

## Desarrollo de esmaltes nanoestructurados multifuncionales

P. JAQUOTOT <sup>1</sup>, A. CAMPILLO <sup>1</sup>, J.J. REINOSA <sup>2</sup>, J.J. ROMERO <sup>2</sup>, M.A. BENGOCHEA <sup>3</sup>, A. ESTEBAN-CUBILLO <sup>4</sup>, J. SANTARÉN <sup>4</sup>, E. AGUILAR <sup>4</sup>, R. PINA <sup>5</sup>, C. PECHARROMAN <sup>5</sup>, J. S. MOYA <sup>5</sup>, J.F. FERNÁNDEZ <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Kerafrit S.A. Crta Valencia-Barna Km 44.1, 12520 Nules, Castellón, España

<sup>2</sup> Departamento de Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC 28049 Madrid, España

<sup>3</sup> Keraben S.A. Crta Valencia-Barna Km 44.3, 12520 Nules, Castellón, España

<sup>4</sup> TOLSA SA Crta Vallecas-Mejorada Km 1.6, 28031 Madrid, España

<sup>5</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC 28049 Madrid, España

**Este trabajo ha obtenido el premio Alfa de oro en la Feria Internacional de Cerámica CEVISAMA 2009**

El desarrollo de nuevos esmaltes con características innovadoras para la industria de pavimentos y revestimientos cerámicos se ha realizado mediante la dispersión de nanopartículas sobre partículas matriz basadas en fibras de sepiolita de diámetro nanométrico, <50 nm. La sepiolita es una arcilla fibrilar de composición compatible con el esmalte. Los aspectos más relevantes de la investigación realizada han permitido acondicionar las partículas matrices para soportar y proteger diferentes tipos de nanopartículas dispersas de naturaleza metálica u oxidica. 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 para obtener multifuncionalidades en los esmaltes, ofreciendo producto cerámico innovador y de mayor valor añadido.

*Palabras clave: Pavimentos y revestimientos, Esmaltes, Fritas, Nanopartículas, Recubrimientos funcionales.*

### Development of nanostructured multifunctional glazes

The development of new glazes with innovative characteristics for the tile industry was afforded by using disperse nanoparticles on host sepiolite particles. Sepiolite clay has fibrillar morphology with a diameter <50 nm and with a composition compatible with the glaze. The host particles were conditioned to support and to protect different disperse nanoparticles having metallic or oxidic nature. The developed glazes possess a nanostructure which is responsible for different properties. Different functionalities could be combined in a single glaze as a multifunctional glaze: metallic aspect, hydrophobic response, bactericide and fungicide properties, and self cleaning characteristics. The efficiency of the supported nanoparticles allows the use of the nanoparticles technology to obtain multifunctional glazes and powered the innovations into the tile product with added value.

*Keywords: Tiles, Glazes, Frits, Nanoparticles, Functional coatings*

### 1. INTRODUCCIÓN.

Tradicionalmente los pavimentos y revestimientos cerámicos han cumplido una función de recubrimiento de paredes y suelos con la única exigencia de resistencia y durabilidad, extendida más tarde a requisitos de higiene y facilidad de limpieza para, 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.

Una de las actuales demandas del mercado es la incorporación de nuevas funcionalidades complementarias a las tradicionales (1-4); así por ejemplo, productos capaces de mejorar su limpiabilidad incluso impidiendo la aparición de mohos o incorporando capacidades bactericidas, productos capaces de integrarse con las últimas soluciones domóticas, o

que amplíen las excelentes capacidades estéticas ya alcanzadas por los productos cerámicos actuales.

Los nanomateriales ofrecen alternativas tecnológicas viables para resolver estos problemas pero actualmente, las soluciones prácticas son escasas o muy complejas tecnológicamente. A mediados de la década de los 80 se comenzó a trabajar en la síntesis de nanopulvos y en la fabricación de materiales nanoestructurados (5). El interés en estos materiales se debe a que cuando se reduce el tamaño de las partículas o granos (en producto sinterizado) hasta dimensiones de pocos nanómetros las propiedades de los materiales cambian drásticamente. Dicha escala corresponde con los fenómenos físicos (por ej.: el camino medio libre de electrones o fonones) pudiendo así influenciar en las propiedades eléctricas, ópticas o magnéticas

de los materiales, tales como la transparencia óptica, estructura de las bandas, magnetorresistencia, etc.

Los avances en la incorporación de nanotecnologías al sector cerámico de pavimentos y revestimientos son por tanto recientes y no muy extendidos. Los objetivos buscados aún no han sido plenamente alcanzados debido fundamentalmente a: la fuerte aglomeración de las nanopartículas; la inestabilidad química frente a la oxidación, si se trata de nanopartículas metálicas; la alta reactividad durante los tratamientos térmicos; las dificultades de producción de grandes cantidades de nanopartículas a un precio competitivo y de forma reproducible; y los riesgos potenciales que su manipulación supone para la salud y el medioambiente (6-7).

El presente desarrollo de esmaltes nanoestructurados multifuncionales aborda la resolución de las dificultades arriba expuestas, lo que supone un avance enormemente prometedor en lo que respecta a la incorporación de nanopartículas funcionales en materiales cerámicos.

## 2. ASPECTOS INNOVADORES DE LA TECNOLOGÍA DESARROLLADA.

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 nanopartículas queden embebidas dentro de la matriz y así se encuentren dispersas y ambientalmente protegidas, dando lugar al nuevo producto denominado "Nanoglaze Technology".

Como matriz de las nanopartículas se ha empleado un filosilicato con estructura fibrilar denominado sepiolita,  $(Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot 8H_2O)$ , figura 1, cuya composición es compatible con los materiales cerámicos estándares empleados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos. La estructura de la sepiolita consiste en láminas de tetraedros de  $SiO_2$  invertidos cada seis unidades generándose discontinuidades en la capa octaédrica de MgO y canales paralelos. Esta estructura posee partículas con forma fibrosa de 20-40 nm de diámetro y hasta 2  $\mu m$  de longitud con canales de 0.36 x 1.6 nm. El tamaño de los canales impide que se ubiquen los cationes en los mismos por lo que es necesario lixiviar mediante ataque químico  $Mg^{2+}$  para generar sitios octaédricos que puedan ser substituidos por otros cationes metálicos. Después de una precipitación de los cationes metálicos un tratamiento térmico permite obtener las nanopartículas

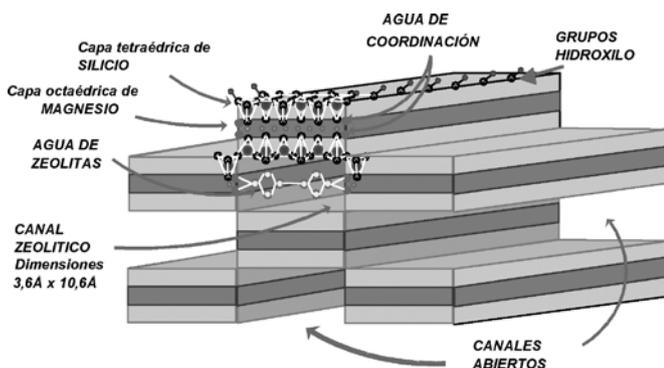


Figura 1. Estructura de la arcilla sepiolita. Octaedros de magnesio, tetraedros de sílice y agua zeolítica.

correspondientes (8-9). Dichas nanopartículas son metálicas si el tratamiento térmico se produce en atmósfera reductora. Como consecuencia del tratamiento térmico la arcilla pierde el agua y su estructura se pliega transformándose en una sepiolita anhidra.

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

- Proceso de selección de la naturaleza de las nanopartículas soportadas dependiendo de las características funcionales a desarrollar.
- Estudio de los mecanismos de compatibilidad con las fases presentes en 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.
- 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.

## 3. CARACTERÍSTICAS DEL PRODUCTO NANOGLAZE.

El desarrollo presentado da lugar a esmaltes que poseen simultaneidad de funcionalidades.

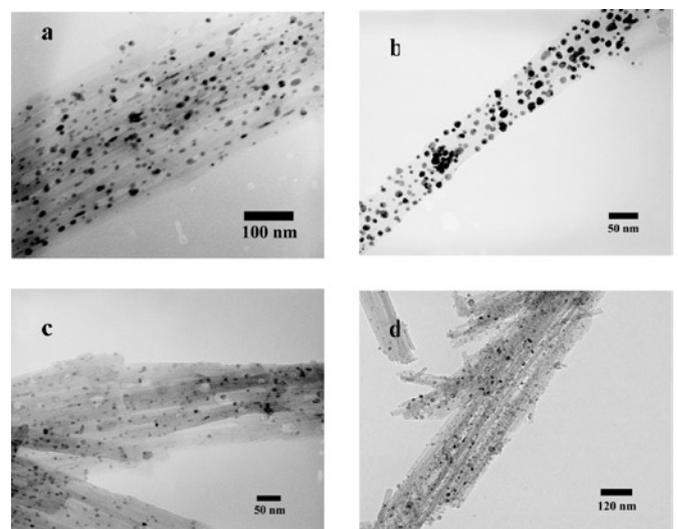


Figura 2. Microscopía de Transmisión Electrónica de fibras de sepiolita soportando nanopartículas de diferentes metales: a) plata, b) oro, c) cobre y d) hierro-cobalto.

### 3.1 Esmaltes hidrofóbicos con aspecto metalizado.

Tras llevar a cabo los ajustes de reología y gramaje en las muestras, se han observado diferentes efectos dependiendo de la concentración de metal y del grosor de la capa de esmalte aplicada. 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, siendo el primer esmalte completamente inorgánico que tiene un aspecto metalizado, figura 3. El ángulo de mojado de este azulejo es de  $95^\circ$  y de esta forma presenta una respuesta hidrófoba que le facilita la eliminación del agua. El esmalte cristalino estándar posee un ángulo de contacto de  $35^\circ$  que retiene el agua.

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) Descomposición espinodal, proceso termodinámico de separación de fases causante del aspecto nanoestructurado; b) Procesos de difusión en el interior del esmalte debido a que la energía interfacial sólido-líquido es mayor que la sólido-gas, de forma que las nanopartículas metálicas tienden a ascender hacia la superficie del esmalte, donde se dan los procesos redox necesarios para la obtención de los diferentes aspectos y donde se genera una estructura celular superficial con nanorugosidad similar a la Flor de Loto y por tanto responsable de la propiedad hidrofóbica de los esmaltes.

### 3.2 Esmaltes nanoestructurados con propiedades biocidas.

La incorporación de nanopartículas permite que las mismas se preserven dispersas y se incorpore la funcionalidad biocida a temperaturas de cocción de gres porcelánico. Este proceso es compatible con los efectos previamente descritos. Así mismo la incorporación de nanopartículas de Ag o Cu metálico es posible en procesos de tercer fuego a bajas temperaturas (10). Se encuentran en desarrollo otras nanopartículas funcionales como  $\text{TiO}_{2-b}$  (fotobiocida por UV) o ZnO (fungicida).

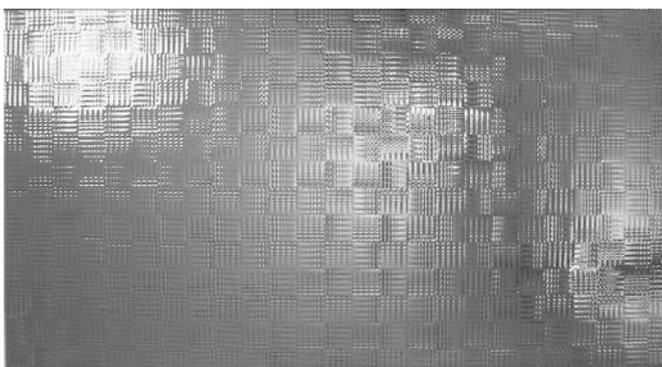


Figura 3. Azulejo de gres porcelánico esmaltado con Nanoglaze con aspecto metálico brillante y naturaleza hidrófoba.

### 3.3 Nuevos colores basados en nanopartículas con efecto plasmón superficial.

La incorporación de nanopartículas dispersas permite una flexibilidad cromática dando lugar a interesantes efectos de color debidos a fenómenos de plasmón superficial. Así se han conseguido diferentes tonalidades de amarillo utilizando sepiolitas con plata en su interior o escalas de color que varían desde el rosa hasta fuertes rojos dependiendo del porcentaje de oro disperso y nanoparticulado, con concentraciones entre 0.15- 1.90% peso de SepiolitaAu, en la matriz del esmalte.

## 4. VENTAJAS DEL NUEVO ESMALTE NANOGLAZE

Con el desarrollo realizado se abre un nuevo concepto de producto – tecnología cerámica. Es el primer caso en el sector en el que se lleva a cabo una aplicación de nanopartículas por medio de sistemas productivos convencionales, desde la fase de preparación de las suspensiones, hasta los métodos y ciclos de cocción. 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. Las posibilidades de diseño utilizando los esmaltes nanoestructurados desarrollados son totalmente equiparables a las que brindan los sistemas actuales de serigrafía o huecografía, y tan amplias como la imaginación del diseñador quiera disponer. La utilización en fábrica del esmalte nanoestructurado NANOGLAZE, solamente requiere del ajuste de las condiciones reológicas de las suspensiones a preparar, dentro de unos márgenes plenamente aceptables para la maquinaria existente. Una vez suspensionado, su aplicación como esmalte o como serigrafía es similar a los actuales, lo cual contribuye a una rápida transferencia del laboratorio a la fabricación en serie. Finalmente, el proceso es seguro desde el punto de vista de la salud de los operarios y usuarios finales.

## 5. ENTIDADES IMPLICADAS EN EL DESARROLLO DEL PRODUCTO.

Los esmaltes nanoestructurados multifuncionales NANOGLAZE resultan de la colaboración de diversas empresas e instituciones de investigación.

El proceso de encapsulamiento de las nanopartículas metálicas mediante el empleo de sepiolita como vehículo de protección desarrollado por el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid ICMM en colaboración con la empresa TOLSA S.A. (11), y puesto en valor cerámico por el Instituto de Cerámica y Vidrio ICV, ha sido desarrollado por KERAFRIT S.A. y KERABEN S.A. para su aplicación en cerámica

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.

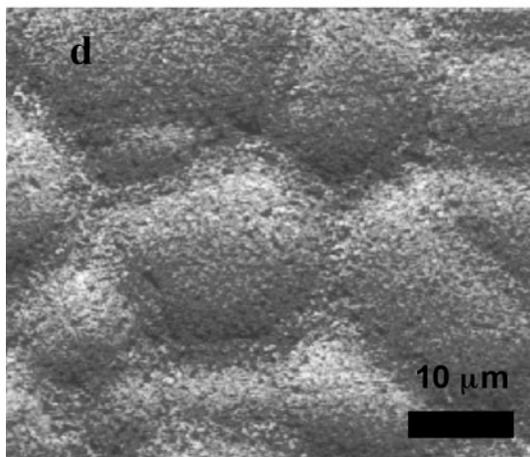
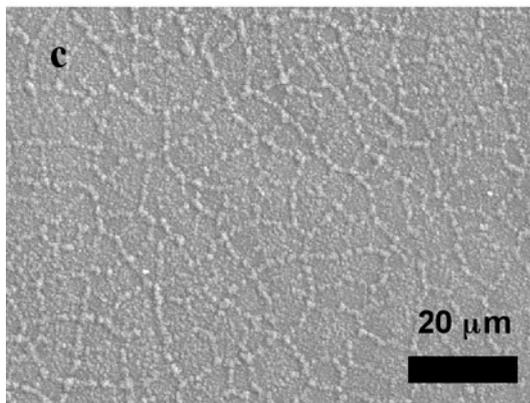
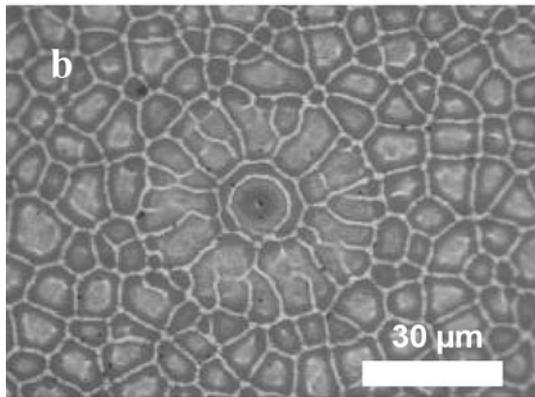
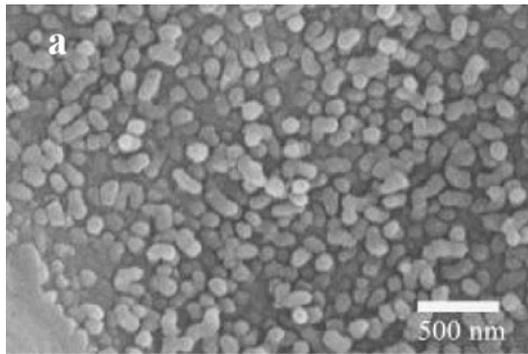


Figura 4 a) Imagen MEB de la estructura nanométrica obtenida por descomposición espinodal. b) Imagen MORL de la estructura celular mostrando un poro interno del esmalte. c) Imagen MEB de la textura superficial del esmalte con estructura celular similar a la flor de loto. d) Topografía mediante MFA mostrando la microestructura celular y la nanoestructura de cada celda unitaria.

Dichas empresas y entidades de investigación gozan de una dilatada trayectoria de investigación que las convierten en líderes en sus respectivos sectores de actividad en lo que respecta al desarrollo de productos innovadores y de alto valor añadido.

El proceso de obtención de nanopartículas soportadas en filosilicatos y esmaltes nanoestructurados multifuncionales están protegidos por las correspondientes patentes internacionales (11-12) y contratos de licencia de explotación.

## 6. 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 autolimpiantes; nuevos colores basados en efectos de plasmón óptico; y esmaltes con propiedades fungicidas y bactericidas, todo ello obtenido con procesos cerámicos de aplicación convencionales.

## BIBLIOGRAFIA

1. A. Escardino, La innovación tecnológica en la industria cerámica de 3. 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. H. Gleiter, Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure, Act. Mater., 48, 1 (2000).
6. 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, and R. Whatmore, "Possible Adverse Health Environmental and Safety Impacts" pp. 35-51 in Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties, The Royal Society & The Royal Academy of Engineering (2004).
7. 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).
8. A. Esteban-Cubillo, Obtención de nanopartículas metálicas soportadas o embebidas en matrices oxídicas Alúmina-Sepiolita, Tesis doctoral, UAM (2007).
9. C. Pecharroman, A. Esteban-Cubillo, I. Montero, J.S. Moya, E. Aguilar, J. Santaren, A. Alvarez. Monodisperse and corrosion-resistant metallic nanoparticles embedded into sepiolite particles for optical and magnetic applications J. Am. Ceram. Soc. 89,10,3043-3049(2006)
10. L. Esteban-Tejeda, F. Malpartida, A. Esteban-Cubillo, C. Pecharroman, J. S. Moya. The antibacterial and antifungal activity of a soda-lime glass containing silver nanoparticles. Nanotechnology 20, 8,085103(2009)
11. 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.
12. A. Esteban, J. S. Moya, C. Pecharroman, J.F. Fernandez, R. Pina, J. J. Reinosa. Procedimiento de obtención de esmalte cerámico con brillo metálico y su aplicación en pavimentos cerámicos. Solicitud de Patente n.º.ES200701612 de 12 junio 2007 y PCTES2008070107 de 29 mayo de 2008.