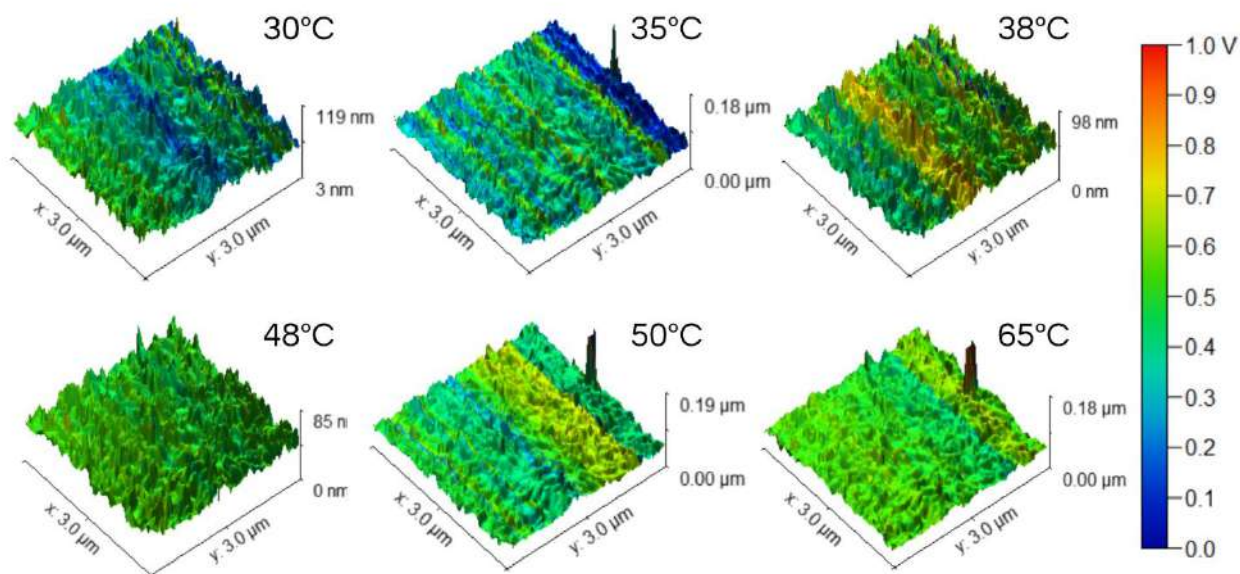
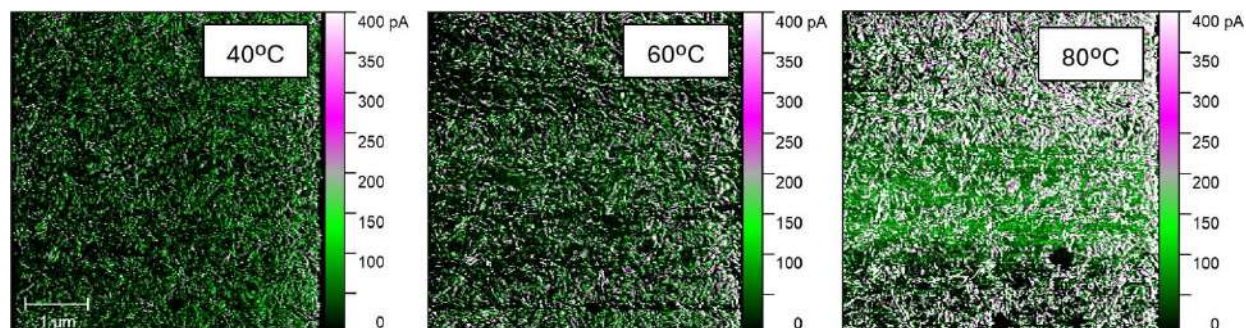
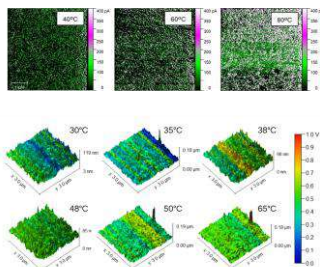


# Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES





### Imagen de Portada:

Mapas 2D de intensidad de corriente obtenidos a temperatura variable en modo C-AFM para una muestra de VO<sub>2</sub>-W (arriba) y mapas 3D de CPD obtenidos a temperatura variable en modo KPFM para esa misma muestra (abajo).

### “Estudio microestructural y óptico de la transición aislante-metal en láminas termocrómicas basadas en VO<sub>2</sub>”

J.L. Calderón Solís; M. Domínguez de la Vega; E. Blanco Ollero

### 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>o</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 R<sup>o</sup> Nacional de Asociaciones del

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

### ÍNDICE

#### ARTÍCULOS

##### **Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo de Fin de Máster en ingeniería en Materiales 2025**

##### **Estudio microestructural y óptico de la transición aislante-metal en láminas termocrómicas basadas en VO<sub>2</sub>**

J.L. Calderón Solís; M. Domínguez de la Vega; E. Blanco Ollero ..... 22

##### **Durabilidad de las armaduras de construcción: acero al carbono y acero inoxidable**

L. Abreu; J. Sánchez; R. Arrabal ..... 25

##### **Compuestos de MOFS con cobre y óxido de grafeno para la eficiente hidrogenación térmica de CO<sub>2</sub>**

A. López-Pontanilla; A. Borrás; A. M. López-Periago; C. Domingo ..... 29

##### **Valorización de residuos plásticos. Reciclaje químico de redes de pesca catalizado por disolventes eutécticos profundos**

P. Mercado; A. Cháfer ..... 33

##### **Uso de nanoláminas de calcogenuros para preparación de nanofluidos con un fluido base de bajo impacto ambiental**

V. Guillén; R. Alcántara; J.J. Gallardo ..... 37

##### **Estudio de aceros avanzados para aplicaciones como material estructural en fusión nuclear**

I. Rufilanchas; N. García-Rodríguez; M. Roldán; E. León-Gutiérrez ..... 41

### **EDITORIAL**

En este nuevo número de la revista Material-ES se recogen los trabajos presentados al Premio SOCIEMAT al Mejor Trabajo de Fin de Máster en Ingeniería en el área de Materiales en su edición de 2025. Una vez más queremos agradecer a todos los participantes su entusiasta participación y entrega y felicitarles, junto con sus respectivos supervisores y grupos de trabajo, por la enorme calidad de los trabajos presentados. Desde aquí les animamos a que sigan con entusiasmo la prometedora carrera que han iniciado. Por supuesto, queremos felicitar especialmente al ganador de esta edición, José Lorenzo Calderón Solís, de la Universidad de Cádiz.

Acabamos de cerrar el VI Ciclo de Conferencias online de SOCIEMAT, que en esta edición ha contado con la participación de la Prof.<sup>a</sup> Ángela Gallardo, la Prof.<sup>a</sup> M<sup>a</sup> Ángeles Gómez de la Torre, el Prof. Joaquín Rams, la Prof.<sup>a</sup> Carmen Álvarez Lorenzo y el Dr. José Calaf Chica. La magnífica colección de conferencias online que estamos atesorando en nuestro canal de Youtube (<https://www.youtube.com/@sociemat3483>) nos anima a continuar esta actividad con un nuevo ciclo para el año próximo, que esperamos siga generando el interés de las ediciones realizadas hasta la fecha.

Pero este año, nuestra actividad estrella es la XVIII edición del Congreso Nacional de Materiales en Portugalete del 16 al 19 de junio. El Comité Organizador, con la Prof.<sup>a</sup> Teresa Guraya al frente, no ha escatimado esfuerzos en presentar una edición que aúne la elevada calidad científica con un programa de gran solvencia, junto con actividades paralelas encaminadas a la difusión y las visitas técnicas a instalaciones relevantes del rico patrimonio industrial de la zona. Deseamos el mayor de los éxitos y esperamos contar con vuestra presencia en el mejor foro posible, nuestro Congreso Nacional de Materiales. Nos vemos en Portugalete.

## Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo de Fin de Máster en Ingeniería en Materiales 2025

ESTUDIO MICROESTRUCTURAL Y ÓPTICO DE LA TRANSICIÓN AISLANTE-METAL EN LÁMINAS TERMOCRÓMICAS BASADAS EN VO<sub>2</sub>J.L. Calderón Solís<sup>1</sup>, M. Domínguez de la Vega<sup>1,2</sup>, E. Blanco Ollero<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad de Cádiz (UCA), Avda. República Saharaui, s/n, 11510 Puerto Real, España. [joselorenzo.calderonsolis@alum.uca.es](mailto:joselorenzo.calderonsolis@alum.uca.es)<sup>2</sup>IMEYMAT: Instituto de Investigación de Microscopía Electrónica y Materiales, Universidad de Cádiz (UCA), Avda. República Saharaui, s/n, 11510 Puerto Real, España

**Resumen:** El dióxido de vanadio, VO<sub>2</sub>, es un material termocrómico caracterizado por sufrir una transición de fase de aislante a metal (IMT) a 68 °C. En este trabajo, se han preparado recubrimientos de VO<sub>2</sub>-W sobre láminas de vidrio con elevado efecto termocrómico, temperatura de transición reducida ( $T_c \sim 42$  °C) y una transmitancia lumínica mejorada un ~50%, gracias al dopado con iones W<sup>6+</sup> y al texturizado láser. Además, se ha investigado la relación entre la transición termo-estructural del VO<sub>2</sub> con la microestructura mediante diversos modos de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) a temperatura variable, y paralelamente, la evolución con la temperatura de los parámetros ópticos en el rango UV-Vis-NIR mediante elipsometría espectroscópica. La combinación de estas técnicas ha mejorado nuestra comprensión sobre cómo ocurre esta IMT, habiéndose revelado diferencias en la evolución de las propiedades ópticas del VO<sub>2</sub>-W ( $n$  y  $\kappa$ ) frente a las propiedades electrónicas ( $N$  y CPD) durante la IMT.

**Palabras clave:** Ventanas inteligentes, VO<sub>2</sub> dopado con W, tecnología láser de pulsos ultra-cortos, efecto termocrómico, transición de fase.

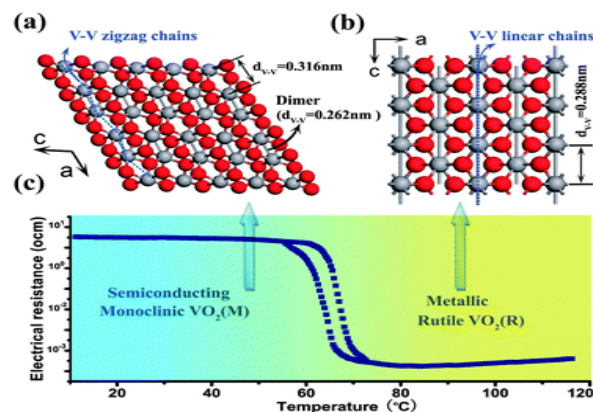
## 1. INTRODUCCIÓN.

Hoy en día, la creciente demanda energética, junto con la urgencia de mitigar los efectos del cambio climático, han impulsado la búsqueda de soluciones sostenibles para la reducción del consumo energético. Paralelamente, a nivel global, los edificios representan el 40% del uso total de energía y el 35% de las emisiones de gases de efecto invernadero [1]. En este contexto, una estrategia particularmente prometedora para atacar esta problemática consiste en el desarrollo de ventanas inteligentes recubiertas con un material termocrómico [2].

Entre los más empleados en la actualidad, el dióxido de vanadio (VO<sub>2</sub>) ha despertado especial interés debido a que sufre una transición desde la fase aislante monoclinica ( $P2_1/c$ ,  $M1-VO_2$ ) a la fase metálica de rutilo ( $P4_2/mnm$ ,  $R-VO_2$ ), a una temperatura crítica de 68 °C ( $T_c$ ). Esta transición (insulator-to-metal transition, IMT) conlleva una disminución brusca de la transmitancia en la región del infrarrojo cercano (NIR), mientras que ésta permanece prácticamente constante en la del visible [3]. Además, esta transición está impulsada por la reorganización de las cadenas de átomos de vanadio (Figura 1), que pasan de una configuración en zigzag a una alineación paralela. Esta disposición favorece el solapamiento de sus orbitales 3d, lo cual confiere propiedades conductoras al material como resultado [3].

Desde hace medio siglo existe controversia sobre el mecanismo responsable de la IMT, pudiéndose interpretar como una inestabilidad de Peierls o como una de Mott-Hubbard, razón por la que hoy en día se sigue investigando cuál es el mecanismo dominante detrás de

esta transición. El modelo de Mott-Hubbard defiende que las interacciones entre electrones son lo suficientemente fuertes como para localizar todos los electrones y formar un aislante, mientras que el de Peierls defiende que dicho cambio de fase debe ser inducido únicamente por distorsiones estructurales [4].



**Figura 1.** Estructura cristalina en el plano a-c de la fase monoclinica y tetragonal del VO<sub>2</sub>, y respuesta eléctrica de cada una de ellas en función de la temperatura [3].

A pesar de que la aplicación del VO<sub>2</sub> en ventanas inteligentes es muy prometedora, presenta una serie de inconvenientes, como la limitada modulación solar entre el estado semiconductor y el metálico, y la necesidad de reducir  $T_c$  a una temperatura cómoda para los seres humanos [5].

Para corregir la primera desventaja, se ha optimizado el tratamiento térmico empleado en la síntesis de las películas de VO<sub>2</sub>, logrando así la preparación de láminas con elevado efecto termocrómico. En cuanto al segundo

inconveniente, la estrategia adoptada ha sido el dopado con un 1 %p de iones  $W^{6+}$ , que ha producido una disminución de  $T_c$  de los 68 a los 42 °C. Sin embargo, el dopado con W lleva asociado una disminución de la transmitancia lumínica. Es por ello por lo que, de las estrategias desarrolladas hasta el momento para solventar este problema [6], se ha elegido el texturizado láser, habiéndose diseñado una serie de patrones novedosos en este trabajo.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

### 2.1. Síntesis del sol.

El método de síntesis utilizado ha sido el de sol-gel, que ha sido optimizado en trabajos previos dentro de esta línea de investigación [7].

En esta primera etapa se llevó a cabo la síntesis de un sol de vanadio 0,125 M en metanol. Lo primero es la disolución de 1,06 g del precursor  $VO(acac)_2$  en 10 mililitros de metanol. Seguidamente, se aplican ultrasonidos de alta potencia durante 2,5 minutos, con el objetivo de acelerar la hidrólisis del precursor y homogeneizar el sol, y se echan 3 gotas de agua acidulada ( $pH=1$ ) para catalizar los procesos de hidrólisis y policondensación, aplicándose de nuevo ultrasonidos de alta potencia, en esta ocasión durante 2 minutos. Seguidamente, se añaden 100 miligramos de PVP y 12 miligramos de  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ , y se adiciona gota a gota el resto de metanol bajo agitación hasta alcanzar los 32 mililitros.

Una vez preparado el sol, se deja bajo agitación durante dos días para permitir la homogeneización de dicho sol, además del avance moderado de la policondensación, finalmente almacenándose en un bote cerrado a temperatura ambiente durante al menos dos semanas para lograr su maduración.

### 2.2. Recubrimiento sobre vidrio mediante dip-coating.

Para empezar, se lleva a cabo la inmersión de un sustrato limpio de vidrio en el sol y se espera un tiempo determinado. A continuación, el sustrato se retira verticalmente, con una velocidad constante, y, después de drenar el exceso de líquido del soporte durante un minuto, se seca en estufa a 150 °C durante 30 minutos, con el objetivo de acelerar la evaporación del metanol y de lograr la consolidación de la película formada. El procedimiento descrito se realiza varias veces, hasta aplicar 5 capas sobre el sustrato de vidrio. Los parámetros controlados han sido la velocidad y el tiempo de inmersión, el número de ciclos de inmersión, la temperatura, la humedad y el tiempo de secado.

### 2.3. Tratamiento térmico.

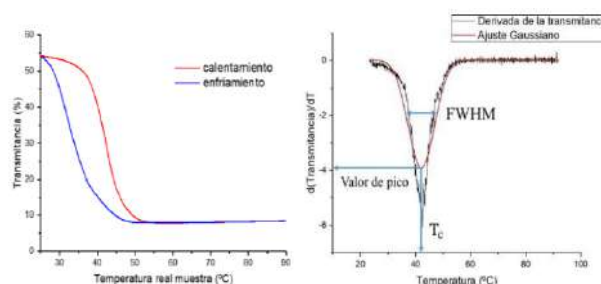
Este tratamiento térmico de dos etapas comienza con un calentamiento hasta 400 °C en un horno tubular al aire, para eliminar el agua de la humedad, los pequeños restos de disolvente, el PVP empleado en la síntesis del sol y los grupos orgánicos provenientes del precursor de vanadio, además de oxidar todo el vanadio posible a su mayor estado de oxidación ( $V^{5+}$ ). El segundo paso del tratamiento térmico consiste en una reducción térmica

programada en un horno tubular vertical, que tiene como objetivo obtener la fase cristalina de interés (monoclínica,  $M_1$ ), en la que el vanadio se encuentra en su estado de oxidación  $V^{4+}$ . Este proceso se lleva a cabo mediante un calentamiento hasta 500 °C, utilizando como gas reductor una mezcla de  $H_2/Ar$  al 5%.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 3.1. Evaluación del efecto termocrómico de las películas preparadas de $VO_2-W$ .

Esta evaluación se ha realizado mediante el estudio de la cinética asociada al cambio de transmitancia a 2000 nm, en la región espectral del NIR, con la temperatura durante la IMT del  $VO_2$  (Figura 2-Izquierda).



**Figura 2.** Cinética de %T a 2000 nm (izquierda) y su análisis diferencial (derecha) de la muestra de  $VO_2-W$ .

En la Fig. 2-Izquierda se puede observar que la transmitancia disminuye del ~54 % a un poco menos del 10 % al calentarse la muestra de 25 a unos 50 °C, debido al efecto termocrómico que presenta el  $VO_2$ . La variación relativa de %T a 2000 nm es de prácticamente el 90 %, presentando así un elevado efecto termocrómico. Por otro lado, este ciclo dinámico de calentamiento y enfriamiento, el cual se ve que es reversible, se caracteriza por presentar una histéresis. A partir de las derivadas de las curvas de calentamiento y enfriamiento (Figura 2-Derecha), se ha calculado la  $T_c$  y otros parámetros para la muestra estudiada (Tabla 1).

**Tabla 1.**  $T_c$ , anchura de histéresis ( $W_c$ ) y semianchura de pico (FWHM) de una muestra de  $VO_2-W$ .

	$T_c$ (°C)	$W_c$ (°C)	FWHM (°C)
<b>Calentamiento</b>	42	9	11
<b>Enfriamiento</b>	33		10

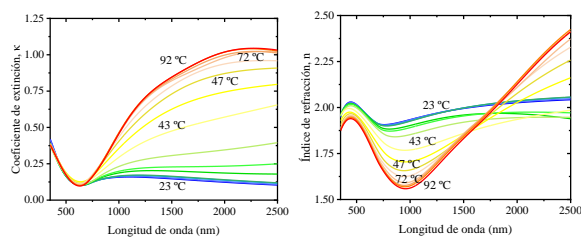
En la Tabla 1 se muestra que  $T_c$  ha sido reducida de los 68 a los 42 °C durante el calentamiento de la muestra, debido a la incorporación de ese 1 wt% de W.

### 3.2. Caracterización elipsométrica.

Gracias al uso del elipsómetro, se han registrado los espectros de los ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$  en el rango UV-Vis-NIR (300-2500 nm), a un ángulo de incidencia de 70° y a temperatura variable mediante un criostato (en el rango de 15 a 100 °C). A partir de los ajustes de los valores de estos dos parámetros obtenidos a distintas temperaturas en el rango UV-Vis-NIR, se ha logrado determinar el espesor de la película, los valores del índice de refracción ( $n$ ) y del coeficiente de extinción ( $\kappa$ ),

además de la densidad de portadores de carga ( $N$ ), la movilidad de portadores de carga ( $\mu$ ) y la parte real e imaginaria de la función dieléctrica compleja ( $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$ ).

Para ello, se usó un modelo óptico basado en vidrio/VO<sub>2</sub>-W/capa de rugosidad, con el que se determinó el espesor de la película (47 nm), lográndose el ajuste adecuado de los datos experimentales mediante los osciladores Gaussiano, de Tauc-Lorentz y de Drude, aunque este último sólo se ha incorporado cuando aparece el carácter metálico durante la IMT. En la Figura 3 se muestran los valores obtenidos de las constantes ópticas  $n$  y  $\kappa$ .



**Figura 3.** Valores de  $n$  y  $\kappa$  en el rango Vis-NIR para diferentes temperaturas durante el calentamiento.

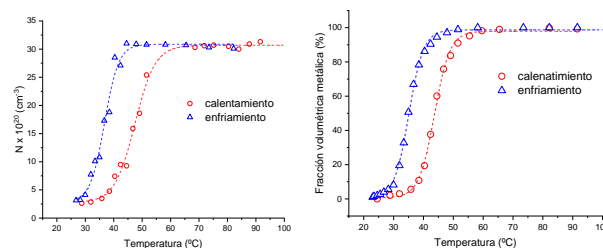
En la mayor parte de la región del visible (hasta los 780 nm),  $\kappa$  permanece prácticamente constante en todo el rango de temperaturas. Sin embargo, en la región del NIR, sí que existe una influencia de la temperatura en los valores de  $\kappa$ , observándose que este parámetro aumenta a mayores temperaturas, desde 0,1 a 1,1 en total. En cuanto al índice de refracción, se puede observar en la Figura 3 que este parámetro sufre una dispersión normal en la región del visible, ya que disminuye a medida que aumenta la longitud de onda. Sin embargo, este comportamiento de  $n$  cambia completamente en la región del NIR, pasando a sufrir una dispersión anómala, y variando de 1,55 a 2,40 en total. Ambas constantes ópticas varían con la temperatura hasta los 72 °C aproximadamente, temperatura a partir de la cual permanecen constantes.

Por otro lado, se ha determinado la densidad de portadores de carga ( $N$ ) mediante el modelo óptico mencionado, y la fracción volumétrica metálica presente en el VO<sub>2</sub>-W durante su calentamiento y enfriamiento mediante la aproximación del medio efectivo (EMA) de Bruggeman (Figura 4). Ambos parámetros, los cuales están relacionados, aumentan bruscamente con la temperatura según se observa en la Figura 4, en concreto hasta los 55°C, debido a la transición de aislante a metal que sufre el VO<sub>2</sub>. Si se compara la Figura 3 con la 4, se observa que las propiedades ópticas ( $n$  y  $\kappa$ ) del VO<sub>2</sub> evolucionan en un mayor rango de temperatura durante la IMT (hasta los 75 °C) que  $N$ , una propiedad electrónica directamente relacionada con la fracción volumétrica metálica, que evoluciona hasta los 55 °C.

### 3.3. Estudio microestructural con C-AFM y KPFM.

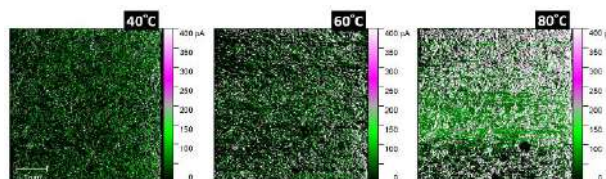
El primer modo de trabajo empleado de AFM ha sido la Microscopía de Fuerza Atómica Conductiva (C-AFM), que permite el mapeo simultáneo de la corriente y la topografía, midiendo así la variación de la conductividad

mientras se mantiene una fuerza constante entre la punta y la muestra. Sin embargo, se ha trabajado con una muestra de VO<sub>2</sub>-W específicamente preparada sobre un sustrato de vidrio con un recubrimiento conductor de FTO (Óxido de Estaño Dopado con Flúor), para que la corriente medida dependa únicamente de las características eléctricas locales de la muestra.



**Figura 4.** Evolución de  $N$  y de la fracción volumétrica metálica con la temperatura.

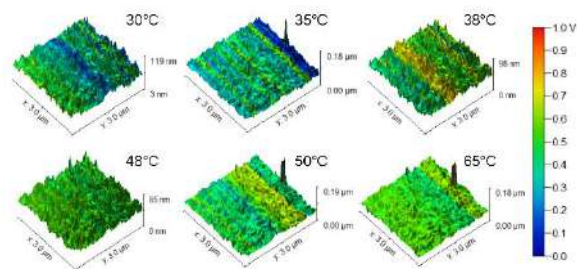
En la Figura 5 se muestran las imágenes 2D de los mapas de intensidad de corriente de la muestra a 40, 60 y 80°C, obtenidas durante su enfriamiento. La escala de falso color representa los valores de intensidad de corriente con tonalidades de verde a violeta. En estas imágenes se observa que, a mayor temperatura, mayor es la abundancia de regiones de color violeta, debido a la presencia de un mayor carácter metálico a medida que transcurre la IMT, lo cual explica el aumento de intensidad de corriente en esas regiones de la muestra.



**Figura 5.** Imágenes 2D de C-AFM de la muestra de VO<sub>2</sub>-W obtenidas durante su enfriamiento.

El segundo modo de trabajo de AFM utilizado ha sido la Microscopía de Fuerza con Sonda Kelvin (KPFM), que permite obtener mapas simultáneos de alta resolución de la topografía y de la diferencia de potencial de superficie entre la punta y la muestra (CPD), parámetro que se relaciona directamente con la función de trabajo del material. A continuación, se muestran en la Figura 6 algunos de los mapas 3D de CPD obtenidos en modo KPFM durante el calentamiento de la muestra.

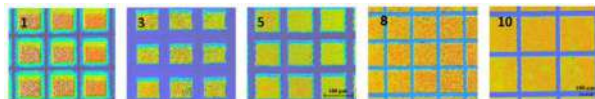
En la Figura 6 se observa que, durante el calentamiento de la muestra, se van generando cada vez más regiones de color verde y amarillo, que corresponden a mayores valores de CPD, y van desapareciendo las azules. En la imagen a 38°C en la Fig. 6 se pueden observar varias regiones con diferentes valores de CPD, por lo que parece que, en ese momento, la transición de fase ocurre de un extremo a otro de la muestra. Los valores registrados de CPD sufren un aumento de unos 200 mV, y en un rango de corto de temperatura, de 30 a 40 °C, que concuerda con los resultados obtenidos por otros autores [8].



**Figura 6.** Mapas 3D de los valores de CPD la muestra de VO<sub>2</sub>-W, obtenidos durante su calentamiento.

### 3.4. Texturizado láser.

Se han diseñado y aplicado patrones novedosos de texturizado láser, haciendo incidir el láser sobre una de las muestras de VO<sub>2</sub>-W, de forma que la zona con la que interacciona el láser queda eliminada sin dañar el vidrio que hace de soporte, con el objetivo de mejorar la transmitancia lumínica de la película. Estos patrones de texturizado se basan en líneas horizontales y verticales igualmente espaciadas (Fig. 7), habiéndose controlado la potencia del láser, la velocidad de barrido y la distancia entre las líneas producidas. El mejor patrón de texturizado (n° 10, Fig. 7) ha producido un aumento relativo de la transmitancia lumínica de la película del casi 50% (de 16,7 a 38,8%), mejorando así la aplicabilidad de estas películas termocrómicas a ventanas inteligentes.



**Figura 7.** Patrones diseñados de texturizado láser. Las regiones azules son en las que se ha incidido con el láser, de forma que corresponden al vidrio de soporte.

Sin embargo, como el movimiento se muestra andando, se ha preparado un sistema con un espesor total de unos 5 mm (el de una ventana estándar), pegándole una lámina de vidrio a cada cara de la muestra texturizada, y se ha comparado con otro sistema de 3 láminas de vidrio simple, para estudiar el sistema en condiciones más próximas a la realidad. La prueba de concepto realizada, en la que se ha medido la evolución de la temperatura del aire en un recipiente cerrado bajo irradiación IR, ha sido exitosa, lográndose una reducción de la temperatura del aire del casi 17% gracias a la película VO<sub>2</sub>-W, con respecto a un sistema de vidrio simple. Además, la incorporación de la película texturizada termocrómica ha producido una reducción del calentamiento del sistema del 50% tras media hora de irradiación IR, por lo que la película sigue siendo eficiente con el tiempo.

## 4. CONCLUSIONES.

Gracias a la caracterización microestructural y óptica de las láminas termocrómicas preparadas de VO<sub>2</sub>-W, se ha logrado una mayor comprensión de cómo ocurre la IMT, habiéndose observado tanto por elipsometría como por AFM que las propiedades eléctricas (N y CPD) aumentan en un rango de temperaturas menor que las propiedades

ópticas ( $n$  y  $\kappa$ ), como consecuencia del fenómeno de percolación presente en los dominios metálicos. Además, las medidas eléctricas localizadas realizadas por KPFM y C-AFM han proporcionado información complementaria de la IMT, en concreto sobre las zonas de la muestra en las que comienza a aparecer el carácter metálico.

Por otro lado, la optimización del tratamiento térmico para la síntesis de las películas de VO<sub>2</sub>-W junto al dopado con un 1 wt% de W ha permitido la preparación de muestras con elevado efecto termocrómico y  $T_c$  reducida de 68 a 42 °C. Además, el texturizado láser aplicado ha logrado duplicar la transmitancia lumínica de la película, y la incorporación de esta película texturizada a una prueba de concepto ha sido exitosa.

Estos resultados apuntan a la mejora de la aplicabilidad de estos recubrimientos termocrómicos en ventanas inteligentes, una de las alternativas más prometedoras para la reducción del consumo energético en edificios.

## 5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Jørgensen, B.N. et al., “Energy Informatics”, Springer Nature Switzerland, 2025.
- [2] Shin, H. et al., “Energy saving electrochromic windows from bistable low-HOMO level conjugated polymers”, *Energy Environ Sci* 9, 117–122, 2016.
- [3] Wu, C. et al., “Design of vanadium oxide structures with controllable electrical properties for energy applications”, *Chem Soc Rev* 42, 5157–5183, 2013.
- [4] Pouget, J.P. et al., “Basic aspects of the metal-insulator transition in vanadium dioxide VO<sub>2</sub>: A critical review”, *C R Phys* 22, 37–87, 2020.
- [5] Granqvist, C.G., “Recent progress in thermochromics and electrochromics: A brief survey”, *Thin Solid Films* 614, 90–96, 2016.
- [6] Hu, L. et al., “Porous W-doped VO<sub>2</sub> films with simultaneously enhanced visible transparency and thermochromic properties”, *J Solgel Sci Technol* 77, 85–93, 2016.
- [7] Outón, J. et al., “Tracking the optical constants of porous vanadium dioxide thin films during metal-insulator transition: Influence of processing conditions on their application in smart glasses”, *Appl Surf Sci* 580, 152228, 2022.
- [8] Sohn, A. et al., “Fractal Nature of Metallic and Insulating Domain Configurations in a VO<sub>2</sub> Thin Film Revealed by Kelvin Probe Force Microscopy”, *Sci Rep* 5, 201.

# DURABILIDAD DE LAS ARMADURAS DE CONSTRUCCIÓN: ACERO AL CARBONO Y ACERO INOXIDABLE

*L. Abreu<sup>1,2</sup>, J. Sánchez<sup>1</sup>, R. Arrabal<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción (IETcc-CSIC), Serrano Galvache, 4, Madrid 28033, España, [luana.abreu@ietcc.csic.es](mailto:luana.abreu@ietcc.csic.es)

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias Químicas - Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, Madrid 28040, España.

**Resumen:** Este estudio propone una metodología experimental y numérica para evaluar la corrosión y su impacto mecánico en armaduras de hormigón. Se compararon acero al carbono y aceros inoxidable dúplex EN 1.4362 y EN 1.4462 (2304 y 2205 respectivamente) mediante ensayos electroquímicos en medio alcalino con cloruros, complementados con perfilometría óptica y simulación FEM para analizar el efecto de picaduras sobre la capacidad portante. Aunque los inoxidables presentan menor velocidad de corrosión, el daño localizado puede comprometer la integridad estructural, lo que sugiere revisar umbrales normativos y optimizar criterios de diseño para estructuras más seguras y durables.

**Palabras clave:** corrosión localizada, acero inoxidable dúplex, hormigón armado, técnicas electroquímicas, durabilidad estructural.

## 1. INTRODUCCIÓN.

El hormigón armado es uno de los materiales más utilizados en construcción por su resistencia y durabilidad. Sin embargo, su vida útil puede verse afectada por factores de exposición ambiental, lo que puede comprometer la seguridad estructural. Garantizar su durabilidad es esencial para prolongar la vida útil y reducir costos de mantenimiento [1, 2].

Aunque el hormigón forma una matriz sólida tras la hidratación del cemento, su naturaleza porosa permite la penetración de agentes agresivos como cloruros y CO<sub>2</sub> [3]. Esta porosidad, junto con la alcalinidad (pH ≈ 12,5), determina la protección del acero embebido. Sin medidas preventivas, estructuras en ambientes marinos pueden durar solo 20-50 años, mientras que en entornos urbanos alcanzan 50-75 años. Estrategias como protección catódica, recubrimientos y materiales de baja permeabilidad pueden extender la vida útil a más de 100 años [1].

### 1.1. Corrosión del acero de refuerzo.

La corrosión electroquímica ocurre cuando el acero entra en contacto con medios electrolíticos, formando celdas anódicas y catódicas. En hormigón, la capa pasiva que protege el acero se destruye principalmente por:

- Cloruros, que inducen picaduras localizadas (umbral crítico: 0,15%-0,4% respecto al peso de cemento) [2].
- Carbonatación, que reduce el pH por debajo de 9, favoreciendo la corrosión.

El modelo de Tuutti divide la vida útil en dos fases: iniciación (pérdida de pasividad) y propagación (deterioro crítico) [3].

### 1.2. Acero inoxidable como solución.

Para ambientes agresivos, el acero inoxidable ofrece alta

resistencia a la corrosión gracias a su capa pasiva autorregenerativa de óxido de cromo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [4]. Su resistencia a picaduras se evalúa mediante el índice PREN, basado en su contenido en Cr, Mo y N. El uso de acero inoxidable permite diseñar estructuras con vida útil superior a 100 años y reducir costes de mantenimiento [4]. Un ejemplo es el puente Hong Kong-Zhuhai-Macau, que emplea acero dúplex EN 1.4362 para garantizar 120 años de servicio.

Este trabajo busca caracterizar el fenómeno de corrosión en aceros al carbono corrugados y diferentes grados de acero inoxidable, evaluando su impacto en el desempeño mecánico de las estructuras.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Se estudiaron tres tipos de acero en barras corrugadas de 12 mm: un acero al carbono (B500 SC) y dos inoxidables dúplex (EN 1.4362 – 2304 y EN 1.4462 – 2205). La caracterización microestructural se realizó mediante preparación metalográfica (lijado, pulido y ataque), usando Nital al 2% para el acero al carbono y electropulido para los inoxidables. Las observaciones se efectuaron con microscopía óptica, y se calculó el índice PREN [2] (26.0 para 2304 y 36.2 para 2205).

Para los ensayos electroquímicos, las muestras se cortaron en secciones de 1 cm, embutidas en resina epoxi y conectadas eléctricamente. Se empleó una solución saturada de Ca(OH)<sub>2</sub> con 3% NaCl. Se aplicaron tres técnicas:

- Polarización cíclica: Barrido de potencial entre -1.2 V y +1.8 V (vs Ag/AgCl) a 0.1667 mV/s, según ASTM G61, utilizando un potenciostato Autolab PGSTAT100N. Se determinaron E<sub>corr</sub>, E<sub>r</sub> y E<sub>pr</sub> (repasivación) [5].

- Cronoamperometría: Potenciales fijos (0.8–1.5 V según acero) para registrar corriente en función del tiempo [6].
- Cronopotenciometría: Corriente constante de 10 mA para evaluar la evolución del potencial y la estabilidad electroquímica bajo condiciones activas [6].

La topografía post-corrosión se analizó mediante perfilometría óptica (InfiniteFocusSL, ALICONA), obteniendo imágenes 2D y mapas 3D para calcular pérdida de volumen y profundidad de picaduras.

Finalmente, se desarrolló un modelo numérico FEM en COMSOL Multiphysics para simular el impacto mecánico de picaduras en barras de acero. Se modeló una barra cilíndrica con defectos semicirculares de 0.2–3.6 mm de profundidad, aplicando carga axial hasta plastificación. El análisis incluyó tensiones de von Mises y curvas fuerza-desplazamiento, demostrando la reducción significativa de capacidad portante con el aumento del daño localizado.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1. Caracterización de los aceros.

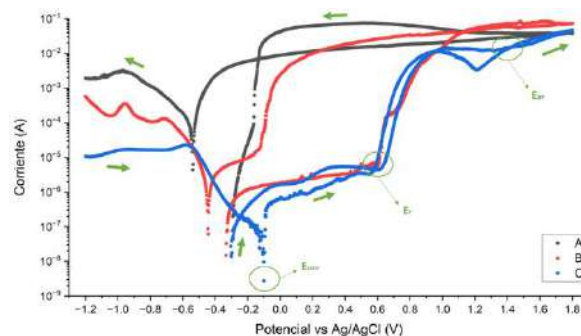
El análisis metalográfico mostró diferencias importantes entre los materiales. El acero al carbono (A) presentó una microestructura heterogénea, con núcleo ferrítico-perlítico y capa externa martensítica, producto del proceso Tempcore, lo que explica su mayor susceptibilidad a la corrosión en presencia de cloruros.

Los aceros inoxidables dúplex (B y C) exhibieron una estructura bifásica típica, con ferrita y austenita distribuidas homogéneamente, además de inclusiones de carbonitruros de titanio que previenen la sensibilización intergranular. El acero 2205 destacó por granos más finos y distribución más uniforme que el 2304, lo que le otorga mayor resistencia mecánica y superior comportamiento frente a la corrosión localizada.

#### 3.2. Curvas de polarización.

Las curvas de polarización cíclica (Figura 1) mostraron diferencias marcadas:

- Acero al carbono (A):  $E_{corr} = -0.54$  V,  $i_{corr} = 3.861$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Sin región pasiva, indicando corrosión activa y uniforme. La superficie post-ensayo evidenció deterioro generalizado, especialmente en la zona martensítica.
- Dúplex 2304 (B):  $E_{corr} = -0.44$  V,  $i_{corr} = 0.054$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Presentó pasividad y potencial de picadura en  $-0.13$  V, con cierta repasivación ( $\approx 1.10$  V). Se observaron zonas metálicas y acumulación localizada de productos de corrosión.
- Dúplex 2205 (C):  $E_{corr} = -0.10$  V,  $i_{corr} = 0.002$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Amplia región pasiva, picadura en  $0.60$  V y repasivación en  $1.40$  V. Superficie prácticamente intacta, confirmando alta resistencia.



**Figura 1.** Curvas de polarización cíclica obtenidas para el acero al carbono (A), el acero inoxidable dúplex 2304 (B) y el 2205 (C) en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\%$  NaCl.

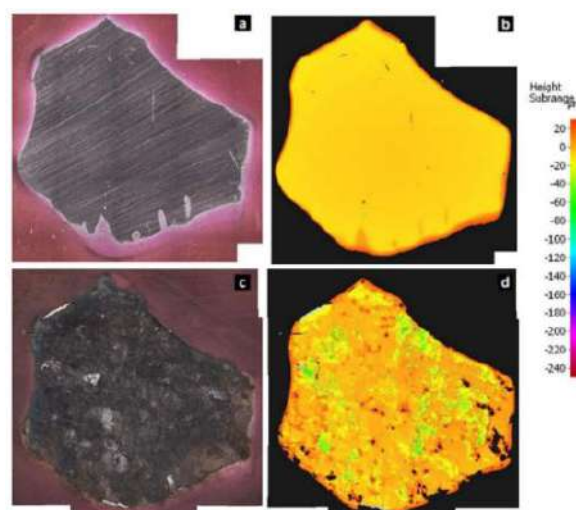
#### 3.3. Pérdida de volumen por corrosión.

Los ensayos de cronopotenciometría, aplicando 10 mA durante cuatro etapas (24 C acumulados), permitieron estimar la pérdida de volumen teórica mediante la Ley de Faraday y compararla con la pérdida real obtenida por perfilometría óptica. Los resultados muestran:

- El acero al carbono presentó la mayor pérdida ( $0.220$   $\text{mm}^3$  en  $t_4$ ), con corrosión generalizada.
- El acero 2304 mostró pérdida moderada ( $0.057$   $\text{mm}^3$ ), mientras que el 2205 apenas alcanzó  $0.035$   $\text{mm}^3$ .
- La discrepancia entre volumen teórico y real se atribuye a reacciones secundarias, principalmente evolución de oxígeno.

En las Figuras 2, 3 y 4: a y b) representan perfilometrías en el tiempo  $t_1$ ; c y d) en el tiempo  $t_4$ . A la izquierda, imágenes en color real; a la derecha, imágenes coloreadas en función de la profundidad.

Las figuras ilustran la evolución de la pérdida de volumen, confirmando la superior resistencia de los aceros inoxidables, especialmente el 2205.



**Figura 2.** Perfilometría de la muestra A.

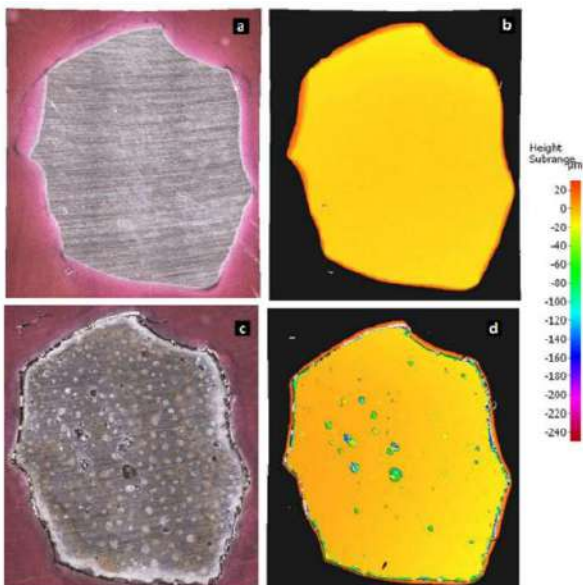


Figura 3. Perfilometría de la muestra B.

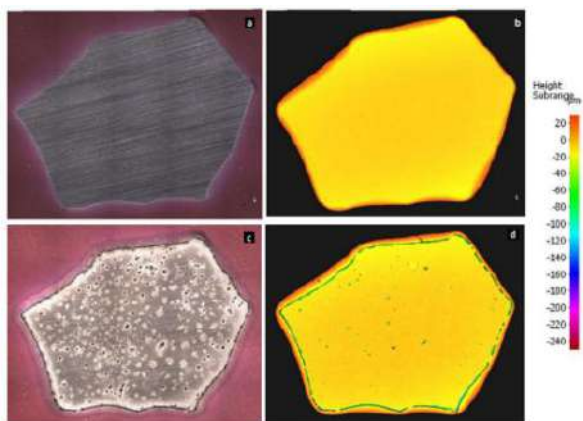


Figura 4. Perfilometría de la muestra C.

### 3.4. Análisis de picaduras.

El estudio topográfico permitió cuantificar la profundidad máxima para posteriormente calcular el factor de picadura ( $\alpha$ ), definido como la relación entre la profundidad máxima y la pérdida media de sección. Los resultados muestran:

- El acero al carbono presentó picaduras superficiales (máx. 0.079 mm) y  $\alpha$  bajo ( $\approx 12$ ), reflejando corrosión uniforme.
- El acero 2304 alcanzó profundidades de 0.214 mm y  $\alpha \approx 75$ .
- El acero 2205 mostró picaduras de hasta 0.187 mm, pero con  $\alpha > 150$ , indicando daño altamente localizado.

Este comportamiento implica que, aunque la pérdida global de sección es baja en los inoxidables, la concentración de tensiones en picaduras profundas puede comprometer la integridad estructural.

### 3.5. Impacto mecánico.

El modelo numérico de elementos finitos (FEM) simuló barras con picaduras semicirculares de 0.2–3.6 mm (Figura 5). Los resultados evidencian:

- A mayor profundidad, aumenta la concentración de tensiones en torno a la picadura, reduciendo la capacidad portante.
- La relación  $F/F_{max}$  disminuye de forma no lineal con  $P_{max}/D$ : pequeñas picaduras apenas afectan la resistencia, pero defectos mayores provocan pérdidas significativas.
- Las curvas fuerza-desplazamiento pierden linealidad en picaduras profundas, confirmando la localización del fallo.

Estos hallazgos coinciden con estudios previos [7] validando el modelo propuesto.

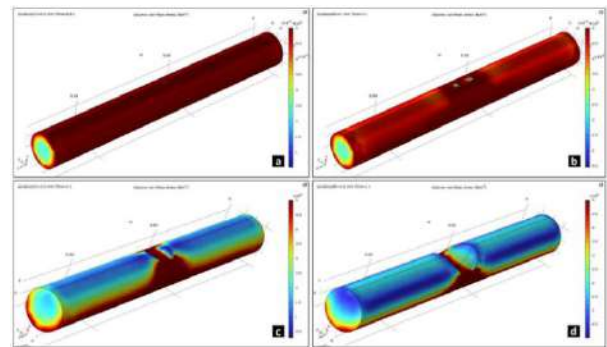


Figura 5. Tensión de von Mises para: a) profundidad de picadura de 0.2 mm y 0.16 mm de alargamiento; b) profundidad de 1.0 mm y 0.20 mm de alargamiento; c) profundidad de 2.2 mm y 0.20 mm de alargamiento; d) profundidad de 3.6 mm y 0.20 mm de alargamiento.

### 3.6. Seguridad estructural.

Combinando los parámetros electroquímicos y mecánicos, se estimó la evolución de la resistencia residual en función del tiempo (Figura 6).

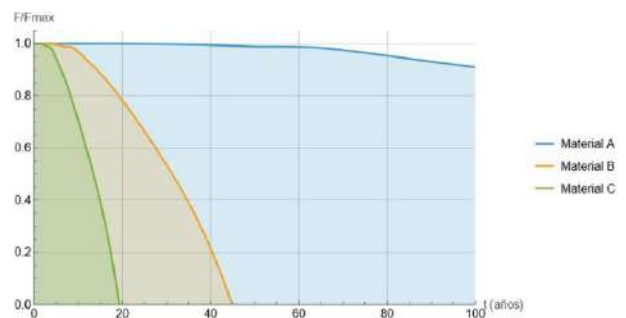


Figura 6. Diagrama de fallo: fuerza máxima relativa frente al tiempo de corrosión de la armadura.

Sorprendentemente, bajo una velocidad de corrosión media de  $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (utilizado en diversas normativas), los aceros inoxidables pierden capacidad más rápido que el acero al carbono debido a su elevado factor de picadura. El acero 2205 alcanza el 90% de  $F/F_{max}$  en solo 6 años, frente a más de 90 años para el acero al carbono.

Este resultado cuestiona los umbrales normativos actuales ( $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) y sugiere reducirlos a  $0.01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para inoxidables, evitando diseños inseguros.

#### 4. CONCLUSIONES.

Se desarrolló una metodología experimental y numérica para evaluar el efecto de la corrosión localizada en armaduras de hormigón, considerando su impacto electroquímico y mecánico. Principales hallazgos:

- El acero al carbono mostró corrosión uniforme y mayor pérdida de material, mientras que los aceros dúplex presentaron corrientes mucho menores, pero con picaduras profundas que reducen la capacidad portante.
- El modelo FEM confirmó que el incremento en la profundidad de picaduras concentra tensiones y acelera el fallo estructural, incluso con baja pérdida de volumen.
- El umbral normativo de  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  no es adecuado para inoxidables. Se propone reducirlo a  $0,01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para garantizar una vida útil segura.
- Como línea futura, se recomienda ampliar el estudio a más muestras y condiciones no aceleradas para validar la metodología y aproximarse al comportamiento en servicio.

#### 5. REFERENCIAS.

- [1] L. Bertolini, "Steel corrosion and service life of reinforced concrete structures," *Structure and Infrastructure Engineering*, vol. 4, no. 2, pp. 123–137, Apr. 2008, doi: 10.1080/15732470601155490.
- [2] A. Pachón, "Durabilidad de las armaduras corrugadas de acero inoxidable en estructuras de hormigón armado en ambientes marinos," Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2017.
- [3] C. Alonso, C. Andrade, M. Castellote, and P. Castro, "Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar," *Cem Concr Res*, vol. 30, no. 7, pp. 1047–1055, 2000, doi: 10.1016/S0008-8846(00)00265-9.
- [4] F. Lollini, M. Carsana, M. Gastaldi, and E. Redaelli, "Corrosion behaviour of stainless steel reinforcement in concrete," *Corrosion Reviews*, vol. 37, no. 1, pp. 3–19, 2019, doi:10.1515/corrrev-2017-0088.
- [5] E. G. García, "Estudio de corrosión de estructuras en ambientes con bajos contenidos en oxígeno," Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2020.
- [6] W. Feng, A. Tarakbay, S. Ali Memon, W. Tang, and H. Cui, "Methods of accelerating chloride-induced corrosion in steel-reinforced concrete: A comparative review," *Constr Build Mater*, vol. 289, p. 123165, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123165>.
- [7] S. Zeng, S. Gu, S. Ren, Y. Gu, C. Kong, and L. Yang, "A Modeling Method for Finite Element Analysis of Corroded Steel Structures with Random Pitting Damage," *Buildings*, vol. 12, no. 11, 2022, doi: 10.3390/buildings12111793.

# COMPUESTOS DE MOFS CON COBRE Y ÓXIDO DE GRAFENO PARA LA EFICIENTE HIDROGENACIÓN TÉRMICA DE CO<sub>2</sub>

*A. López-Pontanilla, A. Borrás, Ana M. López-Periago, C. Domingo*

Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB), Campus UAB, 08193, Bellaterra, España  
[alopez5@icmab.es](mailto:alopez5@icmab.es)

**Resumen:** El aumento de los niveles atmosféricos de CO<sub>2</sub> ha impulsado el desarrollo de sistemas catalíticos sostenibles para su conversión en compuestos de valor añadido. En este trabajo se diseñaron aerogeles compuestos de cobre combinando estructuras metal-orgánicas (MOFs) y óxido de grafeno (GO) para la hidrogenación térmica de CO<sub>2</sub> a metanol. Se sintetizaron tres MOFs estructuralmente distintos—UiO-66, ZIF-8 y FeBTC— y se modificaron con cobre mediante mezcla física con nanopartículas de CuO o impregnación con formiato de cobre(II). Estos MOFs se incorporaron en aerogeles de GO mediante moldeo con CO<sub>2</sub> supercrítico, obteniendo compuestos porosos jerárquicos. Los materiales se caracterizaron mediante XRD, FTIR, sorción de N<sub>2</sub>, TGA, microscopía electrónica e ICP-MS. Los ensayos catalíticos evidenciaron que los materiales desarrollados presentan elevadas productividades y selectividades superiores al 90 % hacia metanol, destacando el sistema (CuO@ZIF-8)@GO. Estos resultados confirman el potencial de estos compuestos como catalizadores sostenibles para la valorización de CO<sub>2</sub>.

**Palabras clave:** hidrogenación de CO<sub>2</sub>, materiales híbridos porosos, CO<sub>2</sub> supercrítico, MOFs, óxido de grafeno.

## 1. INTRODUCCIÓN.

La creciente concentración de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en la atmósfera constituye uno de los principales retos medioambientales y energéticos del siglo XXI. Las emisiones derivadas del uso intensivo de combustibles fósiles contribuyen de manera significativa al cambio climático, lo que exige el desarrollo de estrategias tecnológicas que permitan reducir, reutilizar y valorizar este gas de efecto invernadero. En este contexto, la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol (MeOH) representa una alternativa de gran interés, ya que el MeOH es una molécula plataforma con aplicaciones como vector energético, materia prima para la industria química y combustible limpio, favoreciendo así una transición hacia una economía baja en carbono [1].

El desarrollo de catalizadores eficientes y sostenibles es un aspecto clave para avanzar en esta línea. Los sistemas tradicionales, como los basados en CuZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, han mostrado limitaciones en cuanto a estabilidad, selectividad y condiciones de operación, lo que ha impulsado la investigación de nuevos materiales [1,2]. Entre ellos destacan las estructuras metal-orgánicas (*metal-organic frameworks*, MOFs), materiales híbridos altamente porosos que combinan versatilidad estructural, elevada área superficial y la posibilidad de incorporar especies metálicas activas [3]. Asimismo, los aerogeles de óxido de grafeno (GO) ofrecen una matriz ligera, conductora y con gran accesibilidad a sitios activos, actuando como soporte idóneo para el diseño de compuestos híbridos [4].

En este trabajo se ha explorado la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de materiales híbridos compuestos por MOFs (UiO-66, ZIF-8 y FeBTC), especies de cobre y aerogeles de GO. Como aspecto diferencial, se ha empleado CO<sub>2</sub> supercrítico

(scCO<sub>2</sub>) como medio de síntesis, reduciendo el uso de disolventes orgánicos convencionales y alineando el proceso con los principios de la química verde. Esta metodología permite integrar de forma eficiente las distintas fases, favoreciendo la dispersión metálica y preservando la estabilidad textural de los compuestos [4]. La correlación entre estructura, composición y rendimiento catalítico obtenida a partir de los sistemas estudiados aporta información valiosa para el diseño racional de materiales avanzados orientados a la valorización del CO<sub>2</sub> y al desarrollo de tecnologías energéticas sostenibles.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL.

### 2.1. Síntesis de MOFs e incorporación de cobre.

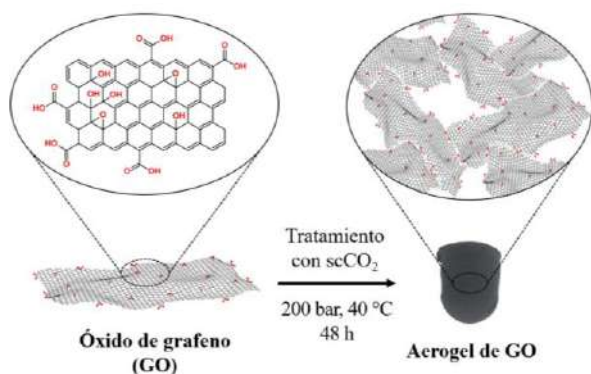
Se sintetizaron tres MOFs representativos: UiO-66, ZIF-8 y FeBTC, empleando metodologías descritas en la literatura. Para el UiO-66, se utilizó ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O y ácido tereftálico en DMF, en presencia de HCl y anhídrido acético, seguido de lavado y secado [4]. La obtención de ZIF-8 se realizó a partir de acetilacetato de cinc hidratado y 2-metilimidazol en acetato de etilo bajo condiciones de scCO<sub>2</sub> [5], mientras que el FeBTC se preparó mediante la reacción de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O y ácido trimésico en dioxano, también en atmósfera de scCO<sub>2</sub> [6].

La incorporación de cobre se efectuó mediante dos estrategias: mezcla física de nanopartículas (NPs) de CuO con UiO-66 o ZIF-8, ajustando la relación molar MOF:CuO a 1:1, e impregnación de FeBTC con formiato de cobre(II) (Cu(for)<sub>2</sub>). Para este último, 100 mg de Cu(for)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O se disolvieron en 100 mL de MeOH, adicionando 200 mg de FeBTC y permitiendo la difusión de la sal en los poros del material.

## 2.2. Integración de los MOFs con cobre en aerogeles de GO.

Previa a la incorporación de las partículas Cu–MOF en los soportes de GO, se prepararon dispersiones de GO en etanol y acetato de etilo mediante sucesivos intercambios de disolvente a partir de suspensiones acuosas de GO, hasta obtener concentraciones de 4–5 mg mL<sup>-1</sup>.

Para la formación de los compuestos Cu–MOF@GO se fijó una relación másica GO:(Cu–MOF) en torno a 1:5. Los sistemas basados en UiO-66 y FeBTC se sintetizaron mediante un enfoque *ex situ*, homogenizando las partículas Cu–MOF con la dispersión de GO (en acetato de etilo para las de CuO@UiO-66, y en etanol para las de Cu(for)<sub>2</sub>@FeBTC) antes del tratamiento con scCO<sub>2</sub> (40 °C, 200 bar, 48 h), obteniéndose el aerogel de GO (Figura 1). En contraste, el compuesto (CuO@ZIF-8)@GO se obtuvo *in situ*, homogeneizando acetilacetato de cinc hidratado (40,5 mg), 2-metilimidazol (48,6 mg) y NPs de CuO (35,0 mg) en 3 mL de dispersión de GO en acetato de etilo, seguido igualmente del conformado del aerogel bajo scCO<sub>2</sub>.



**Figura 1.** Representación esquemática de la formación de un aerogel de óxido de grafeno.

## 2.3. Caracterización.

La caracterización estructural de los materiales se realizó mediante difracción de rayos X en polvo (XRD) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). Las propiedades texturales —área superficial,  $S_a$ ; volumen total de poro,  $V_p$ ; y volumen de microporo,  $V_{mp}$ — se determinaron a partir de isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C, aplicando los métodos BET, BJH y t-plot, respectivamente. La estabilidad térmica se evaluó por análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de O<sub>2</sub>. La morfología y el tamaño de partícula se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). Finalmente, el contenido metálico en las muestras de FeBTC se cuantificó por ICP-MS.

## 2.4. Pruebas catalíticas.

Las pruebas catalíticas se realizaron tras la reducción previa de las muestras en flujo continuo de H<sub>2</sub>: a 300 °C para compuestos con CuO y a 180 °C para los que contenían Cu(for)<sub>2</sub>. La reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> se llevó a cabo empleando una mezcla H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> (relación molar 3:1) en un rango de 180–280 °C. Los productos se

cuantificaron por cromatografía de gases con detectores FID y TCD, evaluándose el rendimiento espacio-tiempo de MeOH (STY<sub>MeOH</sub>) y la selectividad hacia este compuesto ( $S_{MeOH}$ ).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 3.1. Caracterización de los compuestos de UiO-66.

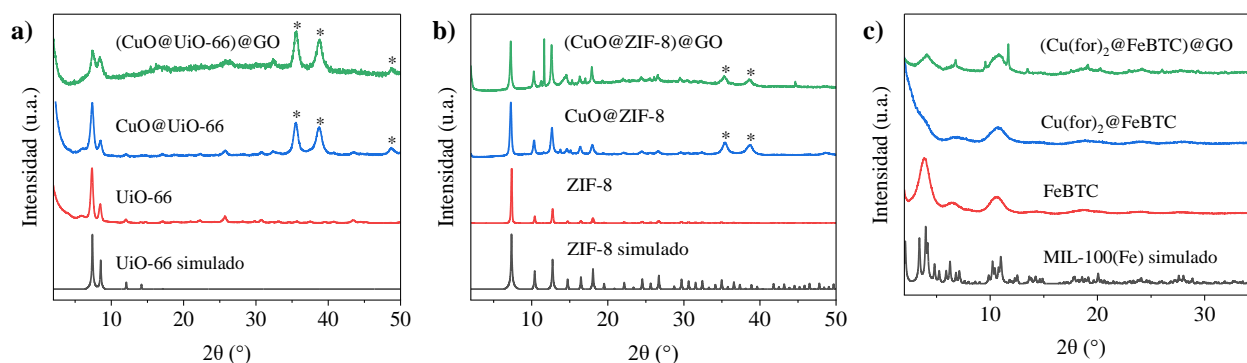
El difractograma del UiO-66 (Figura 2a) confirmó la correcta síntesis del MOF, mostrando picos característicos en  $2\theta = 7,4^\circ$ ,  $8,5^\circ$  y  $12,0^\circ$ , en concordancia con el patrón simulado. En el compuesto CuO@UiO-66 se mantuvieron las señales del MOF junto con reflexiones adicionales atribuibles a las NPs de CuO, lo que verificó su incorporación. El material (CuO@UiO-66)@GO conservó dichas señales, sin observarse picos adicionales asociados al GO debido a su carácter amorfo y baja proporción en el compuesto ( $\approx 17\%$  en peso). Los espectros ATR-FTIR evidenciaron que la estructura molecular del MOF se preservó tras la incorporación de CuO, manteniéndose las bandas típicas de los grupos carboxilato del ligando tereftalato ( $1577$  y  $1388$  cm<sup>-1</sup>) y las vibraciones asociadas al clúster de Zr ( $657$  cm<sup>-1</sup>). Las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> confirmaron la microporosidad del UiO-66 y revelaron una notable reducción del área superficial y volumen poroso en presencia de CuO (Tabla 1), atribuida al bloqueo parcial de los poros y a la naturaleza no porosa de las NPs. La integración en aerogeles de GO introdujo porosidad meso/macroporosa, reflejada en un bucle de histéresis H3. Los análisis TGA permitieron estimar que el compuesto CuO@UiO-66 contenía un 46, 37 y 17 % en peso de CuO, UiO-66 y GO, respectivamente, valores próximos a los teóricos. Finalmente, las micrografías SEM y TEM mostraron NPs de UiO-66 inferiores a 50 nm, sobre las cuales las NPs de CuO aparecieron distribuidas y, en el caso del compuesto ternario, dispersas sobre las láminas de GO.

**Tabla 1.** Propiedades texturales de los compuestos sintetizados.

Compuesto	$S_a$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_p$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{mp}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
UiO-66	940	1.52	0.36
CuO@UiO-66	308	0.91	0.08
(CuO@UiO-66)@GO	168	1.00	0.03
ZIF-8	1030	0.02	0.59
CuO@ZIF-8	303	0.15	0.15
(CuO@ZIF-8)@GO	245	0.27	0.10
FeBTC	570	0.18	0.29
Cu(for) <sub>2</sub> @FeBTC	426	0.15	0.19
(Cu(for) <sub>2</sub> @FeBTC)@GO	316	0.37	0.14

### 3.2. Caracterización de los compuestos de ZIF-8.

El difractograma del ZIF-8 (Figura 2b) mostró picos característicos en  $2\theta = 7,4^\circ$ ,  $10,3^\circ$ ,  $12,7^\circ$  y  $18,0^\circ$ , coincidiendo con el patrón simulado y confirmando la correcta síntesis. En el compuesto CuO@ZIF-8 aparecieron adicionalmente reflexiones asociadas a las NPs de CuO, mientras que en el (CuO@ZIF-8)@GO, además de las señales previas, se detectaron picos



**Figura 2.** Difractogramas de rayos X de los compuestos sintetizados. En negro, el MOF puro simulado; en rojo, el MOF puro sintetizado; en azul, el MOF con la especie de cobre; en verde, el MOF con cobre soportado en el aerogel de óxido de grafeno. **a)** Compuestos de UiO-66; **b)** Compuestos de ZIF-8; **c)** Compuestos de FeBTC. Los asteriscos (\*) señalan las reflexiones características de las nanopartículas de CuO.

adicionales en torno a  $2\theta = 11,7^\circ$ ,  $11,3^\circ$  y  $17,1^\circ$ , posiblemente vinculados a una fase de  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  formada durante la síntesis *in situ*. Los espectros ATR-FTIR del ZIF-8 y el  $\text{CuO@ZIF-8}$  mostraron bandas características del anillo imidazólico ( $1457$ ,  $1309$ ,  $1146$ ,  $759$  y  $694 \text{ cm}^{-1}$ ), manteniéndose inalteradas tras la incorporación del CuO. Las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  confirmaron la naturaleza microporosa del ZIF-8 y evidenciaron una disminución en el área superficial y volumen poroso (Tabla 1) del  $\text{CuO@ZIF-8}$ , atribuida a la incorporación de las NPs al sistema. En el compuesto ternario, la aparición de un bucle de histéresis H3 reflejó la contribución mesoporosa del aerogel de GO. Los análisis TGA permitieron estimar una composición aproximada de 47, 36 y 17 % en peso de CuO, ZIF-8 y GO, respectivamente, en el compuesto  $\text{CuO@ZIF-8}$ , en buena concordancia con los valores teóricos. Las imágenes SEM mostraron partículas de ZIF-8 bien definidas de 100–200 nm, cuya morfología se mantuvo en el  $\text{CuO@ZIF-8}$ . En el compuesto ternario, las partículas se observaron distribuidas sobre las láminas de GO, junto con pequeños aglomerados de CuO. Las micrografías TEM confirmaron la presencia de NPs de CuO como zonas oscuras, integradas en agregados de  $\text{CuO@ZIF-8}$  depositados en la matriz de GO.

### 3.3. Caracterización de los compuestos de FeBTC.

El difractograma del FeBTC (Figura 2c) mostró picos anchos en  $2\theta = 3,9^\circ$ ,  $6,5^\circ$  y  $10,7^\circ$ , en concordancia con la naturaleza semiamorfa del material y la correspondiente fase cristalina (MIL-100(Fe)). En el compuesto  $\text{Cu}(\text{for})_2\text{@FeBTC}$  no se observaron señales de  $\text{Cu}(\text{for})_2$  cristalino, lo que indica una incorporación exitosa del precursor de cobre en los poros. El patrón XRD del compuesto  $(\text{Cu}(\text{for})_2\text{@FeBTC})\text{@GO}$  mantuvo la estructura del FeBTC, confirmando su estabilidad tras el procesamiento en  $\text{scCO}_2$ . Los espectros ATR-FTIR del FeBTC y del FeBTC impregnado mostraron bandas asociadas a las vibraciones de los grupos carboxilato del ligando trimesato ( $1624$ ,  $1558$ ,  $1446$  y  $1376 \text{ cm}^{-1}$ ), sin cambios significativos tras la incorporación de cobre. Las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  revelaron un carácter micro/mesoporoso, con una reducción de las propiedades texturales (Tabla 1) en el  $\text{Cu}(\text{for})_2\text{@FeBTC}$ , reflejando la ocupación de los poros por las especies de cobre. En el compuesto ternario se observó además un

bucle de histéresis H3, atribuible a la porosidad del aerogel de GO. Los análisis ICP-MS confirmaron la presencia de Cu y Fe en proporciones estables tras la incorporación en el aerogel (relación molar Fe:Cu de 2,6:1). Las micrografías SEM evidenciaron partículas de morfología similar en el FeBTC y el  $\text{Cu}(\text{for})_2\text{@FeBTC}$ , sin señales de cristales externos de cobre. En el compuesto ternario, estas partículas se encontraron distribuidas sobre las láminas de GO, asegurando la adecuada integración del MOF en la matriz del aerogel.

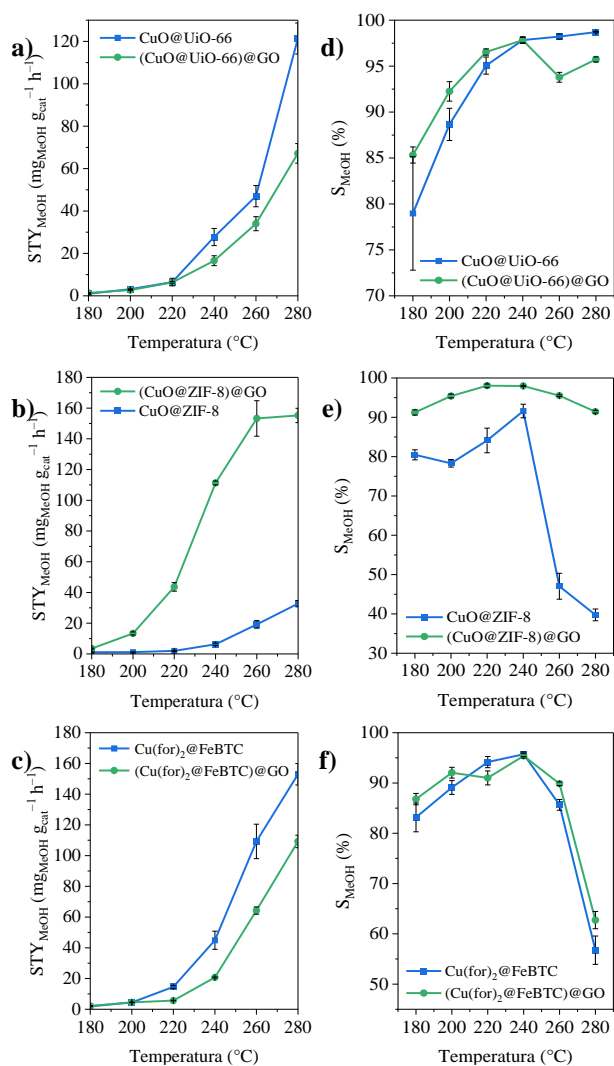
### 3.4. Efectividad en la reacción de hidrogenación de $\text{CO}_2$ .

Los materiales sintetizados fueron evaluados como catalizadores en la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  a MeOH tras un pretratamiento reductor que generó especies activas  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+$ . En general, el aumento de la temperatura de reacción favoreció el  $\text{STY}_{\text{MeOH}}$ , aunque la  $S_{\text{MeOH}}$  tendió a disminuir por encima de  $240^\circ\text{C}$  debido a reacciones competitivas (Figura 3).

En el caso del UiO-66, el compuesto  $\text{CuO@UiO-66}$  alcanzó un máximo  $\text{STY}_{\text{MeOH}}$  de  $121 \text{ mg}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  a  $280^\circ\text{C}$ , manteniendo una selectividad prácticamente completa. El compuesto  $(\text{CuO@UiO-66})\text{@GO}$  mostró un comportamiento similar, con una  $S_{\text{MeOH}}$  elevada en todo el rango de temperaturas, aunque con menor rendimiento absoluto.

En el caso del FeBTC, los compuestos  $\text{Cu}(\text{for})_2\text{@FeBTC}$  y  $(\text{Cu}(\text{for})_2\text{@FeBTC})\text{@GO}$  alcanzaron rendimientos máximos de 153 y  $109 \text{ mg}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  a  $280^\circ\text{C}$ , respectivamente. En ambos casos se observó una pérdida de selectividad a temperaturas superiores a  $240^\circ\text{C}$ .

Por último, los sistemas basados en ZIF-8 presentaron resultados contrastados. El  $\text{CuO@ZIF-8}$  mostró baja actividad ( $\text{STY}_{\text{MeOH}}$  máximo de  $\sim 33 \text{ mg}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) y una fuerte caída de selectividad a partir de  $240^\circ\text{C}$ . En cambio, la integración en aerogeles de GO supuso una mejora notable: el compuesto  $(\text{CuO@ZIF-8})\text{@GO}$  alcanzó un  $\text{STY}_{\text{MeOH}}$  de  $155 \text{ mg}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  a  $280^\circ\text{C}$  y mantuvo una  $S_{\text{MeOH}}$  por encima del 90 %. Estos valores, los más altos de todos los sistemas estudiados (Tabla 2), confirman el papel decisivo del soporte de GO en la mejora del desempeño catalítico. Entre las hipótesis que podrían explicar este comportamiento se encuentran la



**Figura 3.** Rendimiento espacio-tiempo de metanol (a–c) y selectividad a metanol (d–f) obtenidos para los diferentes compuestos en función de la temperatura de reacción a 10 bar. Todas las muestras corresponden a su forma reducida. (a, d) compuestos de UiO-66, (b, e) de ZIF-8, y (c, f) de FeBTC.

compatibilidad hidrofóbica entre el ZIF-8 y el GO reducido, la elevada capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del sistema y la mejora en la dispersión de las especies de Cu.

**Tabla 2.** Datos catalíticos (a 280 °C y 10 bar) obtenidos a partir de los compuestos sintetizados.

Compuesto <sup>a</sup>	$STY_{MeOH}$ ( $mg_{MeOH} g_{cat}^{-1} h^{-1}$ )	$S_{MeOH}$ (%)
CuO@UiO-66	121 ± 7	99 ± 1
(CuO@UiO-66)@GO	67 ± 5	96 ± 1
CuO@ZIF-8	33 ± 2	40 ± 2
(CuO@ZIF-8)@GO	155 ± 5	91 ± 1
Cu(for) <sub>2</sub> @FeBTC	153 ± 7	57 ± 3
(Cu(for) <sub>2</sub> @FeBTC)@GO	109 ± 4	63 ± 2

<sup>a</sup>Todos los compuestos se refieren a su forma reducida, tras someterse a un tratamiento de reducción en H<sub>2</sub> a 300 °C (para los compuestos basados en UiO-66 y ZIF-8) o a 180 °C (para los compuestos basados en FeBTC).

En el conjunto de todos los materiales estudiados, se puede concluir que 280 °C fue la temperatura óptima para el rendimiento catalítico en términos de  $STY_{MeOH}$ . Sin

embargo, en la mayoría de los casos, operar a esta temperatura fue perjudicial para mantener una elevada  $S_{MeOH}$ . En la Tabla 2 se presenta un resumen comparativo del rendimiento catalítico de todos los compuestos a 280 °C. Al comparar estos valores con los del catalizador industrial de referencia, compuesto por NPs de Cu/ZnO [2], se evidencia que todos los compuestos sintetizados superan al sistema comercial. Esto pone de relieve la notable actividad catalítica de los materiales desarrollados en este trabajo.

#### 4. CONCLUSIONES.

Se han sintetizado y caracterizado con éxito compuestos de Cu–MOF y sus derivados soportados en aerogel de GO mediante un enfoque versátil basado en scCO<sub>2</sub>. La caracterización confirmó la preservación estructural de los MOFs tras la incorporación de cobre y su integración en la matriz de GO, así como la distribución homogénea de las fases activas.

En las pruebas catalíticas, todos los sistemas superaron en actividad al catalizador comercial Cu/ZnO, destacando el compuesto (CuO@ZIF-8)@GO, que alcanzó los mejores valores de rendimiento y selectividad hacia MeOH. Estos resultados se atribuyen a sinergias entre la fase activa y el aerogel de GO, relacionadas con la compatibilidad hidrofóbica, la elevada adsorción de CO<sub>2</sub> y la mejora en la dispersión del cobre. Si bien aún quedan parámetros por explorar y optimizar, los resultados obtenidos ponen de manifiesto el potencial de estos materiales como catalizadores eficientes y sostenibles para la valorización de CO<sub>2</sub> en productos de alto valor añadido.

#### 5. REFERENCIAS.

- [1] Sun, Y., Lin, Z., Peng, S. H., Sage, V. & Sun, Z. "A Critical Perspective on CO<sub>2</sub> Conversions into Chemicals and Fuels", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19, 3097–3109 (2019).
- [2] Rosado, A. *et al.* "Multifunctionalized zirconium-based MOF as a novel support for dispersed copper: application in CO<sub>2</sub> adsorption and catalytic conversion", *J. Mater. Chem. A* 12, 21758–21771 (2024).
- [3] Yang, D. & Gates, B. C. "Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research", *ACS Catal.* 9, 1779–1798 (2019).
- [4] Borrás, A. *et al.* "Meso/microporous MOF@graphene oxide composite aerogels prepared by generic supercritical CO<sub>2</sub> technology", *Microporous Mesoporous Mater.* 335, 111825 (2022).
- [5] López-Domínguez, P. *et al.* "Supercritical CO<sub>2</sub> for the synthesis of nanometric ZIF-8 and loading with hyperbranched aminopolymers. Applications in CO<sub>2</sub> capture", *J. CO<sub>2</sub> Util.* 18, 147–155 (2017).
- [6] Kubovics, M. *et al.* "Fully supercritical CO<sub>2</sub> preparation of a nanostructured MOF composite with application in cutaneous drug delivery", *J. Supercrit. Fluids* 178, 105379 (2021).

# VALORIZACIÓN DE RESIDUOS PLÁSTICOS. RECICLAJE QUÍMICO DE REDES DE PESCA CATALIZADO POR DISOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS

*P. Mercado, A. Cháfer*

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química, Universitat de València, Av. Universitat s/n, 46100 Burjassot, Valencia, España. [paumer@alumni.uv.es](mailto:paumer@alumni.uv.es)

**Resumen:** La acumulación de redes de pesca de poliamida 6 (PA6) en entornos marinos constituye un problema ambiental crítico por su persistencia y difícil gestión. El reciclaje químico mediante solvólisis se plantea como alternativa sostenible para su valorización, permitiendo recuperar  $\epsilon$ -caprolactama. Se empleó un disolvente eutéctico profundo (DES) de cloruro de colina y dietanolamina (ChCl:DEA) junto con 4-(dimetilamino)piridina (DMAP) como catalizador, aprovechando su función como medio de reacción y agente nucleofílico. Se evaluaron configuraciones de reactor, se optimizaron variables mediante diseño estadístico de experimentos y se caracterizó la reacción mediante espectroscopía FTIR y análisis gravimétrico. Los resultados demostraron conversiones superiores al 99 % en condiciones óptimas (206,8 °C, relación ChCl:DEA 1:9,36), con ajuste cinético de primer orden y energía de activación de 107,9 kJ·mol<sup>-1</sup>. Este enfoque valida un proceso eficiente, selectivo y escalable para transformar residuos marinos en materias primas de alto valor, alineado con los principios de economía circular.

**Palabras clave:** Reciclaje químico, DES, PA6, DMAP, Redes de pesca

## 1. INTRODUCCIÓN.

La contaminación plástica en entornos marinos se ha consolidado como una de las problemáticas ambientales más graves de las últimas décadas. Se estima que entre 4,8 y 12,7 millones de toneladas métricas de plásticos alcanzan anualmente los océanos desde fuentes terrestres [1], comprometiendo la biodiversidad marina, generando riesgos socioeconómicos para comunidades costeras y afectando la seguridad alimentaria. Una fracción significativa de estos residuos proviene de artes de pesca perdidas o desechadas, que representan hasta un 20 % del total de plásticos en los océanos [2].

La mayoría de estas redes se fabrican con poliamida 6 (PA6), un polímero semicristalino de alta resistencia mecánica y estabilidad química [3]. Estas mismas propiedades, que garantizan su durabilidad durante el uso, dificultan su degradación natural, prolongando su persistencia en el ambiente hasta más de 600 años. El reciclaje mecánico, si bien extendido a nivel industrial, conduce a una progresiva pérdida de propiedades debido a la degradación del polímero tras sucesivos ciclos de reprocesado [4]. Además, el elevado grado de contaminación y heterogeneidad de las redes marinas recuperadas limita todavía más su procesado mecánico.

En este contexto, el reciclaje químico se presenta como alternativa atractiva, pues permite la despolimerización de PA6 para recuperar su monómero constituyente, la  $\epsilon$ -caprolactama ( $\epsilon$ -CL), utilizado nuevamente en síntesis de polímeros de alto valor [5]. No obstante, los procesos tradicionales de reciclaje de la PA6 suelen emplear disolventes orgánicos volátiles, ácidos minerales o condiciones extremas que reducen su sostenibilidad y escalabilidad. Por ello, el interés se centra en desarrollar métodos más respetuosos con el medio ambiente.

En los últimos años, los disolventes eutécticos profundos (DES) han emergido como medios de reacción alternativos para diversas aplicaciones, destacando por su baja toxicidad, estabilidad térmica, biodegradabilidad y sencilla preparación [6]. Se caracterizan por la formación de redes de puentes de hidrógeno entre sus componentes, actuando uno como donador y el otro como aceptor de puentes de hidrógeno. Su naturaleza permite ajustar sus propiedades en función de la combinación de componentes que lo conforman, lo que abre la puerta a aplicaciones en catálisis, electroquímica y reciclaje de polímeros entre otras.

El presente trabajo estudia la solvólisis de residuos marinos de PA6 utilizando un DES basado en cloruro de colina y dietanolamina (ChCl:DEA), en combinación con 4-(dimetilamino)piridina (DMAP) como catalizador. Se abordan: (i) la selección del medio de reacción, (ii) la evaluación de distintas configuraciones de reactor, (iii) la optimización de condiciones mediante un diseño experimental robusto, (iv) la caracterización de los productos obtenidos y (v) el análisis cinético del proceso.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

### 2.1. Materiales y síntesis del DES.

Las redes de pesca de PA6 utilizadas fueron recolectadas en Ghana y acondicionadas en AIMPLAS, eliminándose impropios y clasificándose por color y morfología. Su naturaleza polimérica se confirmó mediante espectroscopía NIR.

Se ensayaron diferentes DES para evaluar su tasa de conversión, tal y como aparece en la Tabla 1; aquellos sistemas con donadores de puentes de hidrógeno aminados mostraron mayor eficacia de solubilización de PA6. El DES ChCl:DEA se preparó por mezcla térmica

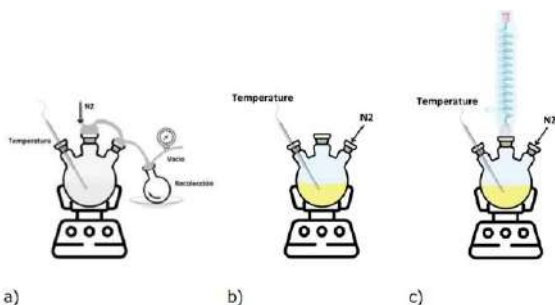
asistida a 80 °C durante 60 minutos, ensayándose distintas relaciones molares.

**Tabla 1.** Disolventes evaluados en la solvólisis de redes de pesca de PA6: relaciones molares y conversiones máximas obtenidas bajo condiciones óptimas de temperatura y tiempo de reacción.

Disolvente	Relación molar (mol:mol)	Conversión (%)
ChCl:DEA	[1:6]	98.21
ChCl:MEA	[1:6]	86.30
ChCl:Gly	[1:3]	56.94
ChCl:Urea	[1:2]	48.23

## 2.2. Configuraciones de reactor y procedimiento experimental.

Se probaron tres configuraciones, como se observa en la figura 1: (i) sistema abierto con extracción por vacío, (ii) sistema cerrado y (iii) sistema cerrado con condensador. El primero presentó pérdidas del producto objetivo; el segundo, problemas de presión interna; el tercero permitió gestionar volátiles con mayor reproducibilidad y conversión.



**Figura 1.** Configuraciones evaluadas del sistema de reacción para la solvólisis: (a) sistema abierto con extracción por vacío; (b) sistema cerrado; (c) sistema cerrado con condensador.

Para cada ensayo, se pesaron cantidades conocidas de red de PA6 y DES (según el diseño experimental). La mezcla se introdujo en un reactor de vidrio equipado con agitador magnético y condensador para evitar pérdidas por volatilización. La reacción se llevó a cabo a la temperatura fijada por el diseño (173–207 °C) durante 60 min. Tras finalizar la reacción, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se separó el sólido no disuelto mediante filtración obteniendo la torta. Se realizaron dos ciclos de lavado y filtrado con etanol para retirar de la torta impurezas y restos de disolvente. La conversión de PA6 se calculó mediante la Ecuación 1.

$$X_{RED}(\%) = \left( \frac{m_{0 RED} - (m_f FILTRO - m_0 FILTRO)}{m_{0 RED}} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

## 2.3. Diseño experimental.

Se aplicó un diseño central compuesto (CCD), considerando como variables independientes la temperatura (173–207 °C), la proporción red/DES (6,6–13,3 % m:m) y la relación molar ChCl:DEA (1:2,64–1:9,36). El tiempo de reacción se mantuvo constante en 60 min, con un 10 % de DMAP respecto a la red.

## 2.4. Métodos analíticos.

El progreso de la reacción se monitorizó mediante FTIR-ATR, observándose la evolución de las bandas características de los enlaces amida. La conversión se calculó gravimétricamente a partir del sólido no degradado. Adicionalmente, se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) para comprobar la estabilidad térmica del DES y cromatografía (HPLC) para confirmar la presencia de  $\epsilon$ -CL en los extractos líquidos. Se consideró un modelo cinético de primer orden en el que la concentración de red,  $C_{RED}$ , se expresa a partir de la conversión de red,  $X_{RED}$ , obteniendo la ecuación 2.

$$\ln \left( \frac{1}{1 - \frac{X_{RED}}{100}} \right) = k \cdot t \quad \text{Ec. 2}$$

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 3.1. Selección del disolvente.

Tal y como se observa en la Tabla 1, la etapa de cribado inicial reveló que el sistema ChCl:DEA alcanzó conversiones superiores al 98 %, mientras que otras combinaciones como ChCl:MEA y ChCl:Urea apenas lograron 86,3 % y 48,2 %, respectivamente. Esto se atribuye a la capacidad de las aminas para establecer interacciones específicas con los grupos amida de la PA6, promoviendo la ruptura de enlaces y facilitando la despolimerización.

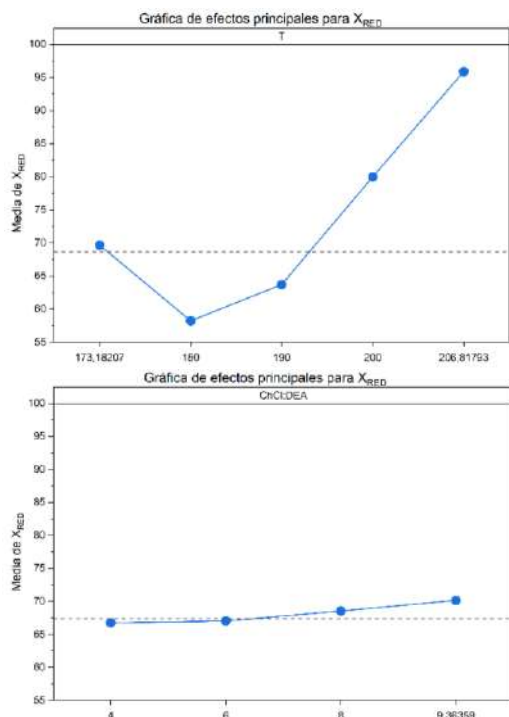
### 3.2. Evaluación de configuraciones de reactor.

El sistema abierto resultó ineficiente para retener  $\epsilon$ -CL; el sistema cerrado mostró fluctuaciones de presión y riesgos operativos. El sistema cerrado con condensador permitió trabajar de manera estable y con elevadas conversiones, constituyendo la configuración óptima para posteriores experimentos.

### 3.3. Optimización de condiciones.

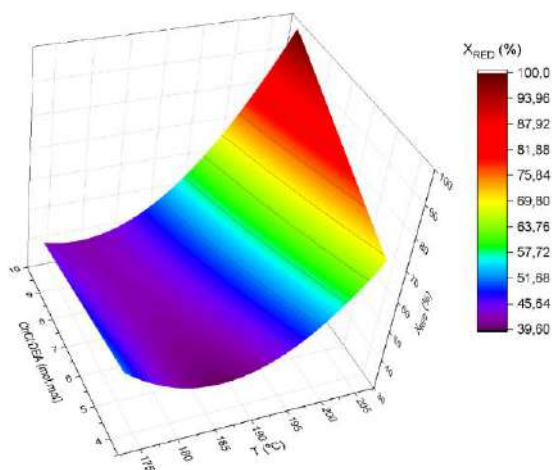
Los resultados del diseño experimental mostraron que la temperatura de reacción y la relación molar del DES fueron los parámetros con mayor impacto en la conversión; el modelo matemático utilizado para representar el comportamiento del sistema aparece descrito en la ecuación 3, y el efecto de ambas sobre la  $X_{RED}$  se puede observar en la figura 2. Los parámetros de mayor relevancia son la temperatura (tanto individual como de forma cuadrática), la proporción ChCl:DEA y la interacción entre ambas.

$$X_{RED} = 2610,26 - 26,79 T - 38,8 \text{ ChCl:DEA} + 0,06958 T \times T + 0,2156 T \times \text{ChCl:DEA} \quad \text{Ec. 3}$$



**Figura 2.** Gráfico de efectos principales de los factores temperatura y relación ChCl:DEA sobre la conversión de redes de pesca ( $X_{RED}$ ).

En la figura 3, se muestra la superficie de respuesta obtenida a partir del modelo descrito en la ecuación 3, donde se observa la interacción entre la temperatura, la relación ChCl:DEA, y su influencia sobre la tasa de conversión.



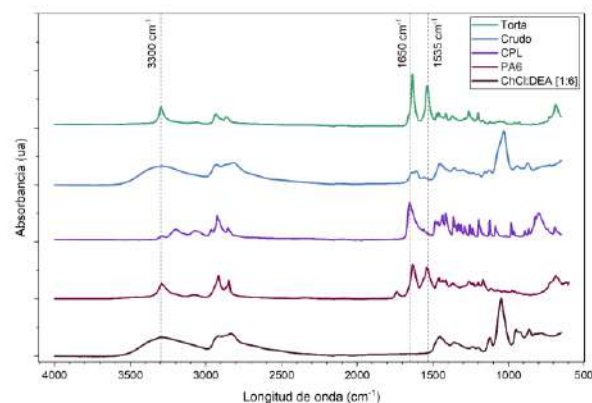
**Figura 10.** Superficie de respuesta obtenida a partir del modelo representado en la ecuación 3 junto a la región correspondiente al óptimo identificado.

### 3.4. Análisis cinético.

El ajuste a un modelo de primer orden permitió describir la cinética de la solvólisis, obteniéndose una energía de activación de  $107,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Este valor es coherente con los descritos en procesos de despolimerización de poliamidas con otros disolventes iónicos [7], confirmando la eficacia del sistema.

### 3.5. Caracterización de productos.

Los espectros FTIR, agrupados en la figura 5, confirmaron la formación de  $\epsilon$ -CL y la ausencia de ácido 6-aminocaproico. La reducción de la intensidad de la banda N-H ( $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ ) y el desdoblamiento de la banda C=O ( $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ ) evidencian la ruptura de enlaces amida. Análisis cromatográficos complementarios confirmaron la presencia de  $\epsilon$ -CL en fase líquida, lo que demuestra que el método no solo degrada la PA6, sino que la convierte eficazmente en monómeros reutilizables.



**Figura 5.** Espectros representativos que ilustran el desarrollo de la reacción de despolimerización. Se muestran las señales correspondientes al DES, el crudo de reacción obtenido tras el proceso, el filtrado con etanol y la torta lavada.

Estos resultados demuestran que el sistema ChCl:DEA/DMAP permite la despolimerización de PA6 y la formación de  $\epsilon$ -CL bajo condiciones moderadas de temperatura y tiempo.

## 4. CONCLUSIONES.

En resumen, se ha demostrado con éxito la valorización de redes de pesca de poliamida 6 (PA6) mediante reciclaje químico utilizando el sistema DES ChCl:DEA combinado con DMAP. Este ensayo ha mostrado un rendimiento sobresaliente en la solvólisis de PA6, alcanzando conversiones superiores al 99 %. Las condiciones experimentales se optimizaron utilizando un sistema cerrado con condensador, el cual garantizó estabilidad y reproducibilidad en las reacciones. El análisis estadístico permitió determinar la influencia de la temperatura y la relación molar del DES sobre la eficiencia del proceso. La cinética de la reacción se ajusta a un modelo de primer orden, con una energía de activación de  $107,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . El procedimiento posibilita la obtención selectiva de  $\epsilon$ -caprolactama ( $\epsilon$ -CL) y compuestos derivados, como el ácido 6-aminocaproico, confirmando la viabilidad de su aplicación a escala industrial. Adicionalmente, la caracterización de los productos finales evidencia la pureza y selectividad del proceso. Estos resultados resaltan la eficacia, selectividad y escalabilidad de esta estrategia, constituyendo una vía prometedora para transformar residuos plásticos marinos en materias primas de alto valor, en línea con los principios de economía circular y sostenibilidad industrial.

## 5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Jambeck, J. R. et al., “Plastic waste inputs from land into the ocean”, *Science*, 347, 6223 (2015), 768-771.
- [2] Macfadyen, G., Huntington, T., Cappell, R., “Abandoned, lost or otherwise discarded fishing gear”, UNEP/FAO, 2009.
- [3] Andrady, A. L., “Microplastics in the marine environment”, *Marine Pollution Bulletin*, 62 (2011), 1596-1605.
- [4] Al-Salem, S. M., Lettieri, P., Baeyens, J., “Recycling and recovery routes of plastic solid waste”, *Waste Management*, 29 (2009), 2625-2643.
- [5] Lopez, G. et al., “Thermochemical routes for the valorization of waste polyamides”, *Polymer Degradation and Stability*, 95 (2010), 1686-1693.
- [6] Smith, E. L., Abbott, A. P., Ryder, K. S., “Deep Eutectic Solvents (DESs) and their applications”, *Chemical Reviews*, 114 (2014), 11060-11082.
- [7] Liu, Y. et al., “Depolymerization of nylon-6 waste fishing nets in ionic liquids and deep eutectic solvents”, *Green Chemistry*, 24 (2022), 3793-3806.

## USO DE NANOLÁMINAS DE CALCOGENUROS PARA PREPARACIÓN DE NANOFLUIDOS CON UN FLUIDO BASE DE BAJO IMPACTO AMBIENTAL

V. Guillén<sup>1</sup>, R. Alcántara<sup>1</sup>, J.J. Gallardo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Física, Universidad de Cádiz, 11510, Puerto Real, Cádiz, España, [violeta.guillen@uca.es](mailto:violeta.guillen@uca.es)

**Resumen:** La creciente demanda de energía está impulsando la adopción de fuentes de energías renovables. Entre ellas, la energía termosolar de concentración (CSP) destaca por su capacidad de generar energía de forma ininterrumpida. Estas plantas requieren de un fluido caloportador con propiedades térmicas y de transporte que maximicen la eficiencia. En este contexto, los nanofluidos –suspensiones de nanopartículas en un fluido base– han despertado interés por sus prestaciones térmicas, aunque su estabilidad sigue siendo un desafío. En este trabajo se prepararon nanofluidos a base de nanoláminas de MoS<sub>2</sub> obtenidas por exfoliación en fase líquida a partir de material comercial en estado *bulk*, empleando como fluido base PDMS, un polímero siliconado lineal de baja toxicidad. Tanto las nanoláminas como los nanofluidos fueron caracterizados para garantizar la correcta exfoliación y evaluar su estabilidad, propiedades térmicas y reológicas. Además, se realizaron estudios previos orientados a garantizar la estabilidad de las dispersiones.

**Palabras clave:** MoS<sub>2</sub>, nanoláminas, nanofluidos, exfoliación en fase líquida, tensión interfacial, energía termosolar de concentración.

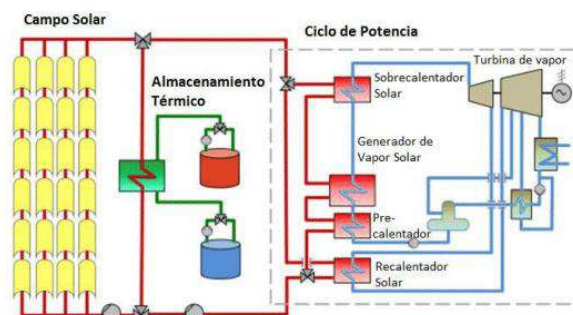
### 1. INTRODUCCIÓN.

El rápido crecimiento de la población y la industrialización están impulsando el consumo global de energía y electricidad. Actualmente, alrededor del 81,5% de la energía proviene de fuentes fósiles [1], responsables en gran medida del avance del cambio climático. Ante este escenario, resulta esencial fomentar el desarrollo y la implementación de fuentes renovables, que permitan satisfacer la creciente demanda energética y reducir sustancialmente las emisiones de CO<sub>2</sub> [2].

Frente a otras energías renovables, como la eólica o la fotovoltaica, la energía solar de concentración (o CSP, por sus siglas en inglés *Concentrated Solar Power*) destaca por poder proporcionar energía constante durante todo el día [3], gracias al empleo de sistemas de almacenamiento térmico o configuraciones híbridas. En estas plantas, la radiación solar es concentrada mediante espejos o lentes hacia un receptor que contiene un fluido de transferencia de calor (HTF, por sus siglas en inglés *Heat Transfer Fluid*). Al absorber la energía solar, el fluido alcanza altas temperaturas, generando un vapor que es conducido a una turbina acoplada a un generador, produciendo así energía eléctrica (Figura 1). Los excedentes de energía pueden almacenarse y emplearse durante la noche o en condiciones climáticas desfavorables, asegurando un suministro energético constante. Actualmente, se distinguen cuatro configuraciones de plantas CSP, de las cuales en el presente trabajo se abordará el caso de las de tipo cilindro-parabólico, o PTC por sus siglas en inglés *Parabolic Trough Collector* [2].

Los HTF empleados en este tipo de plantas deben cumplir con propiedades específicas, entre ellas una elevada *conductividad* térmica que posibilite la transferencia eficiente del calor. No obstante, los fluidos comúnmente

utilizados presentan conductividades térmicas considerablemente inferiores a las de ciertos sólidos, como los metales. Con el objetivo de superar esta limitación, Choi y Eastman [4] introdujeron en 1995 el concepto de nanofluidos: suspensiones coloidales de nanopartículas en un fluido base, capaces de mejorar notablemente la conductividad térmica del medio



**Figura 1.** Esquema de funcionamiento de una planta CSP. Tomado de Romera & Santos (2017). Copyright 2017 por Elsevier.

Este aumento de la conductividad térmica se puede atribuir a diferentes propiedades de las nanopartículas: una elevada relación superficie-volumen, el movimiento browniano y sus altos coeficientes de extinción, entre otros. Sin embargo, pese a sus ventajas, estos fluidos presentan problemas asociados a su estabilidad, principalmente por la tendencia a la aglomeración de partículas, lo que puede conducir a su sedimentación y a la obstrucción de los canales del sistema. Este problema se minimiza al emplear partículas de tamaño nanométrico, en comparación con las de tamaño milimétrico o nanométrico [5].

Por otro lado, la elección del fluido base también resulta crucial para la optimización de las propiedades térmicas.

En el presente trabajo se ha optado por utilizar PDMS, un polímero siliconado lineal, el cual presenta prestaciones térmicas comparables al Dowtherm A —fluido utilizado comercialmente en este tipo de plantas— con la ventaja de presentar una toxicidad significativamente menor [6]. Como nanomaterial, se emplearán nanoláminas de MoS<sub>2</sub>, obtenidas mediante un método de exfoliación en fase líquida. Este método se basa en la propagación de ondas de ultrasonidos a través del disolvente, lo que provoca fluctuaciones de presión que conducen a la formación de burbujas. Una vez alcanzado su tamaño crítico, estas burbujas colapsan generando ondas de choque capaces de superar las fuerzas de Van der Waals responsables de mantener unidas las nanoláminas [7].

Tal como se ha señalado previamente, los nanofluidos tienden a presentar problemas de desestabilización debido a la formación de sedimentos. Con el fin de garantizar su estabilidad, en este trabajo se adopta un enfoque termodinámico que consiste en minimizar la tensión interfacial sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ), definida por Fowkes [8] y Owen-Wendt [9] a partir de la siguiente expresión:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S^p + \gamma_S^d + \gamma_L^p - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (\text{Ec. 1})$$

donde los subíndices *S* y *L* hacen referencia a sólido y líquido, respectivamente, y los superíndices *p* y *d* corresponden a las componentes polar y dispersiva. De la ecuación se deduce que, para minimizar la tensión interfacial sólido-líquido, las magnitudes  $\gamma_S^p$  y  $\gamma_S^d$  y las magnitudes  $\gamma_L^p$  y  $\gamma_L^d$  deben ser lo más similares posible.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

### 2.1. Optimización de la estabilidad de los nanofluidos.

Para evitar la formación de aglomerados y sedimento, se optimizó la relación polar/dispersiva del PDMS con respecto al MoS<sub>2</sub>, minimizando así la tensión interfacial sólido-líquido (Ecuación 1). Esta modificación de componentes se ha llevado a cabo mediante la adición de tensioactivos iónicos. El objetivo de este estudio es encontrar el tensioactivo y concentración adecuados que permitan minimizar la tensión interfacial sólido-líquido del PDMS. Para ello, en primer lugar, se ha caracterizado una lámina de PTFE, a partir de diferentes líquidos de componentes polar y dispersiva conocidas, y posteriormente se ha determinado dichas componentes para el PDMS.

Asimismo, se han optimizado dos de las condiciones del método de preparación de los nanofluidos: la concentración inicial de nanomaterial y el tiempo de ultrasonidos. Para el primero, se ha realizado un seguimiento del coeficiente de extinción y del tamaño de partícula para tres nanofluidos, de concentraciones 0,1; 0,3 y 0,5 wt%, todos ellos preparados con una hora de ultrasonidos, y monitorizados durante una semana. Para el segundo, se han medido estas dos mismas propiedades para un nanofluido, de concentración 0,1 %p, realizando una medida por cada hora de ultrasonidos.

### 2.2. Preparación de los nanofluidos.

Con base a los resultados previos, se han preparado tres nanofluidos con nanoláminas de MoS<sub>2</sub> en PDMS obtenidas mediante exfoliación en fase líquida, de concentraciones 0,05; 0,1 y 0,2 wt%, todos ellos preparados con 6 horas de ultrasonidos.

### 2.3 Caracterización del nanomaterial.

Para garantizar que se ha producido una exfoliación efectiva del nanomaterial, se han obtenido imágenes mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), a partir de las cuales, además de ha realizado una distribución del tamaño de partícula.

Por otra parte, se ha realizado una caracterización química y estructural mediante difracción de rayos X y espectroscopía Raman. Estas técnicas servirán para determinar si se han producido cambios estructurales durante el proceso de exfoliación y para estimar de forma cualitativa el espesor de las nanoláminas.

### 2.4. Caracterización de los nanofluidos.

El primer paso para la caracterización de los nanofluidos fue realizar un seguimiento temporal de su estabilidad. Para ello, se ha realizado un seguimiento del coeficiente de extinción a 638 nm mediante espectroscopía UV-Vis, y de tamaño de partícula mediante dispersión dinámica de la luz. Esta longitud de onda ha sido escogida por la presencia de una banda característica del MoS<sub>2</sub> en esta región.

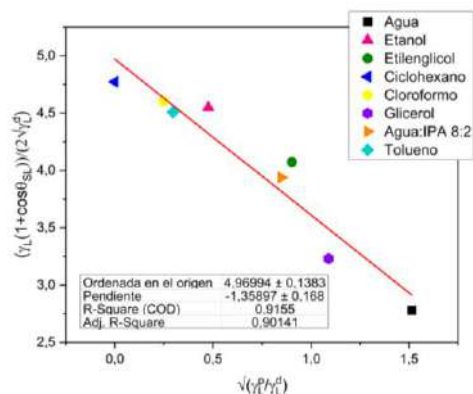
Posteriormente, se midieron propiedades reológicas relevantes para el transporte del fluido: densidad, viscosidad dinámica y tensión superficial. Finalmente, se determinaron la capacidad calorífica isobárica y la conductividad térmica.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 3.1. Optimización de la estabilidad.

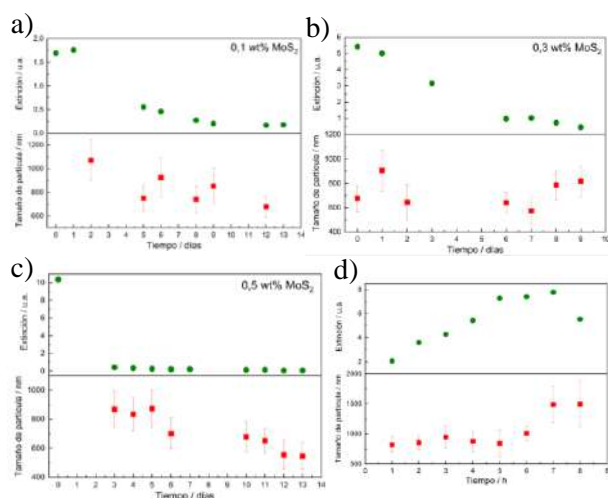
Para optimizar la estabilidad de los nanofluidos desde un enfoque termodinámico, el primer paso fue caracterizar una lámina de PTFE, a partir de la cual se pueden calcular las componentes polar y dispersiva de cualquier líquido de interés, en este caso el PDMS y la combinación de este con diferentes tensioactivos iónicos.

En la Figura 2 se presenta la recta obtenida para la caracterización de la lámina de PTFE. Se determinaron sus componentes polar y dispersiva, con valores de 24,70 y 1,85 mN/m, respectivamente. Al intentar calcular dichas componentes para el PDMS, los ángulos de contacto resultaron demasiado bajos para una medición fiable. Este comportamiento, además de impedir una correcta determinación experimental, indica que la relación entre las componentes polar y dispersiva ( $\gamma_L^p/\gamma_L^d$ ) es muy reducida, incluso menor que la correspondiente al MoS<sub>2</sub>. En consecuencia, la adición de tensioactivos iónicos no sería favorable para la estabilidad de los nanofluidos.



**Figura 2.** Representación gráfica de la forma linealizada de la ecuación OWRK, utilizando diferentes líquidos sobre una lámina de PTFE.

Por otra parte, se optimizaron la concentración inicial de nanomaterial (Figura 3a-c) y tiempo de ultrasonidos (Figura 3d), mediante el seguimiento temporal de coeficiente de extinción y tamaño de partícula. De estos estudios se concluye que la concentración óptima se sitúa entre 0,1 y 0,3 wt%, con un tiempo de ultrasonidos de 6 horas. Con base en ello, se prepararon tres nanofluidos de 0,05; 0,1 y 0,2 wt%, todos ellos tratados durante 6 horas, cuya caracterización se presenta en los apartados siguientes.



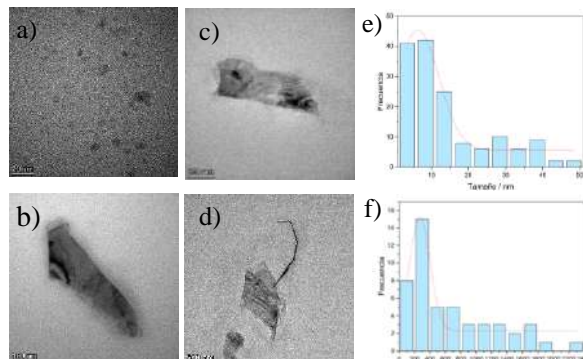
**Figura 3.** Seguimiento UV-Vis y de tamaño de partícula de nanofluidos para el estudio de concentración inicial de nanomaterial (a,b,c) y del tiempo de ultrasonidos (d).

### 3.2 Caracterización del nanomaterial

La primera técnica empleada para la caracterización del nanomaterial es la Microscopía Electrónica de Transmisión. En las Figuras 4a se muestra una imagen obtenida para material comercial de partida, mientras que las nanoláminas obtenidas tras la exfoliación se presentan en las Figuras 4b-4d. A partir de estas imágenes se realizó un análisis de distribución de tamaño de partícula mediante el software *ImageJ*, tanto para la muestra comercial (Figura 4e) como para las nanoláminas (Figura 4f).

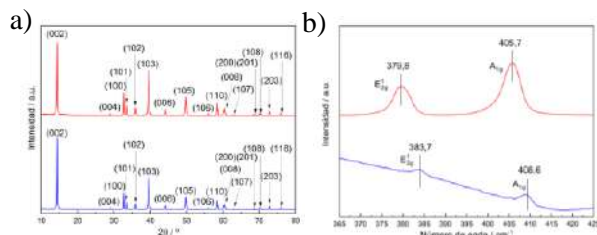
En el caso del producto comercial, las imágenes obtenidas a mayor aumento revelan la presencia de nanopartículas

esféricas de menor tamaño, mientras que a menores aumentos se observa una morfología más alargada y de mayor dimensión. El tamaño medio calculado es de  $6,3 \pm 0,8$  nm, con un rango de 2 a 50 nm. Para las nanoláminas exfoliadas, el análisis mostró un diámetro promedio de  $269,8 \pm 22,0$  nm, con láminas que incluso superan los 2000 nm.



**Figura 4.** Imágenes TEM tomadas del producto comercial de MoS<sub>2</sub> (a) y de las láminas obtenidas tras la exfoliación (b,c,d), junto con las respectivas distribuciones de tamaño del producto comercial (e) y del producto tras la exfoliación (f).

La caracterización estructural se completó mediante difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía Raman. En la Figura 5a se muestran los difractogramas de la muestra comercial y de las nanoláminas exfoliadas, respectivamente. El análisis de Rietveld confirmó que ambas corresponden a la fase cristalina molibdenita-2H (patrón JCPDS n°37-1492), observándose picos en las mismas posiciones, lo que indica ausencia de cambios estructurales significativos tras la sonicación. Por su parte, los espectros Raman (Figura 5b) evidencian las bandas características E<sub>2g</sub><sup>1</sup> y A<sub>1g</sub>. En la muestra exfoliada se observa un ligero desplazamiento respecto a la comercial, atribuible a un menor espesor de las láminas frente a las nanopartículas esféricas, lo cual confirma la correcta exfoliación del material.



**Figura 5.** a) Patrón de XRD: muestra comercial (rojo) y nanoláminas exfoliadas (azul). B) Espectro Raman: muestra comercial (rojo) y nanoláminas exfoliadas (azul).

### 3.3. Caracterización de los nanofluidos.

Con el fin de garantizar la suspensión coloidal de las nanopartículas en el fluido base, se realizó un estudio de estabilidad mediante el seguimiento del coeficiente de extinción a 638 nm mediante espectroscopía UV-Vis, y del tamaño de partícula mediante dispersión dinámica de la luz. De ambos análisis se deduce que el nanofluido con

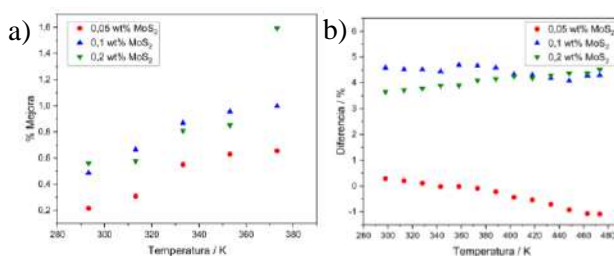
concentración 0,2 wt% mantiene la mayor fracción de nanomaterial en suspensión. Este comportamiento podría deberse a la formación de aglomerados de mayor tamaño, que incrementan la viscosidad y limitan la sedimentación. Tal hipótesis se confirma en el estudio de viscosidad dinámica, donde dicho nanofluido muestra un aumento de hasta un 30 % respecto al fluido base a 150 °C.

Además de la viscosidad, se evaluaron otras dos propiedades reológicas: la densidad y la tensión superficial. En ambos casos, las diferencias con respecto al fluido base fueron mínimas (Tabla 1), por lo que no se espera que tengan un impacto significativo en el bombeo del fluido en plantas CSP-PTC.

**Tabla 1.** Diferencias de densidad y tensión superficial.

Fluido	Diferencia de densidad con respecto al fluido base / %	Diferencia e tensión superficial con respecto al fluido base / %
0,05 wt%	0,11	-0,30
0,1 wt%	0,07	-0,78
0,2 wt%	0,15	-1,31

Por último, se evaluaron dos propiedades térmicas fundamentales: la conductividad térmica (Figura 6a) y la capacidad calorífica (Figura 6b).



**Figura 6.** Incremento de (a) la conductividad térmica (b) la capacidad calorífica de los nanofluidos con respecto al fluido base en función de la temperatura.

En cuanto a la conductividad térmica, se observa un ligero incremento de la mejora que se acentúa con la temperatura. El nanofluido de 0,2 wt% mostró la mayor mejora, con un aumento del 1,6 % a 100 °C. Aunque las limitaciones del equipo impidieron mediciones a temperaturas superiores, es razonable esperar incrementos mayores a condiciones más elevadas. Por su parte, la capacidad calorífica de los nanofluidos de 0,1 y 0,2 wt% aumentó hasta un 4,5 %, manteniéndose prácticamente constante a lo largo del rango de temperaturas estudiado.

#### 4. CONCLUSIONES.

En este trabajo se han preparado nanofluidos con nanoláminas de MoS<sub>2</sub> en PDMS, obtenidas mediante un método de exfoliación en fase líquida, previa optimización de su estabilidad mediante estudios termodinámicos y ajuste de parámetros de preparación. La eficacia de la exfoliación se ha confirmado mediante microscopía electrónica de transmisión, así como otras técnicas de

caracterización química y estructural.

En lo referente a la estabilidad coloidal, los resultados de coeficiente de extinción y tamaño de partícula indican que el nanofluido de concentración 0,2 wt% mantiene la mayor fracción de material en suspensión frente a concentraciones inferiores. Esta tendencia se refleja en sus propiedades reológicas: presenta un aumento notable de la viscosidad respecto al fluido base, mientras que las diferencias en densidad y tensión superficial son mínimas, sin afectar su aplicabilidad en plantas CSP. Por otro lado, aunque la mejora en conductividad térmica es moderada, los nanofluidos de 0,1 y 0,2 wt% muestran un incremento significativo de la capacidad calorífica.

Finalmente, puede concluirse que los nanofluidos preparados suponen una mejora de las propiedades térmicas del fluido calorportador, por lo que representan una alternativa viable para incrementar la eficiencia en plantas CSP.

#### 5. REFERENCIAS.

- [1] “News: Energy Institute releases 2024 Statistical Review of World Energy.” Available: <https://dieselnet.com/news/2024/06energyreview.php>.
- [2] M. T. Islam, N. Huda, A. B. Abdullah, and R. Saidur, “A comprehensive review of state-of-the-art concentrating solar power (CSP) technologies: Current status and research trends” Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018.
- [3] M. I. Khan, F. Asfand, and S. G. Al-Ghamdi, “Progress in research and technological advancements of thermal energy storage systems for concentrated solar power”, Journal of Energy Storage, 2022.
- [4] S. U. S. Choi and J. A. Eastman, “Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles”, ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, 1995.
- [5] B. Mehta, D. Subhedar, H. Panchal, and Z. Said, “Synthesis, stability, thermophysical properties and heat transfer applications of nanofluid – A review”, Journal of Molecular Liquids, 2022.
- [6] D. D. los Santos et al., “NiO nanowires in nanofluids based on a PDMS-type fluid” Mater Chem Front, 2025.
- [7] R. Rafi, K. Mani Rahulan, N. A. Little Flower, M. Abith, S. G. T Chidambaram, and A. S. Rajendran, “Optical Limiting Performance of MoS<sub>2</sub> Nanosheets Exfoliated via Liquid-Phase Sonication: Implications for Laser Shielding” ACS Applied Nano Materials, 2024.
- [8] F. M. Fowkes, “Attractive Forces at Interfaces” The Interface Symposium, 1964.
- [9] D. K. Owens and R. C. Wendt, “Estimation of the Surface Free Energy of Polymers,” Journal of Applied Polymer Science, 1969.

# ESTUDIO DE ACEROS AVANZADOS PARA APLICACIONES COMO MATERIAL ESTRUCTURAL EN FUSIÓN NUCLEAR

*I. Rufflanchas<sup>1,2</sup>, N. García-Rodríguez<sup>1</sup>, M. Roldán<sup>1</sup>, E. León-Gutiérrez<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Laboratorio Nacional de Fusión- CIEMAT. Avenida Complutense 40, 28040 Madrid

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid (UAM), 28049 Madrid

[ines.rufflanchas@gmail.com](mailto:ines.rufflanchas@gmail.com)

**Resumen:** La creciente demanda energética e importancia de descarbonizar el sistema incentivan la búsqueda de alternativas sostenibles. En este contexto, la fusión nuclear emerge como opción estratégica, proporcionando energía constante, segura y libre de CO<sub>2</sub>, aunque requiere superar desafíos tecnológicos, especialmente en el desarrollo de materiales estructurales capaces de soportar condiciones extremas de temperatura, radiación y carga mecánica. Entre las soluciones, los aceros ODS (Oxide Dispersion Strengthened) destacan por su resistencia y estabilidad. Este trabajo evalúa la viabilidad del proceso a escala semi-industrial mediante el proceso STARS<sup>©</sup>, caracterizando una plancha de acero ODS en dos estados: laminado en caliente (As-Rolled) y tras tratamiento térmico (Heat-Treated). Se aplicaron diversas técnicas de microscopía para analizar la microestructura y propiedades mecánicas, comparando con estudios a escala de laboratorio. Los resultados confirman la idoneidad del proceso contribuyendo al desarrollo de materiales avanzados para reactores de fusión, aportando a la estrategia europea hacia la energía descarbonizada.

**Palabras clave:** descarbonización, fusión nuclear, materiales estructurales, temperatura, radiación, carga mecánica, ODS, STARS<sup>©</sup>, As-Rolled, Heat-Treated, materiales avanzados.

## 1. INTRODUCCIÓN.

El acceso a fuentes de energía seguras, sostenibles y eficientes es uno de los principales retos del siglo XXI. El crecimiento del consumo energético global [1], el agotamiento de recursos fósiles y su impacto ambiental impulsan la transición hacia un modelo más limpio y resiliente.

Las energías renovables han crecido notablemente en la última década y son pilares de esta transformación [2], aunque su intermitencia y limitaciones exigen fuentes complementarias estables. La fusión nuclear se presenta como una alternativa prometedora a medio y largo plazo [3], ya que, a diferencia de la fisión, no genera residuos radiactivos de larga vida ni implica riesgos de proliferación, además de contar con combustible abundante y reproducible en el reactor [4]. Para ello, se requieren temperaturas extremas y sistemas de confinamiento, siendo el magnético el más avanzado [5].

Avances recientes, como los del reactor JET [6], confirman la viabilidad técnica de la fusión, aunque persisten retos asociados al confinamiento, la producción de tritio y el desarrollo de materiales resistentes a radiación, calor y esfuerzos mecánicos. Estos deben soportar neutrones de alta energía, altas temperaturas y ciclos de carga, evitando fenómenos de hinchamiento [7], fragilización [8-9] y degradación mecánica [10].

Entre los candidatos destacan los aceros ferríticos/martensíticos reforzados por óxidos (ODS), con nanopartículas estables de itrio o titanio, que actúan como

barreras frente a defectos de irradiación, ofreciendo alta resistencia a temperatura y buen desempeño nuclear [11-12]. CIEMAT y CEIT han desarrollado estos aceros mediante el proceso innovador STARS<sup>©</sup> [13], validando su fabricación a escala de laboratorio con resultados prometedores [14-15]. Sin embargo, su aplicación en reactores requiere escalar la producción y comprobar su reproducibilidad en condiciones semi-industriales.

El objetivo de este trabajo es caracterizar material ODS producido en una planta piloto semi-industrial, evaluando su viabilidad para fusión nuclear mediante estudios microestructurales y mecánicos, y comparándolo con el material obtenido a escala de laboratorio.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS.

### 2.1. Material estudiado.

El material empleado fue un acero ferrítico endurecido por dispersión de óxidos (ODS) con composición nominal Fe-14Cr-2W-0.3Ti-0.3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en peso, fabricado mediante el proceso STARS<sup>©</sup> [16]. Este método alternativo al aleado mecánico permite la formación in situ de nanopartículas sin recurrir a molienda de alta energía.

El polvo metálico se obtuvo por atomización con gas a escala semi-industrial (75 kg), seleccionándose fracciones <75 μm para garantizar homogeneidad. Este se consolidó mediante prensado isostático en caliente (HIP) a 700°C bajo 140 MPa durante 3 horas, obteniéndose bloques compactos de 10 kg. Posteriormente se fabricaron planchas laminadas en caliente (reducción del 93 %), aplicando tratamientos térmicos intermedios a 1200 °C durante 7

minutos para mejorar ductilidad y eliminar defectos. De esta forma se obtuvieron planchas homogéneas sin presencia de defectos estructurales visibles de las que se seleccionó una de la que se extrajeron las muestras trabajadas.

### 2.2 Tratamiento térmico y corte de muestras.

Tras el laminado, se estudiaron dos condiciones: una sometida a tratamiento térmico a 1100°C durante 5 minutos en aire, para aliviar tensiones internas y favorecer la evolución de fases secundarias sin recristalización completa (muestra **HT**, *Heat-Treated*), y otra sin tratamiento posterior (muestra **AR**, *As-Rolled*), permitiendo comparaciones directas.

Las muestras metalográficas se obtuvieron mediante cortes longitudinales (paralelos a la dirección de laminación) y transversales (perpendiculares a la dirección de laminación), con el fin de evaluar anisotropías microestructurales y texturales. Los cortes se realizaron con tronzadora metalográfica refrigerada, evitando alteraciones térmicas en las superficies de interés.

### 2.3 Preparación metalográfica.

Las muestras se embutieron y se sometieron a un proceso de desbaste y pulido sucesivo con papeles de carburo de silicio, continuando con suspensiones diamantadas hasta 1 µm y acabado final con sílice coloidal de 0.25 µm obteniendo superficies con un acabado espejo libre de deformaciones subsuperficiales.

Para revelar la microestructura se aplicó el reactivo Vilella (compuesto por ácido pícrico, etanol y HCl), lo que permitió identificar bordes de grano, defectos asociados al proceso de laminación y fases secundarias.

### 2.4 Técnicas de caracterización.

Para el estudio microestructural y mecánico del material se emplearon tres técnicas principales: 1) Microscopía electrónica de barrido (SEM). Se utilizó un SEM de campo (Zeiss) para el análisis de la superficie pulida, obteniendo información sobre morfología, defectos asociados al laminado y distribución de partículas de refuerzo; 2) Difracción de electrones retrodispersados (EBSD). Integrada en el SEM, esta técnica permitió determinar la orientación cristalográfica de los granos, la textura global del material y la presencia de anisotropías derivadas del proceso de laminación. Asimismo, facilitó la identificación de fases secundarias basadas en óxidos de itrio y titanio; 3) Ensayo de microdureza Vickers (HV). Se realizaron indentaciones con una carga constante durante un tiempo determinado, generando así una huella sobre la muestra. Al ser la punta en forma de pirámide de base cuadrada se pudieron medir sus diagonales. La determinación de la dureza Vickers  $d$  (HV) se realiza mediante la ecuación 1.

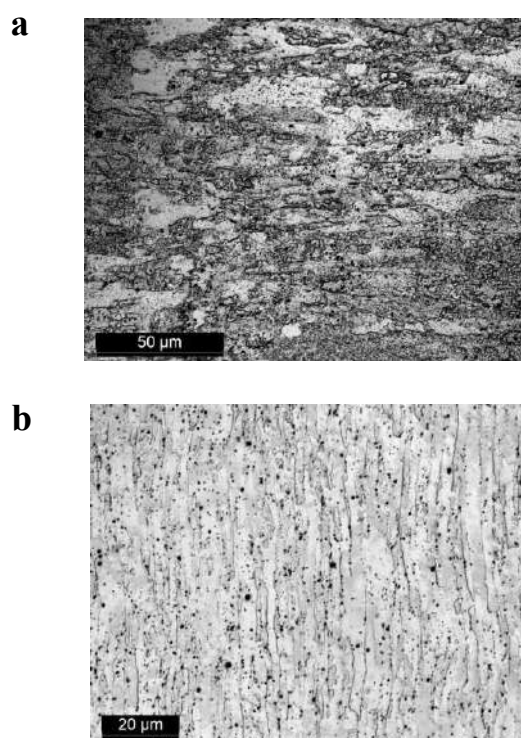
$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (\text{Ec. 1})$$

## 3. RESULTADOS.

### 3.1 Muestra *As-Rolled* (AR).

#### 3.1.1 Análisis microestructural.

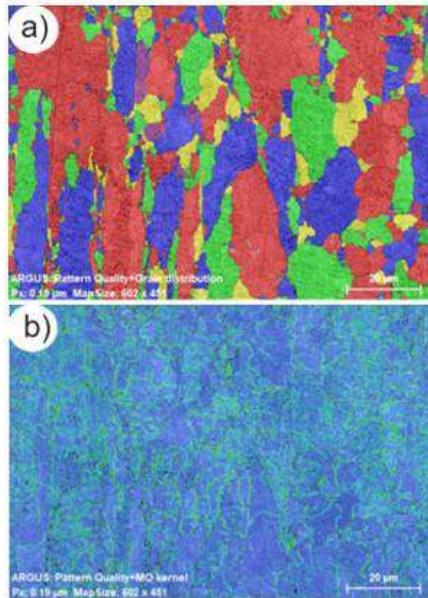
La *Figura 2a* micrografía longitudinal de la condición AR muestra granos alargados en la dirección de laminación (RD), reflejo de la deformación plástica inducida.



**Figura 2.** Micrografía confocal de la muestra (AR) longitudinal (a) y transversal (b).

En corte transversal (*Figura 2b*) se observa una morfología irregular y heterogénea, con granos alargados y fragmentados, sin evidencias claras de recristalización. Esta disposición confirma que no se han formado nuevos granos estables, lo que indica ausencia de tratamiento térmico posterior.

Por otra parte, la microestructura presenta partículas oscuras de pequeño tamaño distribuidas irregularmente, correspondientes a fases secundarias (óxidos Y-Ti-O) dispersas en la matriz. Estas partículas actúan como barreras al movimiento de dislocaciones y al crecimiento de grano, contribuyendo a la estabilidad microestructural. Si nos fijamos en los mapas EBSD se puede ver una microestructura caracterizada por una red de granos alargados y finos, típicamente orientados según la dirección de laminación. Gracias a los análisis de orientación cristalográfica (*Figura 3a*) podemos observar la deformación acumulada: muestran una orientación preferencial de los granos alineados con la dirección de laminación, elevada densidad de dislocaciones y ausencia de recristalización completa. Además, El análisis KAM (*Figura 3b*) revela fuertes gradientes de deformación interna, lo que confirma la acumulación de tensiones en el material bajo esta condición.



**Figura 3.** a) Mapa de calidad del patrón EBSD de la muestra (AR) y b) Patrón KAM combinado con la calidad del patrón EBSD en la muestra (AR)

### 3.1.2. Dureza Vickers.

Se realizaron medidas de dureza Vickers en cortes longitudinales y transversales, aplicando una carga de 200 gramos-fuerza.

Para la muestra AR los valores oscilaron entre 204 y 211 HV, con ligeras diferencias entre cortes longitudinales y transversales. La dureza fue superior en dirección transversal, atribuida a la acumulación de defectos y mayor densidad de dislocaciones por el trabajo mecánico. Por otra parte, fijándonos en los resultados para la muestra HT los valores disminuyeron hasta 188–194 HV, reflejando una menor densidad de dislocaciones tras el tratamiento térmico a 1100 °C.

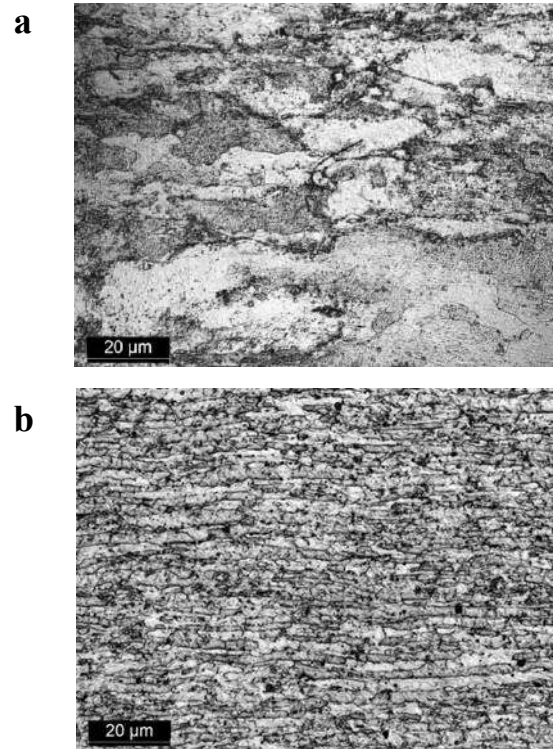
En conjunto, los mapas de distribución de dureza (*Figuras 6a-7b*) mostraron mayor homogeneidad en HT, aunque sin eliminación completa de heterogeneidades locales. La reducción de dureza respecto al estado AR confirma que el tratamiento térmico favoreció procesos de recuperación estructural, aliviando tensiones internas sin inducir recristalización completa.

### 3.2. Muestra *Heat-Treated* (HT).

Las micrografías longitudinales y transversales (*Figuras 4a y 4b*) para la muestra HT muestran granos más homogéneos y definidos que en el estado AR, aunque todavía con cierta deformación residual. El tratamiento a 1100 °C durante 5 minutos favoreció una relajación parcial de tensiones internas, observándose una microestructura más equilibrada en forma y tamaño de grano. Sin embargo, no se alcanzó una recristalización completa debido al corto tiempo de tratamiento.

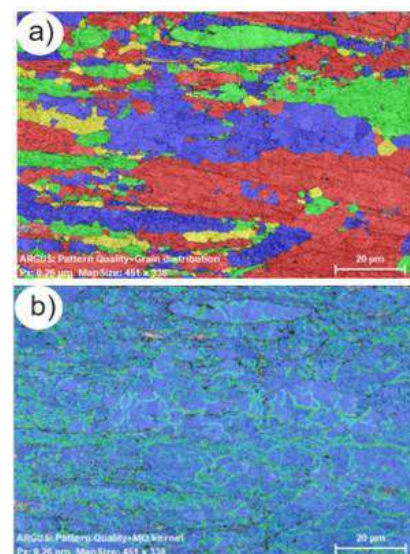
Se identificaron partículas secundarias dispersas (óxidos Y–Ti–O), que contribuyen a estabilizar la microestructura al actuar como barreras frente al crecimiento de grano y al movimiento de dislocaciones. Estas partículas resultan

críticas para mantener la resistencia mecánica del material en condiciones de servicio.



**Figura 4.** Micrografía confocal de la muestra (HT) longitudinal (a) y transversal (b).

En la *Figura 5a* se pueden ver los mapas EBSD que confirman una reducción en la anisotropía con respecto a la muestra AR, mostrando una orientación de grano menos marcada hacia la dirección de laminación. Los granos presentan mayor equiaxialidad, aunque persisten regiones alargadas. El análisis KAM mostrado en la *Figura 5b* revela una disminución en la densidad de dislocaciones y tensiones internas, lo que indica que el tratamiento térmico favoreció procesos de recuperación estructural.



**Figura 5.** a) Mapa de calidad del patrón EBSD de la muestra (AR) y b) Patrón KAM combinado con la calidad del patrón EBSD en la muestra (AR)

#### 4. DISCUSIÓN.

El análisis microestructural confirma que la condición AR presenta una microestructura deformada, con granos alargados y anisotropía marcada, mientras que en la condición HT se observa una recuperación parcial de tensiones y reducción de dislocaciones, aunque sin recristalización completa. Estas diferencias concuerdan con lo descrito en la bibliografía sobre aceros ODS, donde la estabilización de fases secundarias (Y-Ti-O) juega un papel esencial en la resistencia mecánica y en la limitación del crecimiento de grano [17].

Desde un punto de vista comparativo, los resultados obtenidos en la producción semi-industrial muestran un comportamiento similar al observado en escala de laboratorio [15], pero con algunas diferencias relevantes.

En escala laboratorio, los materiales presentaban durezas más altas (~240 HV) y mayor homogeneidad microestructural tras tratamientos a 1200 °C, debido a condiciones más controladas y tiempos de procesado más largos. En comparación, para la producción semiindustrial (upscale), los valores de dureza fueron ligeramente inferiores (~200 HV en AR y ~190 HV en HT), reflejando un menor grado de recristalización y la persistencia de heterogeneidades locales. Sin embargo, la tendencia general (disminución de dureza tras HT, alivio de tensiones internas y estabilización parcial de la matriz) fue consistente con lo observado a pequeña escala.

Este contraste evidencia que la ruta STARS© es escalable, pero que en condiciones semi-industriales aparecen limitaciones derivadas de la historia térmica y mecánica del procesado, así como de la homogeneidad alcanzada. Aun así, los resultados demuestran que el material conserva propiedades competitivas y que la transición hacia producciones a mayor escala es viable, siempre que se optimicen los parámetros de tratamiento térmico y laminación.

#### 5. CONCLUSIONES.

Las observaciones microestructurales (SEM y EBSD) mostraron que en ambas condiciones persisten granos alargados con orientación preferente, sin evidencias de recristalización completa. El tratamiento térmico favoreció una ligera reorganización subestructural y reducción de dislocaciones, confirmada por los mapas KAM, mientras que las partículas Y-Ti-O permanecieron homogéneamente distribuidas, contribuyendo a la estabilidad microestructural.

En cuanto a dureza, se obtuvieron valores similares en ambas condiciones (~200 HV en AR y ~183 HV en HT). La principal diferencia fue la menor anisotropía en HT, lo que indica un efecto de relajación interna más que un cambio sustancial en la resistencia.

Comparados con estudios a escala de laboratorio, los resultados a gran escala reproducen las propiedades del estado HT, aunque con un endurecimiento adicional en AR debido al laminado más severo.

En conjunto, se demuestra que el proceso STARS© permite fabricar aceros ODS homogéneos y estables a escala semi-industrial, validando su potencial como material estructural para futuros reactores de fusión nuclear.

#### 6. REFERENCIAS.

- [1] U.S. Energy Information Administration. (2023). International Energy Outlook 2023: Narrative.
- [2] Zhou, Q., & Ye, M. (2024). *Renewable Energy Focus*, 45, 100545.
- [3] López, E., & Rodríguez, M. (2024). *Sustainability*, 16(10), 4089.
- [4] Strikwerda, S., Staniec, P.A., Jong, M., Wakeling, B., Reynolds, S., Castillo, I., Suppiah, S., Boniface, H., Ryland, D.K., Whitehorn, T., Abraham, K., Wheeler, S., Brennan, D., & Lawless, R. (2023). *Fusion Science and Technology*, 80 (3-4), 607-615.
- [5] EUROfusion & Nordlund, K.H. (2018). European research roadmap to the realisation of fusion energy (74 p.). EUROfusion.
- [6] Maggi, C.F., Tala, T., Hakola, A., Järvinen, A., Karhunen, J., Kirjasuo, A., Likonen, J., Salmi, A., et al. (2024). *Nuclear Fusion*, 64(11), Article 112012.
- [7] Loomis, B.A., & Chung, H.M. (1984). *Journal of Nuclear Materials*, 122(1), 121-125.
- [8] Yan, Y., Chen, Y., Liu, Y., Wu, Y., Zhang, J., & Ouyang, J. (2025). *Nature Communications*, 16, 58042.
- [9] Odette, G.R., Alinger, M. J., & Wirth, B.D. (2005). *Journal of Nuclear Materials*, 307-311, 1091-1099.
- [10] Tanno, T., Yutani, T., & Komai, M. (1979). *Journal of Nuclear Materials*, 85-86, 913-916.
- [11] Hsiung, L.L., Fluss, M.J., Tumej, S.J., Choi, B.W., Serruys, Y., Willaime, F., & Kimura, A. (2010). *Physical Review B*, 82(18), 184103.
- [12] Zhang, Y., Liu, B., Zhang, R., Liu, H., Cao, Y., Li, J., Fang, Q., & Liu, Y. (2023). *Journal of Materials Research and Technology*, 23, 1386-1396.
- [13] Garcia Ferré, F., Hernandez-Mayoral, M., Serrano, M., Sanz, J., & Baluc, N. (2018). *Nuclear Materials and Energy*, 15, 190-200.
- [14] E.Leon-Gutierrez, M. Roldán, F. Canillas, N. Garcia, M. Ruiz-Iglesias, N.Ordás. *Materials Science and Engineering: A*. (En revisión).
- [15] E. Leon-Gutiérrez. PRD-5.ADVM.ODS-T001D002. EUROfusion Report (2022). EFDA\_D\_2PEF4H.
- [16] CEIT. (s.f.). Technology-Atomization Pilot Plant. <https://atomizer.ceit.es/technology> Raabe, D. (2003). *Steel Research International*, 74(5), 327-337.
- [17] Carlan, Y., Malaplate, J., & Garcia Ferré, F. (2020). *Nuclear Materials and Energy*, 25, 100785. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2020.100758>

## 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 negrilla 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.