

2015

NANOSURF

Actividades desarrolladas 2015: CASOS DE ESTUDIO

Breve descripción:

Recopilación de los principales resultados obtenidos durante el año 2015 en los diferentes casos de estudio realizados por cada centro.

Participantes:



Coordinador:



23/12/2015



Índice

1. Casos de estudio 2015	3
2. Desarrollo de modificaciones superficiales sobre sustratos poliméricos.....	4
3. Desarrollo de modificaciones superficiales sobre sustratos metálicos.....	8
4. Desarrollo de modificaciones superficiales sobre sustratos cerámicos y vidrios. 12	
5. Desarrollo de modificaciones superficiales sobre sustratos madera.....	16
6. Desarrollo de modificaciones superficiales sobre sustratos textiles.	21

1. Casos de estudio 2015

Durante el año 2015 se han desarrollado los siguientes casos de estudio para cada sustrato. Durante este primer año del proyecto se seleccionaron dos casos de estudio por cada sustrato de material (centro tecnológico) dando como resultado un total de 10 casos. Dichos casos fueron seguidos meticulosamente por los miembros del consorcio y se decidió abordar un caso único de interés crítico que aborde todos los sustratos y que sería un caso de convergencia entre los institutos. Finalmente la tabla 1 resume dichos casos de estudio:

Tabla 1. Casos de estudio abordados por los centros.

	AIMPLAS (Plástico)	AIMME (Metal)	ITC (Cerámico)	AITEX (Textil)	AIDIMA (Madera)
Caso 1	Superficies plásticas conductoras para pintado electrostático.	Estudio del control del tamaño y distribución de nanopartículas de Au mediante técnicas electroquímicas sobre cobre y grafito para aumentar la eficiencia de los procesos químicos/catalíticos.	Obtención de capas de óxidos en la superficie de tejas a partir de precursores líquidos vía spray pirólisis.	Textil funcionalizado o con nanocápsulas ignífugas.	Mejora de la adherencia entre melaninas y barnices. Hidrofobicidad.
Caso 2	Superficies antifouling para sector marítimo, automoción y médico.	Estudio del control del tamaño y distribución de nanopartículas de Au mediante técnicas electroquímicas sobre acero inoxidable para su utilización en el sector biomédico.	Obtención de recubrimientos bactericidas, sobre sustratos de vidrio, basados en compuestos de plata. Estudio de diferentes procedimientos de aplicación.	Electrohilatura de diferentes polímeros sobre papel para aplicaciones de protección.	Uniones disímiles: madera/metal. Tratamientos nano-estructurados con plasma.
Caso Convergencia	Generación de superficies antifouling y antibacterianas sobre diferentes sustratos. Caracterización de su efectividad.				

A continuación se detalla el trabajo realizado durante el primer año en cada uno de los casos de estudio, englobados en las diferentes tareas definidas en el programa de trabajo.

2. Desarrollo de modificaciones superficiales sobre sustratos poliméricos.

CASO 1: Superficies plásticas conductoras para pintado electrostático.

En este caso de estudio el principal objetivo es introducir un recubrimiento “gel-coat” sobre piezas de materiales composite para diferentes aplicaciones en la industria aeronáutica y automovilística. La principal característica de dicho “gel-coat” basado en resinas epoxi para asegurar la adhesión sobre el sustrato, es su conductividad eléctrica. Ésta debe ser adecuada para poder realizar un pintado electrostático posterior. Por ello, inicialmente se definieron una serie de requerimientos técnicos para dicho “gel-coat”, que son los siguientes:

- Temperatura de transición vítrea alrededor de 180°C.
- Resistividad eléctrica superficial entre 10^3 y 10^6 ohms-sq.

Se seleccionaron varios “Gel-coats” comerciales de Hunstman, Resoltech y Axon, así como resinas para el sustrato compatibles con éstos, de Araldite y Epolam.

Tecnológicamente la conductividad eléctrica del recubrimiento tipo “gel-coat” fue estudiada mediante la dispersión de nanopartículas carbonosas de elevada conductividad eléctrica. Concretamente:

- Masterbatch de resina epoxi con nanotubos de carbono (CNTs). Tres tipos.
- Nanofibras de carbono. GANF de Grupo Antolin.
- Negro de Carbono. ENSACO de Timcal.

Todo el trabajo de diseño de experimentos se realizó con el fin de obtener las formulaciones más adecuadas para los objetivos del caso de estudio. El proceso de dispersión se realizó mediante un equipo de alta cizalla tipo “Dispermat”, como puede observarse en la figura 1.



Fig.1. Proceso de dispersión de cargas nanoconductores en “gel-coat”.

En una primera aproximación se aplicaron diferentes “gel-coats” conductores sobre un sustrato de epoxi con fibra de vidrio mediante un “doctor blade” y posterior curado. Diferentes ciclos de curado fueron estudiados, mientras que el espesor final de la capa de “gel-coat” se fijó en 800 micras (ver figura 2 con el proceso).



Fig.2. Aplicación del “gel-coat” al sustrato composite.

Las mejores formulaciones dieron como resultados los siguientes valores de conductividad eléctrica y temperatura de transición vítrea:

Substratos de composite con diferentes “gel-coats” conductores			
Test	RenGel SW 5200 + HY 5212	GC125 + GC15	GC150 + GC15 dispersado con GRAPHISTRENGTH C S1-25
Resistividad superficial (Ohm.sq)	10 ⁴	> 10 ⁹	> 10 ⁷
Tg (°C)	210	120	112

Asimismo se ha trabajado en la estructura del propio “gel-coat” modificando tanto el número de capas como el espesor de cada una. Finalmente la formulación con mejores propiedades, tanto eléctricas como superficiales constaba de un “gel-coat” formado por dos capas de 400 micras cada una. Posteriores trabajos tratarán de ajustar la formulación con el proceso de pintado electrostático para diferentes aplicaciones. Dicho trabajo se efectuará durante 2016.

CASO 2: Superficies antifouling para sector marítimo, automoción y médico.

En décadas recientes los sistemas de pinturas usados en sector marítimo para protección se han desarrollado con gran interés. Una práctica muy común ha sido el uso del pesticide TBT. Se utilizaba habitualmente en mezclas de pinturas para cubrir diferentes superficies. El problema principal es la falta de selectividad con las especies marinas, lo que implicaba problemas medioambientales evidentes. El uso de recubrimientos basados en óxidos metálicos, de tipo cobre, zinc o sílica, o incluso grafeno son buenos candidatos para reemplazar el TBT. Además las nanopartículas ofrecen mayor superficie o área específica comparada con otros materiales, suponiendo una mayor barrera para la fijación y crecimiento de los microorganismos en superficies nanoestructuradas (ver figura 3).



Fig.3. Ejemplos de ataque marino a superficies.

Como base de los recubrimientos se seleccionaron matrices basadas en poliuretanos bicomponentes, donde se dispersan las nanocargas. También se están evaluando resinas epoxi, más rígidas pero con mayor poder adhesivo. Las nanopartículas seleccionadas fueron nanosílicas comerciales que fueron modificadas en laboratorio mediante una funcionalización para mejorar la compatibilidad y dispersión con las matrices de poliuretano o epoxi, proporcionando carácter hidrofóbico al recubrimiento (mayor efectividad “antifouling”). Además se han ido empleando grafenos y nanopartículas de óxido de zinc como candidatos para los objetivos perseguidos.

La incorporación de las nanopartículas en las diferentes formulaciones de poliuretano o epoxi se realizó mediante diferentes tecnologías: mezclado mecánico, ultrasonidos y calandra de tres rodillos. La calidad de la dispersión fue evaluada. Las metodologías de aplicación del recubrimiento desarrollado fueron vía “dip-coating” y “doctor blade”.

Para la experiencia en un ambiente controlado se han preparado diferentes tanques en los que se trata de reproducir en laboratorio un ambiente marino concentrado. Para ello se han considerado los siguientes factores:

- Agua natural del Mediterráneo.
- Contenido alto en microalgas (inóculo de *Tetraselmis Chuii*).
- Contribución externa de aire.
- Preparación adecuada de solución de nutrientes para el crecimiento.

El contenido microbiana y de algas fue controlado (ver figura 4).

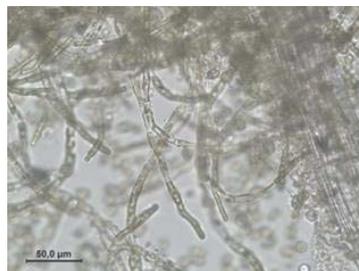


Fig.4. Fotografía por microscopía óptica de concentración de algas en tanques.

La batería de muestras fueron sumergidas en los tanques durante una primera prueba de 45 días, viéndose una evolución positiva del medio (ver figura 5). Como sustrato se han empleado, a modo de convergencia, placas metálicas y plásticas.



Fig.5. Evolución de las piezas y del medio tras 45 días de inmersión.

Observaciones preliminares tras los 45 días mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) mostraron que una buena dispersión de las nanopartículas metálicas disminuyen la

presencia de estructuras biológicas en la superficie. Sin embargo, el grafeno no ha mostrado resultados positivos.

Dado el interés despertado por esta aplicación en otros miembros del consorcio, esta aplicación forma parte del caso de estudio de convergencia que se trabajará durante 2016. Se ha planificado desarrollar nuevos recubrimientos mejorados sobre superficies y sustratos variados (metal, plástico, cerámica, madera), así como mayor tiempo de exposición. Aparte de las técnicas microscópicas se aplicarán otras técnicas de análisis microbiológico (AIDIMA).

Actualmente las muestra llevan inmersas más de 6 meses, con un crecimiento ambiental de fouling bastante evidente (ver figura 6).



Fig.6. Estado actual de los tanques de crecimiento biológico.

3. Desarrollo de modificaciones superficiales sobre sustratos metálicos.

CASO 1: Estudio del control del tamaño y distribución de nanopartículas de Au mediante técnicas electroquímicas sobre cobre y grafito para aumentar la eficiencia de los procesos químicos/catalíticos.

A través del control del tamaño y la distribución de deposición de nanopartículas sobre distintos sustratos metálicos/carbonosos se puede aumentar la actividad catalítica de un material. Las técnicas electroquímicas ofrecen la posibilidad del estudio “a la carta” de

dicho control. Durante la primera anualidad de este proyecto se ha puesto en marcha una metodología de control de tamaño, número y dispersión de nanopartículas de oro sobre dos sustratos utilizados como electrodos en reactores tanto para procesos de catálisis heterogénea soportada, en el caso del grafito, como para mejorar el rendimiento de recuperación de metales con alto valor añadido en corrientes acuosas en el caso del cobre. La técnica electroquímica utilizada en esta primera anualidad ha sido la cronoamperometría. Para el estudio de esta primera anualidad se eligió una única disolución precursora de Nps de oro identificada en trabajos previos de AIMME. Tras las curvas voltamétricas se realizaron las cronoamperometrías. Para cada sustrato se realizaron ensayos a 5-6 potenciales distintos, barriendo todo el rango catódico, todo ello por triplicado en condiciones estáticas y en agitación mediante electrodo rotatorio. Se seleccionaron tres tiempos de aplicación, 15, 30 y 60 segundos para cada caso. A modo de ejemplo se muestran las cronoamperometrías del cobre con agitación y 15 segundos de tratamiento así como sus imágenes de SEM y análisis de nanopartículas.

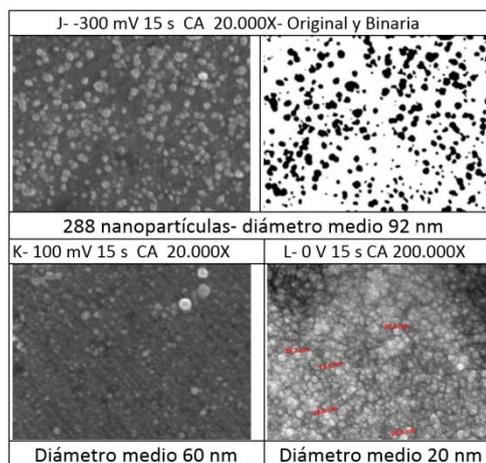
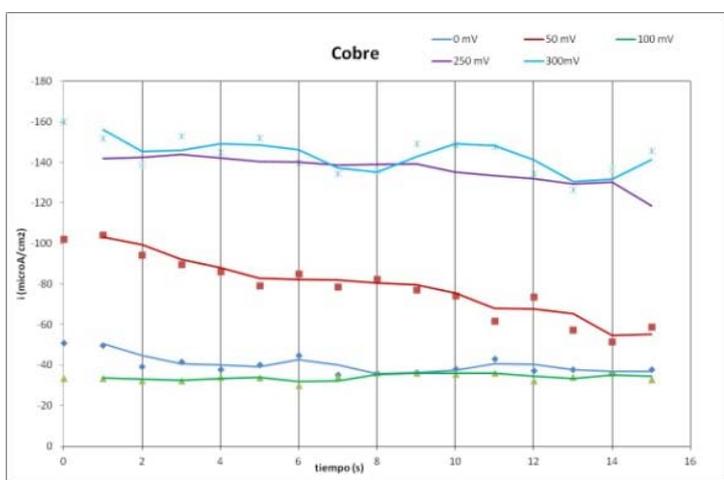


Figura 1. Cronoamperometrías Cobre.

Figura 2. Imágenes Cobre mediante SEM.

También a modo de ejemplo se ponen algunas de las imágenes del grafito. En las imágenes se observa la gran dependencia tanto del voltaje como de la concentración y la técnica utilizada.

F- 100 mV 60 s 20.000X	G- 200 mV 60 s 25.000X	H- 600 mV 60 s 20.000 X	I- 200 mV 25.000X
20-40 nm uniforme	40-100 nm uniforme, alta cubrición	80-150 nm dispersos	10-20 nm uniforme, alta cubrición

Figura 3. Imágenes mediante SEM del grafito con NPs de Au depositadas.

CASO 2: Estudio del control del tamaño y distribución de nanopartículas de Au mediante técnicas electroquímicas sobre acero inoxidable para su utilización en el sector biomédico.

Las nanopartículas de Au se utilizan en el sector biomédico para aumentar la eficiencia de los sensores electroquímicos debido a su alta capacidad catalítica. También se utilizan en las prótesis para aumentar su biocompatibilidad. Otras nanopartículas como las de plata o los óxidos de zinc o de titanio también se utilizan mucho en este sector debido a su potencial como bactericidas. En ambos casos tanto el tamaño como su distribución sobre los sustratos son determinantes para proporcionar una efectividad real. En el caso de las Nps de plata y oro para la aplicación de prótesis se han observado buenos resultados en depósitos de 50-100 nm, y en el caso del oro para sensores electroquímicos se han encontrado mejoras significativas con tamaños de 20 nm. Es por ello que se ha realizado durante la primera anualidad, siguiendo la metodología descrita en el caso anterior el estudio sobre acero inoxidable de la electrodeposición de Nps de oro. A modo de ejemplo se muestran las curvas cronoamperométricas ajustadas para comprobar el modelo de nucleación seguido en el oro para el acero inoxidable 316L sin agitación. En la siguiente gráfica también se han representado las curvas teóricas correspondientes a un proceso de nucleación progresiva y de una nucleación instantánea de las nanopartículas. Aquellas curvas que se alejan de dichos ajustes o que presentan las densidades de corriente más bajas no serán seleccionadas para su posterior análisis mediante SEM.

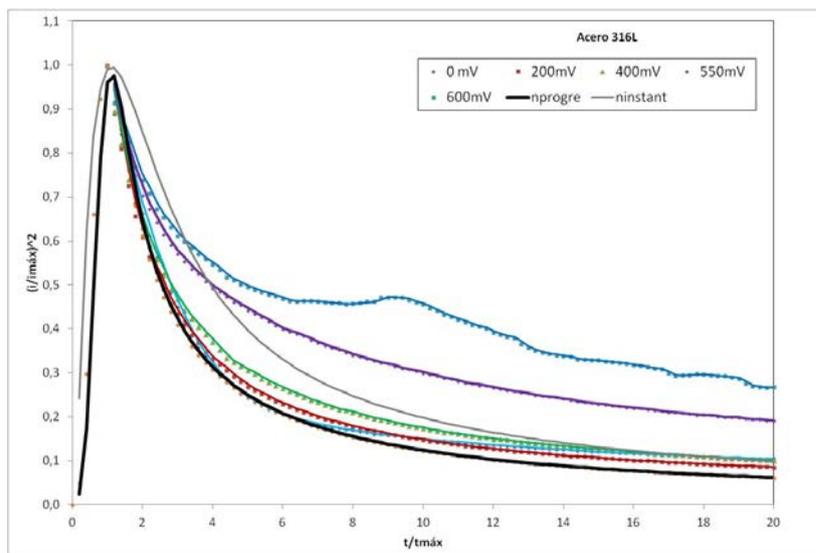


Figura 4. Ajuste de las curvas cronoamperométricas del Acero 316L

A modo de ejemplo se presentan algunas de las imágenes obtenidas en el SEM y los resultados tras su análisis digital en algunos de los prototipos seleccionados.

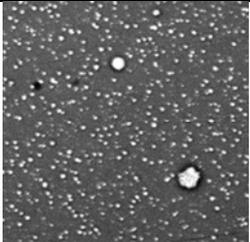
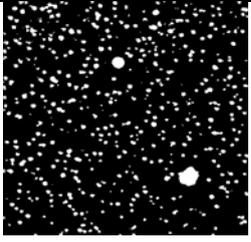
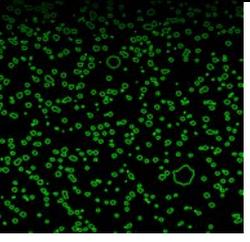
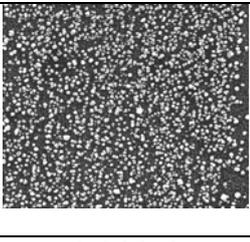
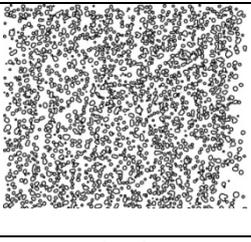
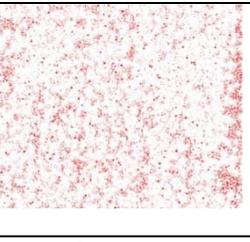
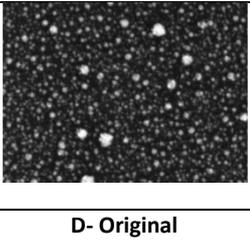
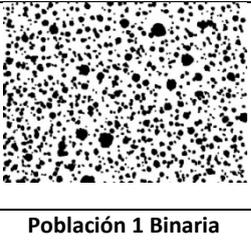
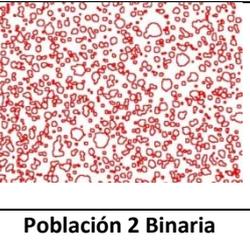
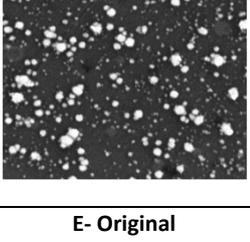
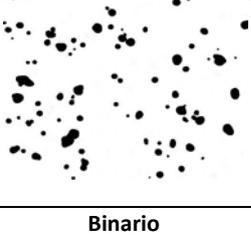
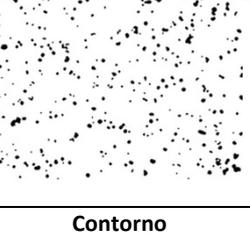
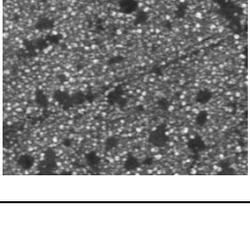
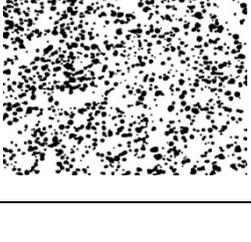
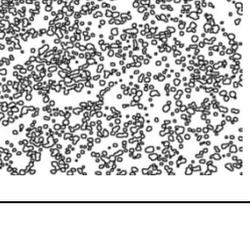
316L		A - Original	Binaria	Contorno	Nº poblaciones/ Nº Nps/ área recubierta	
60 s	0 mV	20000X				1 población con aglomerados aislados de 900-500 nm y distribución homogénea de diámetro medio 160 nm / 523 Nps/ 9,2% área
			B- Original	Población 1	Población 2	
30s	200 mV	25000X				Dos poblaciones sin aglomerados con diámetros medios 100 nm y 20 nm homogéneas/ 1578 y 13005 Nps/ 23% y 7,7%
			C- Original	Binaria	Contorno	
15s	200 mV	20000X				Una sólo población de 60 nm con algunas aglomeraciones de 200nm / 634 NPs/24,2%
			D- Original	Población 1 Binaria	Población 2 Binaria	
15s	Sin Agitación	20000X				Dos poblaciones, una con 200 nm y otra con 60 nm/ 74 y 291 Nps / 6,4 y 4,4 %
			E- Original	Binario	Contorno	
15s	Sin Agitación	20000X				Una población con diámetro medio de 88 nm / 621 Nps/ 23,1 %
			Sin Agitación	Sin Agitación Binario	Sin Agitación Contorno	

Figura 5. Imágenes y análisis digital de las mismas de los depósitos de Nps de Au sobre Acero 316L

4. Desarrollo de modificaciones superficiales sobre sustratos cerámicos y vidrios.

CASO 1: Obtención de capas de óxidos en la superficie de tejas a partir de precursores líquidos vía spray pirólisis.

En esta fase del proyecto se ha utilizado la técnica de spray pirólisis para funcionalizar la superficie de tejas cerámicas. El objetivo fue depositar finas capas de óxidos a partir de precursores líquidos.

La técnica de spray pirólisis consiste en pulverizar un precursor (disolución o dispersión coloidal) por medio de un gas sobre un sustrato caliente, donde llega en forma de finas gotas. Una vez el disolvente se evapora, los reactivos presentes reaccionan formando el compuesto deseado sobre la superficie del sustrato y anclándose a la misma.

Se depositaron cuatro tipos de recubrimientos, con diferentes propiedades, sobre un sustrato de teja roja sin esmaltar. Los precursores seleccionados para la deposición fueron nitratos de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), para la obtención de recubrimientos con propiedad fungicida, de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$) y cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), para recubrimientos con propiedades estéticas, y de plata (AgNO_3), para recubrimientos con propiedades bactericidas. Cada precursor se aplicó, en tres concentraciones diferentes, sobre un sustrato que se encontraba a cuatro temperaturas distintas: 450°C, 500°C, 550°C y 600°C. Así pues, el número de experimentos diferentes realizados fue de 48.

Para la aplicación, las piezas se introducían en el interior de un horno eléctrico de laboratorio que se encontraba a temperatura ambiente. A continuación, se incrementaba la temperatura del horno entre 450° y 600°C, en función de la temperatura del sustrato seleccionada, a la que la pieza permanecía durante 1h. Transcurrido este tiempo, se abría el horno y se pulverizaba sobre la pieza la suspensión con el precursor. Seguidamente se cerraba el horno y tras una permanencia de 2 minutos se procedía a la extracción de la pieza mediante un enfriamiento rápido, hasta temperatura ambiente. En la Figura 1 se muestra el dispositivo empleado para la aplicación.



Figura 1 Horno de aplicación

El examen macroscópico de las piezas recubiertas mostró un cambio de tonalidad superficial pasando del rojo característico de este tipo de sustratos a una tonalidad grisácea, de distinta intensidad en función del precursor utilizado.

Para caracterizar cuantitativamente el aspecto del recubrimiento se determinó, en cada uno de ellos, las coordenadas cromáticas del sistema CIE $L^*a^*b^*$ y el brillo. De forma general se comprobó que un aumento de la concentración de cualquiera de los precursores utilizados suponía una variación proporcional de cada una de las coordenadas cromáticas. La magnitud de dicha variación dependía de la naturaleza del precursor y de la temperatura de aplicación. En todos los casos el aspecto superficial de las piezas era mate.

Para la caracterización microestructural de los recubrimientos se seleccionaron aquellos que presentaban, a simple vista, unas características más apropiadas y/o aquellos que presentaban aspectos muy diferentes. Con fines comparativos se estudió, además, la teja exenta de aplicación. Las técnicas utilizadas fueron microscopía electrónica de barrido (SEM) con sistema de microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX) y espectroscopía de fotoelectrones (XPS). En todos los casos en que los que se aplicaba una cantidad sustancial de precursor, la superficie del recubrimiento presentaba un marcado cuarteo, debido, probablemente, a la considerable contracción que experimenta el recubrimiento durante su tratamiento térmico (Figura 2). También se comprobó que los elementos en el recubrimiento ya tratado estaban en forma de óxidos de valencia variable. Por lo general, cuanto más próximo a la superficie la riqueza en oxígeno era más alta, tanto para el hierro (Figura 3) como para el cobre y el cobalto.

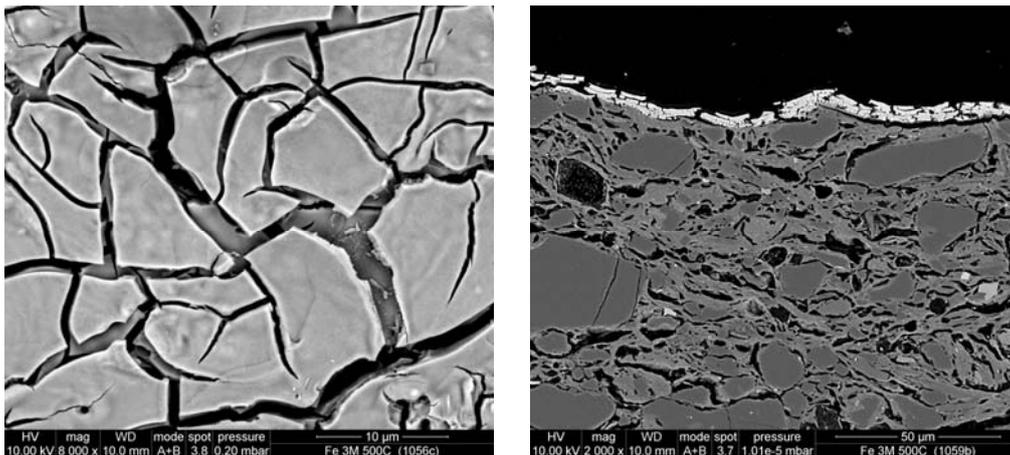


Figura 2. Micrografías SEM de la superficie (izquierda) y la sección transversal (derecha) del recubrimiento de hierro.

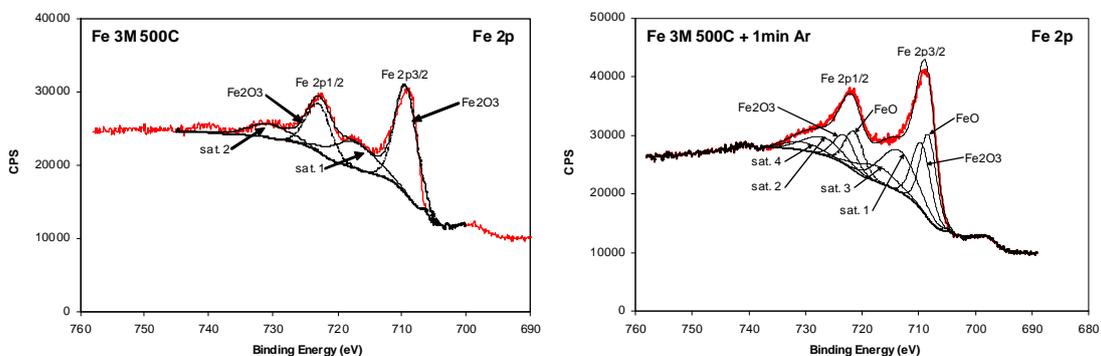


Figura 3. Análisis XPS de la superficie (izquierda) y a 10 nm de profundidad (derecha) del recubrimiento de hierro.

Para el caso de la plata, cuya cantidad aplicada era menor que la utilizada con otros precursores, se observó que el recubrimiento consistía en nanoesferas de tamaño variable y separadas unas de otras. Aunque no se puede descartar la presencia de óxido de plata en este recubrimiento, de la intensidad del pico de la plata en el espectro EDX se puede deducir que mayoritariamente las esferas estarían formadas por plata metálica.

Este estudio se continuará aplicando y caracterizando estos mismos precursores sobre superficies esmaltadas.

CASO 2: Obtención de recubrimientos bactericidas, sobre sustratos de vidrio, basados en compuestos de plata. Estudio de diferentes procedimientos de aplicación.

Inicialmente se ha estudiado la viabilidad de la obtención de recubrimientos bactericidas de plata aplicando una disolución diluida de AgNO_3 mediante la técnica de aerografía, al

ser esta técnica una de las más utilizada a escala industrial en el recubrimiento de materiales. Como sustrato se utilizaron teselas de vidrio de $5 \times 5 \text{ cm}^2$.

Se ensayaron diferentes gramajes, hasta 120 g de disolución de Ag/m^2 , manteniendo constante la concentración de plata a un valor de 0.015% . Para cada aplicación se ensayaron tres tratamientos térmicos diferentes, a temperaturas máximas de 580°C , 600°C y 620°C .

Los recubrimientos obtenidos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con sistema de microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX).

Se comprobó que la temperatura de 600°C era la más adecuada ya que aseguraba, por una parte, una integración de la plata en la fase vítrea y, por otra, una mayor presencia de este elemento en la superficie. En todos los casos, se comprobó que cuanto mayor era el gramaje aplicado mayor era la presencia de plata en la superficie (Figura 4).

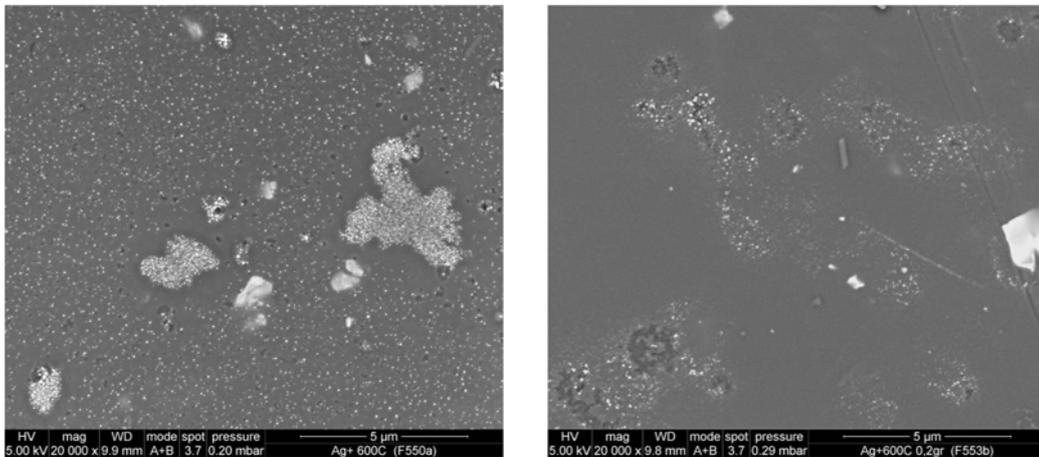


Figura 4. Micrografías SEM de la superficie del recubrimiento tratado a 600°C durante 6min. Izquierda, gramaje $120 \text{ g}/\text{m}^2$, derecha, $80 \text{ g}/\text{m}^2$.

A la vista de estos resultados, se ha continuado el trabajo mediante la aplicación de disoluciones de plata metálica coloidal y disoluciones acuosas de nitrato de plata. En todos los experimentos se mantuvo constante el soporte (vidrio) y la temperatura del tratamiento térmico (600°C).

Se prepararon dos disoluciones de plata coloidal en agua, utilizando un 1% de CMC como ligante. Las concentraciones de Ag metálica fueron de 0.031% y 0.076% . Se prepararon, también, dos disoluciones de Ag^+ a partir de nitrato de plata empleando, en este caso, como dispersante agua y PEG 400 en condiciones similares. Con cada una de estas disoluciones se prepararon seis aplicaciones modificando, de una a otra, el gramaje. En todos los casos los gramos de disolución/ m^2 variaban desde 40 a 80.

Como en el estudio de viabilidad, la caracterización de los recubrimientos obtenidos se efectuó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con sistema de microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX).

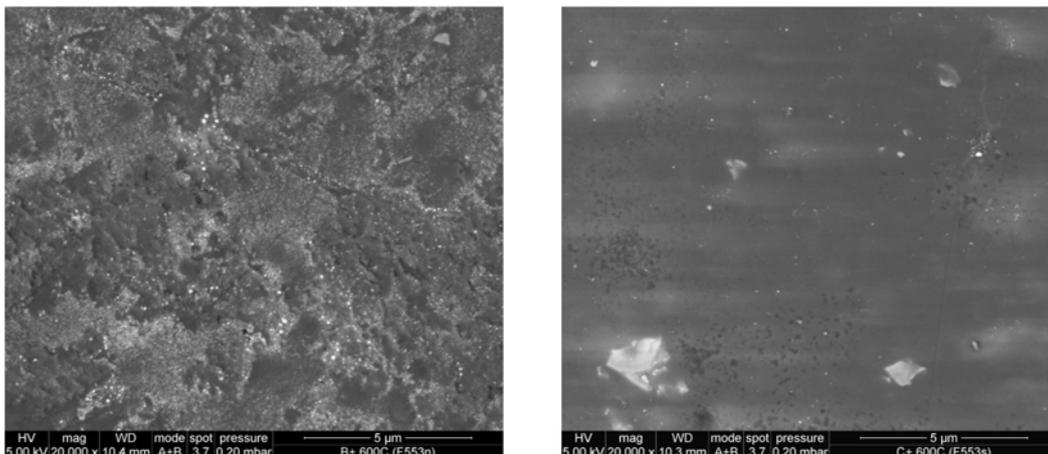


Figura 5. Micrografías SEM de la superficie del recubrimiento tratado a 600°C durante 6min. Izquierda, gramaje 76g/m², derecha, 40g/m².

En la Figura 5 se muestra el aspecto de dos de los recubrimientos obtenidos a partir de la disolución de nitrato de plata. Se aprecia una mayor concentración de plata superficial en el obtenido a partir de la aplicación con mayor gramaje.

Se ensayaron, para distintas concentraciones de plata superficial, la eficacia antimicrobiana del recubrimiento resultante. Se comprobó que la actividad antimicrobiana era elevada tanto para los recubrimientos obtenidos a partir de las disoluciones de plata metálica como para los obtenidos de las disoluciones con el catión plata alcanzándose, incluso para la aplicación de menor gramaje y concentración, una actividad superior al 99.7%.

A la vista de estos resultados se han programado nuevos experimentos en los que se partirá de diferentes materiales que contienen plata y distintos procedimientos de aplicación.

5. Desarrollo de modificaciones superficiales sobre sustratos madera.

Desde AIDIMA se realizó un estudio exhaustivo de los diferentes problemas que afectan a las superficies de los sustratos de nuestro sector. De esta manera, se seleccionaron los casos de estudio para dar soluciones avanzadas mediante la nanotecnología a necesidades reales de las empresas, las cuales con los procedimientos y tratamientos habituales no pueden alcanzar muchas veces resultados satisfactorios.

En este sentido, se observó que la mayoría de problemas en las superficies de los sustratos se deben a dificultades para obtener una adherencia adecuada, así como al manchado por absorción de humedad en la superficie donde se encuentra el sustrato.

Esta problemática supone la aparición de velados, burbujas, grietas, manchas, etc. (Figura 1).

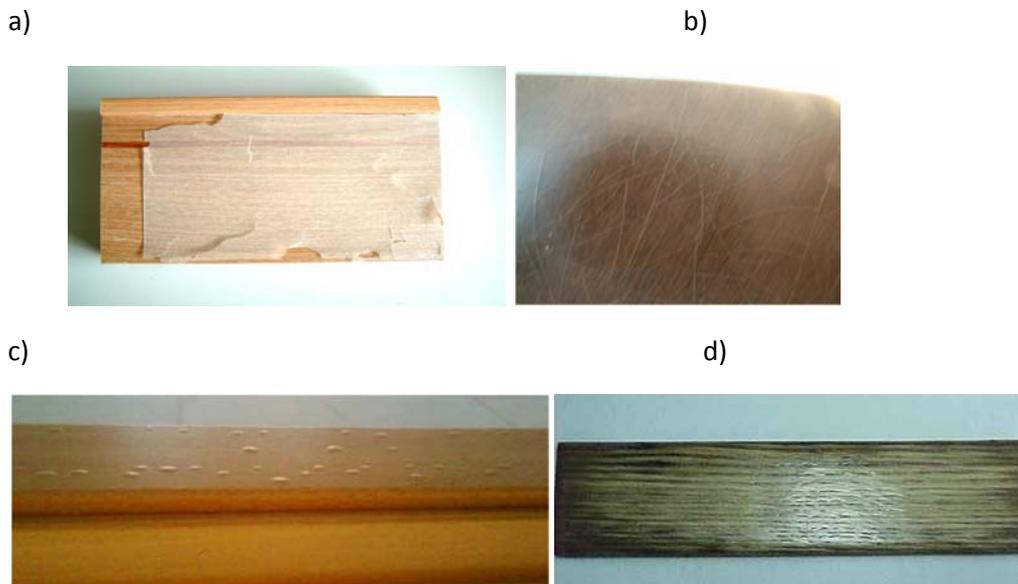


Figura 1.- Ejemplos de defectos que se observan en los sustratos del sector del mueble. a) Velado, b) Grietas, c) Burbujas, d) Manchado por absorción de humedad.

No obstante la mayoría de estos problemas, en cuanto a tableros de madera con recubrimientos se refiere, se pueden resolver realizando cambios en los procesos tradicionales como:

- Aumentar y mejorar el lijado entre la capa de fondo y el tablero, y/o entre la capa de fondo y la de acabado. Si el lijado no es adecuado favorece la aparición de la falta de adherencia entre capas, con sus correspondientes defectos visibles a simple vista.
- Muchas veces un excesivo gramaje de recubrimiento de acabado aplicado favorece que los defectos asociados a la falta de adherencia se hagan más evidentes. Esto es debido a que un gramaje excesivo convierte a la película de recubrimiento en un material más rígido y menos flexible, lo cual puede originar los diferentes defectos.

Por tanto, los casos en los que esta problemática se puede solucionar modificando estos parámetros, no sería necesario dar estas soluciones avanzadas, que en un principio podrían requerir una mayor inversión.

Por ello, en AIDIMA se seleccionaron dos casos de estudio los cuales no pueden solucionarse, o es más complicado, utilizando cambios en los procesos tradicionales.

CASO 1. Mejora de la adherencia entre melaminas y barnices. Hidrofobicidad.

En el primer caso de estudio se está abordando la problemática de la falta de adhesión entre un tablero de melamina y el barniz, así como la problemática de la hinchazón y manchado debido a la absorción de agua de la melamina barnizada. En estos casos, normalmente, la pieza no se puede lijar, ya que la melamina es una lámina muy fina, y la falta de adherencia es una problemática habitual en el sector. Por ello mediante la utilización de plasma, se pretende mejorar esta problemática, aumentando la humectabilidad y la adherencia de estas superficies, así como aumentar la hidrofobicidad.

Para ello se han realizado, en primer lugar, diferentes muestras donde se ha aplicado plasma polimerización a la melamina barnizada de la superficie para aumentar la hidrofobicidad. En este caso se han buscado los parámetros con los que se puede conseguir una buena hidrofobicidad en esta superficie. Los parámetros para conseguir una elevada hidrofobicidad, con ángulos de contacto próximos a 180º fueron los siguientes.

Distancia tobera/sustrato	Velocidad aplicación plasma	Caudal plasma	Voltaje	Amperios
10 mm	15 m/min	2400 L/h	270 V	----
Hercios	Portador	Anchura	Precursor	Tratamientos
21 kHz	300 L/h	1 mm	50 g/h	3

Utilizando nitrógeno y HMDSO (hexametildisiloxano).

Sin embargo, el aspecto de la muestra después del tratamiento queda blanquecino, como se puede observar en la Figura 2.- Muestra tratada con plasma polimerización para aumentar la hidrofobicidad., incluso rebajando la proporción de excitación plasma al 20% no se mejora el aspecto.



Figura 2.- Muestra tratada con plasma polimerización para aumentar la hidrofobicidad.

Aunque los resultados de hidrofobicidad sean buenos, este tipo de acabado final no es aceptable por la industria. Por lo tanto, necesitamos seguir trabajando en mejorar estos parámetros.

También hemos tratado melamina con plasma activación. En estos momentos nos encontramos modificando las condiciones del plasma para obtener los mejores parámetros y resultados y empezando a aplicar el barniz. También se están realizando ensayos a muestras de melamina sin tratamiento de plasma, para tener la referencia del blanco y observar la mejora en adherencia tras el plasma. La Figura muestra un resultado de ensayo de corte cruzado a una melamina barnizada sin tratamiento de plasma.



Figura 3.- Ejemplo del déficit en adherencia entre un tablero con acabado de melamina y barniz.

Durante el año 2016 se continuará trabajando variando las condiciones del plasma, el barniz, etc. Las muestras también se van a someter a condiciones extremas para comparar su comportamiento con las muestras actuales del sector y evaluar su mejora.

CASO 2: Uniones disimiles: madera/metal. Tratamientos nano-estructurados con plasma.

El segundo caso de estudio aborda la problemática de falta de adherencia entre dos superficies más distintas, aluminio y madera. En los últimos años, las industrias del mueble innovan en sus materiales y combinan elementos de diferente naturaleza, entre ellos muebles de aluminio forrados de chapa de madera muy fina. De esta manera, se obtienen muebles ligeros y con la calidez de la madera.

No obstante la unión de estos elementos es problemática, y la mayoría de las veces deben llevar un producto químico que promociona su adhesión para evitar el despegue. Este producto en mobiliario grande supone un paso adicional en el proceso de producción, con su consecuente gasto, así como, la utilización de un producto químico que puede dañar el medio ambiente.

Por todo ello, desde AIDIMA se considera que la incorporación del plasma en la cadena de producción, podría traducirse en un ahorro a medio plazo y en una solución medioambientalmente sostenible, gracias a la eliminación del promotor de la adhesión.



Figura 4.- Muestras de piezas de aluminio revestidas de chapa de madera. En la muestra de la izquierda se observa el despegue por falta de adherencia de ambos materiales.

En consecuencia, desde AIDIMA se está realizando un segundo caso de estudio en el que se utiliza el plasma para aumentar la adherencia entre el aluminio y la madera, en ausencia de promotor de la adhesión.

Durante este año se están variando las condiciones del plasma para obtener los mejores resultados, no obstante, al aluminio ser un material nuevo en nuestro campo de

aplicación del plasma, está llevando un mayor tiempo de estudio esta parte. Durante el año 2016, se va a seguir con este proceso para conseguir el mejor prototipo, que se evaluará mediante diferentes técnicas de caracterización.

6. Desarrollo de modificaciones superficiales sobre sustratos textiles.

Los casos de estudio seleccionados para la modificación de superficies textiles mediante nanotecnología, han sido los que a continuación se citan:

- Textil funcionalizado con nanocápsulas ignífugas.

En el textil funcionalizado con nanocápsulas ignífugas el objetivo radica en dotar a los tejidos de propiedades de retardancia a la llama mediante la incorporación de nanoencapsulados que incorporen activos retardantes a la llama.

- Electrohilatura de diferentes polímeros sobre papel.

El proceso de electrohilatura permite fabricar fibras poliméricas con diámetros comprendidos entre unos pocos nanómetros y un micrómetro, dependiendo del tipo de polímero y de las condiciones del proceso.

El objetivo es el estudio del tratamiento superficial del papel mediante velos de nanofibras con diferentes polímeros y/o su posibilidad de aditivación funcional con nanopartículas que pueden aportar características de protección a los velos que las contengan.

En esta primera anualidad del proyecto se depositarán los velos de nanofibras sobre sustratos de papel, mientras que en la segunda anualidad se extrapolarán los resultados a otros materiales (madera, metálicos, cerámicos...).

CASO 1: Textil funcionalizado con nanocápsulas ignífugas.

El paso inicial en la encapsulación es la elección del material de recubrimiento apropiado. Aunque el método de encapsulación puede afectar el mecanismo de liberación del centro activo, la formulación del recubrimiento por sí mismo es el factor más determinante. El material protector debe reunir ciertas propiedades que dependen de las características químicas del material encapsulado, aplicación, condiciones de almacenamiento y proceso al cual será expuesto.

Las características de un recubrimiento ideal para encapsular son:

- Baja viscosidad a altas concentraciones.
- Baja higroscopicidad para facilitar su manipulación y evitar la aglomeración.
- Capacidad de emulsificar y estabilizar el material central.
- Insoluble y no reactivo con el material central. El recubrimiento es soluble en los solventes alimenticios comunes, o en el producto alimenticio final.
- Proporcionar máxima protección al material central contra condiciones adversas como la luz, el pH, el oxígeno, la humedad y otros ingredientes reactivos.
- Permitir la liberación completa de solventes y otros materiales usados durante el proceso de encapsulación.
- Poseer bajo costo

Los materiales de recubrimiento se seleccionan de una amplia variedad de polímeros sintéticos y naturales:

Tabla 1. Clases de material de recubrimiento

Clases de Material de Recubrimiento	Tipos Específicos de Recubrimiento
Gomas	Goma arábica, agar, alginato de sodio, carragenina
Carbohidratos	Almidón, Maltodextrinas, sacarosa, jarabe de maíz, ciclodextrinas
Celulosas	Carboximetil celulosa, metil celulosa, etil celulosa, nitrocelulosa, acetilcelulosa
Lípidos	Cera, parafina, triestearina, ácido esteárico, monoglicéridos, diglicéridos, cera de abejas, aceites, grasas
Materiales inorgánicos	Sulfato de calcio, Silicato
Proteínas	Gluteína, caseína, gelatina, albúmina

El material de recubrimiento debe ofrecer algún mecanismo de liberación del centro activo a un tiempo determinado. Para que el material del núcleo sea cedido, es necesario que la cápsula se someta a algunas condiciones particulares que promuevan la liberación.

Estas condiciones para la cesión pueden hacerse dependientes de humedad, del pH, de la temperatura, de la solubilidad, de la presión que se ejerza sobre ellas o por una combinación de estos factores.

Para el desarrollo del presente proyecto, se han seleccionado las siguientes membranas envolventes del producto ignífugo:

- Quitosano: insoluble en agua.
- Alginato: insoluble en agua.
- Maltodextrina: soluble en agua.
- Goma arábiga: soluble en agua.

El proceso experimental de obtención las nanocápsulas ignífugas se especificará en posteriores entregables.

CASO 2: Electrohilatura de diferentes polímeros sobre papel.

1. Descripción de polímeros para electrohilatura.

Tres polímeros han sido empleados para el estudio de tratamiento superficial mediante velos de nanofibras y/o su posibilidad de aditivación funcional:

- **Alcohol de polivinilo (PVA).**
- **Poliamida 6 (PA6).**
- **Poliuretano termoplástico (TPU).**

Estos polímeros han sido seleccionados en base a la experiencia previa de AITEX en el procesado y preparación de disoluciones poliméricas de estos materiales para electrohilatura, así como en base a referencias bibliográficas identificadas en las cuales se propone la técnica de electrohilatura y/o la aditivación con nanopartículas diversas, como métodos de generación y aplicación de recubrimientos protectores de materiales diversos (papel, madera, metales, cerámicas, etc.).

2. Aditivación de nanofibras con nanopartículas.

Tres tipos de nanopartículas funcionales -que pueden aportar características de protección a los velos que las contengan- han sido estudiadas en cuanto a su capacidad de inclusión y aditivación de nanofibras:

- Plata (buscando funcionalidad anticorrosión y evitar la formación de biofilms y el crecimiento microbiano).
- Cobre (buscando funcionalidad anticorrosión y evitar la formación de biofilms y el crecimiento microbiano).

- Zinc (buscando funcionalidad anticorrosión y evitar la formación de biofilms y el crecimiento microbiano).
- Dióxido de titanio (buscando protección frente a radiación UV).

De esta manera, se cubren funcionalidades de interés para un amplio rango de materiales y aplicaciones finales: desde papel a madera, pasando por metales diversos, aleaciones de cobre, piezas plásticas, cerámicas, etc.

En primer lugar, puesto que la funcionalidad anticorrosión es altamente dependiente de las características eléctricas del aditivo, cabe hacer un pequeño inciso en cuanto a aditivos de interés en este sentido, que podrían ser empleados en la próxima anualidad del proyecto.

Los nanometales pueden aportar funcionalidad bactericida y de conducción eléctrica. Puede darse el caso de alguna aplicación muy concreta en la que intervenga un sustrato textil conductor recubierto, que deba cumplir con unos requerimientos de conducción eléctrica determinados. Puesto que el recubrimiento en sí está formado por polímeros con carácter aislante (en nuestro caso nanofibras formadas por polímeros como PVA, PA o TPU), la capacidad conductora del conjunto será deficiente. Que los materiales que conforman la base de los acabados textiles para recubrimiento sean aislantes, implica que en aquellas aplicaciones finales donde pueda interesar una buena conducción eléctrica entre sustratos que conformen un tejido recubierto, la propiedad de conducción eléctrica se perderá debido que en la capa cubriente no existe ninguna sustancia capaz de conducir la electricidad.

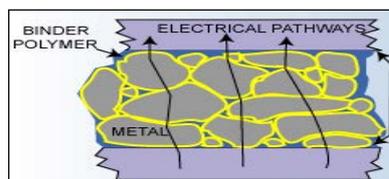


Figura 1. La conductividad eléctrica en sustratos recubiertos dependerá del contacto entre las partículas de aditivo y la resina cubriente. Si el recubrimiento no es conductor, la transmisión de electricidad se interrumpirá.

Una posible solución es la aditivación de la formulación del recubrimiento con partículas metálicas de carácter nanométrico. Desde hace unos años, existen en el mercado diversas familias de metales en formato “nano” (polvo, esferas, suspensiones, dispersiones coloidales...) que están siendo empleadas en aplicaciones de alto nivel tecnológico. En el sector textil, por ejemplo, se emplean estas nanopartículas metálicas para aditar y funcionalizar fibras sintéticas y dotarlas, por ejemplo, de propiedades antibacterianas, utilizando nanoplatina como aditivo en las fibras. Al igual que pueden emplearse para fibras

pueden emplearse para funcionalizar pastas de recubrimiento, obteniéndose cualquiera de las dos propiedades, según el artículo final buscado.

Tabla 2. Valores de resistividad (inversa de la conductividad) de algunos metales. Todos tienen una resistividad muy baja, por tanto, una muy elevada conductividad eléctrica.

Metal	Densidad específica (g/cm³)	Resistividad (ohm·cm)
Plata	10,5	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Cobre	8,9	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Oro	19,3	$2,3 \cdot 10^{-6}$
Aluminio	2,7	$2,9 \cdot 10^{-6}$

Si los metales de por sí ya poseen características conductoras, los nanometales todavía tienen esta propiedad más acentuada. Metales en formato “nano” están disponibles ya en el mercado, tales como nanoplata, nanocobre, nanotitanio, nanoplatino, nanoníquel, nanozinc... Ello puede ser empleado como generador de iones del metal por microcorrientes eléctricas al entrar en contacto con la superficie de otro metal, aprovechándose así como elemento de protección de la corrosión.