

ESMALTES NANOESTRUCTURADOS MULTIFUNCIONALES MEDIANTE NANOPARTÍCULAS PROTEGIDAS Y DISPERSAS

⁽¹⁾ P. Jaquotot, ⁽¹⁾ A. Campillo, ⁽¹⁾ V. Orta, ⁽²⁾ J. J. Reinoso, ⁽²⁾ J. J. Romero,
⁽²⁾ J. F. Fernández, ⁽³⁾ M.A. Bengochea

⁽¹⁾ Kerafrit S.A. Ctra. Valencia-Barcelona Km 44.1, 12520 Nules, Castellón, España

⁽²⁾ Departamento de Electrocerámica,

Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC 28049 Madrid, España

⁽³⁾ Keraben S.A. Ctra. Valencia-Barcelona Km 44.3,
12520 Nules, Castellón, España

RESUMEN

El desarrollo de nuevos esmaltes con características innovadoras para la industria de pavimentos y revestimientos cerámicos se ha realizado mediante la dispersión de nanopartículas. Se han acondicionado partículas matrices de una arcilla denominada sepiolita para soportar y proteger diferentes tipos de nanopartículas dispersas de naturaleza metálica u oxídica. Los esmaltes desarrollados tienen la cualidad de encontrarse nanoestructurados y ser multifuncionales, ya que pueden combinarse en un solo esmalte diferentes propiedades como la de tener aspecto metalizado, propiedades hidrofóbicas, bactericidas, fungicidas y de autolimpieza.

El concepto de nanopartículas soportadas utiliza de forma eficiente los procesos actuales de tecnología de nanopartículas, ofreciendo producto cerámico innovador y de mayor valor añadido.

El esmalte desarrollado cubre también aspectos de gran actualidad como la sostenibilidad y la reducción del impacto ambiental a lo largo de su ciclo de vida, al requerir cantidades mucho menores de óxidos metálicos funcionales y asegurar su inertización gracias al encapsulamiento. El hecho de que dichos metales queden fijados a la matriz de sepiolita evitando aglomeración y mejorando su estabilidad durante el proceso de producción, permite reducir los costes de fabricación y minimizar los riesgos laborales en el empleo y manipulación de nanopartículas.

1. INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente los pavimentos y revestimientos cerámicos debían reunir características de resistencia y durabilidad para poder cumplir la función de recubrimiento de paredes y suelos, y así finalmente entrar en el mundo de la arquitectura y decoración siendo considerados en la actualidad elementos constructivos con los que definir un ambiente, tanto interior como exterior. Ello ha llevado a la progresiva sofisticación de los materiales cerámicos, y de las tecnologías aplicadas para fabricarlos.

Sin embargo, otros materiales diferentes de recubrimiento han progresado también de manera significativa en ese mismo sentido, reduciendo la ventaja de los productos cerámicos en un escenario de gran variedad de alternativas posibles a la hora de recubrir un suelo o pared. Por ello, actualmente las demandas del mercado buscan nuevos efectos y funcionalidades complementarias a las tradicionales [1-4] para la cerámica, tales como el desarrollo de productos específicos capaces de reducir el deslizamiento en su superficie sin limitar su prestaciones estéticas, productos con una mayor resistencia al rayado y al desgaste, productos capaces de mejorar su limpiabilidad incluso impidiendo la aparición de mohos o incorporando capacidades biocidas, productos capaces de integrarse con las últimas soluciones domóticas, o que amplíen las excelentes capacidades estéticas ya alcanzadas por los productos cerámicos actuales.

Con la ayuda de los nanomateriales se pueden encontrar alternativas viables para resolver actuales problemas en el sector cerámico y alcanzar dichos efectos y funcionalidades en la cerámica, ya que, a nivel general, la nanotecnología abre caminos para el desarrollo de propiedades inusuales en los materiales. El interés de estos materiales reside en que cuando se disminuye el tamaño de los mismos sus propiedades varían drásticamente [5,6]. El esfuerzo de investigación que se lleva a cabo actualmente, asociado a los nuevos tamaños nanométricos posibilita nuevas funcionalidades eléctricas, ópticas, magnéticas, catalíticas, etc. Pero este hecho supone además una problemática a la hora de la realización práctica, que debe ser resuelta [7]. Por ejemplo, las nanopartículas sufren fuerte aglomeración, existe inestabilidad química frente a la oxidación de las nanopartículas metálicas, aparecen riesgos en cuanto a su manipulación y para el medio ambiente [8,9] debido a su pequeño tamaño así como una alta reactividad durante los tratamientos químicos. Ya en el sector cerámico cabe destacar que la puesta en práctica de las nanopartículas reúne además inconvenientes como la falta de disponibilidad de nanocargas a gran escala debido a la falta de repetitividad de los procesos de escalado para su obtención y los problemas de salubridad en el manejo de las mismas.

El objetivo de este trabajo consiste en obtener esmaltes nanofuncionales mediante un proceso cerámico convencional aplicando nanotecnología, superando necesariamente las dificultades que presentan las nanocargas, anteriormente comentadas. Para ello se propuso como herramienta tecnológica nanopartículas

soportadas sobre fibras de una arcilla laminar denominada sepiolita, de forma que se obtienen nanopartículas soportadas, dispersas y protegidas. Así, el presente desarrollo de esmaltes nanoestructurados multifuncionales aborda la resolución de las dificultades arriba expuestas y abre un nuevo ámbito de investigación que supone un avance enormemente prometedor en lo que respecta a la mejora de propiedades y a la incorporación de nanopartículas funcionales en materiales cerámicos.

2. INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN EL ESMALTE

Con el objetivo de resolver los problemas limitantes para el empleo de nanopartículas en la industria cerámica se ha abordado la nucleación heterogénea de nanopartículas en matrices nanoporosas, de forma que las mismas queden embebidas dentro de la matriz y así estén dispersas y ambientalmente protegidas.

La sepiolita es una arcilla de fórmula molecular $(Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4 \cdot 4(H_2O)_4 \cdot 8H_2O)$ consistente en silicatos laminares que se apilan generando huecos octaédricos donde se alberga Mg^{2+} (figura 1). Esta estructura posee partículas con forma fibrosa de 20-40 nm de diámetro y hasta 2 μm de longitud, con canales zeolíticos de 0.36 x 1.6 nm donde se aloja agua. El tamaño de los canales impide que se ubiquen los cationes en los mismos por lo que es necesario lixiviar mediante ataque químico al Mg^{2+} para generar sitios octaédricos que puedan ser substituidos por otros cationes metálicos, que finalmente son reducidos para obtener las partículas metálicas protegidas por la sepiolita [10,11]. Como consecuencia de un posterior tratamiento térmico la arcilla pierde el agua y su estructura se pliega transformándose en una sepiolita anhidra y protegiendo a las nanopartículas.

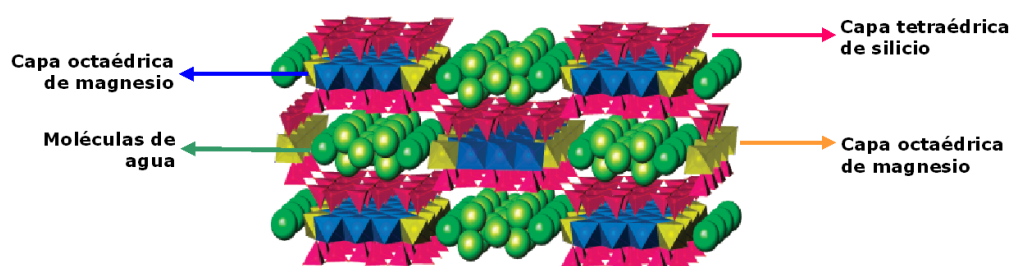


Figura 1. Estructura de la arcilla sepiolita:
Tetraedros de sílice, octaedros de magnesio y agua zeolítica.

A partir de este producto innovador se llevó a cabo la siguiente metodología de trabajo para el desarrollo de esmaltes:

- Proceso de selección de la naturaleza de las nanopartículas soportadas dependiendo de las características funcionales a desarrollar, así como cobre y plata [12-14] para esmaltes metalizados o plata como elemento biocida [15].

- Estudio de los mecanismos de compatibilidad con las fases presentes en los esmaltes para pavimentos y revestimientos durante el proceso cerámico.
- Adecuación de la reología de los mismos tras la adición de las nanopartículas, determinando las concentraciones óptimas de metal. La arcilla sepiolita es la responsable de la no aglomeración de las partículas en el esmalte, lo que hace que éstas queden dispersas y por tanto se alcance una correcta reología. En la figura 2 se observa una disminución de la viscosidad con la velocidad de cizalla, lo que quiere decir que muestran un comportamiento plastificante (fluidificación por cizalla).
- Esmaltado de baldosas a nivel de laboratorio mediante diferentes técnicas: aerografía, pistola o campana. Ajuste del gramaje óptimo y elección de la técnica de esmaltado más favorable.
- Estudio de las muestras y de nuevos componentes con el fin de funcionalizar los esmaltes obtenidos y otorgarles innovadoras características y mejoras en sus propiedades.
- Desarrollo de un proceso industrial de producción de sepiolita incorporando partículas metálicas u oxídicas.
- Estudio de la viabilidad industrial del proceso cerámico comenzando la implantación industrial del mismo.

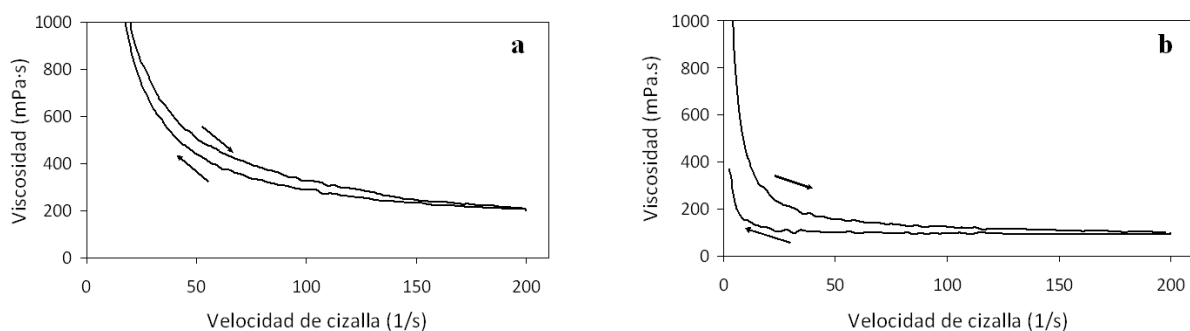


Figura 2. Curvas reológicas de **a)** esmalte cristalino habitual **b)** esmalte con sepiolita con nanopartículas metálicas.

3. CARACTERÍSTICAS DEL ESMALTE

Se han obtenido diferentes efectos dependiendo del grosor de la cama de esmalte y de la concentración de metal en el mismo. Igualmente estos efectos estéticos varían según el tipo de nanopartículas dispersadas en dicho esmalte. Se producen variaciones de color, brillos y reflejos llamativos en esmaltes coloreados, aspectos metálicos brillantes, metalizados mates y acabados mate-rugosos permitiendo así mismo, el empleo de serigrafías y cubiertas. Esto es, se comporta como un esmalte estándar aplicable en un proceso cerámico convencional. Así por ejemplo, para el caso de la incorporación de cobre en el esmalte (figura 3) mediante

sepiolita se ha conseguido esmaltes con diferentes características:

- Color verde, debido al intercambio catiónico de Cu^{2+} por cationes Ca^{2+} en la red.
- Color verde con reflejos metálicos gracias a que parte del cobre queda reducido a alta temperatura, gracias a la protección ofrecida por la sepiolita, y otra parte queda como Cu^{2+} intercambiando a Ca^{2+} .
- Aspecto metalizado por encontrarse gran parte del cobre presente en el esmalte como Cu^0 .
- Metalizado mate por un exceso de cobre en el esmalte que termina formando óxido de cobre (CuO).
- Aspecto rugoso debido a la formación de CuO en superficie.

Se realizaron pruebas con diferentes tamaños de cobre metálico, nano y micrométrico. La reología del sistema para partículas micrométricas no era adecuada para la aplicación, debido a la decantación de las partículas en el esmalte, además de no conseguirse el reflejo metalizado deseado. Este hecho probablemente se debe a que la sepiolita no protege a dichas partículas, por lo que se oxidan con facilidad, y a la falta de reactividad de las partículas de cobre por su elevado tamaño, ya que no son capaces de reducirse como en el caso de las nanopartículas. Así, con partículas micrométricas de cobre se consiguen efectos mate por la aparición del óxido de cobre (II) en superficie más fácilmente, mientras que con nanopartículas se obtiene el efecto metalizado brillante.

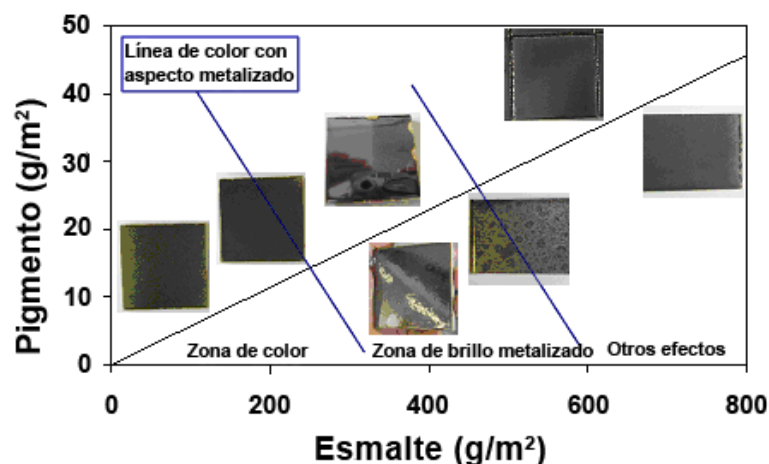


Figura 3. Diferentes efectos conseguidos con la incorporación de nanopartículas de cobre al esmalte a través de sepiolita.

Una funcionalidad encontrada en los esmaltes es la de poseer hidrofobicidad, además de un aspecto metalizado brillante con sensación de profundidad (figura 4). Un estudio exhaustivo de las muestras revela la naturaleza nanoestructurada de todo el esmalte y la existencia de un gradiente de concentración de cationes metálicos que aumenta cerca de la superficie. Dicho efecto se consigue principalmente mediante dos mecanismos que tienen lugar en los esmaltes de naturaleza cristalina:

a) Un proceso de migración de los cationes metálicos a la superficie debido a la mayor energía interfacial sólido-líquido con respecto a la correspondiente a líquido-gas. Es en la superficie donde se dan los procesos redox necesarios para alcanzar los estados de oxidación responsables del aspecto metalizado, de forma que se consiguen esmaltes con brillo intenso con sensación de profundidad y que ofrecen un reflejo especular.

b) Un proceso termodinámico de descomposición espinodal que tiene lugar durante el enfriamiento del ciclo de sinterización por el que se da la separación de fases que genera el aspecto nanoestructurado del esmalte. Es dicha nanoestructura la responsable de la hidrofobicidad del esmalte. Realmente aparece una microestructura de tipo "celular" que a su vez se encuentra nanoestructurada (figura 5) de manera similar a lo que ocurre en la Flor de Loto, siendo el primer esmalte completamente inorgánico que posee la característica de ser hidrófobo además de tener aspecto metalizado. Son las nanopartículas metálicas (responsables de dicho aspecto metalizado) las que quedan recubiertas en superficie por una capa de esmalte cristalino nanorugoso, de forma que el agua no queda anclada a la superficie. Un esmalte cristalino convencional ofrece valores de ángulo de contacto de $\sim 35^\circ$, sin repulsión de agua, mientras que en el caso de los esmaltes realizados se alcanza el valor de 95° , con efecto hidrofóbico [16].



Figura 4. Ensayo en el que baldosa con aspecto metalizado muestra hidrofobicidad.

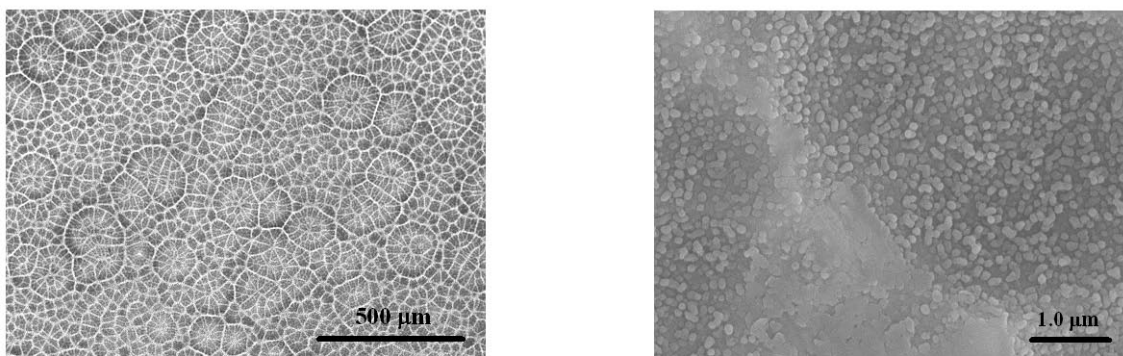


Figura 5. **a)** Imagen MOLP de la microestructura de aspecto celular presente en esmalte con aspecto metalizado. **b)** Imagen MEB de la nanoestructura generada mediante descomposición espinodal en la superficie de la microestructura de aspecto celular.

Por otro lado con este método se han conseguido nuevas gamas de coloración basadas en nanopartículas metálicas en las que se produce un efecto de plasmón [17] localizado en la superficie. Cuando un rayo de luz de frecuencia adecuada in-

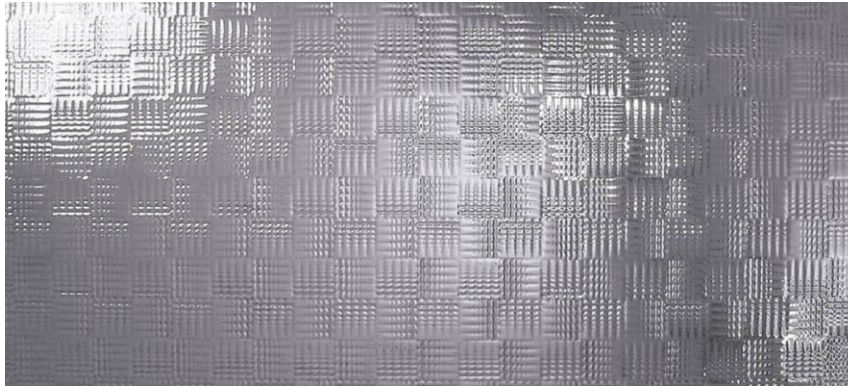
cide sobre las partículas metálicas se produce un plasmón de éstas, es decir, los electrones de dichas partículas comienzan a vibrar a una frecuencia determinada en todas las direcciones del espacio, produciendo un proceso de dispersión o scattering de radiación a dicha frecuencia, dando como resultado un color. Para que esto ocurra, el tamaño de las partículas debe ser similar o menor que la longitud de onda de la radiación. Se ha conseguido flexibilidad cromática dependiendo de la concentración y tipo de metal elegido. Se ha obtenido un alto rendimiento de color debido al pequeño tamaño de las partículas metálicas, por el scattering producido. Así, con tan sólo un 0.15% de oro [18] en un esmalte convencional produce colores violetas vivos.

Otra de las funcionalidades que presentan los esmaltes se corresponde con la biocidad. Las pruebas realizadas a partir de esmaltes con nanopartículas de plata, introducida mediante el método de la sepiolita anteriormente comentado [15], muestran la característica biocida de los mismos ante la bacteria *Escherichia Coli*.

El encapsulamiento de las nanopartículas por las fibras de sepiolita ha significado un desarrollo para la aplicación de las nanopartículas a nivel industrial en la industria cerámica, ya que se han conseguido solventar las barreras las nanopartículas suponen, para así poder aprovecharse de las ventajas que ofrece el mundo de la nanotecnología. Hasta el momento se han conseguido esmaltes multifuncionales y nanoestructurados, de forma que las funciones de cada esmalte podrán variar dependiendo de la cantidad y del metal introducido. Así se podrán realizar esmaltes que reúnan las características según la necesidad del cliente, con un mejor rendimiento de los pigmentos, lo que supone un ahorro en cuanto a cantidad de material se refiere y un alivio para los recursos existentes.

Con este método de protección de nanopartículas utilizando filosilicatos, se ha conseguido la incorporación de nanocargas a matrices cerámicas llegando a realizarse esmaltes a escala industrial bajo el nombre de **Nanoglaze** (figura 6), de forma que se aportan las siguientes ventajas en el mundo de la cerámica:

- Las nanocargas no se aglomeran, por lo que tras los procesos de incorporación siguen manteniendo las propiedades correspondientes a la nanoescala, y no a la microescala, como ocurre en el caso de los aglomerados.
- Se consigue reducir el impacto ambiental debido a que menores cantidades de producto son requeridas. Al utilizarse en tamaño de nanopartículas, es posible conseguir los mismos efectos reduciendo la cantidad de material.
- Mediante tecnologías cerámicas estándar se han conseguido innovadores efectos estéticos y funcionalidades.
- Se favorece la seguridad durante el manejo de las nanocargas y los procesos de fabricación debido a que se encuentran fijadas en la sepiolita.
- Es posible la escalabilidad industrial del proceso por la no aglomeración y la seguridad que ofrece el encapsulamiento de las nanocargas en la sepiolita.



* El proceso de obtención de nanopartículas soportadas en filosilicatos y esmaltes nanoestructurados multifuncionales están protegidos por las correspondientes patentes internacionales y contratos de licencia de explotación [19,20].

Figura 6. Efectos conseguidos por la dispersión de nanopartículas en el esmalte: Esmalte hidrófobo con aspecto metalizado; Aplicación industrial: **Nanoglaze**.

4. CONCLUSIONES

El desarrollo presentado cubre satisfactoriamente los aspectos problemáticos de la aplicación industrial de nanopartículas en el sector de esmaltes y, por tanto, abre un nuevo campo que se constituye en un reto sumamente atractivo para el sector cerámico. Los esmaltes desarrollados ofrecen las siguientes características: compatibilidad con la composición y proceso de un esmalte estándar; gran homogeneidad en el esmalte debido a la buena dispersión de las nanopartículas; estructura nanométrica y ordenada con fractalidad del esmalte resultante; dotación de propiedades multifuncionales al esmalte; nuevos esmaltes de aspecto metalizado con propiedades hidrofóbicas que pueden dar lugar a superficies cerámicas auto-limpiantes; nuevos colores basados en efectos de plasmón óptico; y esmaltes con propiedades fungicidas y bactericidas, todo ello obtenido con procesos cerámicos de aplicación convencionales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo desean expresar su agradecimiento al Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) así como a la empresa TOLSA. Este proyecto ha sido llevado a cabo en el marco de I+D+i CENIT "DOMINO: Desarrollo y Obtención de Materiales Innovadores con Nanotecnología Orientada", cofinanciado por CDTI en el marco del Programa INGENIO 2010.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Escardino, La innovación tecnológica en la industria cerámica de Castellón, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 40 ,1, 43-51 (2001)
- [2] A. Moreno, Ceramic tiles: above and beyond traditional applications, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 45, 2, 59-64 (2006).
- [3] E. Tortajada, D. Gabaldón, I. Fernández, La evolución tecnológica del distrito cerámico de Castellón: la contribución de la industria de fritas, colores y esmaltes, Bol Soc Esp. Ceram. V., 47, 2, 57-80(2008).
- [4] E. Criado, Reflexiones sobre el futuro de la Industria Europea de la Cerámica, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 46, 39-46 (2007)
- [5] T. Raming, et al., Densification of Zirconia-Hematite Nanopowders, J. of the Eur. Ceram. Soc. 23, 1053-1060 (2003).
- [6] M. Mayo, Int. Mater. Rev. 41 85 (1996).
- [7] R. Dowdin, D. Durham, Summary of the Workshop on Structural Nanomaterials, National Materials Advisory Board. National Research Council. National Academy Press Washington, D.C. (2001).
- [8] A. Dowling, R. Clift, N. Grobert, D. Hutton, R. Oliver, O. O'Neill, J. Pethica, N. Pidgeon, J. Porritt, J. Ryan, A. Seaton, S. Tendler, M. Welland, R. Whatmore, Possible Adverse Health Environmental and Safety Impacts, Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties, The Royal Society & The Royal Academy of Engineering. 35-51 (2004).
- [9] M. Auffan, J. Rose, M. R. Wiesner, J. Bottero, Chemical stability of metallic nanoparticles: A parameter controlling their potential cellular toxicity in vitro, Environ. Poll. 157, 1127-1133 (2009).
- [10] A. Esteban-Cubillo, Obtención de nanopartículas metálicas soportadas o embebidas en matrices oxídicas Alúmina-Sepiolita, Tesis doctoral, UAM (2007).
- [11] J. Santarén, A. Álvarez, Monodisperse and corrosion-resistant metallic nanoparticles embedded into sepiolite particles for optical and magnetic applications, J. Am. Ceram. Soc. 89, 10, 3043-3049 (2006).
- [12] J. Molera, C. Baye's, P. Roura, Key Parameters in the Production of Medieval Lustre Colors and Shines, J. Am. Ceram. Soc., 90 [7], 2245-2254 (2007).
- [13] J. Roqué, J. Molera, J. Pérez-Arantegui, C. Calabuig, J. Portillo, M. Vendrell-Saz, Lustre colour shine from the Olleries Xiquets, Workshop in Paterna (Spain), 13th century ad: nanostructure, chemical composition and annealing conditions, Archaeometry 49 , 3, 511-528 (2007).
- [14] J. Roqué, T. Pradell, J. Molera, M. Vendrell-Saz, Evidence of nucleation and growth of metal Cu and Ag nanoparticles in lustre: AFM surface characterization, Journal of Non-Crystalline Solids 351, 568-575 (2005).

- [15] L. Esteban-Tejeda, F. Malpartida, A. Esteban-Cubillo, C. Pecharromán, J. S. Moya, The antibacterial and antifungal activity of a soda-lime glass containing silver nanoparticles, *Nanotechnology* 20, doi:10.1088/0957-4484/20/8/085103 (2009).
- [16] P. Jaquotot, A. Campillo, J. J. Reinoso, M. A. Bengochea, A. Esteban-Cubillo, C. Pecharroman, J. S. Moya, J. F. Fernández, *Desarrollo de esmaltes nanoestructurados multifuncionales*, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 48, 2, 95-98 (2009)
- [17] P. Cheyssac, V.A. Sterligov, S.I. Lysenko, R. Kofman, Scattering of surface plasmon-polaritons and light by metallic nanoparticles, *Optics Communications* 175, 383–388 (2000).
- [18] M. Francoeur, P. G. Venkata, M. Pinar, Sensitivity analysis for characterization of gold nanoparticles and agglomerates via surface plasmon scattering patterns, *Radiative Transfer* 106, 44–55 (2007).
- [19] J. Santaren, J. Limpo, E. Aguilar, A. Alvarez, J. S. Moya y C. Pecharroman, Procedimiento para preparar nanopartículas metálicas y materiales obtenidos por el procedimiento. Patente Española ES2229940 de 01 junio 2006.
- [20] A. Esteban, J. S. Moya, C. Pecharroman, J.F. Fernandez, R. Pina, J. J. Reinoso, Procedimiento de obtención de esmalte cerámico con brillo metálico y su aplicación en pavimentos cerámicos. Solicitud de Patente nº.ES200701612 de 12 junio 2007 y PCTES2008070107 de 29 mayo de 2008.