

2020

ENTREGABLE



Difusión

Transferencia de resultados

Proyecto "SMARTCOATING"

SOLUCIONES PARA LA OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS INTELIGENTES

Número de proyecto: 22000007

Expediente: IMAMCC/2020/1

Duración: Del 01/01/2020 al 31/12/2020

Coordinado en AIDIMME por: POCOVI MARTINEZ, SALVADOR

Línea de I+D: **SUPERFICIES MODIFICADAS**



**GENERALITAT
VALENCIANA**

ivACE
INSTITUTO VALENCIANO DE
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL

ÍNDICE

1 *Objetivos*

2 *Actividades realizadas*

3 *Justificación de la necesidad*

4 *Nivel tecnológico y grado de innovación*

5 *Resultados obtenidos*

6 *Medidas de información, publicidad y difusión realizadas*

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

1. Objetivos

- Desarrollo de sistemas de encapsulación de aditivos para recubrimientos tipo sol-gel
- Mejora de resistencia al fuego mediante adición de retardantes en superficie, mediante recubrimientos poco contaminantes

2. Actividades realizadas

Las actividades realizadas durante 2020 en este proyecto se muestran en la siguiente tabla.

Actividad	Nombre	Período de realización durante 2019
1	Estudio del estado del arte. Problemática de la corrosión. Problemática de los retardantes de llama.	01/01-15/03
2	Estudio del estado del arte. Nanocápsulas que contienen moléculas orgánicas. Indicadores de la corrosión. - Retardantes de llama ecológicos y no tóxicos.	16/03-31/05
3	Preparación de nanocápsulas con fenolftaleína.	01/06-15/09
4	Inclusión de nanocápsulas en formulaciones de recubrimientos.	16/09-15/11
5	Preparación de formulaciones con sílica y PDA. Inclusión en formulaciones.	16/11-15/12
6	Estudio de propiedades retardantes de llama de los recubrimientos con sílica y PDA.	01/12-31/12
7	Difusión del proyecto.	01/07
8	Transferencia y promoción de los resultados.	09/12

3. Justificación de la necesidad

Actividad 1. Estudio del estado del arte

- **Problemática de la corrosión**

La corrosión se define como el deterioro de un material por un ataque electroquímico ocasionado en su entorno. Dicho de otra forma, es la reacción electroquímica entre el metal y el medio en el que se encuentra (agua, humedad, contaminación, etc.), que provoca un deterioro del material. La velocidad a la que evoluciona depende de factores como la temperatura, la salinidad del fluido en contacto con el metal y las propiedades de los metales en cuestión. La corrosión es un problema civil e industrial que puede provocar la degradación de la producción, y por tanto un coste importante para las empresas.

Los efectos directos de la corrosión pueden incluir daños en:

- Equipamiento industrial
- Aviones comerciales o electrónica de vehículos
- Discos duros y computadoras utilizadas para controlar procesos complejos (por ejemplo, plantas de energía, instalaciones petroquímicas o fábricas papeleras)
- Salas de servidores y centros de datos
- Construcciones
- Mobiliario público
- Además de costes de reparación o reemplazo de equipo doméstico que falla

NACE Internacional publicó un estudio en 2016 en el cual se estimaba el coste global de la corrosión en la industria. Este estudio, en el que se examinaba la economía de la corrosión y el papel de la gestión de la corrosión en el establecimiento de las mejores prácticas de la industria, estimaba un coste global de 2.5 trillones de dólares (billones en Europa), alrededor del 3.4 % del PIB global.¹ En la Tabla 1 se muestra el coste en cada región:

¹ Jacobson, E. (Ed.). (2016) *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study (IMPACT)*. Houston (TX), U.S.A: NACE International.

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

Tabla 1. Coste global de la corrosión por región y sector en 2013.

Economic Regions	Agriculture CoC US\$ billion	Industry CoC US\$ billion	Services CoC US\$ billion	Total CoC US\$ billion	Total GDP US\$ billion	CoC % GDP
United States	2.0	303.2	146.0	451.3	16,720	2.7%
India	17.7	20.3	32.3	70.3	1,670	4.2%
European Region	3.5	401	297	701.5	18,331	3.8%
Arab World	13.3	34.2	92.6	140.1	2,789	5.0%
China	56.2	192.5	146.2	394.9	9,330	4.2%
Russia	5.4	37.2	41.9	84.5	2,113	4.0%
Japan	0.6	45.9	5.1	51.6	5,002	1.0%
Four Asian Tigers + Macau	1.5	29.9	27.3	58.6	2,302	2.5%
Rest of the World	52.4	382.5	117.6	552.5	16,057	3.4%
Global	152.7	1446.7	906.0	2505.4	74,314	3.4%

En España el sector del metal es responsable del 7 % del PIB español, del 31 % de la formación bruta de capital, del 42 % del total de las exportaciones de bienes y del 24 % del gasto en I+D+i de nuestro país. La Industria del Metal supone el 44 % de la producción industrial en España y el 40 % del empleo industrial en España.²

El sector metalmeccánico de la Comunitat Valenciana engloba un conjunto de actividades económicas muy heterogéneo, ya que abarca industrias tan diversas como la joyería, carpintería metálica, fabricación de maquinaria, fabricación de equipos y componentes electrónicos, componentes de automoción y tratamiento de superficies, entre otras. El Sector Metalmeccánico en la Comunidad Valenciana supone algo más del 10% del total de empresas de la economía valenciana, que en el año 2012, según datos de DIRCE (Directorio Central de Empresas) contaba con un total de 342484 empresas. Da empleo a casi 200000 personas, esto es, el 10.77% de la población ocupada valenciana.³

Debido a lo mencionado anteriormente, el coste económico atribuido a la corrosión industrial y de otros tipos es muy elevado en la Comunitat Valenciana y en España; alrededor de 1356 millones de € en total durante el año 2013.¹ A estos costes hay que sumar los asociados al impacto medioambiental y la pérdida de vidas humanas por accidentes cuya causa principal es la corrosión.

El estudio del NACE concluyó que si se implementaban buenas prácticas preventivas de corrosión, se podría producir un ahorro global de entre el 15 % y el 35 % del coste del daño, alrededor de 375-385 billones de dólares (miles de millones en Europa).¹ Por lo tanto, se hace imprescindible establecer métodos de protección y control que nos permitan evitar o al menos retrasar la incidencia de los procesos corrosivos

² CONFEMETAL (2015) Propuestas de CONFEMETAL para reindustrializar España.

³ FEMEVAL (2013) Plan Industrial Metal.



“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

- **Problemática de los retardantes de llama**

El término retardantes de llama incluye un grupo diverso de sustancias químicas o minerales que se agregan a materiales fabricados como plásticos y textiles, y acabados de superficies y revestimientos. Estos compuestos químicos se pueden añadir a los productos como un copolímero durante la polimerización de un polímero, mezclado con el polímero en un proceso de moldeo o extrusión o, en especial para textiles, aplicado como un tóxico final. Los retardantes de llama son activados por la presencia de una fuente de ignición, por lo que se utilizan con el objetivo de que los productos mencionados sean más resistentes al fuego. Los minerales ignífugos se usan, normalmente, como aditivos, mientras que los compuestos químicos organohalogenados y compuestos organofosforados pueden ser reactivos o aditivos.

Los retardantes pueden integrar del 5 al 30% del peso total de los productos que los llevan. Decenas de miles de toneladas de estas sustancias se utilizan cada año en el mundo, y acaban en buena medida en los hogares.^{4,5} Algunos de ellos son simples aditivos de los productos que no están demasiado unidos químicamente a ellos, por lo que pueden ser liberados fácilmente al ambiente interior del hogar por plásticos, aparatos eléctricos y electrónicos, cables, muebles, tejidos, colchones, espuma de poliuretano, moquetas, alfombras, y también en la oficina. Como consecuencia de esto, estos compuestos son detectados frecuentemente, por ejemplo, como contaminantes del polvo doméstico.

Los retardantes de llama son muy útiles a la hora de prevenir la combustión de muchos productos de uso cotidiano. Sin embargo, en Estados Unidos se han dictado normas para eliminar o reducir la presencia de algunas de estas sustancias.⁶ También varias de ellas han sido incluidas en el Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes, con el fin de reducir su presencia.⁷ A consecuencia de estas y otras medidas, algunos retardantes de llama, identificados como conflictivos, están siendo sustituidos por otras sustancias. Sin embargo, se da el caso de que muchos productos que los contengan pueden seguir presentes en los hogares y de su alta persistencia en el medio ambiente. Por todo esto, no es raro que algunas de las sustancias de sustitución acaben también siendo identificadas como problemáticas.

En relación con lo mencionado anteriormente existen diferentes estudios que indican que, especialmente, los niños en edad de aprender a caminar y los niños en edad preescolar tienen una cantidad de agentes retardantes de llama en la sangre 3 veces más elevada que sus madres. Otros estudios muestran que niños californianos tienen niveles mucho más elevados de polibromodifenil éteres (PBDE, por sus siglas en inglés), en comparación con niños europeos o mexicanos. La exposición a estos retardantes de llama es peligrosa, ya que generan problemas hormonales y son

⁴ A. Sjödin *et al.* “A review on Human Exposure to Brominated Flame Retardants-Particularly Polybrominated Diphenyl Ethers” 29 (2003) 829-839.

⁵ S. Harrad *et al.* “Indoor Contamination with Hexabromocyclododecanes, Polybrominated Diphenyl Ethers, and Perfluoroalkyl Compounds: An Important Exposure Pathway for People?” *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 3221–3231.

⁶ J. DiGangi *et al.* “San Antonio Statement on Brominated and Chlorinated Flame Retardants” *Environ. Health Perspect.* 118 (2010) A516–A518.

⁷ https://ec.europa.eu/environment/chemicals/international_conventions/index_en.htm



“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

potencialmente dañinos, principalmente, para el sistema nervioso central de los niños.^{8,9} También se ha demostrado que mujeres expuestas a los PDBEs en su edad infantil presentaron problemas de reproducción en su edad adulta.¹⁰

Como consecuencia de lo mencionado anteriormente, se produjo una reducción del uso de los PDBEs ya que se demostró que eran tóxicos. Tras las restricciones aplicadas a los PBDEs en USA y Europa en el año 2009, se comenzaron a sustituir por los OPFRs. Los OPFRs que presentan un mecanismo de acción similar a los PDBEs (Figura 1):

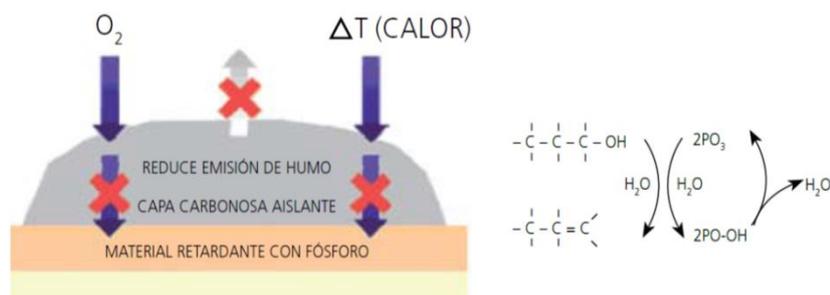


Figura 1. Esquema de acción de un retardante en base fósforo.¹¹

Como se puede ver en la Figura 2, enseguida se comenzaron a aplicar medidas restrictivas hacia los OPFRs, ya que se estaba demostrando que también eran tóxicos para el ser humano y nocivos para el medio ambiente.¹²

⁸ M. Rose *et al.* “BDEs in 2 - 5-Year-Old Children from California and Associations with Diet and Indoor Environment” *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 2648–2653.

⁹ R. A. Rudel *et al.* “Phthalates, Alkylphenols, Pesticides, Polybrominated Diphenyl Ethers, and Other Endocrine-Disrupting Compounds in Indoor Air and Dust” *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 4543–4553.

¹⁰ C. M. Small *et al.* “Reproductive Outcomes Among Women Exposed to a Brominated Flame Retardant In Utero” *Arch. Environ. Occup. Health.* 66 (2011) 201–208.

¹¹ O. González “Los Retardantes de Fuego” *BIT* 66 (2009).

¹² A. Blum *et al.* “Organophosphate Ester Flame Retardants: Are They a Regrettable Substitution for Polybrominated Diphenyl Ethers?” *Environ. Sci. Technol. Lett.* 6 (2019) 638–649.

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

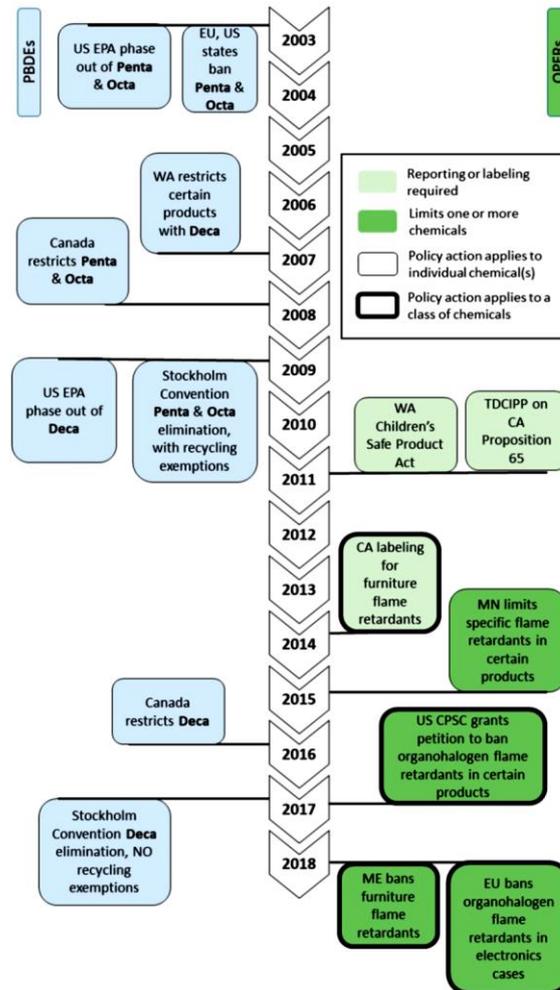


Figura 2. Escala de tiempo de las restricciones que han sufrido los PBDEs y los OPFRs.¹²

Esto sucede, básicamente, porque la estructura química de los diferentes OPFRs que sustituyen a los PDBEs es muy similar (Figura 3). Además, la volatilidad de los primeros es mucho mayor que la de los PDBEs. Esto hace que los OPFRs se encuentren en mayor medida que los PDBEs en el ambiente. Por todas estas cuestiones, la Unión Europea prohibió los OPFRs halogenados para su uso en aparatos electrónicos.^{12, 13}

¹³ P. O. Darnerud, “Toxic Effects of Brominated Flame Retardants in Man and in Wildlife” Environ. Int. 29 (2003) 841–853.

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

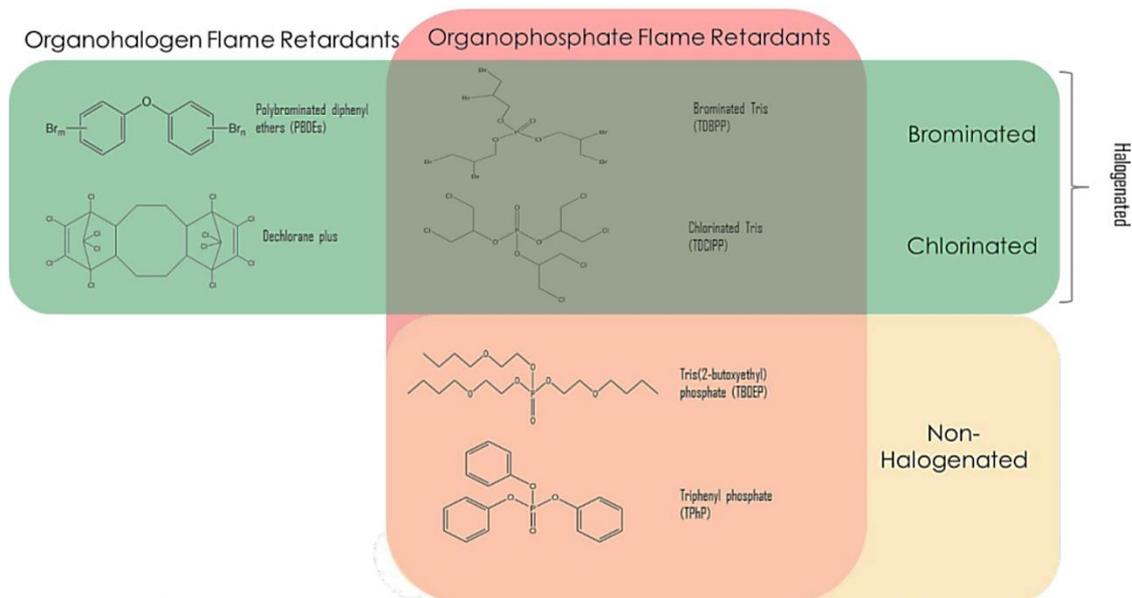


Figura 3. Diagrama que muestra la estructura química de los PDBEs y los OPFRs y su relación entre ellos.¹²

Por todo lo comentado anteriormente, existe una gran necesidad de generar productos que ofrezcan resistencia al fuego, pero que a la vez sean menos dañinos para el ser humano y medioambientalmente compatibles.

• **Conclusiones**

- Existe la necesidad de obtener aditivos que nos ayuden a detectar la corrosión de forma temprana
- Existe la necesidad de generar nuevos aditivos y recubrimientos que confieran propiedades retardantes de llama a materiales de uso cotidiano, que no sean tóxicos para el ser humano y sean benignos con el medio ambiente
- Mediante el desarrollo de estos productos se pretende mejorar las propiedades de productos derivados del metal, la madera y el plástico, muy importantes en el tejido empresarial de la Comunitat Valenciana.

4. Nivel tecnológico y grado de innovación

Actividad 2. Estudio del estado del arte

- ***Nanocápsulas que contienen moléculas orgánicas. Indicadores de la corrosión***

En la práctica, existen tres grandes grupos de métodos que permiten luchar contra la corrosión: métodos que evitan que el material que nos interesa sea el que se auto-corroa (protección catódica), métodos que intervienen sobre el entorno alterando su composición, y métodos que impiden que el material metálico y el medio agresivo entren en contacto (recubrimientos). Estos últimos son los métodos más efectivos y los más utilizados, ya que crean una barrera entre el metal y el ambiente corrosivo y, adicionalmente, se pueden añadir aditivos que ralenticen o supriman activamente la corrosión.¹⁴

Los ahorros derivados de aplicar estos métodos son pertenecen a dos categorías:

- Directos: reducción de los gastos de reparación y mantenimiento, de pérdida de materiales, de sustitución por daños a los equipos
- Indirectos: reducción de desperdicios sólidos que se acumulan en centros de reciclado, ahorro de energía y reducción de las emisiones de CO₂ al tener que fabricar menos productos metálicos, conservación de los recursos naturales, menor riesgo para la salud y seguridad de las personas, etc.

Por tanto, aunque los metales se corroen por su propia naturaleza, los daños originados por la corrosión pueden retrasarse en el tiempo, reducirse sustancialmente e incluso, a veces, evitarse por completo. Para cumplir con estos objetivos se hace necesario definir métodos de protección y control que sean confiables y económicamente viables. En este sentido, sería deseable que los estados promovieran la investigación de nuevos desarrollos tecnológicos y la implantación de métodos para luchar contra la corrosión.

Sin embargo, las barreras que se aplican para ralentizar o evitar la corrosión también pueden esconder o enmascarar los procesos de corrosión a simple vista, y complicar la detección del inicio del proceso en el sustrato. La detección temprana de la corrosión y de los daños en los recubrimientos puede evitar accidentes catastróficos e iniciar acciones de mantenimiento más simples y menos costosas.

La corrosión se produce, normalmente, por una reacción de dos partes, una anódica (oxidación del metal) y otra catódica (reducción de moléculas de oxígeno o de agua que se encuentran en el ambiente).¹⁴

¹⁴ E. Ghali, V. S. Sastri, M. Elboudjaini (2007) *Corrosion, Prevention and Protection: Practical Solutions*. Chichester, England: Wiley.

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

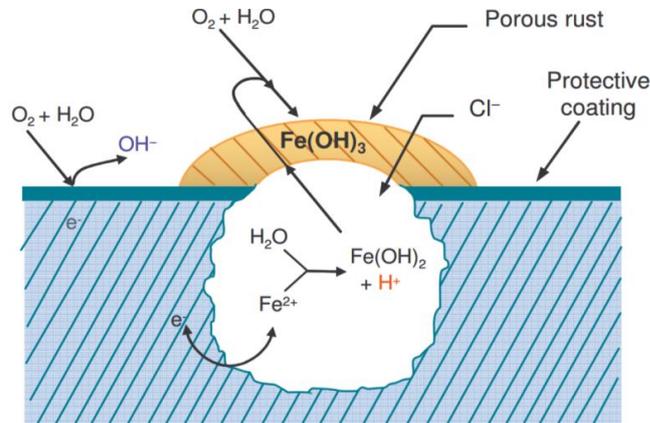
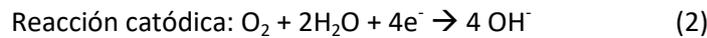
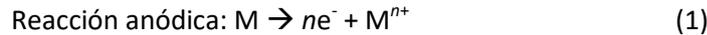


Figura 4. Reacciones que se producen durante la corrosión de una pieza de acero tras la rotura de un recubrimiento protector.¹⁵

Con el inicio de la corrosión, el pH aumenta localmente en las áreas catódicas, como consecuencia de la formación de iones hidróxido, mientras que la acidificación ocurre en las zonas anódicas, debido a las reacciones de hidrólisis. Los lugares anódicos y catódicos suelen estar separados en el espacio, especialmente en los casos de metales tratados con recubrimientos. Gracias a esto, las variaciones de pH que se producen por los distintos procesos de oxidación y reducción pueden utilizarse para detectar y localizar los puntos activos de corrosión; estos puntos pueden estar confinados en defectos del recubrimiento o se pueden detectar debajo del recubrimiento, si los indicadores de pH se encuentran incluidos como aditivos en un recubrimiento transparente, como puede ser un recubrimiento sol-gel.

A veces, los compuestos activos se pueden añadir en su forma nativa a los recubrimientos sin comprometer su estructura ni sus propiedades intrínsecas.¹⁶ Sin embargo, en la mayoría de los casos esto no es así; la interacción de los componentes funcionales activos que se añaden a la formulación del recubrimiento produce efectos indeseables como pérdida de funcionalidad, disminución del efecto barrera y adhesión deficiente al sustrato.¹⁷ Una forma de evitar este efecto negativo es mediante la encapsulación del componente activo antes de su introducción en la formulación del

¹⁵ W. Li, L. M. Calle “Review of pH and Electrochemical Responsive Materials for Corrosion Control Applications” NACE Corrosion 2008.

¹⁶ J. Zhang *et al.* “Corrosion-sensing Behavior of an Acrylic-based Coating System” Corrosion 55 (1999) 957-967.

¹⁷ D. Raps *et al.* “Electrochemical Study of Inhibitor-containing Organic-Inorganic Hybrid Coatings on AA2024” Corros. Sci. 51 (2009) 1012-1021.

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

recubrimiento. La inmovilización de los componentes activos en nanocápsulas confiere una liberación controlada del compuesto activo y previene interacciones indeseadas.¹⁸

Se pretende desarrollar aditivos que, al añadirlos a recubrimientos sol-gel, ayuden a detectar de forma temprana el inicio de la corrosión en diferentes piezas metálicas, con el objetivo de minimizar el coste que se produce al intentar reparar piezas que ya están muy deterioradas por la corrosión. Estos recubrimientos no son tóxicos para el ser humano, ya que son en base de sílica, además son benignos con el medio ambiente. Los aditivos que se pretende preparar, en principio, también estarán basados en la sílica o en materiales biocompatibles y benignos para el medio ambiente.

En los últimos años, se ha utilizado la fenolftaleína como un indicador de corrosión.^{16, 19} Este indicador de pH se ha elegido por su buena intensidad de color a pHs altos y su contraste de colores entre la forma del indicador en medio ácido (incolore) y en medio alcalino (rosa). Otro aspecto importante es su viraje de color a pH alcalino (> 8.2), pero muy cercano al pH neutro (= 7), presentado en la Figura 5; estas propiedades son muy útiles para la detección del inicio de la corrosión y, así, evitar los falsos positivos de corrosión.

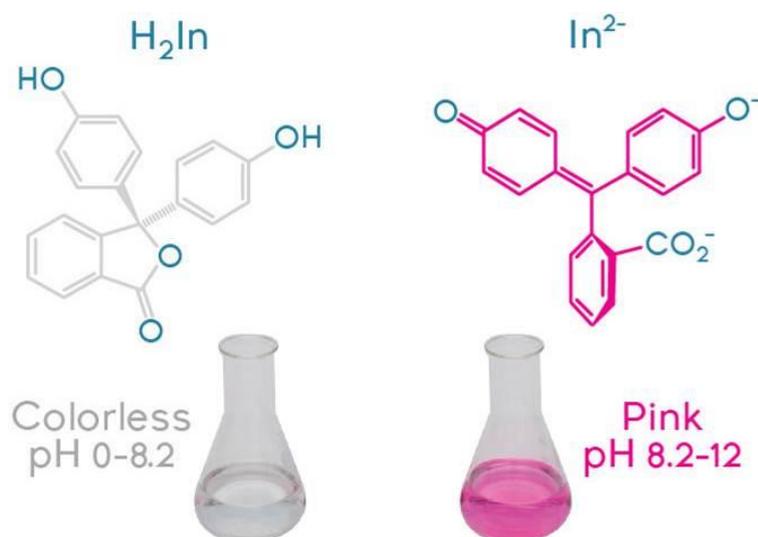


Figura 5. Estructura molecular de la fenolftaleína y color en diferentes rangos de pH.²⁰

Se han realizado diferentes trabajos en los que se ha encapsulado la fenolftaleína para utilizarla como agente indicador de la corrosión. Se ha conseguido encapsular fenolftaleína en nanocápsulas generadas por polímeros como derivados de carbamatos de dextrano;²¹ también se han combinado monómeros y pre-polímeros sensibles a los cambios de pH, como pueden ser formaldehído de urea y

¹⁸ M. G. S. Ferreira, M. L. Zheludkevich, J. Tedim (2011) *Nanocoatings and Ultra-Thin Films: Technologies and Applications*. Cambridge, England: Woodhead Publishing.

¹⁹ I. M. El-Nahhal *et al.* “Encapsulation of Phenolphthalein pH-Indicator into a Sol-Gel Matrix” *J. Dispersion Sci. Technol.* 22 (2001) 583–590.

²⁰ <https://chemistry.stackexchange.com/questions/82757/why-is-phenolphthalein-at-ph-10-non-planar>

²¹ G. Engelman *et al.* “Dextran Carbamates—Materials for Microencapsulation” *Indust. Crops Prod.* 20 (2004) 37–48.

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

formaldehído de melanina, combinados con un agente de entrecruzamiento que contienen en su estructura uno o más grupos éster y mercapto como puede ser el tetrakis pentaeritritol (3-mercaptopropionato).²² Estas cápsulas liberan el agente indicador cuando el pH aumenta como consecuencia del inicio de la corrosión.

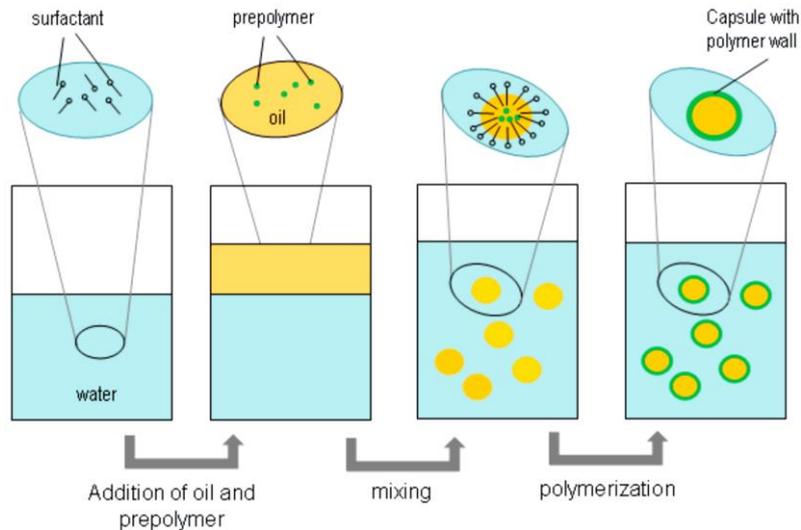


Figura 6. Preparación de micro-cápsulas por emulsión utilizando un pre-polímero.²²

Por otro lado, también se han generado micro-cápsulas que pueden contener en su interior moléculas orgánicas grandes como el caso de los hidrogeles de ácido poli(metacrílico);²³ de ácido poli(láctico-co-glicólico) (PLGA), que es biocompatible y no es tóxico para el medio ambiente.²⁴ Sin embargo, en los trabajos anteriores existen problemas que no se han resuelto tales como la estabilidad mecánica de las cápsulas o las restricciones de tamaño de éstas.

Una solución a los problemas indicados anteriormente podría ser la generación de cápsulas con un material que sea poco deformable y mecánicamente resistente como la sílica. Además, debe controlarse su tamaño y degradarse solo cuando existe un aumento de pH. Se han desarrollado

²² a) W. Li, L. M. Calle “Controlled Release Microcapsules For Smart Coatings” NACE Corrosion 2007; b) W. Li, L. M. Calle “Coatings and Methods for Corrosion Detection and/or Reduction” 2010 US Patent Specification 7790225B1; c) L. M. Calle *et al.* “Smart Coatings for Autonomous Corrosion Detection and Control” AIAA SPACE 2010 Conference & Exposition (2010); d)

²³ V. Kozlovskaya *et al.* “Poly(methacrylic acid) Hydrogel Films and Capsules: Response to pH and Ionic Strength, and Encapsulation of Macromolecules” Chem. Mater. 18 (2006) 328-336.

²⁴ a) Y-P Li *et al.* “PEGylated PLGA Nanoparticles as Protein Carriers: Synthesis, Preparation and Biodistribution in Rats” J. Control. Release 71 (2001) 203–211; b) H. K. Makadia, S. J. Siegel “Poly Lactic-co-Glycolic Acid (PLGA) as Biodegradable Controlled Drug Delivery Carrier” Polymers. 3 (2011) 1377–1397; c) B. Patel, S. Chakravorty “Biodegradable Polymers: Emerging Excipients for the Pharmaceutical and Medical Device Industries” J. Excipients and Food Chem. 4 (2013) 126-157; d) A. H. Salama *et al.* “A Novel Method for Preparing Surface-Modified Fluocinolone Acetonide Loaded PLGA Nanoparticles for Ocular Use: In Vitro and In Vivo Evaluations” AAPS PharmSciTech. 17 (2016) 1159-1172; e) X. He *et al.* “Size-Exclusive Nanoporous Biodegradable PLGA Capsules for Drug Delivery Implants and In Vivo Stability in the Posterior Segment” ACS Appl. Bio Mater. 3 (2020) 1722–1729.

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

varios trabajos en los que se produce la encapsulación de sustancias orgánicas en micro o nano-cápsulas de sílica. Entre estas sustancias se encuentra la fenolftaleína,²⁵ aunque existen otros métodos que también podrían ser válidos para la encapsulación del indicador de pH en cuestión.²⁶ Estos métodos están basados en la formación de micelas de aceite en agua (o/w) mediante emulsión. Los dos métodos se diferencian, principalmente, en que en uno se generan las micelas por emulsión con ultrasonidos (Figura 7), mientras que en el otro se generan las micelas mediante agitación vigorosa (Figura 8).

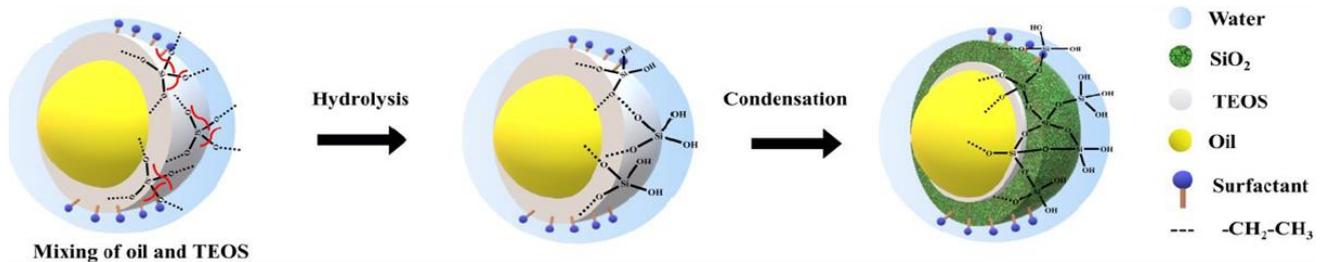


Figura 7. Generación de la corteza de SiO₂ mediante la reacción sol-gel sobre la microemulsión por ultrasonidos.²⁶

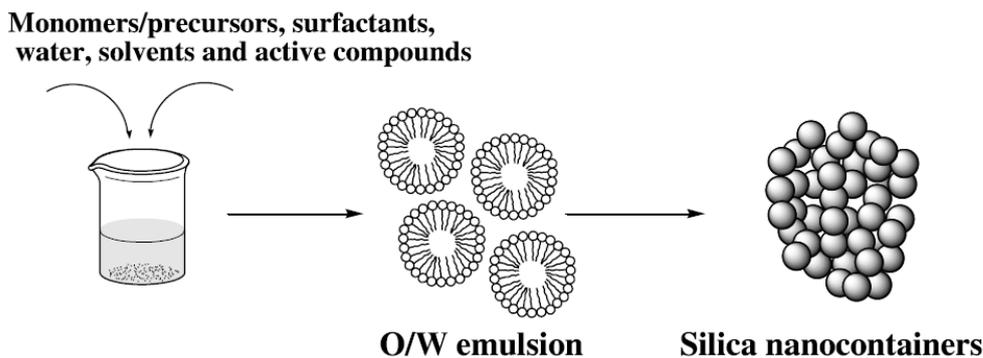


Figura 8. Preparación de nanocontenedores de SiO₂ con fenolftaleína en su interior por el método de la emulsión mediante agitación.²⁵

Otra alternativa desarrollada en los últimos años es la generación de nanocápsulas con capas múltiples de quitosano y ácido poli(acrílico). En este caso se generan los núcleos de las cápsulas también por emulsión y, posteriormente, se van añadiendo de forma alterna capas de ácido poli(acrílico) y quitosano (Figura 9). Estas cápsulas también son sensibles al pH, pero son mecánicamente más resistentes que los hidrogeles mencionados anteriormente.²⁷ Estas cápsulas en

²⁵ F. Maia *et al.* “Nanocontainer-based Corrosion Sensing Coating” *Nanotechnology* 24 (2013) 415502

²⁶ A. Jobdeedamron *et al.* “Encapsulation and Release of Essential Oils in Functional Silica Nanocontainers” *Langmuir* 34 (2018) 13235–13243

²⁷ a) Y. J. Bo *et al.* “Interaction of Chitosan with Hydrogel of Poly(Acrylic Acid) and Preparation of Encapsulated Drugs” *Eurasian ChemTech J.* 3 (2001) 191-194; b) L. Y. Zakharova *et al.* “Polyelectrolyte Capsules with Tunable

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

concreto comienzan su hidrólisis a pH entre 6 y 7, cuando se encuentran en disolución, lo que hace que se libere la sustancia indicadora de la corrosión justo antes de que se produzca el cambio de color.

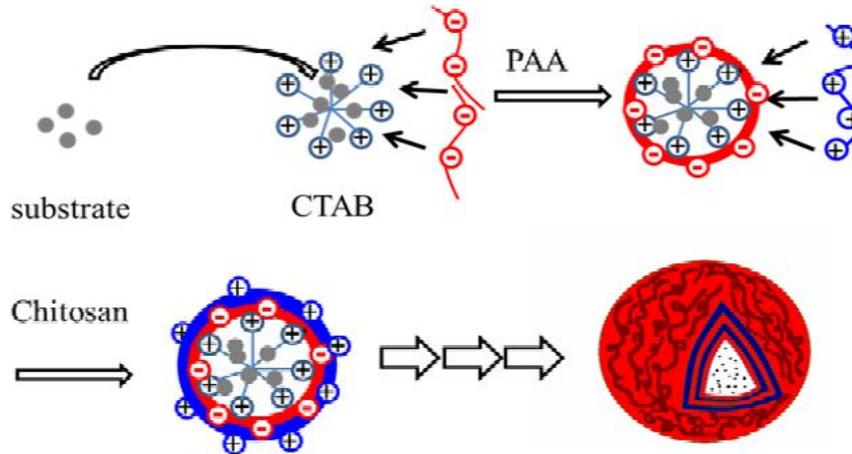


Figura 9. Formación de las cápsulas de ácido poli(acrílico) y quitosano con moléculas hidrofóbicas en su interior.^{27c)}

Tras la revisión del estado del arte, se van a preparar diferentes tipos de cápsulas para la encapsulación de fenolftaleína; basándonos en algunos métodos descritos anteriormente. Estos aditivos pueden tener aplicaciones muy variadas; estas cápsulas se pueden incluir, por ejemplo, en la formulación de recubrimientos sol-gel que se aplicarán sobre sustratos metálicos, para utilizar su capacidad como indicadores de corrosión.

- **Retardantes de llama ecológicos y no tóxicos**

Los retardantes de llama halogenados (PDBE) y fosforados (OPFR) han sido y siguen siendo muy usados ya que ofrecen un buen efecto retardante de llama en todo tipo de objetos cotidianos. Sin embargo, son nocivos para el ser humano y el medio ambiente, tal y como se ha comentado anteriormente. Aunque estos retardantes de llama han sido los más utilizados en los productos comerciales durante muchos años, existe una gran cantidad de compuestos retardantes de llama. En la Tabla 2 se pueden ver diferentes retardantes de llama y sus mecanismos de acción.

Shell Behavior Fabricated by the Simple Layer-by-Layer Technique for the Control of the Release and Reactivity of Small Guests” J. Phys. Chem. C 116 (2012) 18865–18872; c) L. Y. Zakharova *et al.* “The Polyacrylic Acid/Modified Chitosan Capsules with Tunable Release of Small Hydrophobic Probe and Drug” 471 (2015) 93-100.

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

Tabla 2. Lista de las principales familias de ignífugos, los mecanismos de actuación y los sistemas de aplicación.

Sistema de ignifugación	Mecanismos de actuación	Principales tipos
Minerales	<ul style="list-style-type: none"> - Se descomponen endotérmicamente absorbiendo energía y liberan moléculas no inflamables que diluyen los gases combustibles. - El residuo inorgánico restante forma una capa protectora. 	<ul style="list-style-type: none"> - Hidróxidos metálicos (p. ej. $Al(OH)_3$ y $Mg(OH)_2$). - Hidroxicarbonatos (p. ej. hidromagnetita). - Boratos (p. ej. borato de zinc).
Halogenados	<ul style="list-style-type: none"> - Eliminan los radicales libres muy reactivos ($H\bullet$ y $OH\bullet$) generados en la descomposición térmica de los polímeros durante la combustión, lo que frena dicha descomposición. 	<ul style="list-style-type: none"> - Tetrabromobisphenol A (TBBPA), polibromodifenil éteres (PBDE)). - Monómeros y copolímeros halogenados.
Basados en fósforo	<ul style="list-style-type: none"> - Su descomposición produce ácido fosfórico que condensa para dar estructuras fosforiladas y desprender agua. Esto acaba dando lugar a una capa protectora carbonosa. - Pueden volatilizarse en la fase vapor formando radicales libres y actuando como “secuestradores” de radicales $H\bullet$ y $OH\bullet$. 	<ul style="list-style-type: none"> - Fósforo rojo. - Fosfatos inorgánicos (p. ej. polifosfato de amonio (APP)). - Compuestos basados en fósforo orgánico (p. ej. ésteres fosfatos, fosfonatos y fosfinatos). - Sistemas intumescentes.
Basados en nitrógeno	<ul style="list-style-type: none"> - Cuando la melamina sublima, absorbe una gran cantidad de energía, disminuyendo la temperatura. Cuando descompone, libera amoníaco, que diluye el oxígeno y los gases combustibles. - Puede formar una capa carbonosa protectora en la fase condensada. 	<ul style="list-style-type: none"> - P. ej. Melamina.
Basados en silicio	<ul style="list-style-type: none"> - Migración del FR hacia la superficie del material durante la combustión seguido de la formación de una capa que retarda la llama. 	<ul style="list-style-type: none"> - Siliconas (p. ej. polidimetilsiloxano (PDMS)). - Sílice (SiO_2). - Silsesquioxanos. - Silicatos.
Partículas nanométricas	<ul style="list-style-type: none"> - Las partículas nanométricas permiten una reducción considerable en el contenido de carga ya que el área interfacial entre el polímero y la nanocarga se incrementa sustancialmente. - El mecanismo de actuación frente a la llama depende de la morfología de la partícula, de la dispersión en la matriz, del contenido en carga, etc. 	<ul style="list-style-type: none"> - Por capas (p. ej. Nanoarcillas). - Fibrosos (p. ej. nanotubos de carbono (CNTs), sepiolita o grafeno). - En partículas, (p. ej. sílice esférica, POSS y óxidos metálicos (TiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 o Sb_2O_3)).

Los retardantes de llama que parecen más interesantes, por sus propiedades menos nocivas para el ser humano y para el medio ambiente, son los basados en silicio y los nanomateriales. Estos nanomateriales se han utilizado en prendas textiles mostrando resultados prometedores.^{28,29} En la Figura 10 podemos ver el mecanismo de acción de un retardante de llama inorgánico, basado en nanomateriales.

²⁸ M. Norouzi *et al.* “Nanoparticles as Effective Flame Retardants for Natural and Synthetic Textile Polymers: Application, Mechanism, and Optimization” *Polymer Rev.* 55 (2015) 1–30.

²⁹ W. He *et al.* “Flame Retardant Polymeric Nanocomposites Through the Combination of Nanomaterials and Conventional Flame Retardants” *Prog. Mater. Sci.* 114 (2020) 100687

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

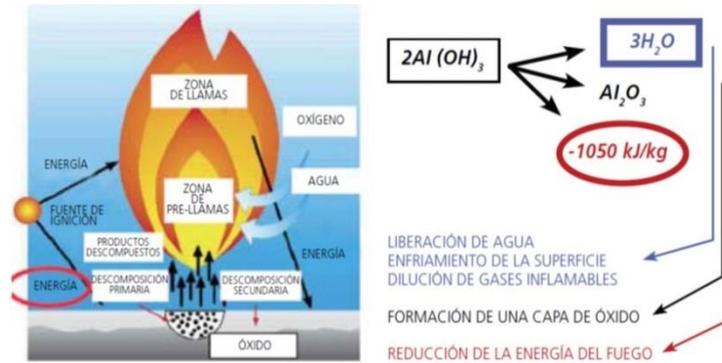


Figura 10. Esquema de acción de un retardante inorgánico.¹¹

Hay muchos trabajos en los que los OPFRs se siguen usando junto con nanomateriales para disminuir la cantidad de fósforo a añadir, pero sin descuidar el efecto retardante de llama necesario en los productos. Por ejemplo, los OPFRs se han sustituido parcialmente en textiles por nanopartículas de TiO_2 mostrando buenos resultados.³⁰

Los nanomateriales basados en carbono también han sido utilizados como retardantes de llama para diferentes aplicaciones. Los nanotubos de carbono mostraron resultados prometedores cuando se sometieron películas delgadas de estos materiales a test de inflamabilidad.³¹ El grafeno también ha sido utilizado como retardante de llama en plásticos dando buenos resultados.³² Tanto los nanotubos como el grafeno, además, confieren a los materiales buena resistencia mecánica; el problema de estos materiales es su elevado coeficiente de absorción,^{33,34} por lo que una pequeña cantidad de estos ennegrece en gran medida el producto final, haciendo estos nanomateriales útiles solo para algunos productos o aplicaciones.

Otros materiales utilizados como retardantes de llama han sido los basados en dióxido de silicio (SiO_2). Entre ellos se encuentran los polidimetilsiloxanos³⁵ y los silesquioxanos.³⁶ Éstos se utilizan, normalmente, junto con otros aditivos como los polifosfatos.

³⁰ Y.L. Lam *et al.* “Effect of Titanium Dioxide on the Flame-Retardant Finishing of Cotton Fabric” *J. App. Polym. Sci.* 121 (2011) 267–278.

³¹ D. Janas *et al.* “Flame-Retardant Carbon Nanotube Films” *App. Surf. Sci.* 411 (2017) 177–181.

³² S. Lu *et al.* “Nanoreinforcements of Two-Dimensional Nanomaterials for Flame Retardant Polymeric Composites: An Overview” *Adv. Polym. Technol.* 2019, Article ID 4273253.

³³ F. Schöppler *et al.* “Molar Extinction Coefficient of Single-Wall Carbon Nanotubes” *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 14682–14686.

³⁴ M. Ojrzyńska *et al.* “Study of Optical Properties of Graphene Flakes and Its Derivatives in Aqueous Solutions” *Opt. Express* 28 (2020) 7274–7281.

³⁵ a) K. Hayashida *et al.* “Flame Retardant Mechanism of Polydimethylsiloxane Material Containing Platinum Compound Studied by Analytical Pyrolysis Techniques and Alkaline Hydrolysis Gas Chromatography” *Polymer* 44 (2003) 5611–5616; b) P. Lv *et al.* “Study on Effect of Polydimethylsiloxane in Intumescent Flame Retardant Polypropylene” *J. Polym. Res.* 16 (2009) 81–89; c) S. Hamdani *et al.* “Flame Retardancy of Silicone-Based Materials” *Polym. Deg. Stab.* 94 (2009) 465–495.

³⁶ a) S. Bourbigot *et al.* “Polyhedral Oligomeric Silesquioxane as Flame Retardant for Thermoplastic Polyurethane” *Polym. Deg. Stab.* 94 (2009) 1230–1237; b) Y. Dong *et al.* “Phenolic Resin/Polyhedral Oligomeric

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

Recientemente, también se han utilizado nanomateriales de SiO₂ preparados mediante tecnología sol-gel como retardantes de llama. Éstos son biocompatibles y poco tóxicos y han demostrado buen efecto retardante de llama en espuma de poliuretano (PU).³⁷ En el trabajo en cuestión, la espuma de poliuretano ha sido tratada mediante una reacción sol-gel, con una mezcla de tetraetil ortosilicato (TEOS), propanol y amoniaco. Este tratamiento se realizó por inmersión de la espuma de PU en la formulación sol-gel. Se pudo observar que el tratamiento sol-gel ofrecía una cubrición superior en la esponja, en comparación con otro tipo de retardantes de llama. Además, en la Figura 11 se puede observar que la llama se extinguía rápidamente y no se producía desprendimiento de porciones incandescentes de la esponja.

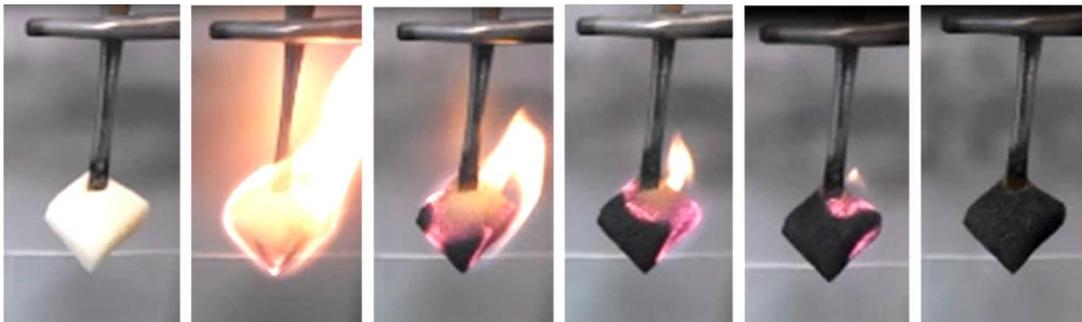


Figura 11. Fotos a diferentes tiempos de esponja de PU tratado con sol-gel de sílica. La duración fue de 15 s.³⁷

Otro sistema biocompatible y poco tóxico que ha presentado un gran efecto retardante de llama en espuma de PU ha sido la polidopamina (PDA).³⁸ El monómero de la PDA, la dopamina, es un material biocompatible y poco tóxico que se puede encontrar en las conchas de los moluscos. Este compuesto se aplicó a la espuma de poliuretano por inmersión de dicha espuma en la formulación. Transcurrido cierto tiempo, se extrajo la espuma tratada con PDA. Se pueden añadir varias capas de PDA, aumentando el efecto retardante de llama al aumentar el número de capas.

Silsesquioxane (POSS) Composites: Mechanical, Ablative, Thermal, and Flame Retardant Properties” Polym. Adv. Technol. 30 (2019) 2075–2085.

³⁷ D.J. Brannum *et al.* “Flame-Retardant Polyurethane Foams: One-Pot, Bioinspired Silica Nanoparticle Coating” ACS Appl. Polym. Mater. 1 (2019) 2015–2022.

³⁸ J.H. Cho *et al.* “Bioinspired Catecholic Flame Retardant Nanocoating for Flexible Polyurethane Foams” Chem. Mater. 27 (2015) 6784–6790.

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

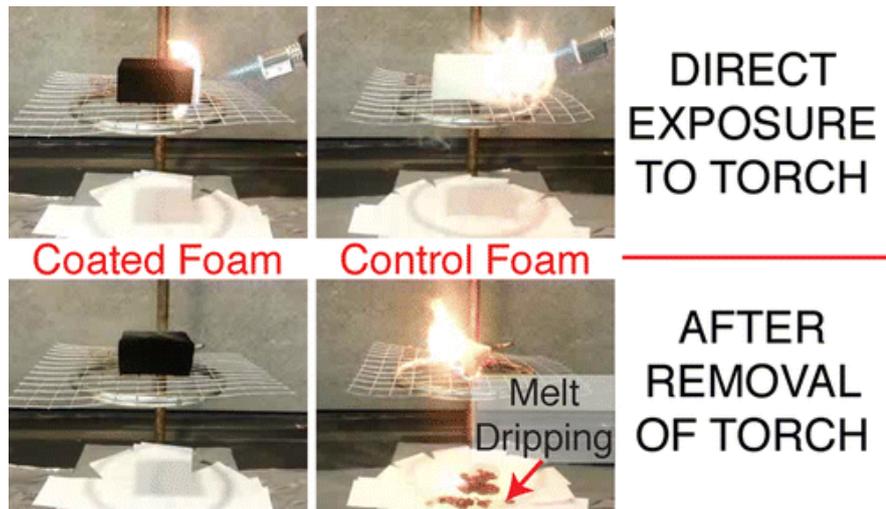


Figura 12. Imágenes de espuma de PU tratadas (izquierda) y sin tratar (derecha) aplicándoles calor con un soplete y el efecto que produce la llama.³⁸

Los dos tratamientos descritos anteriormente muestran resultados prometedores en cuanto al efecto retardante de llama y, además, son biocompatibles y su toxicidad es muy baja. Se van a evaluar estos dos tipos de aditivos como agentes retardantes de llama, aplicados en diferentes formulaciones sobre un sustrato tipo silestone.

5. Resultados obtenidos

Actividad 3. Preparación de nanocápsulas con fenolftaleína. Inclusión en formulaciones.

Se van a seguir dos métodos para la preparación de nanocápsulas que contienen fenolftaleína: mediante emulsión con ultrasonidos y mediante emulsión por agitación.

La preparación de nanocápsulas no es trivial ya que, además de ser un sistema complejo en el que las cantidades de reactivos influyen de forma dramática, las condiciones de emulsión son determinantes a la hora de dispersar los reactivos.

Por este motivo se han seleccionado dos metodologías de emulsión que, aunque pueden parecer idénticas, son bastante diferentes.

Por una parte, está la metodología en la que los reactivos se emulsionan por agitación vigorosa y, por otra, la metodología en la que los reactivos se emulsionan con ultrasonidos. En la Figura 13 se pueden ver las metodologías utilizadas y los diferentes surfactantes y emulsificadores utilizados.

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

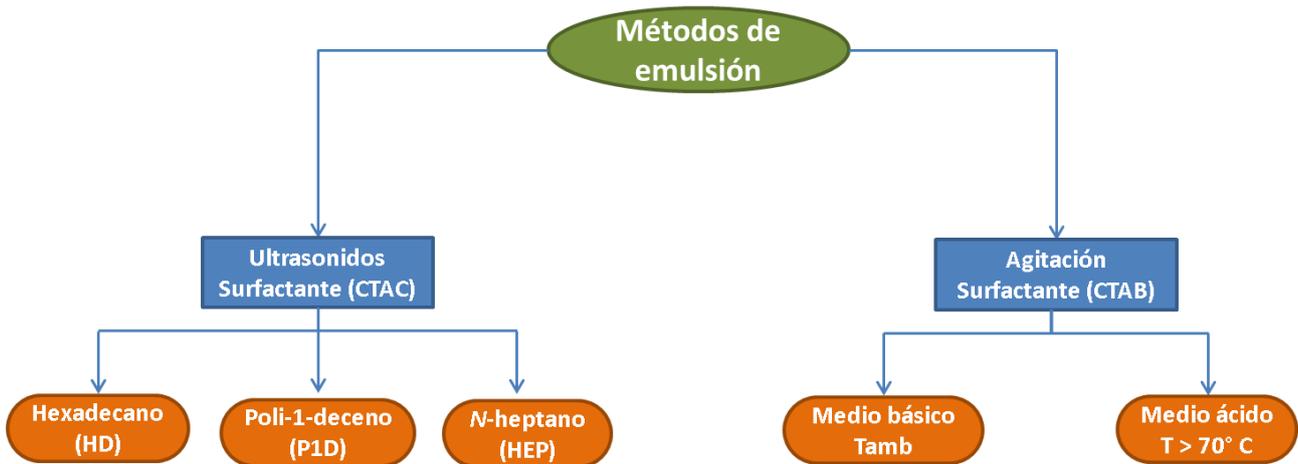


Figura 13. Esquema de los métodos utilizados para la preparación de nanocápsulas por emulsión.

Estas dos metodologías presentaron productos diferentes ya que, en un caso se preparaba en medio alcalino y, en otro caso, en medio ácido. Los precursores para generar las nanocápsulas también variaron para evaluar las mejores condiciones de síntesis.

Para preparar las nanocápsulas mediante emulsión con ultrasonidos se utilizaron tres “aceites” diferentes para generar emulsiones: n-heptano (HEP), poli-1-deceno (P1D) y hexadecano (HD). El equipo de ultrasonidos utilizado para generar las microemulsiones se muestra en la Figura 14.

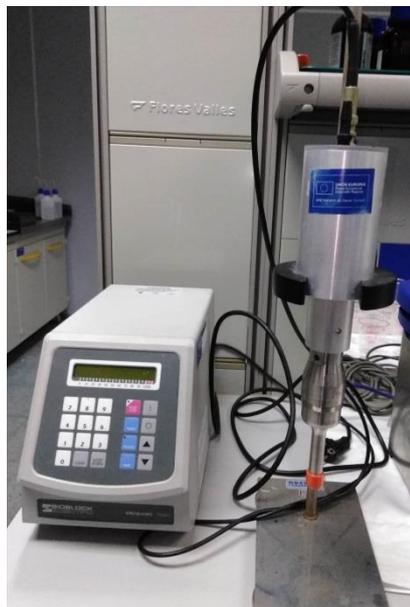


Figura 14. Equipo de ultrasonidos utilizado para generar las microemulsiones de agua en aceite (O/W).

El equipo de ultrasonidos utilizado tenía algunas limitaciones con respecto al utilizado en la referencia en la que estábamos basando nuestros estudios. En el caso del trabajo realizado por A.

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

Jobdeedamrong y colaboradores²⁶ se utilizaba una amplitud de pulso del 70%; sin embargo, nuestro equipo solo alcanza una amplitud del 40 % debido a la sonda utilizada. Aún así, los tamaños de partícula obtenidos por DLS son bastante pequeños, tal y como se va a mostrar más adelante.

Los protocolos de preparación de las nanocápsulas mediante emulsión por ultrasonidos se detallan a continuación:

Tabla 3. Protocolos de síntesis para la obtención de las nanocápsulas con emulsión por ultrasonidos.²⁶

	Nombre	CWO1_HEP	CWO1_P1D	CWO1_HD
1	TEOS	2 g	2 g	2 g
	n-Heptano	0.125 g	—	—
	Poli-1-deceno	—	0.125 g	—
	Hexadecano	—	—	0.125 g
	Fenolftaleína+ CH ₂ Cl ₂	0.1 g + 250 µL	0.1 g + 250 µL	0.1 g + 250 µL
2	CTAC	0.231 g	0.231 g	0.231
	H ₂ O	29.769 g	29.769 g	29.769
1+2	Agitación	Vigorosa durante 10 minutos		
	Ultrasonidos en baño de hielo	40 % amplitud, 30 s on 10 s off, durante 5 min		
	Agitación	20 h, suave		
	Post-tratamiento	Centrifugación (4000 rpm, 15 min), lavado con etanol y secado (60° C, 24 h)		

La fenolftaleína se añadía con diclorometano para favorecer la formación de la microemulsión de aceite con el CTAC y el “aceite” (emulsiones W/O). Finalmente, se dejaba un tiempo de reacción largo y una agitación suave para que el TEOS generara la corteza de sílica sobre las microemulsiones O/W. Tras la finalización del proceso, las nanocápsulas se centrifugaron, se lavaron con etanol y se secaron. En la Figura 15 se muestra como ejemplo la dispersabilidad de las nanocápsulas CWO1_HD en etanol y el aspecto tras su secado.

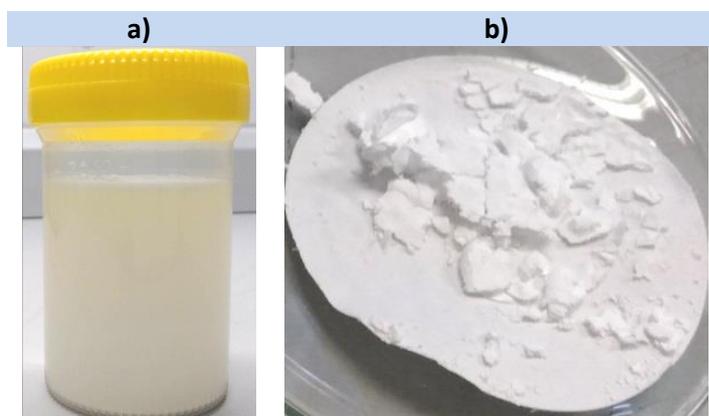


Figura 15. Nanocápsulas CWO1_HD a) dispersadas en etanol y b) tras el secado.

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

Las nanocápsulas que mostraron mejores resultados, en cuanto a distribución de tamaños por DLS, fueron las preparadas con hexadecano (CWO1_HD). En la Figura 16 se pueden ver las distribuciones de tamaño por DLS de las diferentes nanocápsulas preparadas:

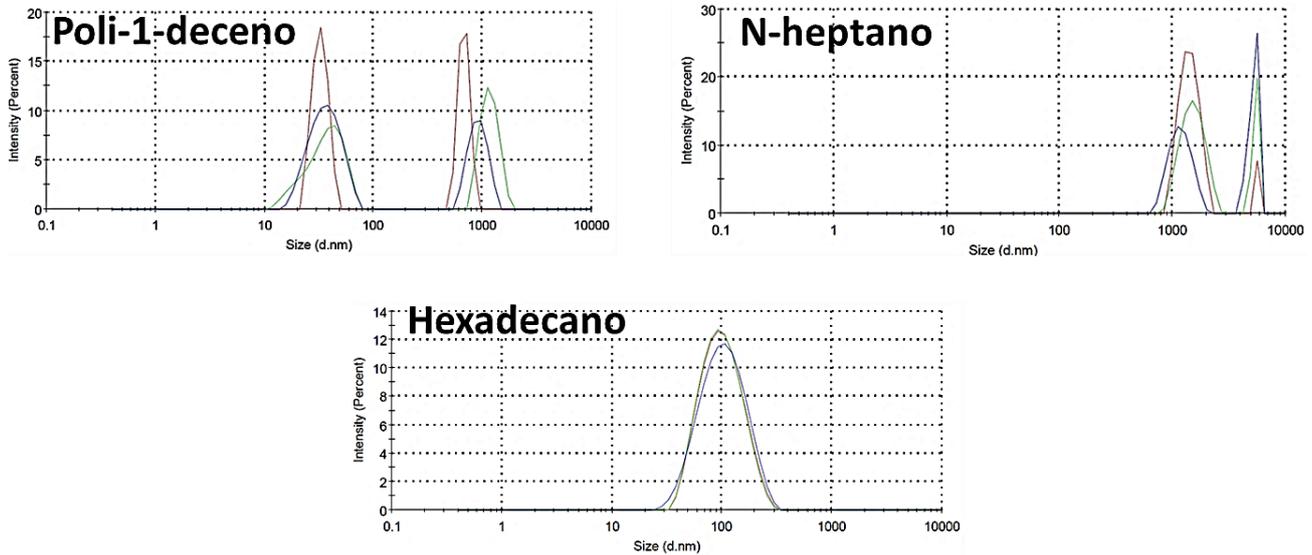


Figura 16. Distribución de tamaño de las nanocápsulas preparadas con poli-1-deceno (CWO1_P1D), n-heptano (CWO1_HEP) y hexadecano (CWO1_HD) en etanol.

Como se puede ver en la Figura 16, las nanocápsulas preparadas con hexadecano, muestran una distribución de tamaño monomodal y un tamaño de partícula relativamente pequeño (alrededor de 100 nm). Sin embargo, los otros dos tipos de nanocápsulas muestran distribuciones de tamaño bimodales: 50 y 1000 nm en el caso de las preparadas con poli-1-deceno, y 1000 y 6000 nm en el caso de las preparadas con n-heptano.

Tras el análisis del tamaño de partícula con DLS, se analizó la morfología de las nanocápsulas con AFM. En la Figura 17 se puede ver el equipo de AFM utilizado.



Figura 17. Equipo de AFM utilizado para analizar la morfología de las nanocápsulas.

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

Se analizó la morfología de los 3 tipos de nanocápsulas, y se pudo ver que la forma era esférica para CWO1_HD y CWO1_P1D. Para las nanocápsulas CWO1_HEP no se observó nada, probablemente debido a que su tamaño era muy grande. En la Figura 18 se puede observar la morfología y también un análisis del tamaño de CWO1_HD y CWO1_HEP.

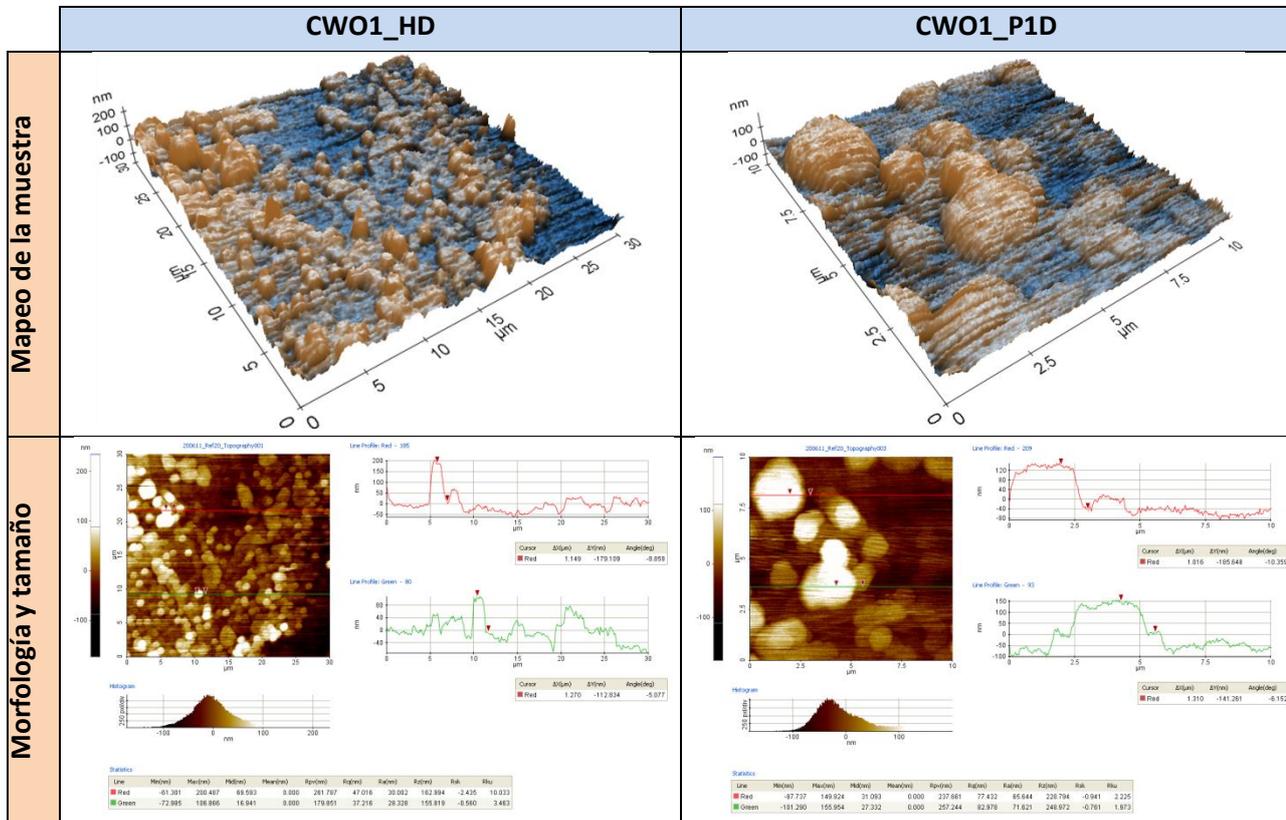


Figura 18. Análisis de la morfología y el tamaño de las nanocápsulas CWO1_HD y CWO1_P1D con AFM.

En las imágenes de AFM se pueden observar nanopartículas esféricas para los dos productos. El tamaño que se observa es $\sim 1 \mu\text{m}$ para CWO1_HD, algo que no se ha observado en DLS. Tampoco se observan partículas menores de 100 nm. Puede ser que se encuentren en poca proporción con respecto a las de $1 \mu\text{m}$, o que estén aglomeradas al depositar la muestra en el soporte para AFM y secarse el disolvente. Por otra parte, no se observan nanocápsulas de $1 \mu\text{m}$ para CWO1_P1D, son de $\sim 2.5 \mu\text{m}$.

Las nanocápsulas CWO1-HD también se analizaron por FESEM. Esto permitirá corroborar la forma y el tamaño de los nanomateriales, y ver si se formaron nanocápsulas. Las micrografías se muestran a continuación:

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

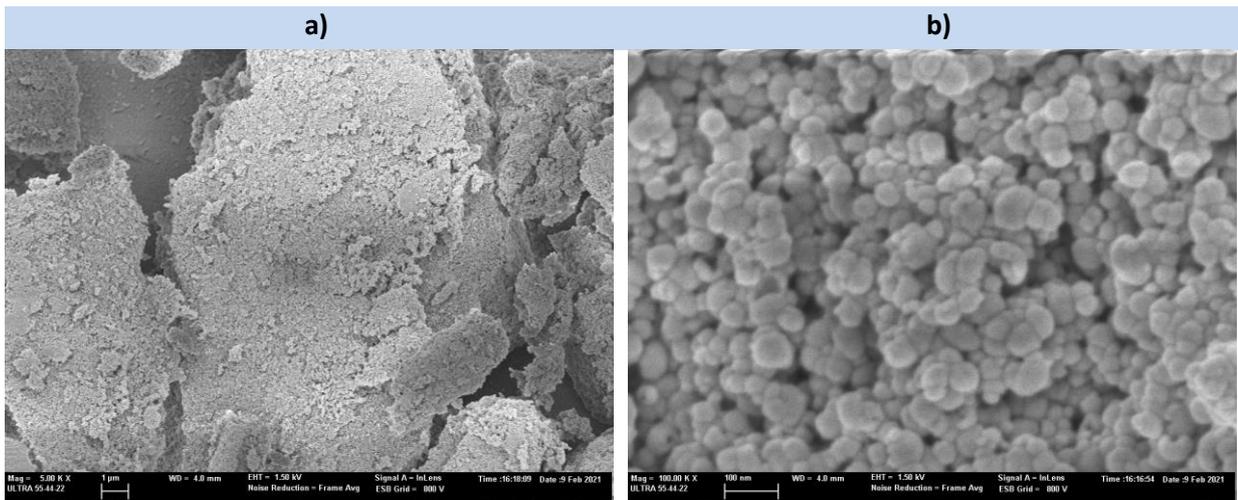


Figura 19. Micrografías FE-SEM de CWO1_HD a diferentes magnificaciones: a) 5.000x y b) 100.000x.

En la Figura 19 se puede observar que los nanomateriales están aglomerados. Las partículas son de varias formas diferentes, no llegan a ser esféricas. También se puede observar que el tamaño es inferior a los 100 nm. Además, no se observa ninguna rota por lo que no se puede asegurar que sean nanocápsulas.

Por lo que hemos podido observar, en cuanto al tamaño de las nanocápsulas, CWO1_HD es el mejor candidato para incluir en una formulación transparente para un recubrimiento de metales; esto es debido a que el menor tamaño de partícula interferirá menos en las propiedades estéticas del recubrimiento.

Otra metodología utilizada para la formación de emulsiones fue la emulsión por agitación vigorosa.²⁷ En este caso, el surfactante utilizado fue el CTAB y se diferencia del CTAC, únicamente, en el haluro que contiene en su fórmula química. Además, no se utilizó ningún agente emulsificante. A continuación, se pueden ver los protocolos seguidos (Tabla 4) para la preparación de las nanocápsulas en cada una de las condiciones mencionadas anteriormente:

Tabla 4. Protocolos de preparación de nanocápsulas mediante emulsión O/W por agitación en medio ácido (CWO2_Ac) y en medio básico (CWO2_Ba).

Nombre	CWO2_Ac
TEOS	5
EtOH	30
H ₂ O+HNO ₃ (65%)	9.25+3.30
CTAB (0.5 M)	1
Agitación	2 h, 70° C
Fenolftaleína	2 mL (0.5 M)
Agitación	1 h, 80° C
Envejecer	72 h a Tamb
Evaporar disolvente	

Nombre	CWO2_Ba
CTAB	0.25 g + 35 mL agua
NH ₄ OH (25-28%)	0.25 mL
Fenolftaleína	0.1 g + 25 mL éter
TEOS	2 mL gota a gota
Agitación	24 h, vigorosa
Evaporar disolvente	

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

En los dos casos, la fenolftaleína se añadía en éter para favorecer la formación de la microemulsión con el CTAB, ya que ese disolvente era el “aceite” (emulsiones W/O). Finalmente, se dejaban envejecer un tiempo largo para que el TEOS generara la corteza de sílica sobre las microemulsiones O/W. Tras la finalización del proceso, las nanocápsulas se centrifugaron, se lavaron con etanol y se secaron. En la Figura 20 se muestra el aspecto de los dos tipos de nanocápsulas tras el secado.



Figura 20. Nanocápsulas preparadas en a) medio ácido (CWO2_Ac) y b) medio básico (CWO2_Ba) tras el secado.

Las nanocápsulas preparadas en medio básico no eran dispersables en agua, y eran muy poco dispersables en etanol. Se analizó la distribución de tamaño de las nanocápsulas con DLS en etanol. En la Figura 21 se pueden ver las distribuciones de tamaño por DLS de las diferentes nanocápsulas preparadas:

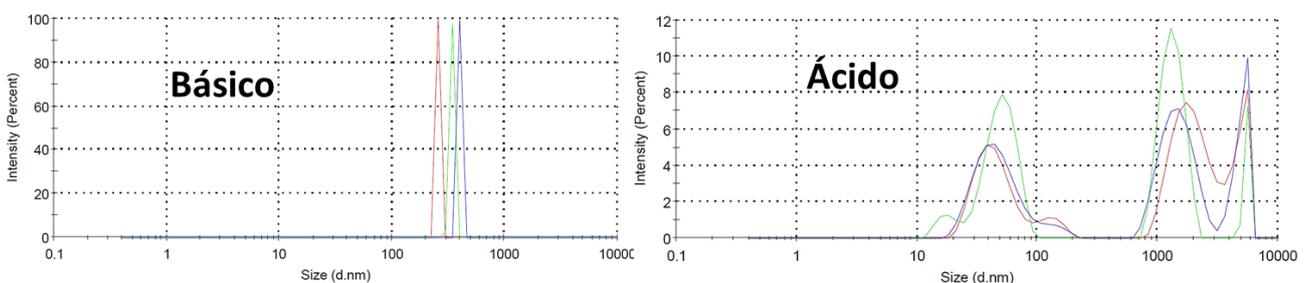


Figura 21. Distribución de tamaño de las nanocápsulas preparadas medio básico (CWO2_Ba) o ácido (CWO2_Ac) en etanol.

Como se puede ver en los resultados obtenidos por DLS, las nanopartículas en medio ácido presentan una distribución de tamaños multimodal, en la que se encuentran partículas de tamaños menores de 100 nm y de tamaños mayores de 3000 nm. Por otro lado, se puede ver que la muestra de nanocápsulas preparadas en medio básico (CWO2_Ba) muestran una distribución monomodal, sin embargo eran muy poco solubles y la señal puede deberse al ruido producido por el equipo, ya que muestra tamaños muy dispares y picos muy bien definidos, algo que no es común.

Se analizó la morfología de los 2 tipos de nanocápsulas, y se pudo ver que la forma era esférica para CWO2_Ac (fig). Para CWO2_Ba no se pudo observar nada, probablemente debido a que las partículas depositadas en el soporte para su análisis por AFM eran muy grandes.

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

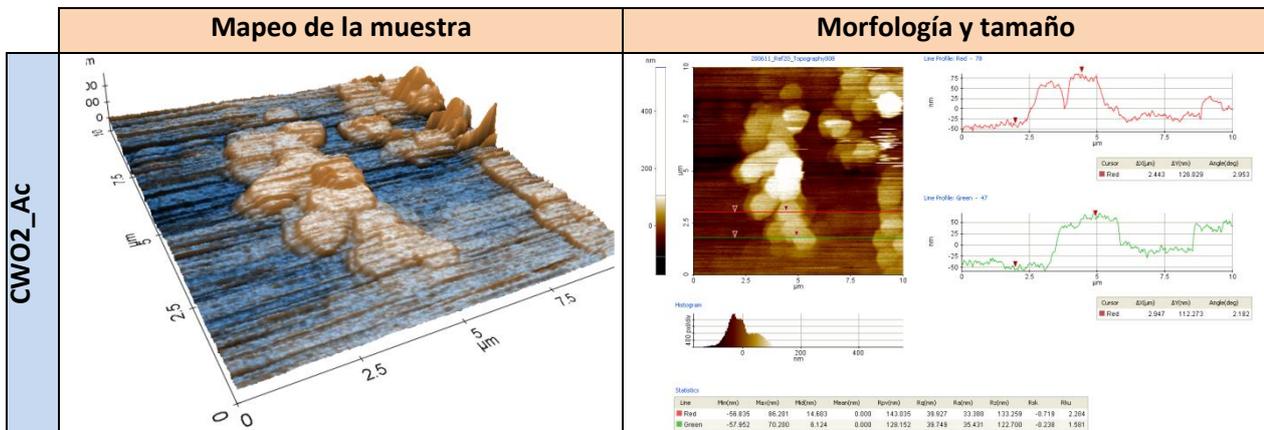


Figura 22. Análisis de la morfología y el tamaño de las nanocápsulas CWO2_Ac con AFM.

En las imágenes de AFM se pueden observar nanopartículas esféricas. El tamaño que se observa es un poco superior a 1 μm , algo que también se ha observado en DLS. El tamaño de estas partículas puede interferir en las propiedades estéticas del material a recubrir, por lo que no son las candidatas idóneas para preparar un recubrimiento, si las propiedades estéticas son importantes.

Las nanocápsulas CWO2-Ac y CWO2_Ba también se analizaron por FESEM. Las micrografías se muestran a continuación:

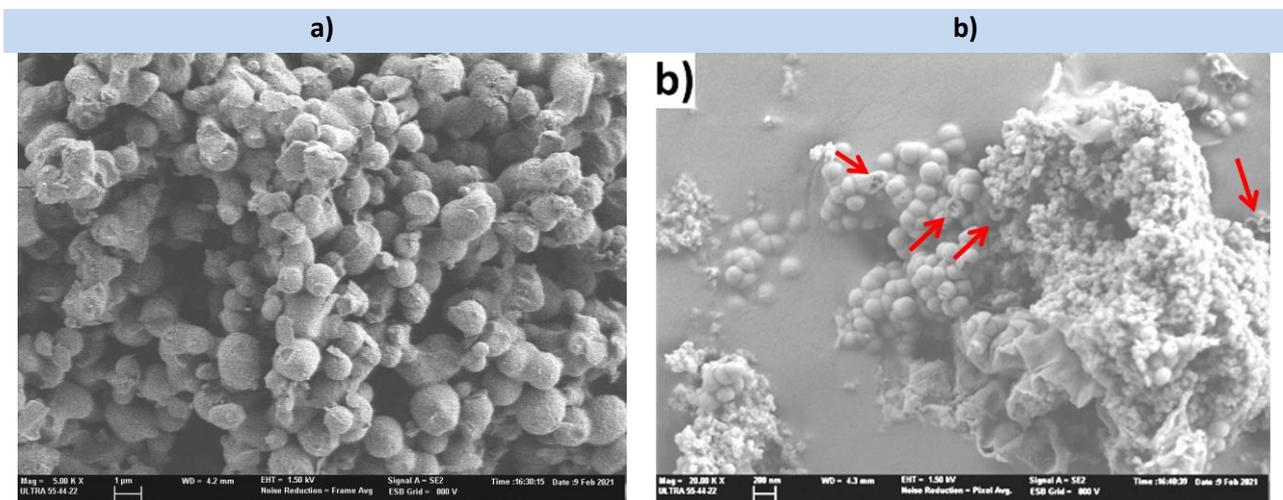


Figura 23. Micrografías FE-SEM de a) CWO2_Ac y b) CWO2_Ba. Las flechas marcan nanocápsulas abiertas.

En la Figura 23 se puede observar que los nanomateriales están aglomerados. Las partículas son de varias formas diferentes, parcialmente esféricas en el caso de CWO2_Ac, y esféricas en el caso de CWO2_Ba. También se puede observar que el tamaño es superior a 1 μm para CWO2_Ac, mientras que CWO2_Ba presenta un tamaño de alrededor de 200 nm. Además, los nanomateriales CWO2_Ac

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

son esferas macizas. Por otro lado, en la micrografía CWO2_BA se observan algunas cápsulas rotas que muestran una cavidad en su interior, por lo que se puede decir que se generaron nanocápsulas.

Por lo que hemos podido observar, podemos afirmar que CWO2_Ba son nanocápsulas, sin embargo no las podemos dispersar en agua y su color es rosa, al ser preparadas en medio básico. Por otra parte, los tamaños de estos nanomateriales son más grandes que CWO1_HD, por lo que podrían interferir en las propiedades estéticas del sustrato si se añadieran a un recubrimiento como aditivo.

Actividad 4. Inclusión de nanocápsulas en formulaciones de recubrimientos.

Se prepararon formulaciones epoxi sol-gel en base sílica aditivadas con diferentes compuestos para evaluar el aspecto del recubrimiento tras el curado y, así, poder evaluar la integración de los aditivos en el mismo. Las formulaciones se aditaron con fenolftaleína sin encapsular (Epoxi_Ph), nanocápsulas COW1_HD (Epoxi_HD) o nanocápsulas con fenolftaleína preparadas por Laurentia (Epoxi_Lau). En los tres casos se prepararon 25 mL de formulación y se añadieron 10 mg de cada aditivo, utilizando las relaciones que se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Protocolos de preparación de la formulación epoxi con los diferentes aditivos.

Nombre	Epoxi_Ph	Epoxi_HD	Epoxi_Lau
Formulación (rel. molares)	(MTES:GPTMS):EtOH:H ₂ O (1.5:1):3:3 APDMES:EPOLAM2015 1:1		
Glide 410	12,9 mg	12,9 mg	12,9 mg
Etanol	4,712 mL	4,712	4,712
MTES	5,943 mL	5,943 mL	5,943 mL
Agitación	10 min	10 min	10 min
Resina	3,48 g	3,48 g	3,48 g
GPTMS	4,0068 mL	4,0068 mL	4,0068 mL
AGUA + Aditivo Gota a gota	3.39 mL+10 mg fenolftaleína	3,39 mL + 10 mg CWO1_HD	3,39 mL + 10 mg cápsulas de Laurentia
Tiempo agitación	30 min	30 min	30 min
APDMES	3,864 mL	3,864 mL	3,864 mL
Agitación	10 min	10 min	10 min

Se puede observar en la tabla anterior que se preparó la misma formulación con 3 aditivos diferentes para aplicarlos sobre un sustrato tipo silestone. El aspecto del sustrato se puede ver en la Figura 24.

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes



Figura 24. Aspecto del sustrato tipo silestone utilizado para aplicar las formulaciones.

Tras añadir el curante a las formulaciones, se dejaron curar a temperatura ambiente durante 4 días y se observó el aspecto. En la Figura 25 se puede ver el aspecto de cada formulación con los aditivos tras su curado a temperatura ambiente:

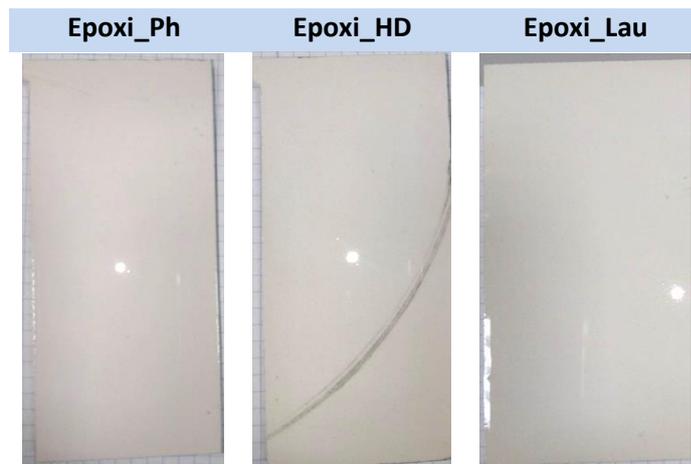


Figura 25. Aspecto de la formulación epoxi con cada uno de los aditivos tras el curado a temperatura ambiente.

Como se puede observar, el aspecto del recubrimiento tras el curado presentaba un aspecto estético aceptable en los 3 casos. El recubrimiento aditivado con fenolftaleína era el que mejor aspecto mostraba, mientras que el aditivado con nanomateriales presentaba algunos cráteres pequeños.

• **Conclusiones**

- Se han preparado nanomateriales con fenolftaleína utilizando diferentes metodologías
- Los nanomateriales cambian de color con variaciones de pH
- Se han incluido los nanomateriales en una formulación epoxi con tecnología sol-gel

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

- Los nanomateriales no afectan notablemente el aspecto de la formulación tras el curado

Actividad 5. Preparación de formulaciones con sílica y PDA. Inclusión en formulaciones.

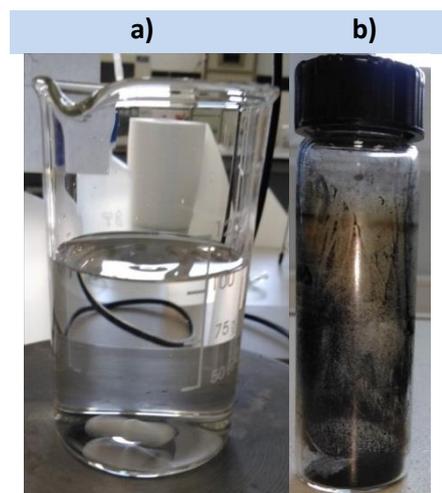
Como se ha mencionado anteriormente, se utilizaron aditivos con posibles propiedades retardantes de llama. Estos aditivos fueron comerciales o preparados en el laboratorio. El objetivo era aditivar formulaciones sol-gel para utilizarse en diferentes sustratos. En este caso, también se utilizó un sustrato tipo silestone.

Los aditivos que se van a utilizar son nanomateriales de SiO₂ (5-15 nm) y TiO₂ (Degussa P25) comerciales y PDA preparada *ad hoc* para aditivar la formulación. La PDA se preparó siguiendo el protocolo que se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Protocolo de preparación de la PDA.

	Nombre	PDA
Preparación del tampón Tris	TrisCl	0,12 g
	Agua destilada	80 mL
	Ajustar pH con HCl 37%	Hasta pH 8,5
	Agua destilada	20 mL
Preparación del tampón Tris	Dopamina	0,2 g
	Tampón Tris	100 mL
	Agitación	72 h, Tamb

Toda la mezcla, inicialmente, es transparente pero se va oscureciendo con el tiempo. Tras 72 h el aspecto es negro debido a un polvo suspendido que es la PDA. Posteriormente, se centrifuga la PDA y se lava varias veces con agua y, finalmente, se seca en estufa. En la Figura 26 se puede ver el aspecto inicial de la disolución y el polvo obtenido al final.



“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

Figura 26. a) Aspecto de la mezcla al inicio de la preparación de PDA; b) PDA lavada y secada tras 3 días de reacción.

Como la PDA se sintetizó en el laboratorio, medimos su tamaño de partícula en DLS para tener una aproximación del tamaño real. En la Figura 27 se puede apreciar que el tamaño ronda la micra. Son partículas grandes para ser integradas en una disolución, ya que pueden producir defectos. Se va a evaluar el aspecto estético de las probetas recubiertas con PDA como aditivo. La PDA preparada es un nanomaterial en base carbono que ha mostrado buenas propiedades retardantes de llama, tal y como se ha comentado anteriormente.

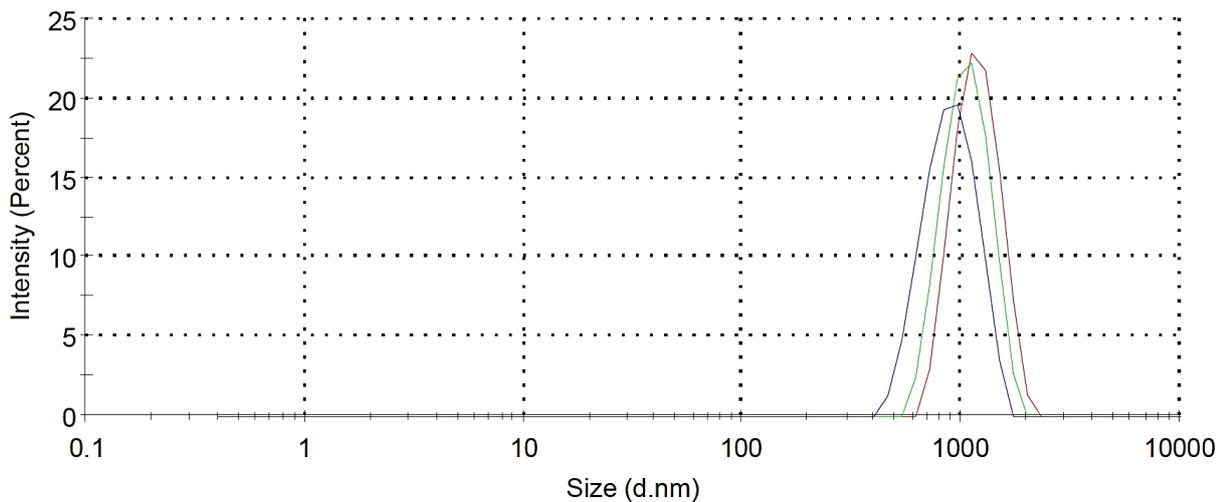


Figura 27. Tamaño de las partículas de PDA preparadas en el laboratorio.

Los otros aditivos utilizados para la formulación epoxi como retardantes de llama (nanomateriales de SiO_2 y de TiO_2) son de color blanco y su aspecto se muestra en la Figura 28.

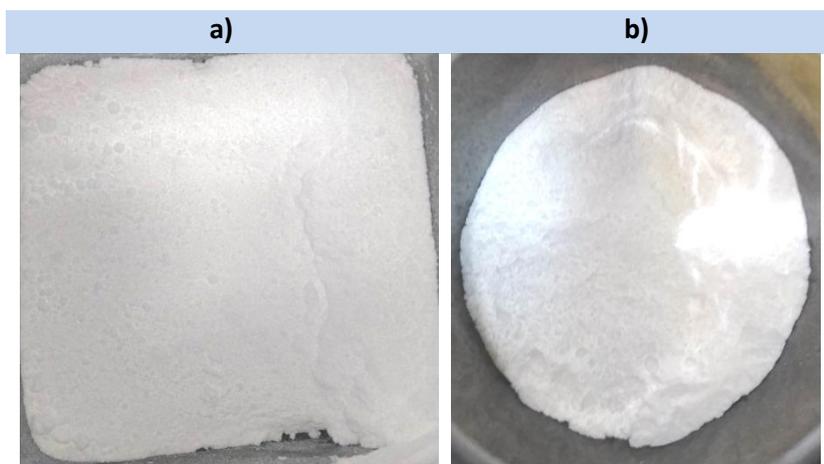


Figura 28. Aspecto de los aditivos inorgánicos a) TiO_2 y b) SiO_2 .

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

La formulación base que se va a utilizar está formada por una resina tipo epoxi con silanos que, al curar, generan un recubrimiento de sílica basado en la tecnología sol-gel. En la Tabla 7 se pueden ver las proporciones de reactivos utilizadas para preparar cada formulación.

Tabla 7. Protocolos de preparación de las formulaciones sol-gel sin (Base) y con (Nano y Dopa) los aditivos.

Nombre	Base	Nano	Dopa
Formulación (rel. molares)	(MTES:GPTMS):EtOH:H ₂ O (1.5:1):3:3 APDMES:EPOLAM2015 1:1		
Glide 410	12,9 mg	12,9 mg	12,9 mg
Etanol	4,712 mL	4,712	4,712
MTES	5,943 mL	5,943 mL	5,943 mL
Agitación	10 min	10 min	10 min
Resina	3,48 g	3,48 g	3,48 g
GPTMS	4,0068 mL	4,0068 mL	4,0068 mL
AGUA + Aditivo Gota a gota	0.035 mL	3,39 mL + 0,386 g SiO ₂ + 258 mg TiO ₂	3,39 mL + 100 mg PDA
Tiempo agitación	30 min	30 min	30 min
APDMES	3,864 mL	3,864 mL	3,864 mL
Agitación	10 min	10 min	10 min

Como se puede observar en la Tabla 7, la formulación del recubrimiento es común, lo único que varía es el aditivo utilizado. Tras finalizar la preparación de las formulaciones, éstas se aplicaron sobre el sustrato con pistola aerográfica. Las probetas se recubrieron con diferente cantidad de formulación (gramaje), ya que la viscosidad variaba de dependiendo del aditivo, también el contenido en sólidos; el gramaje (g/m²) para cada probeta fue: 25 para Base, 105 para Nano y 100 para Dopa. En la Figura 29 se puede ver el aspecto de todas las formulaciones aplicadas sobre el sustrato después de 4 días de curado.

Base

Nano

Dopa

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

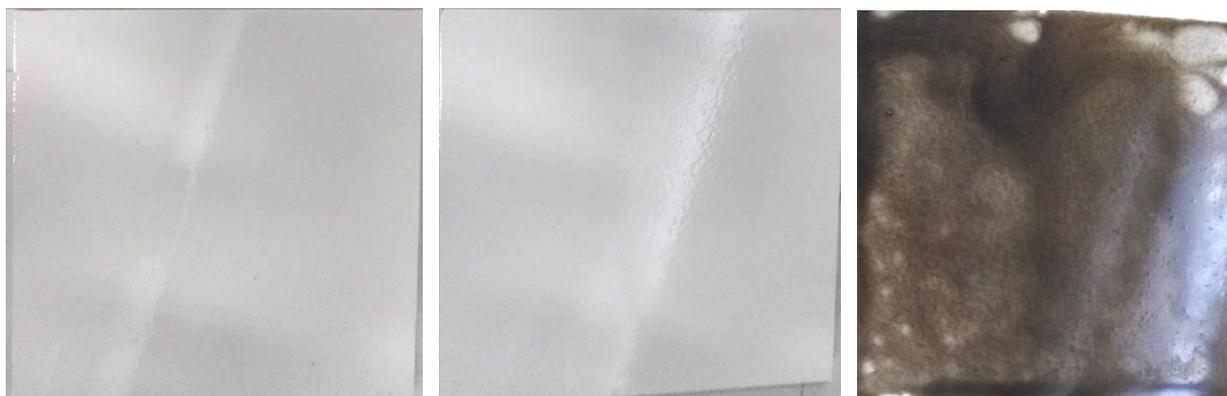


Figura 29. Aspecto de las diferentes formulaciones sobre el sustrato, tras el curado de las mismas.

Las probetas que mostraban más defectos fueron las tratadas con la formulación Dopa, algo que era de esperar, ya que el nanomaterial era de un tamaño considerable ($\sim 1 \mu\text{m}$) y no se integraban bien en la formulación por ser un nanomaterial de carbono. En las otras dos probetas no se detectaban grandes defectos.

Por otro lado, se trataron las probetas por inmersión en formulaciones sol-gel que contenían diferentes silanos o en una formulación con dopamina, sin utilizar resinas epoxi ni otros componentes. Los precursores sol-gel utilizados fueron el TEOS, MTES o PTEOS. En la Tabla 8 se pueden ver los protocolos de preparación de las diferentes formulaciones sol-gel.

Tabla 8. Protocolo de preparación de las formulaciones sol-gel de sílica con MTES, TEOS y PTEOS.

Nombre	MTES	TEOS	PTEOS
Formulación (relaciones molares)	H ₂ O:MTES 2:1 EtOH:MTES 3:1 MTES:BTSE 1:0.001 HCl:MTES 0.01:1	H ₂ O:TEOS 2:1 EtOH:TEOS 3:1 TEOS:BTSE 1:0.001 HCl:TEOS 0.01:1	H ₂ O:PTEOS 2:1 EtOH:PTEOS 3:1 PTEOS:BTSE 1:0.001 HCl:PTEOS 0.01:1
Etanol	46.72 mL	43.90 mL	41.85 mL
BTSE	0.112 mL	0.105 mL	0.100 mL
Silano	53.12 mL	55.95 mL	58.01
Agitación	10 min	10 min	10 min
Agua + HCl Gota a gota	0.34 mL + 0.112 mL	0.32 mL + 0.105 mL	0.30 mL + 0.100 mL
Tiempo agitación	30 min	30 min	30 min
Inmersión	2 h	2 h	2 h
Curado	60° C, 24 h	60° C, 24 h	60° C, 24 h

Tras preparar las formulaciones, las probetas se sumergen durante 2 horas. Posteriormente, se sacan, se escurren y se introducen en un horno a 60° C durante 24 h para que se cure la formulación.

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

A las muestras tratadas con estas formulaciones se les llamó TEOS_I, MTES_I y PTEOS_I, y se puede ver su aspecto en la figura.

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes



Figura 30. Aspecto de las probetas tras el curado en horno.

Para la generación de la PDA sobre el sustrato por inmersión en la formulación se siguió el procedimiento que se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9. Protocolo de preparación de la formulación de PDA y tratamiento del sustrato con esta formulación.

	Nombre	PDA_I
Preparación del tampón Tris	Tris HCl	0.12 g
	Agua	80 mL
	Agitación	10 min
	HCl Gota a gota	Hasta pH 8.5
	Enrasar aforado	Hasta 100 mL
Preparación de la formulación de PDA y tratamiento de las probetas	Dopamina	200 mg
	Tampón TRIS	100 mL
	Agitación	10 min
	Sumergir pieza	24 h
	Secado	60° C, 24 h

La probeta se sumergió durante 24 h y, posteriormente, se extrajo, se escurrió y se secó en horno durante 24 h a 60° C. La probeta adquirió un color marrón claro, indicativo de que se había formado PDA sobre el sustrato, tal y como se puede ver en la Figura 31 más adelante.

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes



Figura 31. Aspecto de la probeta tratada por inmersión en dopamina (PDA_I).

Tras el curado de los recubrimientos, el peso que había ganado cada probeta era diferente; el peso que ha aumentado cada probeta es indicativo del grado de impregnación de las probetas por la formulación. En la tabla se puede ver el peso de cada probeta antes y después del curado.

Tabla 10. Masa antes (m_0) y después (m_f) del curado de cada una de las probetas e incremento de peso (Δm).

	m_0 (g)	m_f (g)	Δm (g)
PDA_I	89,73	89,73	0
MTES_I	88,21	88,32	0,11
TEOS_I	89,11	89,23	0,12
PTEOS_I	88,34	88,53	0,19

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

Actividad 6. Estudio de propiedades retardantes de llama de los recubrimientos con sílica y PDA.

Tras esto, las muestras se acondicionaron a $23 \pm 2^\circ \text{C}$ de temperatura y a $50 \% \pm 5 \%$ de humedad (de acuerdo con la norma ISO 554); finalmente, se realizó el ensayo de caracterización de la velocidad de generación de calor (método del cono calorimétrico), según norma ISO 5660-1:2015. Las condiciones del ensayo son las siguientes:

- Aplicando una radiación de 50 kW/m^2 sobre la superficie de la probeta.
- Distancia de 25 mm entre la superficie de la probeta y el borde inferior del cono radiante
- El producto, se ensaya con un marco de retención (superficie ensayada: $0,00884 \text{ m}^2$) y rejilla y se coloca, tras ser envuelta en un film de aluminio, directamente sobre capa de fibra refractaria (apartado 8.1.7 de la norma).
- Se ensaya una única o varias probetas de cada referencia a petición del solicitante del ensayo.

En la Figura 32 se puede ver una probeta en el marco de retención, en concreto el sustrato sin haber sido tratado.



Figura 32. Sustrato insertado en el marco de retención utilizado para el ensayo del cono calorimétrico.

Los resultados obtenidos para cada una de las muestras preparadas fueron dispares. En la Tabla 11 se muestran los datos más relevantes obtenidos en el ensayo para el sustrato y cada una de las muestras tratadas con las diferentes formulaciones.

Tabla 11. Resultados obtenidos para cada una de las muestras en el ensayo del cono calorimétrico (ISO 5660-1:2015).

	Pistola				Inmersión			
	Sustrato	Base	Nano	Dopa	PDA-I	PTEOS-I	TEOS-I	MTES-I
Tiempo de inflamación (s)	118	137	109	118	152	122	142	124
HRR: Tasa de emisión de calor por unidad de área (kW/m^2)	35,0	38,1	35,6	48,27	37,81	25,44	23,61	15,45
$q_{A, \text{máx}}$: MAHRE (kW/m^2)	42,8	48,2	54,7	58,7	44,0	29,0	24,1	23,0



“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

THR: Calor emitido total por unidad de área (MJ/m²)	19,0	21,8	25,9	28,7	16,6	11,0	9,2	7,5
Pérdida de masa (g/m²)	1843,9	1900,5	1979,7	1906,1	1651,6	1606,3	1606,3	1708,1
S_A : emisión total de humos por unidad de área (m²/m²)	238,5	716,1	695,7	985,1	766,6	548,3	371,0	310,3

De los resultados presentados en la tabla se pueden extraer varias conclusiones con respecto a los recubrimientos utilizados:

- Ninguno de los tratamientos con pistola muestra un comportamiento retardante de llama, además empeoran las propiedades de generación de calor del material debido, seguramente, a los diferentes compuestos orgánicos que forman el recubrimiento
- El tratamiento con PDA_I muestra un ligero comportamiento retardante de llama en algunas propiedades medidas (THR), y empeora ligeramente otras (MAHRE, HRR)
- Cualquiera de los tratamientos por inmersión con silanos presenta un comportamiento retardante de llama, con respecto a los otros tratamientos, ya que disminuyen el MAHRE, HRR y THR
- El tratamiento que mejor efecto retardante muestra es el MTES_I

- **Conclusiones**

- Se han preparado nanomateriales de PDA, basados en carbono
- Se ha aditivado una formulación epoxi con tecnología sol-gel con diferentes nanomateriales
- Se ha tratado un sustrato tipo silestone con las formulaciones epoxi aditivadas con pistola
- Se ha tratado un sustrato tipo silestone con las formulaciones sol-gel de sílica y PDA por inmersión
- Los recubrimientos preparados con resinas epoxi no mejoraban las propiedades del sustrato frente al fuego
- Las probetas tratadas por inmersión con formulaciones sol-gel de sílica mejoraban el comportamiento del sustrato frente al fuego

“SMARTCOATING” – Soluciones para la obtención de recubrimientos inteligentes

6. Medidas de información, publicidad y difusión realizadas

Tabla de detalle de las acciones de difusión del proyecto:

AIDIMME			
Acción de difusión ¹	Medios utilizados	Empresas beneficiarias de la acción	Fecha
Vídeo: Nuevos proyectos de I+D 2020, con el apoyo de IVACE y la Generalitat Valenciana a las líneas estratégicas de AIDIMME	Prensa electrónica. Actualidad AIDIMME. Boletín informativo quincenal de AIDIMME. Número 103.	-----	01/07/2020
Noticia proyecto: Resultados del proyecto SMARTCOATING	Prensa electrónica. Actualidad AIDIMME. Boletín informativo quincenal de AIDIMME. Número 113.	-----	10/12/2020

En la siguiente tabla, se indican las direcciones de acceso público a través de la web de las entidades beneficiarias donde se pueden consultar los resultados detallados de la investigación:

AIDIMME	http://actualidad.aidimme.es/2020/07/01/proyectos-apoyo-lineas-estrategicas-aidimme-2020/ http://actualidad.aidimme.es/2020/12/09/resultados-del-proyecto-smartcoating/
----------------	--