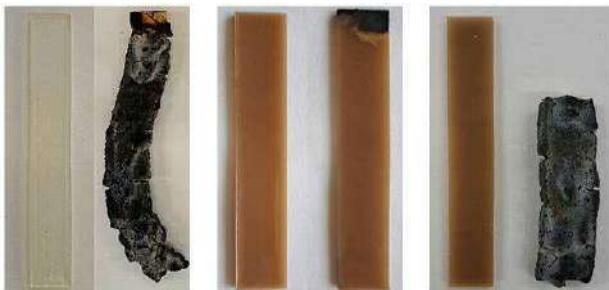
b) Thermal and Fire Performance:

- ❖ Thermogravimetric Analysis (TGA): Measures mass loss as a function of temperature. This test is vital for evaluating thermal stability and quantifying the amount of non-volatile, protective char residue formed at high temperatures.
- ❖ Limiting Oxygen Index (LOI): Determines the minimum percentage of oxygen required in the atmosphere to sustain flaming combustion.
- ❖ UL94 Vertical Burning Test: An industry-standard test that classifies a material's self-extinguishing capabilities and its propensity to produce flaming drips (figure 2).
- ❖ Cone Calorimeter Test (CCT): Provides key data such as Peak Heat Release Rate (pHRR), Time to Ignition (TTI), and Total Smoke Production (TSP).

c) Mechanical and Application Testing:

- ❖ Adhesion (ASTM D3359): Evaluates the durability of the coating on the aluminum substrate using the crosshatch method.
- ❖ UL2596 (Torch and Grit Test): A stringent test designed specifically for battery materials, combining a high-temperature torch flame with mechanical abrasion (grit). This test simulates extreme, real-world fire exposure and physical damage, and the material must maintain integrity for a defined number of cycles.

Success is confirmed by monitoring the backside temperature of the substrate, verifying the coating functions effectively as a thermal barrier against fire penetration, thus providing quantitative safety data to the battery industry



**Figure 2.** Reference sample for UL94 (left), sample with commercial flame retardant (center), and sample with synthesized flame retardant (right).

### 3. RESULTS AND DISCUSSIONS.

#### 3.1. Physical and Thermal Characterization.

Both the commercial (additives 1) and synthesized (additives 2) formulations exhibited low final viscosities of 132 mPa·s and 122 mPa·s, respectively. These values were well within the target range, confirming their suitability for rapid, large-scale application via industrial spraying equipment. TGA analysis confirmed the effective operation of the flame retardant mechanism. The reference epoxy matrix showed a minimal residue at 700°C. In contrast, the addition of FRs and inorganic fillers significantly increased the char yield. The commercial FR formulation (additives 1) produced the highest carbonaceous residue. This char layer acts as a physical and thermal insulating barrier, slowing down the transfer of heat to the underlying substrate and preventing the release of flammable gases, thereby enhancing safety.

Furthermore, the detailed TGA assessment performed provided deeper insight into the degradation mechanisms governing each formulation. Under both air and nitrogen atmospheres, the reference epoxy showed a rapid mass loss after the onset of decomposition, leaving almost no protective residue at high temperature. In contrast, the formulations containing flame retardants and inorganic fillers exhibited a multi-stage degradation pattern, in which the early decomposition of phosphorus-containing species promoted char formation while the mineral components contributed to the structural reinforcement of the residue. Notably, the commercial FR formulation displayed the highest thermal stability in the intermediate temperature range and generated a more cohesive carbonaceous structure at 700 °C, confirming the synergy between the phosphorus chemistry and the inorganic network. These findings demonstrate that the thermal behavior of the coatings is directly linked to the composition and distribution of additives, ultimately influencing the fire performance measured in subsequent tests.

#### 3.2. Fire Resistance Performance.

The fire tests clearly demonstrated the enhanced safety features of the functional coatings. The commercial FR

formulation (additives 1) achieved the best results (table 1), with a LOI of 23.8%, a substantial increase over the reference material (20.8%). More significantly, it was the only formulation to achieve the UL94 V-1 classification, meaning the material self-extinguished relatively quickly after two separate flame applications, without the production of flaming drips.

**Table 1:** Results of LOI and UL94 tests.

Sample	LOI [%]	UL94
PGE (reference)	20.8	No rating
PGE + additives <sup>1</sup>	23.8	V-1
PGE + additives <sup>2</sup>	22.4	No rating

The commercial FR formulation (additives 1) achieved the best results, with an LOI of 23.8%, a substantial increase over the reference material (20.8%). More significantly, it was the only formulation to achieve the UL94 V-1 classification, meaning the material self-extinguished relatively quickly after two separate flame applications, without the production of flaming drips. The Cone Calorimeter Test (CCT) provided quantitative evidence of fire hazard reduction (figure 3). Both additive-containing formulations showed a drastic improvement compared to the reference. Most notably, the Peak Heat Release Rate (pHRR), which is proportional to the maximum intensity of a fire, was reduced by nearly 50% across the board. Furthermore, the coatings generally increased the Time to Ignition (TTI), adding valuable delay time in a fire scenario.



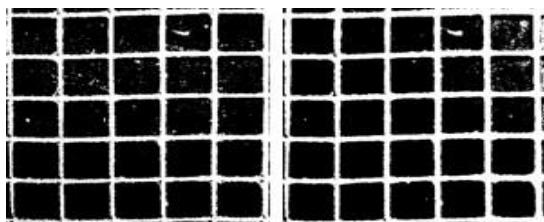
**Figure 3.** Reference (left), sample with commercial retardant (center) and sample with synthesized retardant (right).

#### 3.3. Adhesion and Extreme Fire Testing (UL2596).

The mechanical integrity of the coating is essential for long-term use. The Adhesion test (ASTM D3359 Test B) showed excellent results for both polymeric systems: a classification of 4B for additives 1 and 3B for additives 2. This performance is comparable to or better than many standard commercial paints (figure 4). The UL2596 Torch and Grit Test [6] is arguably the most relevant test for this application. It verifies that the protective layer can withstand a thermal shock while simultaneously being mechanically compromised. The performance of the developed epoxy coatings was superior to all commercial paints tested.

The UL2596 Torch and Grit Test [6] is arguably the most relevant test for this application. It verifies that the protective layer can withstand a thermal shock while simultaneously being mechanically compromised. The performance of the developed epoxy coatings was superior to all commercial intumescent paints tested. The formulation with the commercial FR (additives 1) resisted 17 cycles of the test., whereas a different epoxy formulation (just used

for this test) with optimized additives resisted 28 cycles.



**Figure 4.** Image before shooting (left). Image of after using the tape (right).

These figures significantly exceed the minimum requirements of the UL2596 standard and confirm the viability of these coatings to serve as a durable, reliable fire barrier for LiB housings in extreme operating conditions (figure 5).



**Figure 5.** Sample before the test (left). Sample after the test on both sides (center and right).

#### 4. CONCLUSIONS.

This research successfully synthesized a novel halogen-free flame retardant and utilized it, alongside a commercial alternative, to develop highly effective polymeric coatings for lithium-ion battery casings. Key findings confirm that the coatings provide dual protection:

1. Superior Fire Performance: The commercial FR formulation achieved a UL94 V-1 rating and significantly reduced the pHRR in CCT, demonstrating effective inhibition of combustion.
2. Robust Mechanical and Thermal Integrity: The coatings exhibited very good adhesion to the aluminium substrate and, most importantly, showed outstanding durability in the demanding UL2596 Torch and Grit Test [6], with the best formulation resisting 28 cycles.

In addition to the technical development of the flame-retardant formulations, this work offers a comprehensive understanding of how polymer inorganic hybrid systems behave under extreme thermal conditions. The experimental campaign carried out in the Master's Thesis demonstrates that the effectiveness of a protective coating depends not only on the intrinsic chemistry of the flame retardant, but also on the combined action of synergistic fillers, curing kinetics, and the physical integrity of the coating during fire exposure. The systematic comparison between commercial materials and laboratory formulated systems highlights the importance of tailoring composition to promote char formation, delay ignition, and reduce the heat release rate, all of which are crucial parameters in preventing thermal runaway propagation in lithium-ion battery modules. This broader experimental perspective provides valuable insights for future battery safety research, reinforcing the idea that fire-safe energy storage

must rely on multifunctional materials capable of delivering mechanical robustness, environmental compatibility, and reliable fire performance under realistic operating conditions.

In summary, the developed polymeric matrix coatings are solid candidates for enhancing fire safety in energy storage devices, offering a balance of high performance, environmental compliance (halogen-free) [3], and robust mechanical properties superior to existing commercial options.

#### 5. AUTHOR CONTRIBUTIONS.

M.S.L.: Methodology, formal analysis, investigation, data curation, visualization, and writing—original draft; Y.L.: formal analysis, investigation, guidance during experimental work, visualization, and writing—review; D.W.: conceptualization, validation, supervision, and review; A.A.V.: validation, supervision and review.

#### 6. ACKNOWLEDGMENTS.

We would like to express our sincere gratitude to Enriograf®, CIN Performance coatings and Jotun for generously providing the intumescence paint for this research.

#### 7. CONFLICTS OF INTEREST.

The authors declare no conflicts of interest.

#### 8. REFERENCES.

- [1] Kamdar, M. H., "Embrittlement by Liquid and Solid Metals," Ed. The Metallurgical Society, 1984.
- [2] Wang, D. Y. et al., "Review on the Thermal Runaway of Lithium-ion Batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 37, no. 1, pp. 34-39, 2018.
- [3] Green, A., "Halogen-Free Flame Retardants: Environmental Impact and Future Trends," *Advanced Materials Letters*, vol. 10, no. 2, pp. 120-125, 2021.
- [4] J. S. Li, F. X. Lu, "Progress in flame retardant materials for lithium-ion batteries," *Progress in Polymer Science*, vol. 37, no. 6, pp. 879-912, 2012.
- [5] Chen, Y. T., "Synthesis and Characterization of Novel Phosphorus-Containing Flame Retardants for Epoxy Resins," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 115, pp. 60-68, 2015.
- [6] UL Standard 2596, "Test Method for Fire Resistance of Battery Enclosure Materials," *Underwriters Laboratories*, 2019.

## USO DE TÉCNICAS DE INTELIGENCIA ARTIFICIAL, BASADAS EN SISTEMAS EXPERTOS, PARA EL APOYO A LA SELECCIÓN DE MATERIALES

**J. Debán Blanco<sup>1</sup>, A. García Luque<sup>2</sup>, J.M. Castillo Chamorro<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Ingeniero Industrial. Ministerio de Defensa de España. [vicor2k@gmail.com](mailto:vicor2k@gmail.com);

<sup>2</sup> Doctor por la Universidad de Sevilla. Profesor asociado de la UAH.

<sup>3</sup> Doctor Ingeniero de Comunicación. Profesor de la UNIR. Socio director de Softcast Consulting.

**Resumen:** El presente trabajo expone el uso de técnicas de inteligencia artificial para la selección de materiales, dentro de un proceso de diseño y fabricación. Se expone que toda herramienta de apoyo a la selección de materiales debería estar basada en tres pilares: el conocimiento previo, la experiencia acumulada y la capacidad de aprendizaje. A partir de una tecnología de Sistemas Expertos, usando conocimiento basado en reglas, así como técnicas de aprendizaje supervisado y no supervisado, se muestra cómo el programa va descartando los materiales de un listado previamente establecido, que no se ajusten a unos requisitos especificados, de acuerdo a unas reglas.

**Palabras clave:** Selección de materiales, fabricación, inteligencia artificial, sistemas expertos.

### 1. INTRODUCCIÓN.

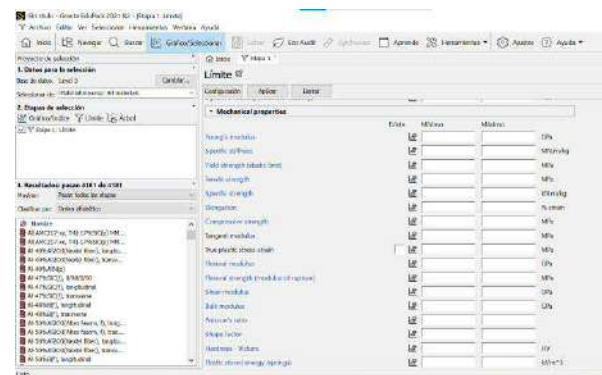
El proceso de diseño y fabricación de piezas, constituye un verdadero arte que requiere de sólidos conocimientos en múltiples campos, como son: normativa, materiales, diseño, simulación, maquinaria, gestión de la calidad, software, ensayos, etc. La actividad de diseño incluye la selección de materiales, que es una de las fases más complejas, ya que el éxito y la viabilidad económica dependen de ella. Es por ello que, en la práctica, en el proceso de selección, se suelen usar herramientas informáticas de apoyo.

Sin embargo, muchas veces se observa que la selección de materiales es una actividad que se descuida, no aplicando procedimientos sistemáticos y eligiéndose el material sin mucho criterio, usándose sólo la experiencia del diseñador [1].

Seleccionar el material óptimo para una aplicación industrial de fabricación, es cada vez más complejo y laborioso debido a la gran cantidad de opciones disponibles [2]. Las aplicaciones actuales de apoyo a la selección de materiales, se basan en bases de datos informáticas, que usan listados exhaustivos de materiales (en torno a 120.000), junto con herramientas de búsqueda, filtrado, gráficos y tablas de comparación (figura 1). Sin embargo, estas herramientas, verdaderas enciclopedias, no están pensadas para las necesidades específicas de una empresa concreta, que no dispone de dicha cantidad de materiales, sino de muchos menos (por lo general, menos de 300).

Es por ello que, dentro de una empresa industrial, dedicada a tareas de diseño y fabricación, haría falta el desarrollo de alguna herramienta informática que seleccione, de forma sistemática y objetiva, el material más adecuado, no de entre todos los materiales existentes en el mercado, sino sólo de entre los materiales que estén disponibles dentro de la empresa. Por otra parte, es importante garantizar que el conocimiento de selección de materiales pertenezca a la

empresa y no dependa de las personas, que van cambiando con el tiempo.



The screenshot shows a software interface for material selection. At the top, there's a menu bar with options like 'Archivo', 'Nuevo', 'Ver', 'Televisor', 'Herramientas', 'Ayuda', 'Ayuda'. Below the menu is a search bar with placeholder text 'Búsqueda de materiales' and a dropdown menu '2. Etapas de selección'. The main area displays a table titled 'Materiales para la selección' with columns 'Nombre', 'Especificación', 'Propiedades', 'Comparación', 'Tareas', and 'Máximas'. The table lists various materials with their properties and maximum values. At the bottom left, there's a sidebar with sections like 'Materiales', 'Propiedades', 'Comparación', 'Tareas', and 'Máximas'.

**Figura 1.** Software Ansys Granta EduPack 2021.

El objetivo del presente artículo es describir el uso de la Inteligencia Artificial (IA) y en concreto de los Sistemas Expertos (SE), como una solución viable y óptima, para el apoyo a la selección de materiales. Los SE son una tecnología que permite la toma informatizada de decisiones, con la competencia de un experto. Todo ello, basado en un gran volumen de conocimiento teórico.

Hasta la fecha, dentro de la IA aplicada a la selección de materiales, se han desarrollado herramientas basadas principalmente en redes neuronales (Perceptrón multicapa). También se han probado técnicas de IA, basadas en búsquedas con árboles de decisión o algoritmos de agrupamiento (K-means). Sin embargo, los SE, a pesar de ser una tecnología madura, apenas se han usado dentro de la selección de materiales.

### 2. INTELIGENCIA ARTIFICIAL Y SISTEMAS EXPERTOS.

La IA es el campo de la informática centrado en crear sistemas o máquinas que puedan realizar tareas que

normalmente requieren inteligencia humana. Estas tareas incluyen, entre otras, la toma de decisiones.

Los SE son una tecnología de IA que, aunque no es novedosa, sus fundamentos pueden ser muy útiles en la toma de decisiones. Un SE es un sistema informático que emula el razonamiento actuando tal y como lo haría un experto en cualquier área de conocimiento [3]. Los SE fueron una de las primeras formas de software de IA realmente exitosas [4]. Se basa en la representación de conocimiento y la realización de inferencias.

Un SE es una tecnología no algorítmica (por ello, permite una fácil modificación del conocimiento, sin reprogramar el sistema), y se divide en dos subsistemas: el motor de inferencia y la base de conocimiento (figura 2). La base de conocimiento acumula hechos y reglas. El motor de inferencia aplica las reglas a los hechos conocidos, para deducir nuevos hechos.

Como ejemplo, en la figura 3 se puede ver un caso concreto de funcionamiento de un SE: dados unos hechos iniciales H y K, el SE deduciría la consecuencia A, usando la regla R3; la consecuencia E usando la regla R1; la consecuencia B usando la regla R5, y así sucesivamente, hasta encontrar la consecuencia D, que es la respuesta que se busca, aunque el sistema puede seguir buscando por saturación [5].

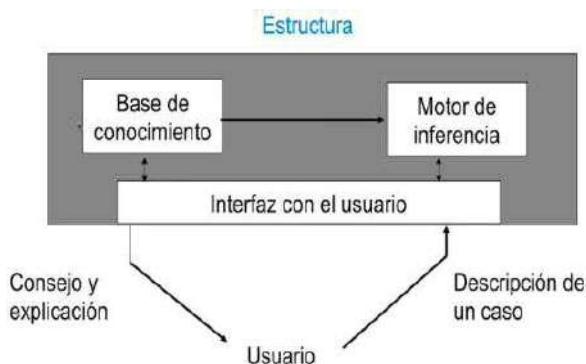


Figura 2. Estructura de un SE [5].

### 3. PROCESO GENERAL DE SELECCIÓN DE MATERIALES.

La selección del material para la fabricación de una pieza, requiere conocer de antemano: 1) la forma y tamaño de la pieza, 2) su función y requisitos y 3) decidir su proceso de fabricación (que depende también de factores como el número de unidades a fabricar o el plazo disponible para su fabricación).

Una vez decididas las tres circunstancias anteriores, se puede pasar a seleccionar el material, usando conocimientos técnicos-científicos y la experiencia previa. Es esta fase la que se debería informatizar, para garantizar una selección de materiales racional y objetiva, con un conocimiento que pertenezca a la organización y no dependa de las personas.

### • Base de conocimiento

– Base inicial de hechos: H,K

– Base de reglas:

- R1              A → E
- R2              B → D
- R3              H → A
- R4              E y G → C
- R5              E y K → B
- R6              D y E y K → C
- R7              G y K y F → A

### • Reglas

– (R3) H → A

– (R1) A → E

– (R5) E y K → B

– (R2) B → D

– (R6) D y E y K → C

### • Base de hechos

– A, H, K

– A, E, H, K

– A, B, E, H, K

– A, B, D, E, H, K

– A, B, C, D, E, H, K

Respueta favorable

Saturación

Figura 3. Ejemplo de funcionamiento de un SE [5].

### 4. PRINCIPIOS DE LAS HERRAMIENTAS PARA LA SELECCIÓN DE MATERIALES.

Toda herramienta de apoyo a la selección de materiales debe estar basada en tres pilares: el conocimiento previo; la experiencia acumulada y la capacidad de aprendizaje.

- **Conocimiento previo:** todo proceso de selección debe estar conducido o guiado por un conocimiento previo, que establezca unas reglas claras de aplicación, por ejemplo: “los termopolímeros sufren fluencia y no son adecuados para aplicaciones que supongan soportar cargas a elevadas temperaturas”. Es el conocimiento en la Ciencia e Ingeniería de Materiales el que debe guiar cualquier proceso de búsqueda, acelerando éste y evitando cometer errores garrafales. El conocimiento previo tiende a sintetizarse en reglas generalistas, lo que contrasta con el conocimiento que surge de la experiencia.
- **Experiencia acumulada:** la selección de materiales se debe basar asimismo en la experiencia acumulada, que es un tipo de conocimiento específico, distinto para cada empresa, que se dedica a la fabricación de un tipo concreto de piezas, usando unos tipos concretos de maquinaria y materiales. Por ejemplo: “El TPU 95A en estado de polvo, conformado por una impresora 3D de tecnología SLS, permite fabricar guardapolvos para vehículos de buena calidad y bajo coste”.
- **Capacidad de aprendizaje:** junto a un conocimiento previo y una experiencia acumulada, la herramienta de apoyo a la selección debe ser abierta, en el sentido de permitir aprender de los errores cometidos, así como aprender a utilizar

nuevos tipos de materiales que vayan surgiendo en el mercado, tal y como trabajamos los humanos racionales. De hecho, en las personas físicas, la experiencia acumulada y la capacidad de aprendizaje suelen coincidir. No ocurre así en los sistemas informáticos, que no tienen por qué disponer de posibilidades de aprendizaje, si no han sido programados para ello.

En el seno de una empresa u organización que se dedique al diseño y fabricación de piezas y conjuntos mecánicos, los tres pilares anteriormente mencionados se pueden conseguir contratando a personal cualificado en diversos campos y tras muchos años de experiencia en la selección de materiales. Sin embargo, las tendencias actuales son las de reducir personal y fomentar la movilidad, por lo que es complicado disponer de personas con alta continuidad en un puesto tan específico. Es por ello que se debe evolucionar al uso de sistemas informatizados, personalizados para las necesidades de cada empresa, donde pueda acumularse el conocimiento, que debe pertenecer a la empresa y no perderse cuando se marcha el personal.

## 5. METODOLOGÍA.

Para el desarrollo de un SE que apoye en la selección de materiales, de acuerdo a lo expuesto en los apartados anteriores, se propone el desarrollo de los siguientes elementos:

1. Un listado de los materiales disponibles para fabricación, junto con sus propiedades necesarias para poder ser identificados (ver figura 4). Dicho listado debe ser fácilmente editable, para poder incluir nuevos materiales.

A	B	C	D	E	F	G
denominación	familia	clase	fabricación	tecnología	tipo	resistencia mecánica
Aluminio	metal	aluminio	sustractiva	fresado	rígido	alta resistencia
ASA	polímero	termoplástico	aditiva	FFF	rígido	baja resistencia
SCA	metal	aluminio	sustractiva	trabajo	flexible	media resistencia
Resina Flex 80A	polímero	termoelastólico	aditiva	SLA	flexible	baja resistencia

Figura 4. Listado de materiales disponibles.

2. Una interfaz de usuario donde se puedan especificar los requisitos técnicos que debe satisfacer el material y que constituirán la base inicial de hechos (ver figura 5).

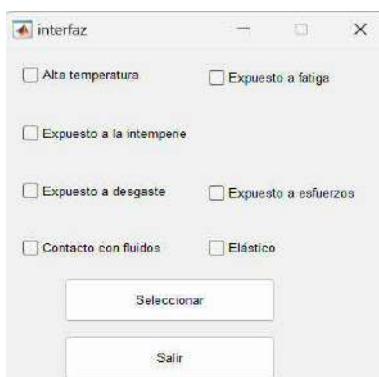


Figura 5. Interfaz de usuario.

3. Una base de reglas textuales, que contiene el conocimiento previo depositado en el SE (ver figura 6). Dicho listado debe ser fácilmente editable, para poder ser revisado y poder añadir nuevas reglas.

```

reglas=
'R1: si resistencia mecanica es alta entonces acero.', 
'R2: si resistencia mecanica es media entonces aluminio.', 
'R3: si resistencia mecanica es baja entonces polimero.', 
'R4: si fabricación aditiva entonces aditiva.', 
'R5: si fabricación sustractiva entonces sustractiva.', 
'R6: si baja densidad, entonces polímero o aluminios.', 
'R7: si tipo rígido entonces rígido.', 
'R8: si tipo flexible entonces flexible.'

```

Figura 6. Base de reglas textuales.

4. Un motor de inferencia que, aplicando la base de reglas, a partir de la base inicial de hechos, va descartando materiales del listado, hasta ofrecer aquellos materiales (uno o varios) que satisfacen los requisitos especificados en la interfaz de usuario.
5. Un listado donde se guarda un registro histórico de los materiales que se han ido seleccionando en anteriores búsquedas, donde se puede incluir si la selección fue satisfactoria o no. Este listado se usa para priorizar las respuestas, en el caso de que haya varios materiales posibles. Esto permite que el sistema pueda aprender conforme se va usando, ya que dispone de una realimentación.

## 6. EJEMPLOS DE APLICACIÓN.

Escenario 1: Como primer ejemplo de aplicación, se supondrá una empresa de fabricación aditiva, que sólo dispone de 5 materiales poliméricos: PLA, PC, Resina 4000 y dos tipos de TPU 90A, con las características que se recogen en la Tabla 1 en el listado de materiales del SE (conforme al apartado 5.1):

Tabla 1. Características de los materiales disponibles.

Material	Denominación	Tipo	Fabricación
1	PLA	rígido	FDM
2	PC	rígido	FDM
3	Resina4000	rígido	SLA
4	TPU90A	flexible	SLM
5	TPU90A	flexible	FDM

En la interfaz de usuario (conforme al apartado 5.2) se pueden elegir 4 opciones: alta resistencia mecánica, buen acabado superficial, alta temperatura, prototipo. La base de reglas (conforme al apartado 5.3), incluye 4 reglas:

R1: Si alta resistencia, entonces PC o Resina4000.

R2: Si buen acabado superficial, entonces SLA o SLM.

R3: Si prototipo, entonces PLA o TPU90A.

R4: Si alta temperatura, entonces Resina 4000 o PC.

Por tanto, si se desea fabricar un prototipo de una pieza que deba tener buen acabado superficial, se selecciona: prototipo y buen acabado superficial en la interfaz de usuario, que constituiría la base inicial de hechos. Entonces el motor de inferencia (conforme al apartado 5.4) recorrería la base de reglas y aplicaría primero la regla R2, eliminando del listado inicial, los materiales 1, 2 y 5; luego aplicaría la regla R3, eliminando el material 3 y dando como resultado por pantalla el TPU90A para tecnología SLM. Por último, este resultado se almacenaría en un registro histórico (conforme al apartado 5.5), donde se puede añadir si la selección del material fue conforme o no, lo que ayudará en futuras consultas.

**Escenario 2:** Como segundo ejemplo de aplicación, se supondrá que se desea fabricar una pieza que deba tener un buen acabado superficial y deba soportar altas temperaturas. Se selecciona: altas temperaturas y buen acabado superficial en la interfaz de usuario, que constituiría la base inicial de hechos. Entonces el motor de inferencia (conforme al apartado 5.4) recorrería la base de reglas y aplicaría primero la regla R2, eliminando del listado inicial los materiales 1, 2 y 5; luego aplicaría la regla R4, eliminando el material 4 y dando como resultado por pantalla la Resina 4000 para tecnología SLA. Por último, este resultado se almacenaría en el registro histórico.

## 7. DISCUSIÓN.

El uso de una herramienta informática personalizada de selección de materiales, tiene una serie de ventajas con respecto al uso de las actuales herramientas de selección:

- Sólo se tienen en cuenta los materiales que usa la empresa, o los materiales que queremos incorporar en el futuro.
- El conocimiento queda depositado en la aplicación informática y es por tanto propiedad de la empresa, haciendo que el conocimiento no dependa del personal.
- El proceso de selección es sistemático y objetivo, sin depender de la subjetividad del operador humano.
- El sistema es flexible, pudiendo añadir nuevos materiales y reglas, sin necesidad de modificar los algoritmos internos del motor de inferencia.

## 8. CONCLUSIONES.

Los SE son una tecnología de IA que garantizan una selección de materiales racional y objetiva, con un conocimiento que pertenezca a la organización y no dependa de las personas.

## 9. REFERENCIAS.

[1] Barrueta N. et al (2022). La selección de materiales en el proceso de diseño en Cuba. Revista material-ES.

[2] Merayo, D. 2019. Comparative analysis of artificial intelligence techniques for material selection applied to manufacturing in Industry 4.0. 8th Manufacturing Engineering Society.

[3] Jackson, Peter (1998). Introduction To Expert Systems (3 edición). Addison Wesley. p. 2. ISBN 978-0-201-87686-4.

[4] Russell, Stuart; Norvig, Peter (1995). Simon & Schuster, ed. Artificial Intelligence: A Modern Approach. pp. 22-23. ISBN 978-0-13-103805-9.

[5] Castillo, J.M. (2025). Aprenda a ver más allá del corto plazo. ISBN 979-8877197527.

## EL POTENCIAL DEL NITRURO DE COBRE COMO UN SEMICONDUCTOR VERDE PARA LA FOTODETECCIÓN

**S. Fernández<sup>1</sup>, M.I. Rodríguez-Tapiador<sup>1,2</sup>, F.B. Naranjo<sup>3</sup>, J. Grandal<sup>4</sup>, N. Gordillo<sup>5,6,7</sup>, E. Blanco<sup>8,9</sup>, E. Márquez<sup>8,9</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Energía, Centro de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CIEMAT), Avda. Complutense 40, 28040 Madrid, susanamaria.fernandez@ciemat.es

<sup>2</sup>Universidad Rey Juan Carlos, Área de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Tulipán, s/n, 28933 Móstoles.

<sup>3</sup>Grupo de Ingeniería Fotónica (GRIFO), Departamento de Electrónica, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Alcalá. Campus Universitario, 28871 Alcalá de Henares, Madrid.<sup>4</sup>ISOM y Departamento de Electrónica Física, Ingeniería Eléctrica y Física Aplicada. Universidad Politécnica de Madrid. Avda. Complutense, 30 28040 Madrid.

<sup>5</sup>Centro de Microanálisis de Materiales (CMAM), Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid.

<sup>6</sup>Laboratorio de Microelectrónica, Departamento de Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid.

<sup>7</sup>Instituto Nicolás Cabrera, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid.

<sup>8</sup>Departamento de Física de la Materia Condensada, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real.

<sup>9</sup>Instituto Universitario de Investigación en Microscopía Electrónica y Materiales (IMEYMAT), Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real.

**Resumen:** El nitruro de cobre ( $Cu_3N$ ) se está posicionando como un material muy prometedor gracias a sus excelentes propiedades optoelectrónicas y su respeto al medio ambiente, en campos como la fotodetección. Este estudio tiene como objetivo determinar su capacidad de absorción en función de las condiciones de depósito (concretamente, se evalúan la temperatura de sustrato y la presión de trabajo) empleadas en su fabricación por pulverización catódica reactiva. Los resultados revelan que las láminas depositadas son cristalinas, con una relación Cu/N cercana a la estequiometría cuando se deposita en un ambiente de nitrógeno ( $N_2$ ) puro y a una temperatura de sustrato de 100°C, presentando absorbancias significativamente altas del orden de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, en este trabajo se muestran fotodetectores basados en películas delgadas de  $Cu_3N$ , fabricadas bajo estas condiciones, que exhiben buenas prestaciones, con valores de photocorriente y fotosensibilidad a 10 V de  $3.8 \times 10^{-8} \text{ A}$  y 9644.9%, respectivamente.

**Palabras clave:** nitruro de cobre, pulverización catódica reactiva, absorbancia, fotodetección.

### 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

El nitruro de cobre ( $Cu_3N$ ) es un material que está resultando cada vez más interesante debido a su estructura anti- $ReO_3$  y a su amplio rango de valores de energía de energía de gap  $E_g$ , entre 0.8 y 1.7 eV, modulable según la técnica de depósito y las condiciones empleadas [1-3]. Entre sus otros atractivos destacan que es un semiconductor no tóxico, metaestable y de bajo coste, constituido por elementos abundantes en la corteza terrestre y con elevada estabilidad a temperatura ambiente (RT). Por todo ello, el  $Cu_3N$  ha ido ganando terreno paulatinamente en diferentes campos de aplicación, como es el caso del almacenamiento óptico [4], las uniones túnel [5], la conversión de energía solar [6] y la energía solar fotovoltaica [7]. Este material se ha fabricado con éxito utilizando una amplia variedad de métodos: la deposición química en fase de vapor (CVD) [8], la deposición por láser pulsado (PLD) [9], y la pulverización catódica reactiva por radiofrecuencia (RF) [10]. Destaca este último porque permite procesos

sencillos a bajo costo, con bajo consumo energético (depósito a RT), y sin necesidad de usar gases tóxicos. En este trabajo, se presenta la fabricación de láminas delgadas de  $Cu_3N$  mediante pulverización catódica reactiva, con el objetivo de proporcionar una mejor comprensión del impacto que tienen las condiciones de depósito sobre las propiedades del material. Para ello, se prepararon películas delgadas a diferentes temperaturas de sustrato (RT y 100 °C) en diferentes entornos (en mezcla de gases nitrógeno ( $N_2$ ) y argón (Ar) y en  $N_2$  puro). Se realizaron análisis detallados de la estructura, la morfología, la composición química y las propiedades optoelectrónicas de las películas delgadas de  $Cu_3N$ . Los resultados obtenidos pretenden proporcionar información relevante sobre el papel de los gases  $N_2$  y Ar y de la temperatura del sustrato en la calidad de las láminas. Ambos parámetros se consideran cruciales si se pretende aplicar el material en dispositivos.

### 2. MATERIALES Y MÉTODOS.

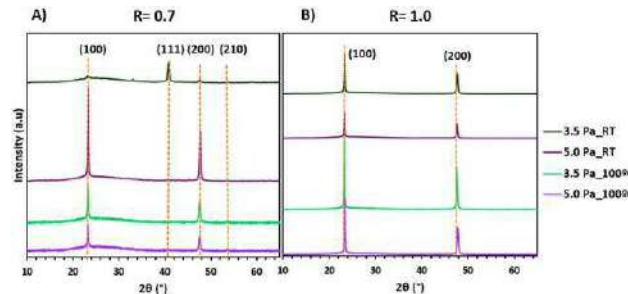
La fabricación del  $Cu_3N$  se realizó en un sistema de pulverización catódica monocámaras comercial

(MVSytem LLC, Golden, CO, EE.UU.) sobre vidrio resistivo y obleas de silicio. Los sustratos se limpiaron antes de introducirlos en la cámara de depósito para eliminar las capas de óxido superficial, en el caso de las obleas de silicio, y cualquier posible residuo, en el caso del vidrio. El blanco utilizado para la pulverización catódica reactiva fue un blanco de cobre metálico de 3 pulgadas de diámetro y alta pureza (99.99 %) (Lesker Company, St. Leonards-on-Sea, Reino Unido). La presión base en la cámara de pulverización fue  $2.6 \times 10^{-5}$  Pa y las presiones de trabajo utilizadas, 5.0 y 3.5 Pa, se alcanzaron estrangulando la válvula de “mariposa” que se encuentra en la salida a la cámara. La potencia de RF aplicada fue de 50 W (a 13.56 MHz), y la distancia sustrato-blanco se fijó en 10 cm. El proceso se realizó a temperatura ambiente (RT) y a 100 °C, parámetro controlado por un termopar tipo K. 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 mísico (MFC) MKS (MKS Instruments, Andover, MA, EE. UU.). La presión parcial de N<sub>2</sub>, representada por R = N<sub>2</sub>/Ar+N<sub>2</sub>, se estableció en 0.7 y 1.0 (N<sub>2</sub> puro). El espesor de la película se determinó con un Perfilómetro Dektak 8 (Bruker, San José, CA, EE. UU.). 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-Kα ( $\lambda = 0.15406$  nm). La composición química de las películas se determinó mediante espectroscopia de retrodispersión de Rutherford y no Rutherford (RBS y no RBS), combinadas con análisis de reacción nuclear (NRA). El análisis de la estructura molecular se realizó mediante espectroscopía Raman usando un láser de 532 nm y dos rejillas de difracción (600 y 1800 gr/nm). La energía de banda prohibida del Cu<sub>3</sub>N, así como los coeficientes de absorción, se determinaron mediante espectroscopía UV-VIS-NIR (PerkinElmer Lambda 1050, Waltham, MA, Estados Unidos) y de elipsometría en ángulos de incidencia de 50°, 60° y 70°, utilizando un elipsómetro analizador rotatorio Woollam V-VASE (RAE). Por último, para analizar la capacidad de fotodetección del material se evaporaron contactos de Al (100 nm) (Fig. 1). Las curvas de corriente-voltaje, I-V, se obtuvieron en presencia de luz con un simulador solar de clase A (Steuernagel SC575) calibrado a AM1.5G (100 mW/cm<sup>2</sup>) y en condiciones de oscuridad. La topografía de las láminas delgadas depositadas se determinó usando un equipo de microscopía de fuerzas atómicas (AFM) Bruker Dimension FastScan usando el modo de amplitud modulada y una punta de silicio (ACT AppNano). La rugosidad de la superficie de las muestras, mediante el análisis del error cuadrático medio (RMS), así como el tamaño de grano, se determinaron utilizando el software Gwyddion.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La velocidad de depósito estimada para las láminas fabricadas en ambiente de N<sub>2</sub> es de 0.06-0.08 nm/min, y ligeramente superior, en torno a 0.10 nm/min, cuando se usa la mezcla de gases Ar+N<sub>2</sub>. La Figura 1 muestra los espectros de difracción de rayos X para las láminas hechas en Ar+N<sub>2</sub> (a) y en N<sub>2</sub> (b). Se observa un pico de

difracción más intenso referido a la orientación del plano (100) del Cu<sub>3</sub>N, correspondiente a láminas que son ricas en N. Esto es más evidente en las láminas depositadas en N<sub>2</sub>, debido a la mayor presencia de N en el plasma. La excepción se presenta en la muestra depositada en Ar+N<sub>2</sub> a 3.5 Pa, donde el pico de difracción de mayor intensidad es el correspondiente al plano (111), indicativo de láminas ricas en Cu [10].



**Figura 1.** Espectros de difracción de rayos X de las muestras de Cu<sub>3</sub>N, en función de las condiciones de depósito.

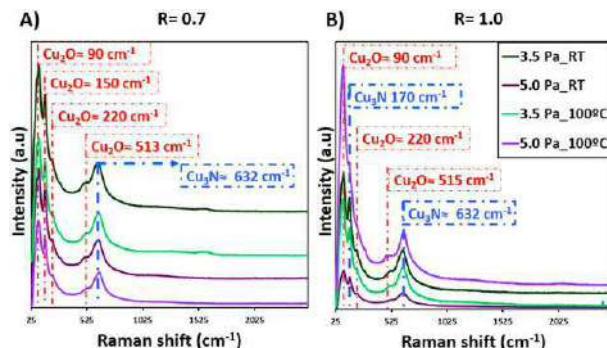
Los datos sobre la composición de las láminas, recogidos en la Tabla 1, revelan que las muestras que se depositan en una atmósfera de N<sub>2</sub> puro presentan una composición más próxima a la estequiometría, independientemente de la temperatura del sustrato.

**Tabla 1.** Composición química obtenida (no RBS) en función de las condiciones de depósito.

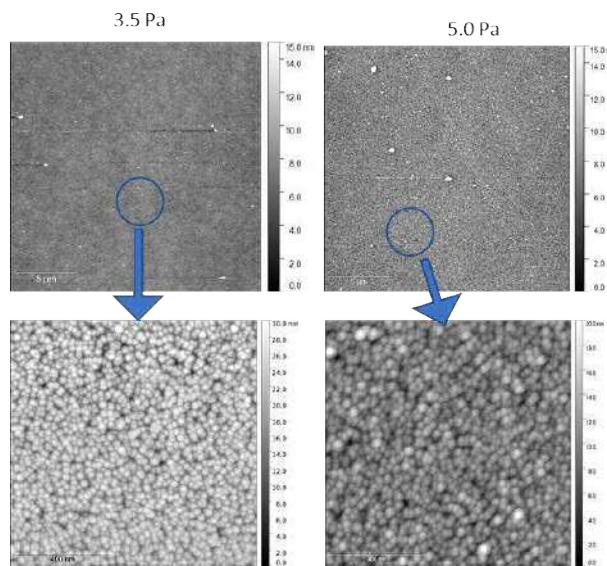
T (°C)	Presión (Pa)	R	Cu (%at)	N (%at)	Cu/N
RT	3.5	0.7	69.0	31.0	2.2
RT	5.0	0.7	70.0	30.0	2.3
RT	3.5	1.0	73.5	26.5	2.8
RT	5.0	1.0	71.3	28.7	2.5
100	3.5	0.7	62.0	32.0	1.9
100	5.0	0.7	70.0	30.0	2.3
100	3.5	1.0	74.5	25.5	2.9
100	5.0	1.0	71.0	29.0	2.4

El análisis de la estructura molecular realizado por espectroscopía Raman mostrado en la Figura 2 revela la presencia de bandas alrededor de  $630 \pm 2$  cm<sup>-1</sup> independientemente de la temperatura de sustrato y de la composición del plasma. Además, las láminas depositadas a R=1.0 presentan un pico en torno a 170 cm<sup>-1</sup>, correspondiente al Cu-N-Cu. También se aprecian bandas características del Cu<sub>2</sub>O a 90 cm<sup>-1</sup>, 150 cm<sup>-1</sup>, 220 cm<sup>-1</sup> y 515 cm<sup>-1</sup>, que no se observan en los difractogramas de rayos X, lo que es indicativo de una oxidación al ser expuestas al aire.

Tras el análisis de las superficies de las láminas por AFM se concluye que, en general, son superficies muy planas (con rugosidades en torno a los 3 nm) y compactas, con una morfología típica granular. No aparecen imperfecciones como agujeros y/o protuberancias. A modo de ejemplo, la Figura 3 recoge las superficies de las muestras depositadas en N<sub>2</sub>, a RT y a las presiones de 3.5 y 5.0 Pa.



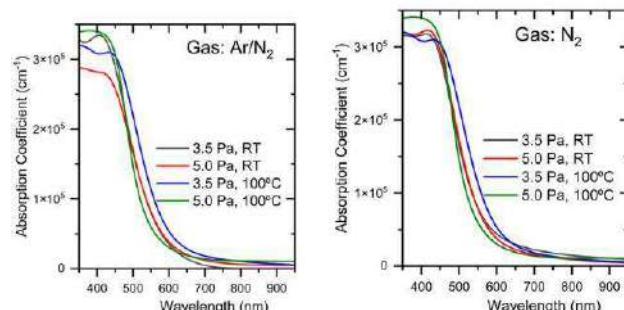
**Figura 2.** Espectros Raman de las láminas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  fabricadas.



**Figura 3.** Imágenes de AFM de la superficie de láminas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  a RT, y presiones de 3.5 y 5.0 Pa de  $\text{N}_2$  puro.

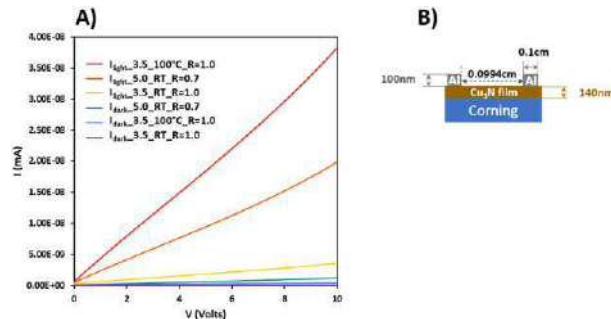
Los principales parámetros ópticos se han obtenido utilizando un modelo óptico de cuatro capas que consiste en: sustrato de vidrio/capa de  $\text{Cu}_3\text{N}$ /capa de rugosidad/ambiente. Los valores estimados para la energía de gap directa e indirecta se encuentran comprendidos entre 2.1-3.7 eV y 0.45-2.2 eV, respectivamente, en función de los parámetros en estudio [11]. En la Figura 4 se observa que, independientemente de la atmósfera usada durante el depósito, al incrementar la temperatura de sustrato a 100 °C, el borde de absorción se desplaza hacia el rojo en las muestras preparadas a 3.5 Pa y hacia el azul en las preparadas a 5.0 Pa. Además, los valores de absorción en torno a los 400 nm son superiores a  $3.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  en la mayoría de los casos, lo que se considera crucial si se quiere utilizar este material como absorbente solar.

Por último, las láminas depositadas a la presión de 3.5 Pa se han utilizado para fabricar fotodetectores de tipo fotoconductor y estructura planar, cuyo diseño se muestra en la Figura 5B). Las curvas I-V en iluminación y en oscuridad, medidas a una tensión de polarización de entre -10 V y 10 V, se presentan en la Figura 5A. En general, se observa una respuesta claramente mejorada en el modo de iluminación con respecto a la medida en oscuridad, que presenta corrientes ( $I_D$ ) prácticamente nulas en todos los casos.

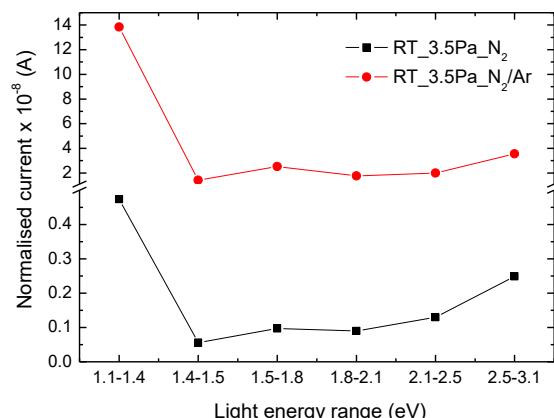


**Figura 4.** Coeficiente de absorción de las láminas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  depositadas en  $\text{Ar}+\text{N}_2$  y en  $\text{N}_2$  en función de la temperatura de sustrato y de la presión de trabajo.

Por otro lado, se han medido las características I-V en función del rango de energía de la fuente de luz utilizada. El objetivo es determinar la influencia de la longitud de onda de la luz en la absorción del material. La Figura 6 muestra la respuesta mejorada del dispositivo bajo la luz, normalizada a la potencia de la luz incidente, en el rango de longitud de onda dado. Como se puede observar, la corriente normalizada bajo iluminación es mayor para el dispositivo fabricado en la atmósfera  $\text{N}_2$ , independientemente del rango de energía de la iluminación. Por otro lado, la mejor respuesta se presenta en el rango de energía de 1.1-1.4 eV, que se corresponde con el límite de absorción de este material.



**Figura 5.** A) Curvas I-V en oscuridad (dark) e iluminación (light) obtenidas para el dispositivo esquematizado en B).



**Figura 6.** Intensidad de photocurrent medida a 5V y normalizada, en función del rango de energía de la fuente de luz con la que se ilumina a las láminas de  $\text{Cu}_3\text{N}$ .

La Tabla 2 recoge los principales parámetros obtenidos (ganancia, G y fotosensibilidad, S) para los fotodetectores fabricados, en función de las condiciones de depósito de las láminas de Cu<sub>3</sub>N utilizadas en el dispositivo. A pesar de la mejor calidad del Cu<sub>3</sub>N depositado en atmósfera de N<sub>2</sub>, los parámetros G y S son ligeramente inferiores a los mostrados por el dispositivo fabricado con la lámina hecha usando mezcla de gases Ar/N<sub>2</sub>, lo que se atribuye a su menor absorción [12]. En esta tabla también se recogen los datos de la respuesta del fotodetector medida seis meses más tarde. Se observa que el fotodetector fabricado con la película depositada en N<sub>2</sub> puro sufre un menor deterioro, con una disminución del 72%, en comparación con el 85% obtenido para el dispositivo fabricado con la película de Cu<sub>3</sub>N depositada en la mezcla de gases Ar+N<sub>2</sub>.

**Tabla 2.** Principales parámetros del fotodetector medidos a 5 V, usando el espectro AM1.5G como fuente de luz, en función del tiempo de fabricación del dispositivo.

Cu <sub>3</sub> N_RT_3.5 Pa	G t = 0	G t = 6m	S (%) t = 0	S (%) t = 6m
N <sub>2</sub>	23	7.0	2200	600
N <sub>2</sub> +Ar	27	4.8	2640	380

Estos datos demuestran, por un lado, la capacidad del Cu<sub>3</sub>N como fotodetector y por otro, la importancia de las condiciones de deposición en la maximización del rendimiento del dispositivo.

#### 4. CONCLUSIONES.

En este trabajo se demuestra el potencial del Cu<sub>3</sub>N en el campo de la fotodetección. Los resultados corroboran la estrecha relación entre las propiedades del material y las condiciones de depósito, y cómo esto influye en el rendimiento del dispositivo en el que se emplea.

#### 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 agradecen al personal técnico del CMAM su apoyo y por el acceso al tiempo de haz con los códigos de propuesta STD013/23, STD036/23 y STD001/24. Los autores también agradecen el apoyo en las medidas de AFM a la ICTS MICRONANOFABS perteneciente al MICIU.

#### 7. REFERENCIAS

- [1] Cho, S. Effect of substrate temperature on the properties of copper nitride thin films deposited by

reactive magnetron sputtering. *Curr. Appl. Phys.* 2012, 12, S44–S47.

- [2] Ji, A.L.; Huang, R.; Du, Y.; Li, C.R.; Wang, Y.Q.; Cao, Z.X. Growth of stoichiometric Cu<sub>3</sub>N thin films by reactive magnetron sputtering. *J. Crys. Growth* 2006, 295, 79–83.
- [3] Rahmati, A.; Ghohestani, M.; Badehian, H.; Baizaee, M. Ab initio study of the structural, elastic, electronic and optical properties of Cu<sub>3</sub>N. *Mater. Res.* 2014, 17, 303–310.
- [4] Zhao, Y.; Zhao, J.; Yang, T.; Zhang, J.; Yang, J.; Li, X. Enhanced write-once optical storage capacity of Cu<sub>3</sub>N film by coupling with an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> protective layer. *Ceram. Int.* 2016, 42, 4486–4490.
- [5] Borsa, D.M.; Grachev, S.; Presura, C.; Boerma, D.O. Growth and properties of Cu<sub>3</sub>N films and Cu<sub>3</sub>N/γ'-Fe<sub>4</sub>N bilayers. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 1823–1825.
- [6] Zakutayev, A.; Caskey, C.M.; Fioretti, A.N.; Ginley, D.S.; Vidal, J.; Stevanovic, V.; Tea, E.; Lany, S. Defect tolerant semiconductors for solar energy conversion. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 1117–1125.
- [7] Ebaid, M.; Larson, D.M.; Bustillo, K.C.; Turner, J.H.; Cooper, J.K. Saw-tooth heat-cycling nitridation of metallic Cu yields first photoactive p-Cu<sub>3</sub>N for PEC applications. *ACS Appl. Energy Mater.* 2020, 3, 10714–10721.
- [8] Modin, A.; Kvashnina, K.O.; Butorin, S.M.; Werme, L.; Nordgren, J.; Arapan, S.; Ahuja, R.; Fallberg, A.; Ottosson, M. Electronic structure of Cu<sub>3</sub>N films studied by soft x-ray spectroscopy. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2008, 20, 235212.
- [9] Gallardo-Vega, C.; De la Cruz, W. Study of the structure and electrical properties of the copper nitride thin films deposited by pulsed laser deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2006, 252, 8001–8004.
- [10] 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.
- [11] Rodríguez-Tapiador, M.I.; Mánuel, J. M.; Blanco, E.; Márquez, E.; Gordillo, N.; Sainz, R.; Merino, J.; Fernández, S., Effect of N<sub>2</sub> concentration on structural, morphological, and optoelectronic properties of Cu<sub>3</sub>N films fabricated by RF magnetron sputtering for photodetection applications. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 2025, vol. 188, 15, 109176.
- [12] Rodríguez-Tapiador, M.I.; Gordillo, N.; Jiménez-Suárez, A.; Asensi, J.M.; Naranjo, F.B.; Carella, E.; Malo, M.; Fernández, S., Optoelectronic and nanomechanical properties of sputtered Cu<sub>3</sub>N thin films: a versatile material for sustainable energy applications. *Chemical and Materials Sciences: Research Findings* 2025, vol. 4, 127-162. <https://doi.org/10.9734/bpi/cmsrf/v4/5679>.

## 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 monocámara comercial (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-Kα ( $\lambda = 0,15406$  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 Cu<sub>3</sub>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.

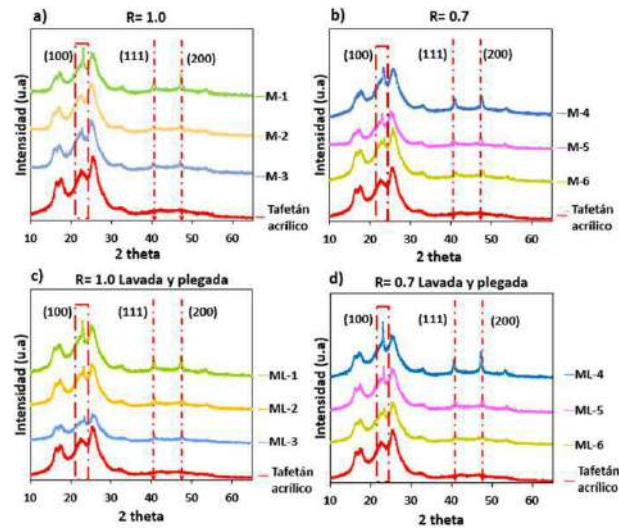
**Tabla 1.** Identificación de las muestras usadas en este estudio. Las catalogadas como "ML" se corresponden a las muestras sometidas a desgaste mecánico.

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

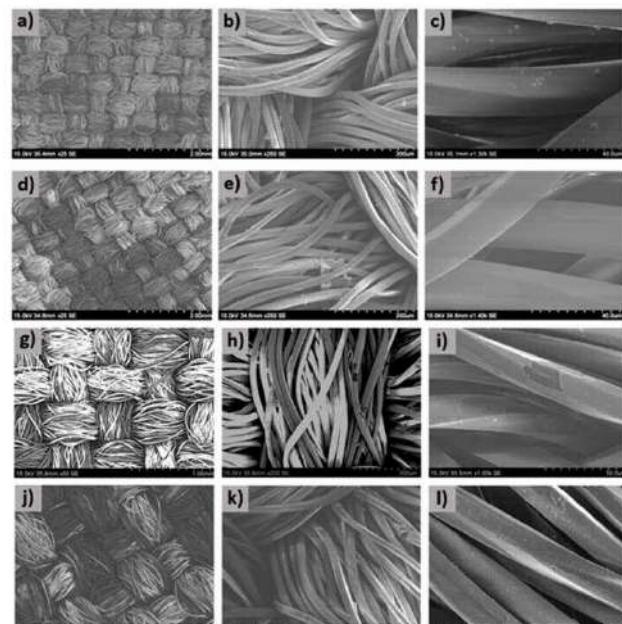
La Figura 1 muestra los difractogramas de Rayos X de las muestras en estado inicial, fabricadas a una presión de 3.5 Pa en las atmósferas de a) R=1.0, b) R=0.7 b), y tras el postratamiento (después de un ciclo de lavado y tras plegarlas 100 veces sobre la misma línea) para c) R=0.7 y d) R=1.0. Los difractogramas obtenidos confirman la naturaleza policristalina del Cu<sub>3</sub>N, presentando la típica estructura tipo anti-ReO<sub>3</sub> [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 Cu<sub>3</sub>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 Cu<sub>3</sub>N fabricadas.



**Figura 2.** Imágenes SEM de los recubrimientos de Cu<sub>3</sub>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 hidrofilico 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.

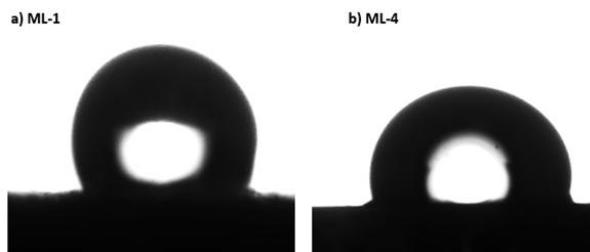
**Tabla 2.** Valores del ángulo de contacto medidos en las muestras recubiertas con  $Cu_3N$  sobre tafetán acrílico, antes del tratamiento (M-1 a M-6), tras lavado y plegado (ML-1 a ML-6).

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.



**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.

## BIOELASTÓMERO TERMOPLÁSTICO A PARTIR DE CÁSCARA DE PIÑA

*W. Pardavé Livia<sup>1</sup>, N. Castro Castro<sup>2</sup>, P. Mendoza Rojas<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Universidad de Santander UDES 1, [wal.pardave@mail.udes.edu.co](mailto:wal.pardave@mail.udes.edu.co)

**Resumen:** La cáscara de piña constituye hasta el 20% del peso total del fruto y es uno de los subproductos más abundantes generados por su procesamiento industrial. A pesar de que suele desecharse como residuo, presenta un color amarillo anaranjado con tonalidades verdes, una textura fibrosa y resistente, así como una composición química rica en compuestos funcionales. La variedad de piña cultivada en el departamento de Santander (Colombia) posee características nutricionales y fitoquímicas distintivas que convierten a su cáscara en un recurso con alto potencial para aplicaciones sostenibles. En Colombia la industria procesadora genera aproximadamente 5,50 millones de toneladas anuales de este subproducto. En este estudio se evaluaron las propiedades térmicas, mecánicas y de estabilidad de la cáscara de piña para determinar su aptitud como bioelastómero termoplástico. Se realizó un análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) bajo atmósfera inerte siguiendo la norma ASTM D3418-15, identificando transiciones térmicas y calculando la capacidad calorífica específica ( $C_p$ ) conforme a ASTM E2716-23. La dureza del material se determinó mediante cinco mediciones con durómetro Shore D, según ASTM D2240. Asimismo, se llevó a cabo un análisis Termogravimétrico (TGA) para evaluar su estabilidad térmica y cuantificar humedad, materia volátil, carbono fijo y cenizas, de acuerdo con ASTM E1131-20. Se complementó con un estudio de vida útil basado en las normas ASTM E1641-18 y ASTM E1877-21, y con un análisis Dinámico-Mecánico (DMA) en modo de tensión a 30 °C para caracterizar su comportamiento esfuerzo-deformación.

**Palabras clave:** Piña, biomaterial, bioelastómero, termoplástico, sostenibilidad.

### 1. INTRODUCCIÓN.

La piña (*Ananas comosus*) es el tercer fruto tropical más cultivado a nivel mundial y, en 2019, alcanzó una producción de 29,4 millones de toneladas [1]. Aproximadamente el 20% de cada fruto corresponde a su cáscara, un subproducto que, pese a su potencial, es mayoritariamente descartado. Cerca del 80% de la producción global de piña es destinada a la industria procesadora, la cual genera alrededor de 5,50 millones de toneladas anuales de cáscara. Este residuo agroindustrial se descompone con facilidad y su degradación bacteriana produce compuestos volátiles, metano, dióxido de carbono y sustancias como sulfuro de hidrógeno, ésteres y diferentes hidrocarburos; estos productos no solo ocasionan olores desagradables y afectan la salud humana, sino que también contribuyen al calentamiento global.

La cáscara de piña posee una composición química rica en fibra dietaria, pectinas, azúcares, polifenoles, vitaminas y minerales, además de presentar actividad antioxidante, antimicrobiana y efectos protectores gastrointestinales. Su alto contenido de compuestos fenólicos la convierte en un recurso atractivo para el desarrollo de materiales con valor agregado. En Colombia, los departamentos de Santander, Valle del Cauca y Meta concentran la mayor producción de piña, siendo Santander el principal productor con el 43%. Esta alta disponibilidad de materia prima evidencia la necesidad de implementar estrategias de aprovechamiento sostenible que permitan mitigar los problemas ambientales derivados de la acumulación del residuo.

En este contexto, la cáscara de piña perolera utilizada en este estudio fue recolectada en la plaza San Francisco de Bucaramanga, en el punto de procesamiento Delipiña. Para la obtención del biomaterial, la cáscara se sometió a un procedimiento que incluyó recepción, refrigeración, selección, lavado, separación manual, trituración, extracción y concentración del jugo, mezclado con aditivos y deshidratación controlada en horno. Este proceso permitió obtener una matriz sólida basada en compuestos naturales propios del fruto.

El desarrollo de materiales derivados de residuos agroindustriales constituye una alternativa sostenible con potencial para aplicaciones industriales, al disminuir la carga ambiental y aprovechar recursos renovables subutilizados. El presente trabajo describe el proceso de obtención del biomaterial a partir de la cáscara de piña y presenta su caracterización térmica, mecánica y composicional, con el fin de evaluar su viabilidad como bioelastómero termoplástico.

### 2. MATERIALES Y METODOLOGÍA

Para el desarrollo del biomaterial se emplearon cáscaras de piña frescas provenientes de fruta en buen estado. Como insumos adicionales se utilizaron agua potable para el proceso de lavado, tela tipo lienzo para la filtración manual y una mezcla de aditivos codificados como A, B, C y D. Asimismo, se empleó equipamiento básico de laboratorio, incluyendo recipientes de acero inoxidable, espátulas, guantes, cocina eléctrica o parrilla de calentamiento, horno de secado con control de temperatura y superficies antiadherentes resistentes a altas temperaturas.

El proceso de obtención del biomaterial a partir de cáscara de piña se llevó a cabo siguiendo las etapas (Ver figura 1) descritas a continuación.

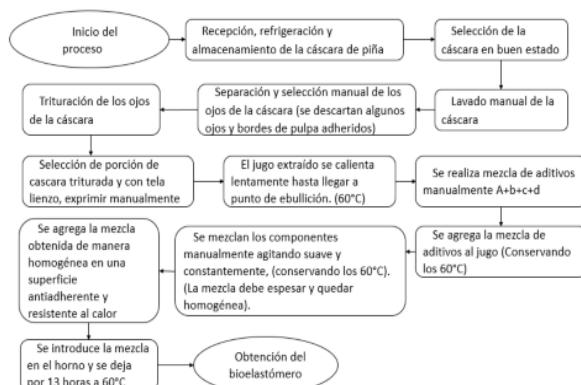
**Recepción y pretratamiento de la materia prima.** Las cáscaras de piña fueron recibidas, refrigeradas y almacenadas bajo condiciones controladas hasta su procesamiento. Previamente al tratamiento, se realizó una selección manual para descartar cáscaras en mal estado o con degradación visible.

**Lavado y separación.** Las cáscaras seleccionadas fueron lavadas manualmente con agua potable para eliminar impurezas superficiales. Posteriormente, se efectuó la separación manual de los “ojos” de la cáscara, retirando restos de pulpa adherida y bordes no aptos para el procesamiento.

**Trituración y extracción del jugo.** Los ojos de la cáscara fueron triturados mecánicamente y se seleccionó una porción del material triturado para su prensado manual empleando tela tipo lienzo. El extracto líquido obtenido se calentó gradualmente hasta alcanzar aproximadamente 60 °C, manteniendo una temperatura constante y evitando llegar a ebullición.

**Preparación de la mezcla.** Con el extracto estabilizado a 60 °C, se preparó la mezcla de aditivos (A + B + C + D), la cual fue incorporada de forma manual al jugo base. La mezcla se agitó suavemente y de manera continua, conservando la temperatura a 60 °C hasta obtener una consistencia más densa y homogénea.

**Moldeado y secado.** La mezcla obtenida se extendió de manera uniforme sobre una superficie antiadherente y resistente al calor. Posteriormente, se introdujo en un horno de secado y se mantuvo a 60 °C durante 13 horas, permitiendo eliminar la humedad y favorecer la formación del biomaterial sólido final.

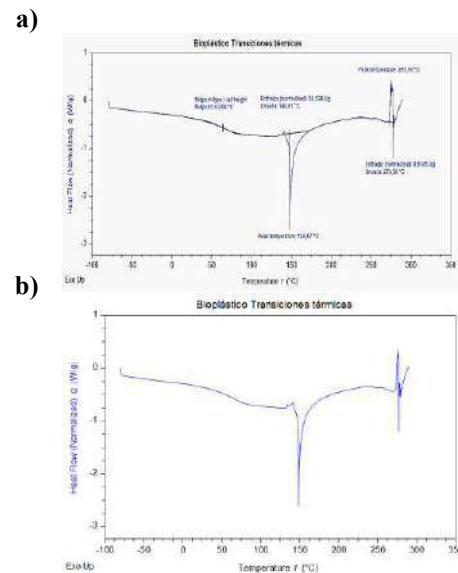


**Figura 1.** Proceso para el desarrollo del bioelastómero a partir de la cascara de piña.

## 1. RESULTADOS.

El conjunto de análisis térmicos, mecánicos y compositionales realizados sobre el biomaterial permitió establecer una caracterización completa de su comportamiento físico-químico y su estabilidad en diversas condiciones. En la figura 2 se muestra los resultados de los ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) que evidenciaron tres transiciones térmicas fundamentales [2].

En primer lugar, se identificó una transición vítrea ( $T_g$ ) alrededor de 63,9 °C, indicando el paso de un estado rígido a uno más flexible. En segundo lugar, el material presentó un pico endotérmico bien definido a 148,67 °C ( $\Delta H = 52,0 \text{ J/g}$ ), atribuido a la temperatura de fusión ( $T_m$ ). Finalmente, se observó un evento endotérmico adicional cerca de 275,6 °C, relacionado con el inicio de procesos de degradación térmica o con la fusión de una fracción minoritaria del polímero. Estas transiciones sugieren que el biomaterial posee una estructura semicristalina con una fase amorfía dominante.



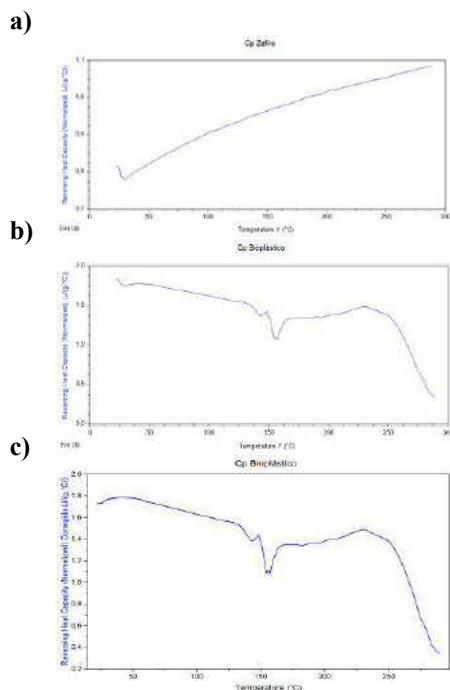
**Figura 2.** a) Termograma DSC de la muestra Biomaterial. b) Análisis DSC transiciones térmicas de la muestra Biomaterial.

Complementariamente, los resultados obtenidos mediante Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada (MDSC) confirmaron (Ver figura 3) los eventos detectados en el DSC convencional [3]. Tras la calibración del equipo mediante zafiro y la corrección de la capacidad calorífica específica ( $C_p$ ), se observó una disminución marcada del  $C_p$  alrededor de 148 °C, coincidente con la temperatura de fusión, así como una caída más pronunciada hacia los 250 °C, asociada al umbral de degradación térmica. El comportamiento térmico obtenido respalda la transición endotérmica mayor identificada previamente y reafirma el carácter semicristalino del material.

Por otra parte, la tabla 1 presenta los resultados de la medición de dureza mediante el ensayo Shore D, realizado según norma ASTM D2240, el cual arrojó un valor promedio de 29,8. Este valor ubica al biomaterial en el límite inferior de la escala Shore D, indicando baja resistencia al indentador y un carácter relativamente flexible. El coeficiente de variación cercano al 6 % evidenció buena repetitividad de las mediciones y homogeneidad en la superficie de la muestra.

**Tabla 1.** Mediciones Dureza Shore D.

Nombre Muestra	Mediciones				
	1	2	3	4	5
Bioplástico	30	32,5	27,5	29	30
Valor promedio				29,8	



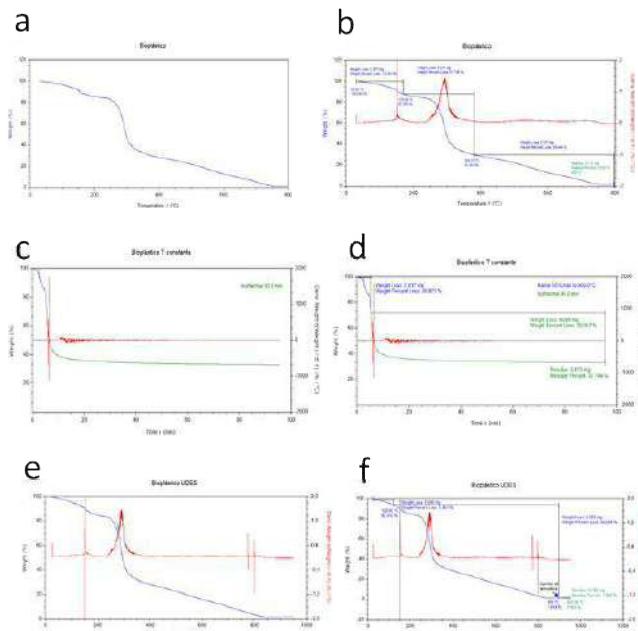
**Figura 3.** a) Cp del material de referencia. b) Cp Muestra Biomaterial. c) Cp Muestra Biomaterial con corrección.

En la figura 4 se presenta los resultados del análisis termogravimétrico (TGA); el estudio dinámico mostró tres etapas de pérdida de masa claramente diferenciadas [4]. La primera, entre 30 y 170 °C, correspondió a la eliminación de humedad y compuestos ligeros (12.25 %). La segunda, entre 170 y 380 °C, representó el principal proceso de degradación térmica, con una pérdida del 57.79 %. Finalmente, entre 389 y 800 °C, el material perdió un 28.45 % adicional, asociado a la descomposición de fracciones carbonosas más estables. Al finalizar la prueba, se obtuvo un residuo del 1.56 %, propio de materiales con bajo contenido inorgánico. Este comportamiento fue coherente con el análisis isotérmico a 300 °C, donde la muestra perdió un 26.9 % durante el calentamiento inicial y un 39.1 % bajo condiciones isotérmicas, estabilizándose posteriormente con un residuo cercano al 33 %. Este ensayo permitió corroborar la sensibilidad del biomaterial a temperaturas superiores a los 250–300 °C, así como su tendencia a formar residuos carbonosos bajo condiciones prolongadas de calentamiento [5].

Adicionalmente, la tabla 2 muestra los resultados del análisis composicional por TGA, el cual permitió diferenciar las fracciones de humedad (5.8 %), materia volátil (92.26 %) y cenizas (1.86 %). No se evidenció la presencia de carbono fijo, ya que no se registró pérdida de masa tras el cambio de atmósfera a 900–950 °C. Estos resultados indican que el biomaterial está constituido mayoritariamente por compuestos orgánicos termolábiles.

Por otra parte, en la figura 5 se presenta la estimación del tiempo de vida mediante el método de Ozawa-Flynn-Wall (ASTM E1641-18) que nos permite calcular la energía de activación del proceso de degradación, obteniéndose un valor de 47.749 kJ/mol. Con base en este parámetro, se determinó que a bajas temperaturas (50–

100 °C) el biomaterial puede permanecer estable durante decenas de horas; sin embargo, por encima de 150 °C la vida útil disminuye a escalas menores a una hora, mostrando una marcada dependencia térmica típica de biopolímeros susceptibles a degradación acelerada [6].

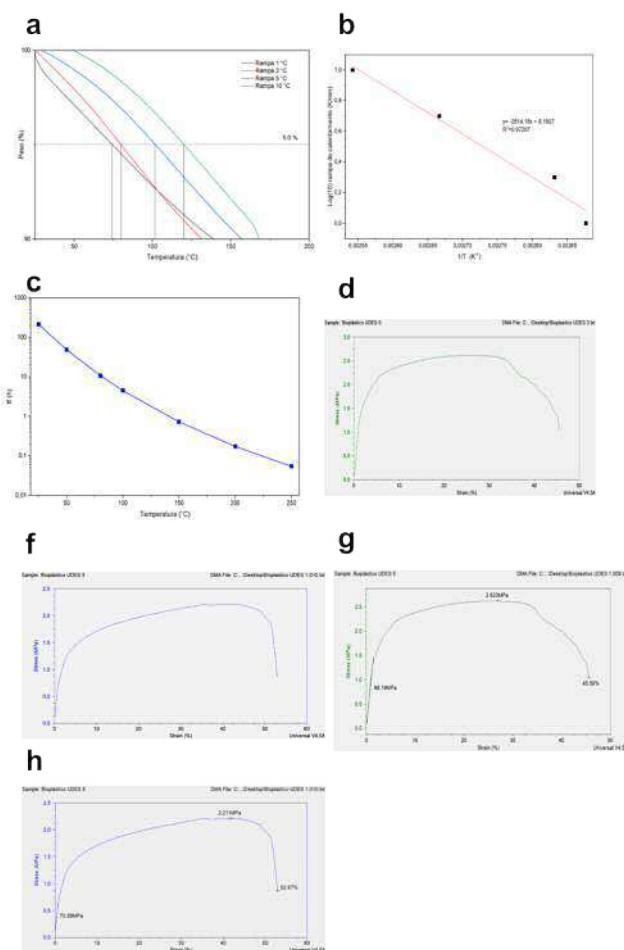


**Figura 4.** (a) Termograma TGA de la muestra Biomaterial (b) Análisis Termograma TGA de la muestra Biomaterial (c) TGA isotérmico del Biomaterial a 300 °C (d) Análisis TGA isotérmico del Biomaterial a 300 °C (e) TGA para análisis composicional de la muestra Biomaterial (f) Análisis Composicional de la muestra Biomaterial.

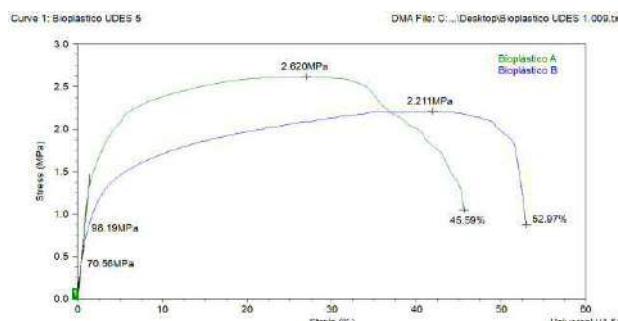
**Tabla 2.** Resultados Análisis Composicional de la muestra Biomaterial.

Pérdida de peso	Rango de Temperatura (°C)	Rango de pérdida de peso (%)	Porcentaje (%)
Primera: Humedad	25 – 120	100 – 93.92	5,8
Segunda y Tercera: Materia volátil	120 – 900	93.92-1.68	92.26
Material combustible (carbono fijo)	900 – 950	-	0
Cenizas	-	-	1.86

Finalmente, la figura 6 presenta los ensayos de Análisis Dinámico-Mecánico (DMA) que permiten caracterizar el comportamiento mecánico en función del esfuerzo y la deformación [7]. Las probetas mostraron módulos de Young de 98.19 y 70.56 MPa, evidenciando un material relativamente flexible en comparación con polímeros sintéticos. La tabla 3 muestra el esfuerzo máximo alcanzado con valores de 2.62 y 2.21 MPa, mientras que la deformación a la rotura se situó entre 45.59 % y 52.97 %, lo que confirma una buena ductilidad y capacidad de deformación antes de la fractura. Estos resultados son coherentes con los valores bajos de dureza Shore D [8] y con el carácter semicristalino observado en los análisis térmicos.



**Figura 5.** (a) Curvas de pérdidas de masa de la muestra Biomaterial a las siguientes rampas de calentamiento: 1°C/min, 2°C/min, 5°C/min, 10°C/min. (b) Logaritmo de la rampa de calentamiento vs 1/T a conversión constante (c) Tiempo de vida estimado para la muestra Biomaterial para una conversión del 5 % (d) Esfuerzo-deformación para la muestra Biomaterial A (e) Esfuerzo-deformación para la muestra Biomaterial B (f) Análisis Esfuerzo-deformación para la muestra Biomaterial A (g) Análisis Esfuerzo-deformación para la muestra Biomaterial B.



**Figura 6.** Comparación de las dos probetas de la muestra Biomaterial.

En conjunto, los resultados obtenidos permiten concluir que el biomaterial evaluado corresponde a un biopolímero de baja dureza, elevada ductilidad y comportamiento térmico típico de matrices orgánicas semicristalinas. El biomaterial muestra estabilidad moderada a bajas y medias temperaturas, pero una

degradación progresiva significativa a partir de los 150–250 °C. Su composición altamente volátil y su respuesta mecánica flexible sugieren que podría emplearse en aplicaciones donde se requiera elasticidad y baja rigidez, siempre que no exista exposición prolongada a temperaturas elevadas.

**Tabla 3.** Resultados propiedades mecánicas de la muestra Biomaterial.

Muestra	Módulo de Young, E (MPa)	Esfuerzo máx, σmáx (MPa)	Deformación a la rotura, εf (%)
A	98.19	2.62	45.59%
B	70.56	2.21	52.97%
Promedio	84.38 ± 13.82	2.42 ± 0.21	49.28 3.69

## 2. CONCLUSIONES.

La caracterización térmica, mecánica y composicional del Biomaterial permitió establecer una comprensión detallada de su comportamiento frente a distintas solicitudes, evidenciando su naturaleza semicristalina, su alta volatilidad y su limitada estabilidad térmica.

Los análisis térmicos mediante DSC revelaron tres transiciones fundamentales [9]: una transición vítreo a 63,9 °C, que marca el paso del material de un estado rígido a uno más flexible; un pico endotérmico de fusión a 148,7 °C, asociado a la fase cristalina dominante; y un segundo evento endotérmico a 275,6 °C, relacionado con el inicio de la degradación térmica o con la presencia de una fase minoritaria. Estas transiciones fueron coherentes con las variaciones obtenidas en la capacidad calorífica (Cp), cuyo comportamiento confirmó la existencia de regiones amorfas y cristalinas en el material.

Los resultados mecánicos mostraron un biomaterial de baja rigidez y alta deformabilidad. La dureza Shore D promedio de 29,8 HD, junto con un módulo de Young promedio de 84,4 MPa y deformaciones a la rotura cercanas al 50 %, indican que el material presenta una matriz flexible, con buena capacidad de elongación y baja resistencia al impacto o esfuerzos elevados. Las diferencias entre probetas se mantuvieron dentro de rangos aceptables y son características típicas de materiales biopoliméricos sometidos a variaciones en composición, historia térmica y grado de cristalinidad.

El análisis TGA dinámico y composicional mostró que el biomaterial posee un elevado contenido de materia volátil (92,3 %) y una mínima fracción de cenizas (1,9 %), lo cual explica su fuerte pérdida de masa (98,4 %) bajo calentamiento. La ausencia de carbono fijo refuerza su carácter orgánico y biodegradable. El ensayo isotérmico a 300 °C evidenció que el material no resiste condiciones térmicas sostenidas, perdiendo el 66 % de su masa en menos de 90 minutos, lo que confirma su susceptibilidad térmica y su limitada aplicabilidad en entornos de alta temperatura.

Desde el punto de vista cinético, la energía de activación calculada (47,7 kJ/mol) demostró una degradación relativamente rápida conforme aumenta la temperatura. La estimación de vida útil indicó estabilidad por varias horas a 50–100 °C, pero una drástica reducción por encima de 150 °C, lo que restringe su uso a aplicaciones de temperatura moderada.

En conjunto, la integración de los resultados confirma que el Biomaterial es un sistema polimérico semicristalino, de baja dureza y alta ductilidad, químicamente volátil y térmicamente inestable. Estas características lo hacen adecuado para aplicaciones donde se privilegie la flexibilidad, el carácter biobasado y la biodegradabilidad, pero limitan su desempeño en condiciones donde se requiera alta estabilidad térmica, rigidez o resistencia estructural prolongada.

### 3. REFERENCIAS.

- [1] Hernández Chaverri, R. A., & Prado Barragán, L. A. Impact and biorefinery opportunities for agricultural waste of the cultivation of pineapple (Ananas comosus) in Costa Rica. UNED Research Journal 10 (2). DOI: 10.22458
- [2] Oliver, I.; Conesa, J. A.; Fullana, A. Thermal Decomposition of Bio-Based Plastic Materials. Molecules 2024, 29(13), 3195. <https://doi.org/10.3390/molecules29133195>
- [3] Wolf, M. H.; Gil-Castell, O.; Cea, J.; et al. Degradation of Plasticised Poly(lactide) Composites with Nanofibrillated Cellulose in Different Hydrothermal Environments. Journal of Polymers and the Environment 2023 (accepted 2022). <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02711-y>
- [4] Chrysafi, I.; Ainali, N. M.; Xanthopoulou, E.; Zamboulis, A.; Bikaris, D. N. Thermal Degradation Mechanism and Decomposition Kinetic Studies of Poly(Ethylene Succinate)/Hemp Fiber Composites. Journal of Composites Science 2023, 7(6), 216. <https://doi.org/10.3390/jcs7060216>
- [5] Rahim, E. A.; et al. Preparation and Physicochemical Characterization of Bioplastics from Vegetables Waste/PVA and Coating with Polyeugenol. Journal of the Turkish Chemical Society A: Chemistry 2024, 11(3), 925–932. <https://doi.org/10.18596/jotcsa.1366723>
- [6] The Effect of Mechanical Recycling on the Thermal, Mechanical, and Chemical Properties of Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (PBAT), Poly(Butylene Succinate) (PBS), Poly(Lactic Acid) (PLA), PBAT-PBS Blend and PBAT-TPS Biocomposite. Journal of Polymers and the Environment, 32, 2644–2659.
- [7] An Insight into Thermal, Chemical, and Structural Characterization of Biopolymers. Discover Applied Sciences.
- [8] Thermogravimetric Study on Thermal Degradation Kinetics and Polymer Interactions in Mixed Thermoplastics. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 150, 211–229.
- [9] Pooja, N.; Shashank, S.; Singh, B. N.; Mazumder, N. Advancing Sustainable Bioplastics: Chemical and Physical Modification of Starch Films for Enhanced Thermal and Barrier Properties. RSC Advances 2024, 14, 23943–23951. <https://doi.org/10.1039/D4RA04263H>.

# NORMAS DE PRESENTACION DE LA REVISTA “MATERIAL-ES” [12 ptos]

[Línea en blanco 10 ptos]

A. Pérez<sup>1</sup>, M. Martínez<sup>1</sup>, J. López<sup>2</sup> [11 ptos]

[Línea en blanco 10 ptos]

<sup>1</sup>Centro y dirección 1, [antper@unizere.es](mailto:antper@unizere.es) [11 ptos]

<sup>2</sup>Centro y dirección 2 [11 ptos]

[4 Líneas en blanco 10 ptos]

**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.

[Línea en blanco 10 ptos]

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

[2 Líneas en blanco 10 ptos]

## 1. EXTENSIÓN.

Se admitirán trabajos completos de hasta 4 páginas (excepto en artículos invitados, que pueden ser de mayor longitud) 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 5 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 texto y el encabezado siguiente. La primera línea después de un encabezado tendrá un espaciado anterior de 6 ptos para separarlo del encabezado.

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

## 3. TITULO.

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 de 10 ptos. 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 autor de correspondencia. La dirección de cada centro, en su caso, se incluirá en una línea diferente. Times New Roman 11.

## 5. RESUMEN.

No debe exceder de 150 palabras. Se colocará debajo de los autores tras 4 líneas en blanco (tamaño 10 puntos). Tras el resumen se colocarán las palabras clave con un espacio en blanco de 10 puntos. 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. En todos los casos se acabará con un punto.

Se dejará un espacio en blanco antes del encabezado, pero la primera línea de texto tras el encabezado tendrá un espaciado de párrafo de 6 puntos, siempre con interlineado sencillo. Los subapartados, se numerarán por orden de aparición con el nº de apartado seguido del subapartado seguido cada uno de punto, con espaciado de párrafo anterior de 6 puntos. No se debe poner espaciado anterior y posterior a la vez, para mantener la distancia en 6 puntos.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

### 2.1. Materias primas.

Texto correspondiente. Párrafo con espaciado posterior 6 ptos.

## 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. Las ecuaciones deben citarse en el texto antes de aparecer.

## 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 sin destacar ni en negrita ni en cursiva, 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.

La leyenda de las tablas se pondrá justo encima de la tabla, mientras que los pies de figura se pondrán justo debajo de la figura.

## **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

[Blank line 10 points]

**A. Pérez<sup>1</sup>, M. Martínez<sup>1</sup>, J. López<sup>2</sup>** [11 ptos]

[Blank line 10 points]

1 Group and address 1, [antper@unizere.es](mailto:antper@unizere.es) [11 ptos]

2 Group and address 2 [11 ptos]

[Blank line 10 points]

[Blank line 10 points]

[Blank line 10 points]

[Blank line 10 points]

**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.

[Blank line 10 points]

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

[Blank line 10 points]

[Blank line 10 points]

## 1. EXTENSION.

Full papers of up to 4 pages (excepting invited articles that could be longer) including all sections following the format rules given herein are welcome. For a correct processing, the resulting file size must be less than 5 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 main text and the next section heading. The first line after the heading will have a paragraph space of 6 points.

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 of 10 points. Type of letter: Times New Roman font size 11 **bold, italics and lowercase**. The name of the author presenting the work should be underlined, and membership to 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. In the case of postgraduate and master students it is recommended to provide the email of one of their supervisors, due to their intrinsic temporality. 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 (10 points size). After the summary, the keywords will be given, with a space of 10 points in between. The main text in double column will begin after the keywords separated by 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.

The text will be separated from the next heading by a blank line, but after the heading, the first line of text will not have blank line, although it must have a paragraph spacing of 6 points. The subsections will be numbered in the order of appearance with the section number followed by the subsection, each followed by a point, with a previous paragraph spacing of 6 points. Previous and subsequent spacing should not be applied at the same time to maintain a distance of 6 points.

Example:

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURE.

### 2.1. Raw materials.

Texto correspondiente. Párrafo con espaciado posterior 6 ptos.

## 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. Equations should be cited before appearing in the text.

## 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.

The legend of the tables are put above the table, while the explanation of the figures appear as foot below them.

## **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.