

Nanotecnología: Una guía para las PYMEs













Index

Index	i
Lista de acronimos	iii
1 Introducción	1
1.1 CarbonInspired: red de transferencia en nanomateriales	1
1.2 Acerca de los autores	3
1.2.1 Centro Tecnológico de Automoción de Galicia (CTAG)	3
1.2.2 Instituto Tecnológico del Plástico (AIMPLAS)	4
1.2.3 Universidad de Aveiro (UA)	5
1.2.4 TEKNIKER	6
1.2.5 Association for the development of education and research (ADERA)	6
1.3 Sobre esta guía	7
1.4 Reconocimientos	7
2 ¿Qué es la nanotecnología?	8
2.1 Nanomateriales	9
2.1.1 Nanotubos de carbono	10
2.1.2 Grafeno	12
2.2 Síntesis de nanopartículas	13
2.2.1 Síntesis de nanotubos de carbono	14
2.2.2 Síntesis de grafeno	15
2.3 Síntesis de nanocompuestos	16
2.3.1 Nanocompuestos polímero/cerámica	16
2.3.2 Nanocompuestos carbono/polímero	18
3 Estado del arte	20
3.1 Nanopartículas en el Espacio SUDOE	20
3.2 Nanopartículas en la industria de automoción	26
3.2.1 Productos disponibles comercialmente	26
3.2.2 Futuras aplicaciones	30
3.3 Las nanopartículas en el sector de la construcción	33
3.3.1 Productos disponibles comercialmente	35
3.3.2 Aplicaciones futuras	40
4 Tecnologías industriales de procesado	44
4.1 Compounding	44







4.1.1 Extrusora de compounding	45
4.1.1.1 Sistema de alimentación	46
4.1.1.2 Condiciones de procesado	46
4.2 Moldeo por inyección	47
4.3 Extrusión de lámina plana	49
5 Cuestiones asociadas a la seguridad	51
5.1 Salud	53
5.1.1 Toxicidad y exposición a nanomateriales	53
5.1.2 Inhalación de nanopartículas	55
5.1.3 Contacto cutáneo	58
5.1.4 Exposición por ingesta	59
5.1.5 Evaluación de la exposición	59
5.1.6 Evaluación y gestión del riesgo	62
5.2 Aspectos medioambientales	66
5.2.1 Destino medioambiental de las NPs	67
5.2.1.1 Destino de las NPs en el aire	67
5.2.1.2 Destino de las NPs en el agua	68
5.2.1.3 Destino de las NPs en el suelo	69
5.2.2 Biodegradación y transformación química de las NPs	69
5.2.3 Sugerencias para una eliminación de residuos segura	
Anexo 1 – Lista de proveedores de nanomateriales	75
Anexo 2 – Aplicaciones actuales de los nanomateriales, sector de automoción	81
Anexo 3 – Aplicaciones futuras de los nanomateriales, sector de automoción	87
Anexo 4 – Aplicaciones actuales de los nanomateriales, sector de construcción	89
Anexo 5 – Aplicaciones futuras de los nanomateriales, sector de construcción	93
Anexo 6 – Recomendaciones para la eliminación de residuos	97
Anexo 7 – Empresas para el reciclado de residuos	99
Anexo 8 – Aspectos económicos	101







Lista de acronimos

Acrónimo	Nombre completo		
ABS	Acrilonitrilo Butadieno Estireno		
	Sistema de antibloqueo de ruedas		
ADERA	Asociación para el Desarrollo de la Enseñanza y la Investigación en las universidades, centros de investigación y empresas de Aquitania (Francia)		
AFSSET	Agencia francesa de salud, seguridad del medioambiente y empleo		
AIMPLAS	Asociación de Investigación de Materiales Plásticos y Conexas (España)		
ASRC	Asociación de estructuras de investigación contractual (Francia)		
BMBF	Ministerio alemán de educación e investigación		
CAD	Computer-Aided Design		
CAE	Computer-Aided Engineering		
CEAGA	Cluster de Empresas de Automoción de Galicia		
CESQG	Generadores de pequeñas cantidades condicionalmente exentos		
CMOS	Semiconductores metal-óxido complementarios		
CNC	Contador de núcleos por condensación		
CNF	Nanofibra de carbono		
CNP	Nanopartícula de carbono		
CNT	Nanotubo de carbono		
CPC	Contador de partículas por condensación		
CTAG	Centro Tecnológico de Automoción de Galicia		
CVD	Deposición química de vapor		
DMA	Analizador diferencial de movilidad		
ELPI	Impactador eléctrico de baja presión		
ЕМІ	Interferencia electromagnética		
ENP	Nanopartículas de ingeniería		
EPA	Agencia estadounidense de protección medioambiental		
EPO	Oficina Europea de Patentes		
ESD	Fenómeno de descarga electrostática		
ETFE	Etileno TetraFluoroEtileno		
HARN	Nanomaterial de alto factor de forma		
HiPCO	Monóxido de carbono de alta presión		
INRS	Instituto francés de investigación y seguridad		







Acrónimo	Nombre completo		
L'IReSP	Instituto francés de investigación en salud pública		
LCA	Análisis de ciclo de vida		
LOAEC	Concentración mínima de efecto adverso observable		
LOWR	Lista de reglamentación sobre residuos		
MNM	Nanomaterial fabricado		
MSDS	Hoja de datos de seguridad y salud		
MWCNT	Nanotubo de carbono de pared múltiple		
nm	Nanometro		
NOM	Materia orgánica natural		
NP	Nanopartícula		
NSAM	Nanoparticle Surface Aerosol Monitor		
NuaPLACIRIN	Plataforma Científica de Nanotecnología Aplicada de la Universidad de Aveiro (Portugal)		
PA	Poliamida		
PBT	Poli-butileno Tereftalato		
PC	Policarbonato		
PCM	Materiales de cambio de fase		
PEEK	Poliéter Éter Quetona		
PEKK	Poliéter Quetona Quetona		
PHEV	Vehículo híbrido eléctrico enchufable		
РММА	Poli-metil-metacrilato		
РОМ	Poli-oxi-metileno / acetal		
PP	Polipropileno		
PPA	Poliftalamida		
PRES	Centro de Investigación y Educación Superior de Burdeos (Francia)		
PTF	Fluido para transmisión de potencia		
PVDF	Poli-vinilideno fluorido		
RENAC	Red para la Aplicación de Nanotecnologías en Materiales y Productos para la Construcción y el Habitat (España)		
PYME	Pequeña y mediana empresa		
R&D	Investigación y desarrollo		
RCRA	Acta estadounidense de recuperación y conservación de recursos		
REACH	Reglamento europeo para registro, evaluación, autorización y restricción de sustancias químicas		
SDS	Dodecilsulfato sódico		







Acrónimo	Nombre completo		
SEM	Microscopio electrónico de barrido		
SMPS	Espectrómetros para medida de tamaño y distribución de partículas		
SUDOE	Región del sudoeste europeo		
SWCNT	Nanotubo de carbono de pared única		
TEM	Microscopía de transmisión electrónica		
TEOM	Tapered Element Oscillating Microbalance		
TSCA	Acta estadounidense de control de sustancias tóxicas		
TSE	Extrusora de doble husillo		
UA	Universidad de Aveiro (Portugal)		
UPPA	Universidad de Pau y Pays de l'Adour (Francia)		







1 Introducción

La nanotecnología es un campo de la ciencia en rápido crecimiento que nos desconcierta a diario con las noticias y logros fascinantes de todo el mundo "nano". Pero, ¿qué significa "nano"? Y estas últimas tecnologías, desarrolladas por un grupo de científicos y técnicos altamente especializados, ¿cómo pueden resultar de interés para las pequeñas y medianas empresas (PYMEs) del sector de automoción y construcción en el Espacio SUDOE (Portugal, España y sur de Francia)?

Esta guía, preparada por la red CarbonInspired, intenta dar respuesta a estas cuestiones y cubrir el salto existente entre la investigación básica en nanotecnología y el mercado. La guía se plantea como una fuente de información fiable y útil para ayudar a las PYMEs del Espacio SUDOE a establecer un roadmap con éxito e integrar las nanotecnologías en el desarrollo de productos de alto valor añadido orientados al mercado. Cualquier PYME o institución interesada puede registrarse y descargar la guía de la Plataforma Virtual www.carboninspired.com.





1.1 CarbonInspired: red de transferencia en nanomateriales

La nanotecnología es un campo en rápida evolución, debido a los esfuerzos y el compromiso invertido por la comunidad científica internacional. Sin embargo, a pesar de lo increíbles y prometedores que son estos hallazgos, siguen siendo considerados con desconfianza y en una posición muy alejada de la tecnología real, más cerca de películas







de ciencia ficción que de las bases sostenibles de empresas y PYMES. Aunque esta idea general se encuentra ampliamente expandida entre los sectores industriales del Espacio SUODE, está lejos de ser real. Es cierto que los descubrimientos y el entendimiento básico del mundo nano requieren interacciones complejas entre expertos de diferentes áreas (como física, química, ingeniería, ciencia de materiales, biología, etc.), pero muchas veces, trasladar las nuevas y prometedoras características de las nanopartículas a productos comercializables solamente conlleva un simple paso, con un valor añadido muy alto. Sin embargo, debido a la falta general de feedback y colaboración entre el sector industrial, principalmente PYMEs, y las instituciones y centros de investigación, existe un salto importante que impide, en muchos casos, la integración de los últimos desarrollos científicos y tecnológicos con éxito en las líneas de producción de las PYMEs. Las pequeñas adaptaciones o innovaciones que pueden tener un gran impacto en los productos finales son raras excepciones en la industria del Espacio SUDOE. Ante esto, CTAG, TEKNIKER y AIMPLAS de España, la Universidad de Aveiro en Portugal y ADERA de Francia han unido sus esfuerzos para crear la red *CarbonInspired*.



Figura 1. CarbonInspired y la tecnología.

CarbonInspired es un proyecto colaborativo entre centros de investigación públicos y privados de España, Portugal y el sur de Francia, co-financiado con fondos FEDER dentro del Programa Operativo de Cooperación Territorial INTERREG IVB SUDOE.







La finalidad de la red es promover la innovación en nuevos nanomateriales carbonosos y mejorar la competitividad de nuestra región, especialmente dentro de los sectores de automoción y construcción del Espacio SUDOE. La red pondrá los nanomateriales al alcance de las empresas, sobre todo PYMES, dotándolas del asesoramiento y soporte necesario para ayudarlas a innovar a través de la integración de nanopartículas carbonosas en diferentes productos de alto valor añadido. Para alcanzar este objetivo, la red ha creado una plataforma virtual, disponible en la web www.carboninspired.com. A través de ella, las empresas podrán disponer de forma gratuita de análisis de mercado, vigilancia tecnológica y transferencia de conocimiento.

1.2 Acerca de los autores

La red *CarbonInspired* está formada por socios de España, Francia y Portugal. El consorcio cuenta con una amplia experiencia previa en desarrollos con nanomateriales carbonosos, junto con un profundo conocimiento de la industria y sus necesidades.

1.2.1 Centro Tecnológico de Automoción de Galicia (CTAG)

CTAG (Centro Tecnológico de Automoción de Galicia), el líder del proyecto, es un centro tecnológico proveedor de servicios de I+D+i al sector automóvil. CTAG desarrolla soluciones para la mejora de la competitividad de las empresas gracias a su experiencia acumulada en diferentes campos de conocimiento y tecnologías. En CTAG confluyen diferentes áreas de especialización que le permiten abordar proyectos integrales desde la investigación aplicada hasta la validación de producto-proceso.



Figura 2. CTAG.

Las principales áreas de especialización de CTAG son nuevos materiales, ingeniería de procesos, electrónica, seguridad activa y pasiva, propulsión y reducción de emisiones y







ruidos y vibración. El centro lleva a cabo varios proyectos de investigación internos en estos campos en colaboración con la Industria, con Universidades y con otros Centros Tecnológicos.

Con un equipo de más de 300 ingenieros y técnicos, CTAG es un socio ideal para el desarrollo de nuevos productos innovadores utilizando herramientas de diseño CAD (computer-aided design) y de simulación CAE (computer-aided engineering). Además CTAG cuenta con laboratorios de ensayos medioambientales, vibración y acústica, fatiga, materiales, motor, electrónica y ergonomía equipados con medios de última tecnología tales como vibradores multiaxiales integrados en cámara acústica, simulador de conducción dinámica, etc.

1.2.2 Instituto Tecnológico del Plástico (AIMPLAS)

<u>AIMPLAS</u> (Asociación de Investigación de Materiales Plásticos y Conexas) es un centro de innovación y tecnología, creado en 1990 como una asociación sin ánimo de lucro. Es el único instituto especializado en plástico en la comunidad valenciana y está equipado con los todos los medios tecnológicos necesarios para el compounding plástico y posterior procesado.

Sus principales objetivos son:

- Maximizar el contacto directo con las empresas de los sectores del PACKAGING, AUTOMOCIÓN, CONSTRUCCIÓN, RECICLAJE y MEDIO AMBIENTE, para identificar sus necesidades y determinar las acciones necesarias para satisfacerlas.
- Ofrecer soluciones integrales y personalizadas a las empresas de diferentes sectores a través de la coordinación de servicios tecnológicos y proyectos de I+D e innovación.
- Promover y coordinar la adquisición de nuevas tecnologías, desde equipamiento hasta conocimiento, para satisfacer las necesidades actuales y futuras del Sector Plástico.

Una de sus estrategias de I+D está centrada en los nanocomposites y los materiales para el sector de CONSTRUCCIÓN y se refleja en el hecho de que el 20% de los clientes de AIMPLAS provienen de este sector. AIMPLAS es un miembro de la Red para la Aplicación de Nanotecnologías en Materiales y Productos para la Construcción y el Habitat (RENAC).



Figura 3. AIMPLAS.







Los laboratorios de AIMPLAS cuentan con el mayor número de acreditaciones para ENAC para ensayos (ISO 17025) para el Sector del Plástico en España.

Desde 2000, AIMPLAS ha estado involucrado en más de 50 proyectos europeos, 16 de ellos como coordinadores.

1.2.3 Universidad de Aveiro (UA)

La <u>UA</u> (Universidade de Aveiro) fue creada en 1973 y rápidamente se convirtió en una de las universidades más dinámicas e innovadoras de Portugal. Se trata de una institución de gran prestigio en la investigación orientada a educación, compuesta por departamentos universitarios, unidades de investigación, escuelas politécnicas, unidades de interfaz y una red de formación profesional. Además de haber sido reconocida como institución académica, la Universidad de Aveiro es un socio privilegiado para las empresas y otras entidades nacionales e internacionales, con las cuales coopera en varios proyectos y programas y para las que proporciona importantes servicios. Como institución de investigación de calidad, la Universidad de Aveiro desarrolla soluciones y productos innovadores que contribuyen a la mejora tecnológica, científica, cultural y social. La UA se divide en 18 diferentes unidades de investigación, 15 de las cuales han sido clasificadas como Muy Buenas o Excelentes por paneles internacionales bajo el patrocinio de la Fundación Portuguesa de Ciencia en su ronda más reciente de evaluaciones.



Figura 4. Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Aveiro.

Una de esas unidades en el Centro de Tecnología Mecánica y Automaticación (TEMA), la unidad de investigación del Departamento de Ingeniería Mecánica y miembro de la Plataforma Científica de Nanotecnología Aplicada de la Universidad de Aveiro (NuaPLACIRIN). La investigación dentro de TEMA está muy orientada a la industria y se enfoca a diferentes áreas como Mecánica de la Fractura, Energía Aplicada, Biomecánica, Tecnología del Transporte, Desarrollo de Software de Simulación y Nanotecnología.

Los investigadores de TEMA tienen una amplia experiencia en nanomateriales de base carbono, tales como la funcionalización de nanotubos de carbono y su procesado, síntesis de grafeno y funcionalización y deposición de films de nanodiamante para aplicaciones electrónicas y tribológicas.







1.2.4 TEKNIKER

IK4-TEKNIKER es un centro tecnológico vasco con más de 3 décadas de existencia, constituido jurídicamente como fundación privada sin ánimo de lucro, cuya misión es la de contribuir a incrementar la capacidad de innovación del tejido industrial, para mejorar su competitividad a través de la generación y aplicación de la tecnología y el conocimiento. IK4-TEKNIKER forma parte de la Alianza Tecnológica IK4, entre cuyos socios se incluyen otros centros tecnológicos: IK4-Azterlan, IK4-Ceit, IK4-Cidetec, IK4-Gaiker, IK4-Ideko, IK4-Ikerlan, IK4-Lortek y IK4-Vicomtech.

IK4-TEKNIKER gusta de definirse a sí mismo como el centro de la Mecatrónica, las Tecnologías de Fabricación y las Micro/nanotecnologías, ocupándose fundamentalmente de: el diseño de productos industriales y de consumo; la resolución de los problemas relativos a la fricción, el desgaste y la lubricación; la incorporación de las tecnologías de la información y las comunicaciones a la fábrica y la alta precisión, la miniaturización y las micro/nanotecnologías.

Los sectores industriales de preferente atención para IK4-TEKNIKER son todos aquellos enmarcados en el amplio concepto de la producción manufacturera, además de algunos otros, en buena medida emergentes, que surgen y crecerán alrededor de las nuevas revoluciones: máquina-herramienta y sus accesorios, industrial auxiliar de automoción, energía, aeroespacial, bienes de equipo mecánico, biomedicina, electrónica y TICs y química.

Los investigadores de la Unidad de Química de Superficies de IK4-TEKNIKER, los cuales perteneces al grupo Nanocit, poseen amplia experiencia en el tratamiento superficial de nanopartículas de carbono y



Figura 5. IK4-TEKNIKER.

en su incorporación en matrices poliméricas para la obtención de nanocomposites para los sectores de almacenamiento de energía térmica, construcción y automoción.

1.2.5 Association for the development of education and research (ADERA)

Durante los últimos 45 años, ADERA (Asociación para el Desarrollo de la Enseñanza y la Investigación en las universidades, centros de investigación y empresas de Aquitania) ha estado desarrollando y multiplicando la relación entre la investigación y el mundo industrial. La agrupación de investigadores, ingenieros e industriales en laboratorios y centros de recursos se ha convertido en un actor importante en la asociación de investigación e innovación.







ADERA, creada en Aquitania, Francia, es una estructura de red dedicada a la transferencia de tecnología que intenta cubrir las necesidades de las empresas (auditoría, análisis técnico, estudios, proyectos de innovación,...) con servicios tecnológicos. Cuenta con un equipo de 40 miembros altamente cualificados que dan soporte a la investigación científica en su propio laboratorio. En este contexto, ADERA desarrolla tecnologías innovadoras que, por ejemplo, estimulan la introducción de nanopartículas en diferentes materiales o funcionaliza matrices plásticas.

ADERA tiene una facturación de 15 millones de euros distribuidas entre la gestión de contratos de investigación, servicios tecnológicos y la organización de seminarios. Todas las habilidades, experiencia y medios se conjugan para dar respuesta a los retos científicos. Como miembro de la ASRC (Asociación de estructuras de investigación contractual), ADERA actúa en nombre de las instalaciones de investigación colaborativa para entidades públicas y tiene contrato con el Centro de Enseñanza Superior de Aquitania. Es el operador de gestión de la Universidad de Pau y Pays de l'Adour (UPPA) y del Centro de Investigación y Educación Superior de Burdeos (PRES) dentro del marco legislativo de las nuevas disposiciones (Ley del 18 de abril de 2006) y reglamentaciones (ley de 29 de junio de 2007).

1.3 Sobre esta guía

Esta guía comienza con una descripción general de la nanotecnologías, con especial énfasis en las nanopartículas carbonosas (nanotubos de carbono y grafeno). En el capítulo 2 se revisa a fondo las aplicaciones actuales de la nanotecnología para los sectores de automoción y construcción del Espacio SUDOE, indicando las próximas tendencias y evolución de la tecnología de cara a la inclusión de productos en base nano en el mercado. Las tecnologías más habitualmente empleadas para el procesado de nanocomposites están descritas en el capítulo 4 y los aspectos relacionados con la seguridad (salud y medioambiental) son analizados en el capítulo 5.

Como anexos, el lector encontrará una lista de proveedores de nanomateriales a nivel mundial, además de un listado sobre los nanomateriales empleados actualmente en automoción y construcción.

1.4 Reconocimientos

La red CarbonInspired le agradece al Programa Operativo de Cooperación Territorial INTERREG IVB SUDOE la co-financiación de este proyecto bajo la referencia SOE2/P1/E281.







2 ¿Qué es la nanotecnología?

"Hay mucho sitio al fondo- Una invitación a entrar en un Nuevo campo de la Física", Richard Feynman, Diciembre 1959.

La palábra "nano" procede de la palabra griega νάνος, que significa "enano" y se refiere a una dimensión que sólo puede percibirse mediante el uso de potentes microscopios – Figura 6.

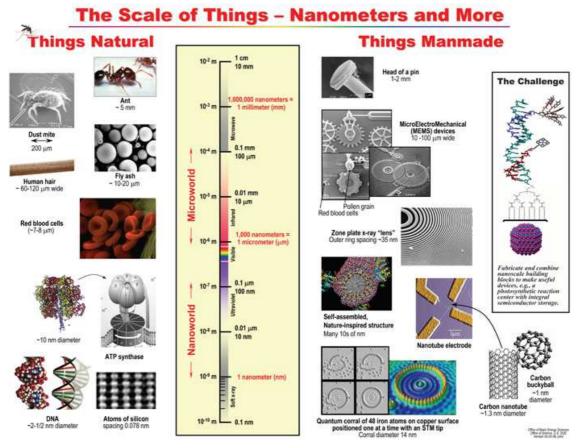


Figura 6. Las diversas escalas de los objetos en la naturaleza y hechos por el hombre¹.

La tecnología se está encogiendo rápidamente. Los soportes físicos de ordenadores que normalmente hubieran llenado una habitación entera hace 30 años, ahora pueden colocarse en un chip del tamaño de una fracción de penique. Esta magnífica reducción en tamaño y aumento en capacidad es debida a sucesivos escalados de la tecnología hacia dimensiones menores. La menor escala de la ingeniería se denomina nanotecnología, tecnología a escala nanométrica. Un nanómetro (nm) es una billonésima parte de un metro – Figura 7. Esto es casi la anchura de 10 átomos. El espesor de un cabello humano es de unos 80.000 nm!

¹ Fuente: <u>http://ncf.colorado.edu/</u>







Además del obvio descenso en tamaño, los materiales a nanoescala tienen mucho interés porque, a este nivel dimensional, la materia comienza a tener propiedades muy distintas de los materiales a macro-escala.

La nanociencia involucra el estudio y manipulación de materiales a escala atómica, molecular y macromolecular, donde las propiedades difieren de manera importante de las observadas a mayor escala. Y la tecnología gira en torno al diseño, caracterización,

producción y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas controlando la forma y el tamaño a escala nanométrica. En cierto sentido, la nanociencia y las nanotecnologías no son nuevas. Los químicos han estado involucrados durante años en la ciencia de los polímeros, que es fundamentalmente la integración de moléculas a nanoescala en mayores unidades funcionales. Sin embargo, el desarrollo de métodos de producción a mayor escala de nanomaterials ha llevado no sólo a un mayor entendimiento de sus contribuciones funcionales claramente diferentes, sino también de sus aplicaciones y usos en una gran variedad de tecnologías y productos.

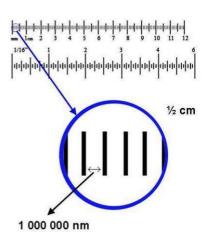


Figura 7. Un nanometro.

2.1 Nanomateriales

Los nanomateriales se definen como materiales con al menos una dimensión externa en el rango de tamaños entre 1-100 nm aproximadamente. Una partícula con las tres dimensiones del orden de 100 nm o menos es llamada nanopartícula (NP)¹. Las propiedades novedosas que diferencian los nanomateriales de los materiales en masa normalmente se desarrollan a una escala de longitud menor de 100 nm. Algunos ejemplos de nanomateriales son los nanotubos de carbono, y las nanopartículas metálicas, dieléctricas y semiconductoras.

Las propiedades de los materiales se pueden diferenciar a la nanoescala por dos razones principales²:

 Primero, los nanomateriales tienen un área superficial relativamente alta en comparación con la misma masa de material producida en una forma mayor (no a nanoescala). Esto puede hacer a los materiales químicamente más reactivos (en algunos casos materiales que son inertes en un tamaño

Fuente: http://www.nanowerk.com





¹ Fuente: NIOSH Approaches to Safe Nanotechnology, March 2009



mayor pasan a ser reactivos cuando se producen en su forma nanométrica), y afectar a sus propiedades mecánicas o eléctricas.

 Segundo, los efectos cuanticos dominan el comportamiento de la materia a nanoescala – particularmente en el extremo inferior – afectando el comportamiento óptico, eléctrico y magnético de los materiales. Los materiales pueden tener una dimensión (recubrimientos superficiales muy finos), dos dimensiones (nanohilos o nanotubos) o tres dimensiones (nanopartículas) en la nanoescala.

Las nanopartículas ingenieriles (ENP, del inglés engineering nanoparticles) pueden ser compradas de suministradores comerciales o ser hechas en el laboratorio, usando procesos experimentales. Algunos ejemplos de nanomateriales ingenieriles son buckyesferas o fullerenos (Figura 8), nanotubos de carbono (CNTs), puntos cuánticos, nanopartículas metálicas o óxidos metálicos (i.e. oro, dióxido de titanio), entre otras muchas. Los CNTs pueden ser sintetizados en laboratorio mediante ablación laser, descarga por arco para la descomposición de monóxido de carbono a alta presión (HiPCO) o descomposición química de fase vapor (CVD)¹.

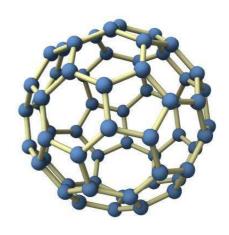


Figura 8. Buckyesfera o molécula C₆₀.

2.1.1 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono son un material único descubierto recientemente². Los CNTs son moléculas de carbono cilíndricas, con unos pocos nm de diámetro y con una longitud que puede alcanzar varias micras. Los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs, del inglés single-walled nanotubes) pueden ser imaginados como una lámina de átomos de carbono enrollada sobre sí misma, mientras que los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs, del inglés multi-walled nanotubes) son una serie nanotubos de pared simple concéntricos con diferentes diámetros – Figura 9. La longitud y diámetro de los SWCNT y MWCNT pueden ser muy diferentes. Los CNTs tienen propiedades electrónicas, térmicas y estructurales excepcionales; son buenos conductores de la eléctricos y térmicos, con una conductividad eléctrica tan elevada como el cobre, y con una conductividad térmica tan alta como el diamante. Debido a estas cualidades, ofrecen un gran número de posibilidades futuras para la creación de nanodispositivos electrónicos, circuitos y ordenadores. Los CNTs pueden transportar una densidad de corriente sorprendentemente alta. Además, la corriente es extremadamente estable. Una

² S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature 354 (1991) 56





¹ Fuente: http://students.chem.tue.nl/ifp03/contents.html



aplicación inmediata de este comportamiento, que está recibiendo considerable interés es en paneles visualizadores planos de emisión de campo. Los CNTs también tienen propiedades mecánicas extraordinarias – son 100 veces más fuertes que el acero, con sólo una sexta parte de su peso. Pueden ser mezclados, por ejemplo, con materiales como plásticos o textiles, para producir chalecos antibalas ligeros.

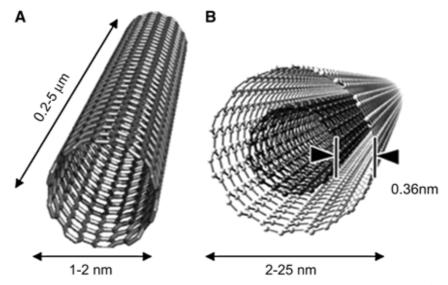


Figura 9. (A) Nanotubos de carbono de pared simple¹ y (B) de pared múltiple².

Teniendo en cuenta estas propiedades mecánicas, los CNTs también ofrecen enormes posibilidades en la producción de materiales más fuertes y ligeros para aplicaciones militares, aeroespaciales y médicas. Existe un amplio rango de aplicaciones variadas de los CNTs: lubricantes, recubrimientos, catalizadores y dispositivos electro-opticos.

Sin embargo, su coste y los problemas de purificación y separación de los SWCNTs de los MWCNTs dificultan su utilización a gran escala. En cualquier caso, existen ya algunos productos basados en CNTs en el mercado³. Por ejemplo, es posible comprar raquetas de tenis reforzadas con CNTs. Empresas como Kraft alimentación están apostando fuertemente por plásticos de envasado basados en CNTs, en los que la comida permanecerá fría periodos mayores de tiempo. La empresa Coors Brewing ha desarrollado nuevas botellas de cerveza plásticas que permanecen frías más tiempo. Samsung dispone ya de paneles visualizadores planos basados en CNTS en el mercado.

³ Fuente: http://www.nanoledge.com/





¹ S lijima, Carbon nanotubes: past, present, and future, Physica B: Cond. Matter 323 (2202) 1

² A Hirsch, A. Funktionalisierung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhern, Angew Chem. 114 (2002) 1933



2.1.2 Grafeno

El grafeno es otro nanomaterial basado en carbono. Se puede decir que es un derivado del graffito. El grafito consiste en láminas de atomos de carbono dispuestas en una red hexagonal – Figura 10. Si separaramos una única lámina de átomos de carbono en la red hexagonal, obtendríamos una verdadera estructura de dos dimensiones: el grafeno. Así, el grafeno es también una forma alotrópica del carbón, que consiste en una lámina bidimensional de un átomo de espesor de átomos de carbono con configuración sp2, que se encuentran empaquetados en una red cristalina hexagonal.

El grafeno posee propiedades únicas. Primeramente, el grafeno es el material con la mayor conductividad eléctrica conocida hasta el momento. Como consecuencia, se pueden desarrollar ordenadores y transistores superrápidos y superpequeños utilizando grafeno. Al estar el grafeno formado por una red hexagonal de átomos de carbono, pueden, en principio, hacerse más pequeños y más pequeños, reduciendo hasta una celda unidad. La conductividad

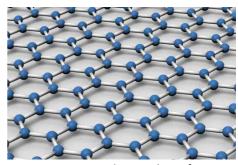


Figura 10. Una lamina de grafeno

térmica del grafeno es mayor que la de los nanotubos de carbono y diamantes. El grafeno es también, en el 2012, el material más fuerte conocido por el hombre. Tiene una resistencia 200 veces mayor que la del acero.

Teóricamente, el grafeno tiene un elevado potencial para su uso como sensor, teniendo en cuenta su estructura dimensional. El hecho de que todo su volumen esté expuesto a su alrededor lo hace muy eficaz para detectar moléculas adsorbidas. Así, puede ser empleado para la detección de moléculas gaseosas concretas. Además, el grafeno tiene elevada movilidad de corriente y poco ruido, lo que lo convierten en el candidato ideal para ser empleado como componente en circuitos integrados.

La Tabla 1 recoge algunas de las propiedades de los CNTs y grafenos comparándolas con las del acero inoxidable y cobre.

	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a rotura (GPa)	Conductividad eléctrica @ 20°C (S/m)
CNT	< 1000 (SWCNT)	11,000 - 63,000 (MWCNT)	10 ⁶ -10 ⁷
Acero inoxidable	200	520-860	1.450×10 ⁶
Grafeno	1000	130,000	~1×10 ⁸
Cobre	117	70-220	5.96×10 ⁷

Tabla 1. Propiedades de los CNTs y grafeno en comparación con el acero y el cobre.







2.2 Síntesis de nanopartículas

El autoensamblado es una ruta de síntesis poderosa para la de creación materiales avanzados a partir de bloques de formación de las nanopartículas. Es el proceso por el cual subunidades moleculares organizan espacialmente para formar estructuras moleculares bien definidas, a pesar de la existencia de interacciones no covalentes entre ellas.



Figura 11. Nanotecnología: aproximación de abajocia arriba.

Sin embargo, el control del tamaño de partícula y de la forma durante la síntesis es todavía un reto sin resolver. A pesar de ello, se han desarrollado algunos métodos físicos y químicos en estado sólido para sintetizar semiconductores nanométricos (puntos cuánticos), nanohilos metálicos, nanocinturones y nanopuntos¹.

Existen diversos métodos para sintetizar nanopartículas. Las dos vías más comunes son el desgaste y la pirolisis. En el desgaste, macro y micro-partículas son molidas en un molino de bolas, un molino planetario o cualquier otro mecanismo reductor de tamaño. Las partículas resultantes son clasificadas por aire para recoger las nanopartículas. La clasificación por aire es un proceso en el cual los principios físicos de la fuerza de centrifugación, fuerza de arrastre y gravedad son compensadas para generar un método de alta precisión para clasificar las partículas de acuerdo a tamaño o densidad. En el proceso de pirolisis, un precursor orgánico (líquido o gas) es forzado a través de un agujero, a alta presión, o quemado. La ceniza resultante se clasifica por aire para recuperar óxidos de nanopartículas.

El plasma térmico puede también suministrar la energía necesaria para evaporar pequeñas micropartículas. La temperatura de los plasmas térmicos es del orden de 10000 °C, por lo tanto el polvo sólido se evapora fácilmente. Fuera de la región de plasma, el enfriamiento causa la formación de nanopartículas.

Las técnicas adicionales de síntesis de nanopartículas incluyen procesos sono-químicos, procesos de cavitación y procesado en microemulsión. La sono-química incluye un proceso acústico de cavitación que genera un tránsito localizado en la zona caliente con

¹ ZW Pan et al., Nanobelts of semiconducting oxides, Science 291 (2001) 1947
W Hu et al., Patterning of high density magnetic nanodot arrays, J. Vacuum Sci. Techn. A 25(2007) 1294
CL Haynes and RP Van Duyne, Nanosphere lithography: A versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 5599







temperaturas extremadamente altas y gradientes de presión. Estos cambios repentinos en temperatura y presión asisten la destrución del precursor sono-químico (p.e. soluciones organometálicas) y la formación de nanopartículas. Esta técnica puede ser usada para producir un gran volumen de material para aplicaciones industriales¹.

2.2.1 Síntesis de nanotubos de carbono

Actualmente, existen numerosas vías de fabricación de CNTs². El método por arco, el método laser, deposición química en fase vapor (CVD, del inglés chemical vapor deposition), molino de bolas, síntesis de difusión de llama, electrolísis usando energía solar, tratamientos térmicos de un polímero y pirolisis sólida a baja temperatura son algunos de los procesos que pueden ser utilizados para fabricar nanotubos de carbono.

La CVD de hidrocarburos sobre un catalizador metálico es un método clásico que ha sido empleado durante más de 20 años³ para producir varios materiales carbonosos como son filamentos y fibras de carbono. El mismo método se ha empleado para sintetizar CNTs. Se pueden obtener grandes cantidades de CNTs mediante CVD catalizada de acetileno sobre catalizadores de cobalto y hierro soportados en sílica o zeolitas. La actividad de deposición de carbono parece estar relacionada con el contenido en cobalto del catalizador, mientras que la selectividad de los CNTs parece ser una función del pH de los catalizadores. También se ha empleado metano como fuente de carbono, por ejemplo para obtener "chips de nanotubos" conteniendo nanotubos de carbono de pared única aislados en posiciones controladas.

El método más polular y quizá el más sencillo de obtener CNTs es el método de arco – Figura 12. Este método consiste en la vaporización por arco de barras de carbon situadas en ambos extremos, separadas aproximadamente 1 mm, en un recinto que está normalmente lleno de gas inerte a baja presión. Investigaciones recientes han mostrado que es también posible crear CNTs con el método del arco en nitrógeno líquido4. Una corriente continua de 50 a 100 A, impulsada por una diferencia de potencial de aproximadamente 20 V, crea una descarga de alta temperatura entre los dos electrodos. La descarga se vaporiza la superficie de uno de los electrodos de carbono, y forma un pequeño depósito en forma de varilla en el otro electrodo. La producción de CNT con alto rendimiento depende de la uniformidad del arco de plasma, y la temperatura del depósito formando sobre el electrodo de carbono. Sin embargo, este método implica la producción de una mezcla compleja de componentes, lo que requiere de una posterior purificación.

Y Ando and X Zhao, Synthesis of carbon nanotubes by arc-discharge method, New Diamond and Frontier Carbon Technology 15(2006) 123





¹ V Sáez and TJ. Mason, Sonoelectrochemical synthesis of nanoparticles, Molecules 14 (2009) 4284

² O Zhou et al., Materials Science of Carbon Nanotubes: Fabrication, integration and properties of macroscopic structures of carbon nanotubes, Acc. Chem. Res. 35(2002) 1045

³ Q Zeng et al., Synthesis and application of carbon nanotubes, J. Nat. Gas Chem. 15(2006) 235



Los CNT tienen que ser separado del hollín y los metales catalíticos residuales presentes en el producto bruto.

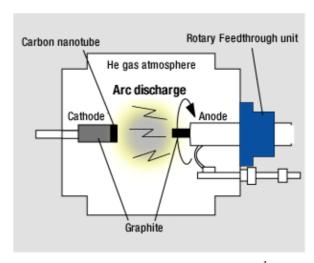


Figura 12. Sistema de descarga por arco¹.

2.2.2 Síntesis de grafeno

Otro interesante nanomaterial basado en carbono es el grafeno. La mayoría de los métodos para sintetizar grafeno comienzan con grafito e involucran la delaminación en finas láminas de grafeno de un átomo de espesor, por lo general utilizando medios químicos. Investigadores de la Universidad de Rice, dirigida por Matteo Pasquali², descubrieron una manera muy sencilla de obtener grafeno en solución. Utilizaron un "super-ácido" (ácido sulfúrico muy concentrado), una solución utilizada en sus anterior investigaciones con CNTs. A diferencia de otros métodos que implican reacciones químicas que alteran la estructura grafeno, la solución super-ácida no degrada las propiedades del material. Ellos demostraron super-ácidos más fuertes pueden separar el grafito en láminas de grafeno, llevándolas a la solución, y obtuvieron láminas de grafeno de baja resistencia eléctrica.

Técnicas más actuales para la síntesis de grafeno generan cantidades de material pequeñas y son adecuadas únicamente para uso experimental. Una técnica común es la llamada "el método de la cinta adhesiva", en la que un trozo de cinta se utiliza para despegar láminas de grafeno de un trozo de grafito, que es esencialmente una pila de láminas de grafeno apiladas. Esto da lugar a fragmentos de grafeno de tamaño de micras-, que pueden ser colocadas entre electrodos para hacer un transistor.

More recently, improving the previous records for synthesis of graphene in the laboratory, researchers at Samsung and Sungkyunkwan University, Korea, produced a

² M Pasquali et al., Spontaneous high-concentration dispersion and liquid crystals of graphene, Nature Nanotech. 5 (2010) 406





¹ Fuente: http://en.rigaku-mechatronics.com



continuous layer of pure graphene the size of a large television, spooling it out through rollers on top of a flexible, see-through, 63 cm-wide polyester sheet¹. The team also created a flexible touch screen by using the polymer-supported graphene to make the screen's transparent electrodes. The material currently used to make transparent electronics, indium tin oxide, is expensive and brittle. Producing graphene on polyester sheets that bend is the first step to making transparent electronics that are stronger, cheaper, and more flexible.

2.3 Síntesis de nanocompuestos²

Un composite es un material compuesto de más de un componente. Los nanocomposites son un subconjunto de composites que aprovechan las propiedades únicas de los materiales en la pequeña escala. El trabajo experimental ha demostrado generalmente que prácticamente todos los tipos y clases de materiales nanocompuestos dan lugar a propiedades nuevas y mejoradas, en comparación con sus homólogos macro-composites. Por lo tanto, los nanocomposites prometen nuevas aplicaciones en muchos campos como componentes ligeros reforzados mecánicamente, óptica no lineal, iones y cátodos de baterías, nano cables, sensores y otros sistemas.

2.3.1 Nanocompuestos polímero/cerámica

Los nanocomposites polímero/cerámica (matrices poliméricas cargadas con nano-polvos cerámicos) son un material prometedor para los condensadores integrados. Combinan la ata constante dieléctrica de los polvos cerámicos y la fexibilidad y capacidad de procesado de los polímeros. Además, los avances en la nanotecnología pueden permitir a los nanocompuestos polímero/metal (matrices poliméricas dispersadas con nano-polvos metálicos) competir favorablemente con composites poliméricos más tradicionales cargados con material cerámico. Al igual que los polímeros cargados con cerámicos, los nanocomposites poliméricos cargados con metal tienen el potencial de combinar rendimiento y capacidad de proceso.

Con el fin de dispersar las láminas de arcilla en una matriz polimérica es muy importante tener en cuenta la compatibilidad entre polímero y arcilla, lo que significa que hay que proporcionar características organofílicas a la arcilla mediante un pre-tratamiento con el fin de obtener un nanocomposite polímero-arcilla exitoso. En el caso de polímeros hidrófilos y láminas de silicato, el pre-tratamiento no es necesario, sin embargo, la mayoría de los polímeros son hidrofóbicos y no son compatibles con las arcillas hidrófilas. Las arcillas organofílicas se pueden formar a partir de arcilla normalmente hidrófila

² T MacNally and P Pötschke, *Polymer-carbon nanotube composites*. *Preparation, properties and applications*, Woodhead Publishing in Materials (2011)





¹ D Choi et al., Fully rollable transparent nanogenerators based on graphene electrodes, Adv. Materials 22 (2010) 2187



mediante el uso de aminoácidos, sales orgánicas de amonio o una solución tetra orgánica de fosfonio.

La mezcla del polímero con las nanopartículas puede hacerse utilizando diferentes técnicas:

• Método de mezclado en solución: En el caso de nanocompuestos preparados mediante mezclado en solución, la carga se mezcla con un polímero en una solución. Además del mezclado mecánica, pueden ser utilizados ultrasonidos para dispersar las partículas de carga. Cuando la dispersión es satisfactoria, el disolvente se evapora para obtener el polímero cargado. Luego el material polimérico en masa que contiene las partículas de carga suele ser moldeado para dar forma al material compuesto. Este método es adecuado cuando el polímero es soluble en disolventes comunes y también cuando la carga puede ser dispersada adecuadamente.

El uso de grandes cantidades de disolvente y la contaminación ambiental asociada debida a la eliminación del disolvente han impedido la adopción de esta técnica a gran escala para la fabricación de materiales compuestos.

• Polimerización in-situ: La polimerización in-situ es un método eficaz para mejorar la dispersión de las cargas de carbono en la matriz polimérica. El monómero u oligómero se polimeriza en presencia de la carga y, por consiguiente, la técnica de obtención de materiales compuestos in-situ confiere fuertes interacciones entre el refuerzo y la fase polimérica. Esta técnica proporciona la posibilidad de una dispersión previa de los CNT en un medio de baja viscosidad con un aporte de energía como los ultrasonidos. Posteriormente, la matriz polimeriza en la presencia de la dispersión de nanopartículas de carbono. Los composites fabricados con esta técnica presentan mejores propiedades mecánicas y menor umbral de percolación. Su desventaja es que es necesario un aporte de energía eléctrica y la dificultad intrínseca de la técnica por lo que este método no puede ser empleado para la producción en masa de nanocomposites¹.

Se han preparado una amplia variedad de nanocomposites poliméricos de carbono mediante polimerización *in-situ* utilizando resinas epoxídicas, poliésteres, poliuretanos, poliacrilatos, poliamidas o poliolefinas como matriz.

 Técnica de procesado en fundido o mezclado en fundido: Es importante que las fuerzas de cizalla sean suficientes para obtener partículas individuales separadas. Esto puede ser un grave problema especialmente en el caso de los nanotubos de carbono (CNT), porque tienen una alta tendencia a aglomerarse debido a una energía superficial muy alta causada

¹ R Sengupta et al., A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites, Progress in Polymer Science 36 (2011) 638







por interacciones Van der Waals en combinación con enmarañamientos o aglomeraciones entre nanopartículas. Durante el proceso, el equipo de mezcla genera fuerzas de cizalla que son capaces de provocar la dispersión y distribución de carga en la matriz polimérica. Para ello, existe una necesidad de esfuerzos cortantes y de elongación para lograr una reducción de tamaño de los aglomerados. Desde un punto de vista industrial, el mezclado en fundido es la técnica de procesado preferida para la preparación de materiales compuestos, ya que es un proceso directo, rentable y medioambientalmente amigable, ya que no implica disolventes en la preparación del material compuesto.

La polimerización in-situ y el método de mezclado en solución suelen estar relacionadas con desarrollos de investigación o procesos de revestimiento debido a la baja cantidad de compuesto que puede ser producida. Desde el punto de vista industrial, el mezclado en fundido es la técnica de preparación de materiales compuestos preferida, ya que es un proceso directo, rentable y medioambientalmente amigable, ya que no implica disolventes en la preparación del material compuesto.

2.3.2 Nanocompuestos carbono/polímero

Los materiales nanocompuestos también puede obtenerse a partir de la mezcla de nanopartículas de carbono y una matriz de polímero. Entre los nanomateriales de carbono, los más comunes son los nanotubos de carbono.

Las propiedades grafíticas de los CNT y su elevada relación de aspecto hacen de ellos un material de relleno común con propiedades físicas superiores. En consecuencia están siendo investigados varios polímeros como posibles matrices acogedoras para los aditivos CNTs. Desafortunadamente, los CNT puros son insolubles en los disolventes orgánicos debido a su intrínseca naturaleza química. Además tienden a formar agregados, debido a su alta energía superficial y fuertes interacciones de Van der Waals, dando lugar a dispersiones no homogéneos en las matrices y a efectos negativos sobre las propiedades de los materiales compuestos resultantes¹. Así, con el fin de obtener nanocompuestos con CNTs homogéneamente dispersos, estos CNTs necesitan previamente de un tratamiento especial.

Los CNT sintetizados contienen cantidades significativas de impurezas tales como carbono amorfo, catalizadores metálicos y partículas grafíticas. Los esquemas para la purificación generalmente aprovechan la diferencia en las relaciones de aspecto y en las las velocidades de oxidación². La oxidación con ácido nítrico y otros ácidos fuertes, un método utilizado para eliminar las impurezas grafíticas en los CNTS, también abre los

² K Hernadi et al., Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes, Solid State Ionics, 141-142 (2001) 203





¹ Y Du, PhD Dissertation, Fabrication and characterization of particulate polymer nanocomposites (2007), University of Rhode Island



extremos de los CNT, dotándoles de grupos funcionales carboxílicos, los cuales los hacen modestamente solubles en disolventes polares. Sin embargo, los procesos de filtración y oxidación utilizados para purificar los nanotubos de carbono también dar lugar a defectos en la integridad estructural de los nanotubos de carbono, al dañar sus capas graníticas exteriores^{1.}

Una combinación de reflujo en peróxido de hidrógeno y filtración elimina eficazmente la mayor parte de las impurezas sin grandes daños en la integridad estructural de la CNT, en comparación con un proceso de sonicación en ácidos más potentes1.

Se han empleado varias reacciones químicas distintas para funcionalizar los CNTs con especies moleculares o poliméricas. En este proceso, 1 g de la materia prima se sumergió en 50 ml de solución H_2O_2/NH_4OH (1:1) y se sometió a reflujo durante 4 horas a temperatura ambiente. A continuación, se filtró la mezcla utilizando una membrana de policarbonato de tamaño de poro de 0,25 micras y se lavó con acetona y agua destilada hasta un pH=7. Finalmente, los CNTs se secaron en un horno de aire circule durante 24 horas, para obtener, al final, CNTs con los extremos de su estructura abiertos.

Los nanotubos se pueden dispersar en una solución con ultrasonidos. Sin embargo, la mezcla no es estable y los CNTs precipitan rápidamente. Así, considerando el tiempo de endurecimiento de las matrices poliméricas, es esencial mantener la solución estable para lograr un nanocompuesto CNT/polímero con una buena dispersión de los CNTs.

¹ M Monthioux et al., Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation, Carbon 39 (2001) 1251







3 Estado del arte

A pesar de que se puede decir que la investigación sobre nanomateriales basados en carbono está lejos de haber llegado a su fin, ya existe un sistema industrial bien establecido en el mundo "nano". Esta industria cubre la fabricación de nanomateriales, para investigación o aplicaciones en industria, y la fabricación de productos nanobasados de alto valor añadido para diferentes propósitos.

Esta sección de centra en el análisis de estado del arte actual de las nanotecnologías en el Espacio SUDOE. En particular, se enumeran las aplicaciones comerciales en el sector de automoción y construcción y se identifican las tendencias futuras y el potencial nicho de mercado.

3.1 Nanopartículas en el Espacio SUDOE

Las nanopartículas están involucradas en muchas aplicaciones en varios sectores industriales. Una de las cuales es el desarrollo de materiales composite de altas prestaciones. Si bien todavía hay en curso investigaciones y desarrollo para tratar de superar las dificultades del proceso, mejorar la comprensión fundamental y reducir los costos, algunas empresas que involucradas en la nanotecnología están explorando activamente nuevas oportunidades para suministrar a sus clientes materiales innovadores destinados a crear productos y bienes de alto valor añadido.

En esta sección, se realizará en primer lugar una evaluación de la situación actual del Espacio SUDOE en relación a las nanotecnologías. Las observaciones realizadas sobre las principales cuestiones que se pueden adoptar, llevará a una mejor comprensión de la situación. A continuación, se proporciona una visión más detallada del área cubierta por el Espacio SUDOE a través de la presentación de ejemplos de las nanoparticulas existentes y las empresas proveedoras de dichos materiales.

Dentro del Espacio SUDOE, un pequeño número de grandes empresas, como *Arkema* o *Grupo Antolín*, ha invertido en investigación en el campo de las nanotecnologías. Sin embargo, de acuerdo a estudios recientes¹, más de la mitad de las empresas involucradas en la actualidad en nanotecnología son PYMEs, frecuentemente creadas por antiguos investigadores, centradas en investigación fundamental, aplicaciones altamente especializadas o en producción de partículas. Al mismo tiempo, muchas de las empresas potencialmente interesadas en las nanotecnologías se adecuan al mismo perfil. Es más, suelen ser pequeños negocios con clientes nacionales e internacionales. Otra parte del desarrollo de la nanotecnología es la vertiente de investigación pública, compuesta por

¹ Fuente: encuesta del proyecto TECNA, ejecutado bajo el Programa INTERREG IV B SUDOE cofinanciado con fondos FEDER.







laboratorios pertenecientes a universidades, los cuales aglutinan un personal altamente cualificado trabajando sobre todo en investigación fundamental.

Estos estudios también muestran que la comprensión de las nanopartículas todavía es débil. El nivel de desarrollo en nanotecnología está muy relacionado con la financiación asignada a I+D en este campo y, como en el resto de Europe, el Espacio SUDOE muestra un bajo nivel de financiación privada en I+D (con respecto a otros países tales como Estados Unidos, Corea del Sur o Japón), tal y como se aprecia en la Figura 13.

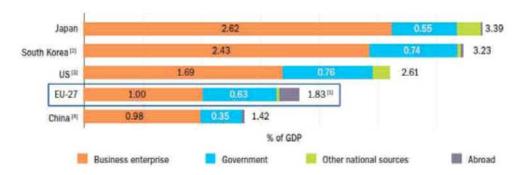


Figura 13. Fuentes de inversión en I+D¹.

De acuerdo con el análisis de la situación actual realizado por el consorcio de CarbonInspired, existen varias razones que pueden explicar esta tendencia.

En primer lugar, el desarrollo de la nanotecnología todavía necesita investigación fundamental, lo cual requiere involucrar grandes inversiones sin tener en mente la aplicación directa o el retorno de la inversión. En consecuencia, las empresas más pequeñas no pueden sostener por sí mismas este tipo de inversión de riesgo a largo plazo. Existen varios proyectos europeos que han afrontado este tema. Varios proyectos de la UE han abordado esta cuestión y adoptado medidas para fomentar la comunicación entre centros de investigación públicos y empresas o la colaboración entre empresas, con el fin de ayudarles a superar los problemas de inversión en investigación y mejorar su competitividad con respecto a EE.UU. y las empresas asiáticas.

En segundo lugar, para muchas empresas, la entrada en el mercado de la nanotecnología constituye **un salto tecnológico sustancial**. De hecho, la nanotecnología es un campo altamente técnico y multidisciplinar en desarrollo gracias a investigadores altamente cualificados. Este tipo de recursos humanos se encuentra mucho más atraído hacia regiones donde la investigación está generosamente subvencionada y reconocida (EE.UU., Japón, Alemania). A pesar de que iniciativas como NanoSpain han hecho su aparición en el Espacio SUDOE para promover el desarrollo de la nanotecnología, esta área todavía necesita trabajar para obtener mayores resultados y reconocimiento, a través de mayores inversiones, para equipararse a otros países europeos como Alemania, el norte de Francia

¹ Fuente: Investigación a partir de datos recopilados de estadísticas de la OECD







o Reino Unido. La siguiente figura proporciona una idea de las contribuciones a nivel mundial de países en la I+D en nanotecnología. Alemania, Francia y Reino Unido son los mayores inversores en nanotecnología dentro de la UE. Esto significa que el Espacio SUDOE cuenta con un peso relativamente pequeño (sobre un 1-2%) en el desarrollo de esta tecnología.

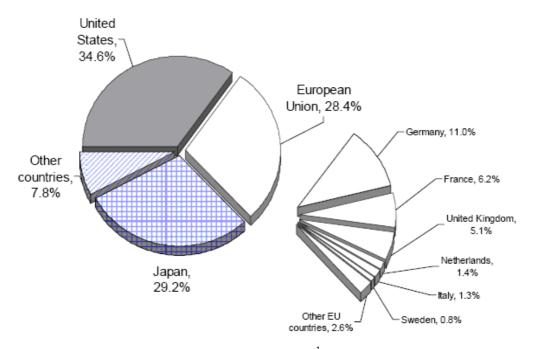


Figura 14. Distribución de las solicitudes de patentes a la EPO¹ (European Patent Office) relacionadas con nanotecnología (1978 - 2005).

En tercer lugar, con la escasa información disponible sobre las perspectivas de la nanotecnología, las empresas del Espacio SUDOE no consiguen llegar a visualizar la rentabilidad y beneficios que puede proporcionar esta tecnología. Por tanto, uno de los objetivos de las iniciativas a nivel UE será proporcionar información relevante acerca de estas perspectivas para promover mayores inversiones de capital privado.

Difundir el conocimiento gracias a las iniciativas de intercambio puede llevar un determinado tiempo además de que, como siguiente paso, es necesario que las aplicaciones se implanten dentro de los diferentes sectores industriales. Este proceso todavía necesita una promoción más intensa para conseguir alcanzar una mejor integración de las empresas del Espacio SUDOE dentro del mercado nanotecnológico. Sin embargo, sí que existen ya opciones de suministradores dentro de este espacio y, gracias a la investigación (pública o privada dentro de grandes empresas), ahora mismo es posible encontrar casi cualquier tipo de nanopartícula dentro de las regiones que componen SUDOE.

¹ Fuente : Bases de datos de patentes de la OECD, Septiembre 2006







En las siguientes líneas, se enumeran los diferentes tipos de nanopartículas más interesante que se pueden encontrar en el Espacio SUDOE, incluyendo las razones sociales de los principales productores y suministradores.

Nanotubos de carbono (CNTs)

La multinacional química *Arkema*, ubicada en el sur de Francia, o el laboratorio Nanoazar, en Zaragoza (España), son ejemplos de los suministradores de CNTs. Algunas PYMEs están presentes en el mercado de producción de CNTs en pequeños lotes, como *Marion Technologie* en Francia, la cual comercializa productos a medida. Adicionalmente, *Nanoledge* diseña materiales basados en CNTs destinados a diversas aplicaciones. Al añadir estos nanotubos en pequeñas cantidades a una resina plástica, se consigue mejorar significativamente la conductividad eléctrica del composite resultante. Sin embargo, su producción todavía resulta compleja y costosa, motivo por el cual

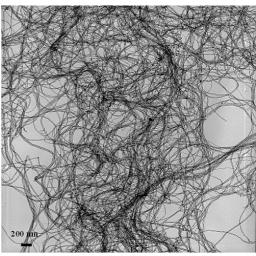


Figura 15. MWCNTs producidos por *Arkema* bajo el nombre comercial *Graphistrength*®.

no aplican en muchos de los desarrollos industriales actuales. Se espera que el proceso de producción, todavía en una etapa incipiente, madure rápidamente de forma que se garantice el acceso a las nanopartículas de forma más económica. En lo que respecto a la fabricación de componentes, es necesario llevar a cabo etapas adicionales al procesado plástico convencional para evitar cambios de viscosidad o problemas de aglomeración.

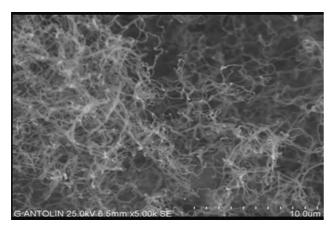


Figura 16. Nanofibras de carbono producidas Antolín Grouppor Grupo Antolín.

Nanofibras de carbono (CNFs)

El proveedor de la industria automoción, Grupo Antolín, ubicado en (España), produce este tipo de particulas para uso directo en sus propios productos. El Grupo Repol, en Castellón (España) es otro ejemplo del uso de CNF. nanofibras son Las mucho más económicas de producir los que nanotubos. Cuando se añaden en masa a resina una plástica, mejoran sus propiedades termo-mecánicas У

proporcionan conductividad eléctrica al material composite resultante, además de aumentar la resistencia al desgaste. Los problemas de fabricación que se mencionaron en el caso de los nanotubos de carbono también afectan a las nanofibras de carbono.







Grafeno

Este material se estudia y produce en el laboratorio español *Graphenea* en San Sebastián. La empresa *Avanzare*, localizada en La Rioja (España), ofrece también grafeno entre su rango de nanoproductos. *Grupo Antolín* también produce y suministra este material. La

introducción del grafeno en una resina plástica mejora sus prestaciones termo-mecánicas e incrementa considerablemente su conductividad, además de proporcionar otras propiedades tales como la resistencia al fuego o al desgaste. Al contrario que en el caso de los nanotubos y las nanofibras de carbono, el grafeno no afecta a la viscosidad de la resina y puede ser utilizado para fabricar componentes empleando procesos estándares de moldeado plástico. Al ser un descubrimiento reciente, la aplicación de esta tecnología no está muy difundida y aún es necesario realizar más estudios en profundidad.



Figura 17. Suspensión de grafeno GRAnPH Nanotech® desarrollada por Grupo Antolín.

Nanoarcillas

Las nanoarcillas pueden ser empleadas como carga para mejorar las características termomecánicas de una matriz plástica. En el Espacio SUDOE, pueden ser adquiridas del *Grupo TOLSA*, en Madrid (España). Otra empresa localizada en Paterna (España) y denominada *Nanobiomatters* ofrece aditivos basados en nanoarcillas que actúan como agentes antimicrobianos y preservadores para su aplicación en la industria de alimentación.

Otras nanopartículas

Las partículas no orgánicas, tales como las **fibras metálicas** o los **nano-óxidos**, han sido desarrolladas por varias empresas del Espacio SUDOE. *Nanogap*, ubicada en Santiago de Compostela (España), produce fibras metálicas y nano-óxidos con la finalidad de dotar a los materiales composite con características específicas tales como efecto antimicrobiano y conductividad eléctrica o magnética. En la misma área geográfica, el laboratorio *Neoker* ha desarrollado fibras metálicas para composites metálicos o cerámicos, sobre todo orientados a sectores de alta tecnología como aeronáutica o la industria aeroespacial. *Tecnan*, en Navarra (España), produce nano-óxidos destinados a usos en laboratorio o a escala industrial en diversos sectores. *Fluidinova*, en Moreira da Maia (Portugal), produce el mismo tipo de partículas para aplicaciones médicas y de cuidado personal, debido a las diversas propiedades fisicoquímicas que exhiben. *Innovnano*, en Aljustrel (Portugal), ofrece nano-óxidos y **nanopartículas cerámicas** con características de resistencia térmica, resistencia UV y efectos catalíticos. *Nanoe*, con sede en Francia, produce nano óxidos para productos innovadores de diversos sectores o ámbitos industriales.







Además del suministro de estas partículas, algunos laboratorios, como *Nanotech Electrónica* en Madrid o *Nanoimmunotech* en Vigo (ambas en España), ofrecen soporte para el desarrollo de nuevos nanocomposites o la mejora de los que ya existen.

Fuera de las regiones del Espacio SUDOE, algunas grandes empresas se han posicionado ya en este mercado, instando de este modo a las empresas de las regiones correspondientes a unirse a su iniciativa si quieren seguir siendo competitivos. Algunas de las empresas que se mencionan a continuación son ejemplos de estos proveedores de nanomateriales: *Nanocyl* o *Hyperion Catalysis* son líderes en la producción de CNTs. La multinacional química *Bayer* suministra un amplio rango de aditivos y materiales plásticos que contienen nanopartículas. *RTP Engineering Plastics* y *Basell Polymers* ofrecen composites plásticos que pueden ser diseñados para cubrir las necesidades de varios sectores industriales. Grandes multinacionales como *IBM*, *Samsung*, *Sony*, *Canon*, *Kodak o Hewlett-Packard* también han invertido mucho en nanotecnologías.

Como conclusión, se puede afirmar que el Espacio SUDOE carece de la inversión privada necesaria y que debe fomentar el intercambio de conocimiento entre las empresas y crear lazos con instituciones de investigación públicas y privadas. De hecho, la nanotecnología es un campo altamente tecnológico y multidisciplinar que involucra fuertes inversiones que intimidan a las pequeñas empresas para entrar al mercado. Se puede profundizar en el conocimiento de estos materiales a través de la investigación colaborativa y la financiación dentro de la región, lo que llevaría a un mayor desarrollo de aplicaciones industriales, de forma más rápida y atrayendo, como consecuencia, un mayor nivel de inversión. Además, un conocimiento más sólido y profundo ayudaría a disminuir el riesgo evaluado relacionado con el desarrollo de aplicaciones basadas en nanomateriales. Finalmente, en el sector privado, una barrera importante para la generalización del empleo de nanopartículas es que su coste sigue siendo elevado.

Pese a todo, muchas empresas se muestran entusiastas¹ en cuanto al desarrollo de las nanotecnologías, tal y como muestra las cifras de la siguiente figura, lo cual justifica la necesidad de desarrollar nuevas aplicaciones basadas en nanomateriales dentro de las regiones del Espacio SUDOE. De hecho, la valoración que se hizo del volumen total de mercado existente dentro de esta tecnología fue 8,96€ mil millones en 2009 y se espera que posiblemente crezca a por encima de los 19,92€ millones en 2015². De todas formas, hay que tomar con precaución las cifras publicadas por las estadísticas y las empresas de sondeo, ya que el método de cálculo puede hacer que este valor fluctúe hasta porcentajes importantes. No obstante, lo importante es que sea cual sea el origen de la fuente de información, se espera un rápido y significativo crecimiento para este mercado. Sin embargo, para entrar en él, las empresas del Espacio SUDOE necesitarán desarrollar aplicaciones innovadoras de una manera rentable y competitiva.

² Fuente: Nanotecnología: una evolución realista de los mercados, Julio 2010. BCC Research.





¹ De acuerdo con la encuesta realizada en el proyecto TECNA, financiado por el Programa INTERREG IVB SUDOE con fondos FEDER



3.2 Nanopartículas en la industria de automoción

La competitividad del sector de automoción camina de la mano con la investigación, desarrollo e innovación. Un buen ejemplo de esto sería el impacto que tendría el desarrollo de materiales más ligeros y resistentes sobre la seguridad de los pasajeros y el consumo de combustible.

La nanotecnología y, en particular, los nanomateriales carbonosos, ofrecen a las empresas del sector la posibilidad de ser más competitivos a la hora de utilizar materiales con mejores propiedades e implementar nuevas tecnologías. Ya existen en el mercado algunas aplicaciones en base a nanomateriales y se pueden identificar oportunidades emergentes fácilmente, tal y como se verá en esta sección.

3.2.1 Productos disponibles comercialmente

A pesar de que, en ocasiones, su coste es elevado y se encuentran en un estado inicial del desarrollo, las nanopartículas ya han encontrado su camino en diversas aplicaciones en el sector de automoción, ya que de hecho, mejoran las propiedades de los materiales donde se incorporan e incluso proporcionan nuevas prestaciones.

Adaptación de las propiedades eléctricas del plástico

Todas las diferentes nanopartículas carbonosas (tubos, fibras, grafeno) y las fibras metálicas mejoran de forma importante las propiedades de la matriz, incluso en pequeñas cantidades. En consecuencia, la principal característica que implica mayor interés en dichas partículas es la capacidad de ajustar la conductividad/resistividad eléctrica de un material dado. Cuanto mayor sea el contenido en nanopartículas, mayor será la conductividad del nancomposite resultante. Las aplicaciones eléctricas ya disponibles se pueden clasificar en función de su conductividad / resistividad:

Los materiales plásticos de resistividad media o con capacidad de disipación electrostática se aplican en aquellos componentes empleados en sistemas de protección contra el fenómeno de descarga electrostática (ESD por sus siglas en inglés). Por tanto, suelen utilizarse en los materiales constitutivos del sistema de combustible del vehículo (conductos de combustible, depósitos, juntas tóricas) para evitar la generación de chispas.

Pueden actuar como una agente anticorrosión o proporcionar una superficie más adecuada en los materiales existentes, mejorando de ese modo las prestaciones tribológicas y, en consecuencia, la cinemática del flujo de combustible (ver la figura siguiente). También disminuyen la permeabilidad del combustible. A modo de ejemplo, *Audi* está usando nanocomposites con CNTs para el circuito de combustible en los modelos A4 y A5.







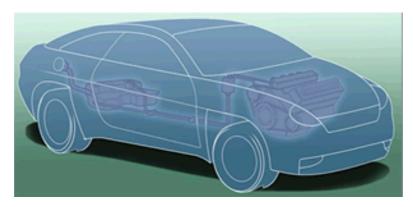


Figura 18. Componentes del circuito de combustible sensible al fenómeno ESD que pueden ser reemplazados por nanocomposites con disipación electrostáticos¹.

Los materiales plásticos de resistividad baja suelen emplearse en la fabricación de componentes de composite que van a ser pintados o recubiertos. El proceso de pintado puede realizarse gracias al efecto electrostático, evitando tener que dar una imprimación y mejorando la durabilidad, con el consiguiente ahorro de tiempo y material. Además, este proceso estimula cada vez más a la industria de automoción a sustituir componentes metálicos pintados por materiales composite, con la consiguiente reducción del peso global del vehículo. Estas nanopartículas también ayudan a proteger los componentes (tanto si están en el interior o en el exterior del vehículo) contra el desgaste, los arañazos, la corrosión o la suciedad, dándoles un aspecto estético más cuidado que los plásticos tradicionales. A modo de ejemplo, mencionar que Audi ha reemplazado las rejillas interiores de aire acondicionado del modelo A3, anteriormente realizadas con un termoplástico convencional (acrilonitrilo butadieno estireno o ABS) pintado por un nanocomposite, consiguiendo un aspecto más lujoso y propiedades anti-arañazos. Renault está añadiendo nanotubos de carbono a sus termplásticos (polipropileno o PP) para fabricar aletas para el Megane o el Clio Sport, de forma es posible pintarlos electrostáticamente, mejoran la protección anti-scratch.

Algunas nanopartículas metálicas o nano-óxidos pueden ser añadidos directamente a la pintura o al recubrimiento químico para incrementar la durabilidad al mismo tiempo que le proporciona características protectoras.

Los materiales plásticos conductores o con resistividad muy baja pueden ser empleados para apantallar sistemas contra las interferencia electromagnéticas (EMI por sus siglas en inglés). Por tanto, estos materiales pueden sustituir los componentes metálicos o tratados para usos específicos de apantallamiento. Con este cambio, es posible una mejor integración de las funciones y la disminución del peso, ya que se eliminan las partes metálicas o capas de recubrimientos adicionales.

¹ Fuente: Hyperion Catalysis







Incremento de las propiedades físico-mecánicas

En relación a la mejora de las propiedades físicas y mecánicas, las nanoarcillas y las nanofibras de carbono se utilizan cada vez más como refuerzo en resinas plásticas, haciendo que el proceso de fabricación sea industrialmente más rentable y se obtengan materiales de más calidad. La reducción de su coste así como su capacidad para mejorar las propiedades termo-mecánicas de la matriz permite a las empresas comenzar a sustituir los composites convencionales por estos materiales. Pueden soportar altas temperaturas e, incluso en pequeñas cantidades, pueden actuar como un potente agente retardante a la llama. No alcanza todavía la misma resistencia mecánica que los composites reforzados con fibras y la fragilidad que presentan puede ser elevada. En consecuencia, todavía son necesarias realizar mejoras para conseguir una aplicación más amplia como componentes estructurales. No obstante, son materiales asequibles,

suponen una oportunidad de aligeramiento al compararlos con los composites reforzados con fibra de vidrio o los metales y proporcionan mejor calidad superficial. Ya aplicaciones disponibles llevadas a cabo por varios constructores: consola interior, cubiertas de motor, tapas de combustible, cubiertas de cinturones, parachoques, carcasas retrovisores, manetas de apertura de puerta, ejemplo, General etc. Por Motors ha introducido composites reforzados nanoarcillas en componentes del *GMC Hummer* H2 y en el Chevrolet Astro van. Los respaldos del Honda Acura TL también están realizados en este material.



Figura 19. Composite de nanoarcillas empleado

Debido a las propiedades de resistencia al desgaste y a la fricción, las partículas de carbono o inorgánicas pueden ser incorporadas en rodamientos de alto rendimiento o en los recubrimientos de las partes móviles de un motor, reduciendo de este modo los efectos de la fricción. También pueden ser incorporadas en fluidos lubrificantes o también en aceites o aditivos para combustibles, de forma que se consiga una mejor eficiencia en la gestión de la temperatura. Los fabricantes de neumáticos también utilizan partículas de carbono como el negro de humo dentro de la mezcla elastomérica para mejorar las propiedades de fricción y adherencia, así como la resistencia al desgaste. A modo de ejemplo, la empresa americana *Nano Materials* ha desarrollado un aditivo para el aceite mejorado con nanopartículas, *NanoLub®*, que ha demostrado mejorar la resistencia térmica, reducir la fricción e incrementar la durabilidad del aceite. La misma empresa ofrece también un recubrimiento anticorrosión a base de estas nanopartículas.







Las partículas inorgánicas y los nano-óxidos tienen diversas propiedades físico-mecánicas, relacionadas con su gran ratio superficie/volumen, estado superficial específico e hidrofobicidad. Se utilizan, por tanto, en filtros para conseguir una mejor retención de partículas nocivas o aumentar los efectos catalíticos.

Vehículos híbridos o eléctricos

Las motorizaciones híbridas o de propulsión totalmente eléctrica o bien han hecho ya su aparición entre los constructores o están todavía en desarrollo. No obstante, su desarrollo está muy relacionado con al eficiencia en el almacenamiento de energía. Ya hay algunas nanopartículas involucradas en la construcción de baterías y condensadores. Los desarrollos actuales mejoran su capacidad, incrementando de esa manera la autonomía del vehículo. Además, las baterías realizadas con nanopartículas son más pequeñas, más ligeras y más rápidas de recargar.



Figura 20. Vehículo híbrido electro enchufable (PHEV) *Chevrolet Volt* equipado con baterías de Ion-Litio¹.

A modo de ejemplo, se puede mencionar a A123 Systems (Figura 20), que ha lanzado una nueva gama de baterías de ión-litio con nanopartículas, mucho más eficientes y con una durabilidad superior a las baterías existentes.

Entre los ejemplos de aplicaciones anteriores, solo un número reducido de empresas han incorporado los nanomateriales en sus productos a gran escala. En otras palabras, estas aplicaciones ya existen pero todavía no están siendo aplicadas ampliamente, ya sea por su baja rentabilidad o debido a que su coste solo puede ser justificado para productos de gamas altas. Sin embargo, ofrecen una perspectiva interesante, incitando de este modo a las empresas a financiar su I+D. Obviamente, los nanomateriales están haciéndose cada vez más presentes en el mercado de automoción ya que su grado de madurez incrementa al tiempo que disminuye su coste.

¹ Imágen: anuncio del Chevrolet Volt







3.2.2 Futuras aplicaciones

En los próximos años, la mejor comprensión de los fundamentos de la tecnología junto con el incremento del control en el profeso de fabricación de estos materiales hará posible que sean más rentables y adecuados para el desarrollo de componentes de altas prestaciones y valor añadido para el sector de automoción. Si los principales inconvenientes, esto es, relacionados con la fabricación, el reciclaje, la seguridad y el coste, fuesen superados, los materiales con nanopartículas podrían reemplazar, a gran escala, los composites convencionales. De hecho, pueden presentar características mecánicas y termo-eléctricas más elevadas y ser diseñados para adaptarse a las diferentes necesidades de los fabricantes de automóviles. La siguiente imagen ilustra posibles ejemplos de futuras aplicaciones y mejoras que pueden ser consideradas.



Figura 21. Posibles aplicaciones de los nanomateriales en la industria del automóvil¹.

Materiales mejorados

El vidrio puede ser sustituido por nanocomposites transparentes, siempre que se consiga reducir su coste para implementar características adicionales tales como propiedades anti-vaho, anti-polvo, anti-reflejo o auto-limpieza en los parabrisas o en las ventanillas. Los textiles también pueden beneficiarse de los avances en el campo de las nanopartículas, ya que podrían funcionalizar-se para ofrecer una mayor resistencia al desgaste y a la erosión. El confort del pasajero también podría incrementarse gracias a textiles adaptativos o calefactables.

Por un lado, dada la mejora de la resistencia mecánica y la tenacidad en los nanocomposites, los fabricantes de automóviles podrían pensar en su empleo como sustitutos de estructuras de acero o de composites reforzados con fibras. Por otro lado, al añadir nanopartículas a una matriz metálica, también se puede mejorar significativamente sus propiedades mecánicas. Así, ya sea reduciendo el espesor de estos componentes o

¹ Fuente: iniciativa de nanomovilidad del Ministerio alemán de Educación e Investigación (BMBF)







utilizando materiales de mucha menos densidad, se conseguiría una reducción del peso del vehículo y por tanto una mejor eficiencia en el consumo del combustible.

Las diferentes características físico-químicas de algunas nanopartículas también permiten el diseño de nuevos sensores más eficientes. Se podrían diseñar sensores de calidad del aire que ayudarían a mejorar el confort del pasajero en el interior del vehículo, un sensor lambda más eficiente con nanomateriales más sensibles y reactivos o los sensores para los gases de emisión del sistema de escape podrían dar información acerca del estado actual de la mezcla que sale del motor. La obtención de componentes con una superficie más limpia o el desarrollo de recubrimientos para mejorar las propiedades tribológicas podrían mejorar la eficiencia de algunos sistemas como los inyectores de combustible.

Se están realizando investigaciones con materiales con capacidad de auto-reparación gracias a una nanoestructura específica.

Procesos más eficientes

Con los nanomateriales, pueden considerarse nuevas oportunidades en procesos de ensamblaje. Por ejemplo, insertando nanopartículas ferromagnéticas en un material adhesivo y sometiéndolo a un campo magnético para que se derrita permitiría el ensamblado/desensamblado de dos materiales de forma rápida. La junta adhesiva también podría curarse dentro del ciclo de vida de este sistema. Las mejorar en el proceso de montaje implican menores tiempos y costes de proceso y, al mismo tiempo, un incremento en la durabilidad. La pintura o los recubrimientos electrostáticos ya han sido mencionados con anterioridad en secciones anteriores, pero pueden ser mejoraras y aplicadas en más campos.

Dispositivos más integrados

Los dispositivos de pantalla e iluminación a base de nanomateriales ofrecen una mejor gestión energéticas y mejores prestaciones ópticas. El uso de plásticos conductores también implicaría la utilización de menos cableado y conectores, esto es, dispositivos más integrados, sencillos y delgados. Los dispositivos de iluminación también pueden ser instalados en superficies complejas y/o en movimiento.

El uso de nanopartículas podría provocar un importante desarrollo en equipos electrónicos, llegando a la potencial sustitución de los semiconductores metal-óxido complementarios estándares (CMOS) utilizados en circuitos integrados. Por tanto, podrían llegar a reducir su consumo, incrementando al mismo tiempo su rendimiento y ofreciendo nuevas oportunidades para obtener dispositivos electrónicos más eficientes y rápidos.

También pueden tomarse en consideración componentes totalmente integrados. Por ejemplo, un pedal de freno realizado a partir de un nanomaterial conductor puede, en virtud de un estado anormal de estrés, informar del intento de realizar una frenada de







emergencia y activar el sistema ABS (sistema de antibloqueo de frenos). En este ejemplo, el sensor se encontraría directamente integrado en la pieza, reduciendo así la complejidad del componente.

Sensores integrados y monitorización en línea de componentes mecánicos

Un campo de la tecnología automotriz que ha sido muy desarrollado en los últimos años y que está tomando una importancia cada vez mayor en el interior del habitáculo son las electrónicas de abordo, donde los nanomateriales aportan una gran cantidad de nuevas oportunidades para el diseño de productos inteligentes. Es posible utilizar estos plásticos conductores para diseñar una nueva gama de sensores incorporados en componentes de composite. Por ejemplo, se podrían detectar los impactos que sufren los vehículos en las defensas a través del cambio en las propiedades eléctricas del material o se puede conocer el desgaste actual existente en las diferentes piezas del coche empleando el mismo fenómeno. Se pude, por tanto, monitorizar en línea el estado real de diversos elementos. La adherencia actual o la presión del aire en los neumáticos, el par transmitido por los ejes al largo del tren de potencia o el estado del combustible en el circuito del carburante, son algunas de las informaciones de estado que podrían ser trasmitidas a la unidad central del coche para tomar medidas que lleven a preservar la seguridad de los pasajeros o la reducción del consumo.

Debido a la relación existente entre el comportamiento mecánico y el eléctrico, los nanomateriales pueden ofrecer oportunidades para el diseño de sistemas y componentes que actúen simultáneamente como sensores y actuadores.

Materiales inteligentes / activos

Hoy en día, se están llevando a cabo estudios para el diseño de materiales activos, que muy a menudo contienen nanopartículas y que podrían ser controlados a distancia por una unidad central. Un ejemplo existente de esta funcionalidad son las suspensiones activas. El fluido dentro del amortiguado contiene nanopartículas metálicas que cambian su viscosidad cuando se somete a una corriente eléctrica, modificando así el comportamiento mecánico de la suspensión. Los polímeros o aleaciones con memoria de forma podrían aplicarse en componentes para corrección activa de las propiedades aerodinámicas. Incluso, cerraduras realizadas en una sola pieza, deformables bajo una corriente eléctrica, podrían llegar a reemplazar mecanismos complejos. Podrían accionarse a distancia los espejos electrocrómicos del vehículo para que se vuelvan más claros u oscuros en función de las condiciones externas. También hay quien piensa en pintura electrocrómica que cambie de color a capricho del cliente o en la desaparición de los limpiaparabrisas a favor de un parabrisas activo hecho a partir de varias capas transparentes de nanocomposites.







Generación y almacenamiento de energía

El desarrollo de paneles solares o pilas de combustible también es una perspectiva de mejora para el sector de automoción. Su eficiencia eléctrica puede ser incrementada a través de una mejor gestión de las propiedades físicas de los nanomateriales, como por ejemplo la disminución del tamaño. Los paneles solares podrían cubrir superficies más complejas gracias al uso de plásticos conductores. Con estos materiales también se podría almacenar energía en lugares no próximos dentro del coche o directamente dentro de partes estructurales. Las baterías convencionales y los supercondensadores también pueden hacerse cada vez más eficientes y ligeros gracias a los nanomateriales. Estos desarrollos podrían llevar a un completo rediseño de las estructuras de los vehículos totalmente eléctricos y, con ello, a un interés renovado por este mercado.

Los departamentos de I+D de unas pocas empresas innovadores están actualmente considerando estas aplicaciones, mientras que a otras puede parecerles irreales o simplemente que, en estos momentos, no son adecuadas para la industrialización a gran escala. El listado anterior es una visión general no exhaustiva, que probablemente crezca a medida que vayan apareciendo nuevas funcionalidades para los nanomateriales junto con la posibilidad de personalizar estos materiales para fines específicos, reflejando las necesidades presentes y futuras de los clientes del sector de automoción.

Es obvio que todavía quedan muchas preguntas sin respuesta (acerca de la salud, la seguridad, el reciclado, la rentabilidad) y que aún existen muchos inconvenientes y obstáculos en el camino de la generalización de la nanotecnología en la industria del automóvil. Sin embargo, no podemos negar de forma objetiva que estas tecnologías tienen un potencial tremendo para el desarrollo una amplia gama de nuevos vehículos más inteligentes.

3.3 Las nanopartículas en el sector de la construcción

Debido a la constante presión del mercado hacia productos más duraderos, más sostenibles y de menor precio, los productos del sector de la construcción están sometidos a una continua investigación y desarrollo. Uno de los desarrollos tecnológicos más recientes que puede aplicarse en este proceso de I + D es la nanotecnología. La nanotecnología crea posibilidades para la producción de materiales de construcción con nuevas funcionalidades y características mejoradas. Aunque los especialistas comparten grandes expectativas sobre el desarrollo en un futuro cercano de nano-productos para la industria de la construcción, hoy la realidad es que sólo una cantidad limitada de nanoproductos han llegado a la obra. Varias razones pueden ser las causantes:







- La competencia de precios: En la actualidad, los nanomateriales y los nanoproductos en consecuencia, son significativamente más caros que sus respectivas alternativas no-nano debido a la tecnología necesaria para producirlos. Los productos de la construcción casi siempre se emplean en grandes volúmenes y pequeñas diferencias de precios en el nivel de kgs causan un enorme aumento en los costos totales cuando se considera el volumen total de la construcción.
- Requisitos técnicos: El rendimiento técnico del producto es un segundo factor limitante para la introducción a gran escala de los nanoproductos. El rendimiento técnico debe ser probado a fondo para ajustarse a las normas técnicas del material las cuales pueden requerir valores muy altos para ciertos productos que afecten a la seguridad en su aplicación final.
- Conocimiento del sector: el conocimiento (o la falta de él) es otro elemento clave que dificulta la introducción de los nanoproductos en obras de construcción. Sin conocimiento, simplemente no se sabe que existe algo nuevo para ser aplicado o explorado. En Europa, el conocimiento sobre la nanotecnología en la construcción es muy limitado. Los resultados de una encuesta realizada en 24 países de la UE sugieren que la nanotecnología aún no ha penetrado en el sector de la construcción profundamente¹ y que existe una falta general de conocimiento sobre la naturaleza de los productos con los que se está trabajando.
- Desconocimiento de factores de salud y seguridad involucrados en el uso y manejo de las nanopartículas: Cuando estas actividades involucran el manejo de materiales polvorientos o líquidos o la generación de polvo o aerosoles, se requiere de una evaluación de riesgos cuidadosa. Los riesgos de exposición a las nanopartículas por la manipulación de nanoproductos sólidos (prefabricados) sin mecanizarlos, se espera que sea pequeña (si es que existe), porque las nanopartículas permanecen confinadas en la matriz sólida. Sin embargo, todavía es muy difícil determinar si las prácticas específicas de trabajo y las medidas de protección adoptadas son suficientes para trabajar con seguridad o no.

A pesar de la limitada extensión del uso de productos basados en nanopartículas en aplicaciones de construcción, se espera que su uso crezca en un futuro próximo y que las nanopartículas desempeñen un papel importante en la base misma del diseño, desarrollo y producción de materiales para la industria de la construcción.

P van Broekhuizen et al., Use of nanomaterials in the European construction industry and some occupational health aspects thereof, J. Nanopart. Res. 13 (2011) 447







3.3.1 Productos disponibles comercialmente

En 2009, el uso de nanopartículas ingenieriles en el sector de la construcción europeo parece estar restringido a un número limitado de productos, principalmente de recubrimientos, de cemento y hormigón y de materiales de aislamiento. En el momento actual, los nanoproductos podrían, en principio, encontrarse en casi todas las partes de una casa media o edificio (Figura 22).

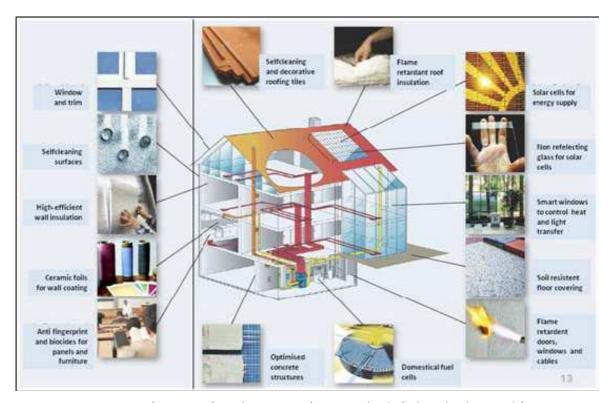


Figura 22. Representación esquemática de una casa típica actual indicándose donde se podrían encontrar los nanoproductos¹.

La Tabla 2 proporciona una visión general de los nanomateriales típicos que ofrece el mercado para ser empleados en la industria de la construcción Europea en 2009, los cuales se han identificado a través de entrevistas y encuestas².

P van Broekhuizen et al., Use of nanomaterials in the European construction industry and some occupational health aspects thereof, J. Nanopart. Res. 13 (2011) 447





35

¹ Taken from brochure *Einsatz von Nanotechnologien in Architektur und Bauwesen* published by HA Hessen Agentur 2007; Fuente: Schrag GmbH VDI TZ



Material	Funcionalidad introducida	Nanopartícula	Tipo de incorporación
Cemento	Superficies autolimpiables fotocatalíticas; mayor durabilidad	TiO ₂	Capa superficial
	Cemento ultra-resistentes; reducción de la corrosión	SiO ₂ (humo de sílice)	Mezclado en la matriz, carga para mejorar la resistencia de los materiales
Material aislante	Propiedades aislantes mejoradas contra el calor, frío, fuego o una combinación de ellos	Materiales nanoporosos*	Aerogeles, a menudo basados en SiO₂ o carbono
	Penetración superficial mejorada, poder cubriente; reducción del espesor de capa	Dispersión nanométrica	
	Recubrimientos transparentes	Componentes nanométricos	
	Propiedades fotocatalíticas, autolimpiables e hidrofóbicas	TiO ₂ , ZnO, SiO ₂	Aditivo en el recubrimiento
Recubrimientos**	Antibacterias	TiO ₂ , ZnO y Ag	Aditivo en el recubrimiento
Recommentos	Resistencia al rayado	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	Aditivo en el recubrimiento
	Superficies fáciles de limpiar	Polímeros de carbono fluorados	Aditivo en el recubrimiento
	Retardantes de llama	TiO ₂ , SiO ₂ y nanoarcillas	Aditivo en el recubrimiento
	Protección UV de madera	TiO ₂ , ZnO, CeO ₂	Aditivo en el recubrimiento
	Decolorización de madera por taninos	Nanoarcillas	Aditivo en el recubrimiento
	Reflexión IR	Oxido de tungsteno	Capa superficial
Vidrio	Vidrio antireflejante	Superficies nanoporosas SiO ₂	Estructura superficial; Capa superficial
	Protección del fuego o calor	Oxidos metálicos SiO ₂	Capa superficial; lamina intermedia transparente entre dos paneles de vidrio de silica gel
	Propiedades de fácil limpieza	Ag, SiO₂, polímeros de carbono fluorados	Capa superficial
	Propiedades fotocatalíticas autolimpiables	TiO ₂	Capa superficial
Infraestructura	Reducción de la contaminación active al UV de asfaltos, bloques de pavimento de carreteras, barreras de sonido y túneles	Capa superficial	

^{*} La estructura interna consiste en nanoburbujas (nanoagujeros)

El inventario de los nanomateriales aplicados en la industria de la construcción europea es el resultado de un cuestionario llevado a cabo en 144 miembros de la FIEC y la FETCM en 24 países de la UE. El resultado fue de 28 respuestas procedentes de 14 países. Para este inventario se añadieron datos de entrevistas en profundidad con 50 fabricantes y usuarios finales de la UE y de la búsqueda profunda en la web sobre los nanoproductos que se comercializan en la industria de la construcción europea

Tabla 2. Nanomateriales aplicados en la construcción (2009).





^{**} Recubrimientos con funcionalidades similares se han desarrollado para superficies de materiales distintos coo madera, plástico, metal, cemento, vidrio, cerámica y piedra natural



La Error! Reference source not found. muestra que sólo unos pocos tipos de NPs dominan el mercado de las NPs en los materiales de construcción. Las nanopartículas más mencionadas son las de polímero de carbono flúorado (CF-), dióxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO), sílice (o humo de sílice, SiO_2), plata (Ag), y óxido de aluminio (Al_2O_3). También es interesante remarcar que no se han encontrado evidencias del uso de nanotubos de carbono en estos productos, a pesar de que muchas publicaciones muestran evidencias de investigaciones en curso y de productos en desarrollo en esta dirección.

Las principales aplicaciones de las nanopartículas en construcción¹, de acuerdo a los productos comerciales identificadas en el mercado, se describen de la siguiente manera:

Cemento, hormigón y mortero húmedo

En el caso del hormigón, la combinación del ya existente buen rendimiento con la disponibilidad a bajo coste representa un fuerte desafío para cualquier aplicación con éxito de la nanotecnología.

Las nanopartículas utilizadas en los materiales cementicios y hormigón se concentran en el TiO_2 y el humo de sílice. Ambos aditivos, sin embargo, se utilizan en pequeñas cantidades o en un sistema bicapa y sólo cuando se require específicamente por razones de rendimiento debido a los costes implicados.

El uso de estas nanopartículas introduce funcionalidades diferentes en el hormigón:

- Mejor rendimiento: hormigones más duraderos, menor contracción, la reducción de la corrosión. Se ha estimado que más del 50% del presupuesto anual de la construcción europea se dedica a la reparación y remodelación de las actuales estructuras, edificios e instalaciones. A medida que las infraestructuras envejecen y el presupuesto y las restricciones de recursos para nueva construcción son cada vez mayores, esta estimación sólo puede aumentar aún más. La reparación del deterioro de las estructuras de hormigón armado es una parte vital de este amplio panorama. Ejemplos de productos sobre una base de humo de sílice que se encuentran actualmente en el mercado son AgiliaTM ChronoliaTM y DuctalTM de Lafarge y EMACO ® Nanocrete de BASF.
- Superficies autolimpiantes y reducción de los contaminantes del aire. En el campo de la sostenibilidad y del control de la contaminación del medio ambiente, la I + D se centra en la posibilidad de reducir la contaminación atmosférica procedente del tráfico con infraestructuras de TiO₂ activado. Muchos compuestos, incluyendo los contaminantes del aire, se descomponen o "degradadan", por la exposición a la luz y, en particular, a

F van Broekhuizen and P van Broekhuizen, *Nanotechnology in the European Construction Industry -State of the art 2009-Executive Summary*, Amsterdam, November 2009





37



la radiación UV de alta energía. Este proceso natural, conocido como "fotólisis", normalmente es muy lento.

• La velocidad de reacción sin embargo puede ser acelerada significativamente usando fotocatalizadores. En la superficie de estos fotocatalizadores se generan compuestos altamente reactivos que son capaces de oxidar los contaminantes orgánicos e inorgánicos, por ejemplo, el monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno contenido en el aire. Ejemplos de cementos foto-catalíticos son *TioCem TX Active* (*Heidelberg Cement*), *NanoGuardStone-Protect* de *Nanogate AG* y *TX Arca* y *Aria TX* (*Italcementi*), que se producen como aglutinantes para una amplia gama de materiales de revestimiento, como las paredes exteriores, túneles, pisos de hormigón, adoquines, baldosas, tejas, pinturas de señalización vial, paneles de hormigón, yeso y pinturas de cemento.

A continuación se muestra el principio de funcionamiento del producto *TX Active* [®]:

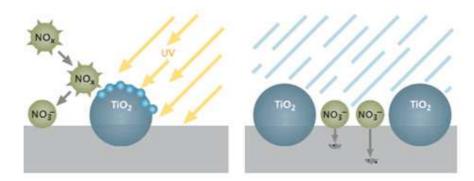


Figura 23. Principio de funcionamiento del producto TX Active®.

Recubrimientos y pinturas

Hasta ahora recubrimientos y pinturas han sido probablemente los productos basados en nanotecnología más exitoso en conquistar un lugar en el mercado, representando el 68% del número total de los nanoproductos identificados. Esto es debido a la alta interacción capa-nanopartícula que resulta en una cobertura superficial mejor y más duradera, y también a la transparencia de las nanopartículas a la luz visible, que hace posible la obtención de recubrimientos transparentes con propiedades mejoradas, tales como resistencia al rayado (SiO₂ o Al₂O₃) o a los UV, absorción o reflexión infraroja (TiO₂ y ZnO), resistencia al fuego (SiO₂), conductividad eléctrica y propiedades antibacteria (TiO₂, ZnO o Ag) y propiedades de auto-limpieza (TiO₂ y ZnO). Los recubrimientos y pinturas se pueden aplicar en paredes, fachadas, vidrio, madera,....

Algunos ejemplos de revestimientos y pinturas disponibles en el mercado son los siguientes:







• Pinturas murales Fotocatalíticas, antibacterianas y autolimpiables. Las pinturas murales nano son en su mayoría comercializados por sus propiedades fotocatalíticas, antibacterianas o de autolimpieza. El principio de autolimpieza de la capa es similar al explicado anteriormente para el Algunos ejemplos de recubrimientos hormigón. autolimpiables, fotocatalíticos son Arctic Snow Professional Interior Paint de Arctic paint LTD (TiO2), Cloucryl de Alfred Clouth falta-Fabrik GmbH & Co KG (ZnO) y Amphilisan de Caparol. Un revestimiento fácil de limpiar que es repelente tanto al agua como al aceite es Fluowet ETC100 (basado en polímeros CF-) de Clariant. La inclusión de nanopartículas de TiO2 en los revestimientos también puede proporcionar propiedades super-hidrofílicas, anti-vaho y de resistencia a la suciedad en el vidrio. El vidrio autolimpiable BIOCLEAN® de Saint-Gobain combina las propiedades fotocatalíticas e hidrofílicas del recubrimiento para obtener superficies autolimpiables.

La adición de sustancias a base de nano-plata no sólo proporciona protección preventiva a largo plazo de la creación de gérmenes y bacterias, sino también contra la formación de moho en áreas húmedas, como duchas o cocinas. Un ejemplo de un recubrimiento anti-bacteriano basada en nano-Ag es *Bioni Hygienic* de *Bioni CS GmbH*.

- Revestimientos de protección UV. Se han desarrollado diferentes revestimientos de protección UV basados en absorbentes de UV orgánicos u óxidos de metales ZnO y CeO₂, principalmente para la protección de la madera. El TiO₂ es menos utilizado debido a razones de transparencia y actividad fotocatalítica. La compañía BYK poseen una amplia gama de este tipo de productos.
- Propiedades mejoradas: alta resistencia al rayado, resistencia a la decoloración, La resistencia al rayado es una de las características más importantes de los revestimientos, principalmente cuando están expuestos al ambiente. Ya existen diferentes productos en el mercado que incluyen varios tipos de nanopartículas. Ejemplos de lacas de de madera con alta resistencia al rayado con nano-SiO₂ son Bindzil CC30 (Baril Coatings), Nanobyk 3650 (BYK Additives and Instruments) y Pall-X Nano (Pallmann). Nanobyk 3600 (BYK Additives and Instruments) es un ejemplo de un recubrimiento resistente al rayado basado en la adición de nanopartículas de Al₂O₃.

Además, mediante el tratamiento de la superficie de la madera con un recubrimiento que contiene nanoarcilla (hidrotalcita Mg₄Al₂(OH)₁₂CO₃.H₂O de *Nuplex*), el proceso de decoloración de la madera puede ser retrasado. Los productos de esta gama también se producen por *BYK*.





Materiales de aislamiento

Entre los nano-productos utilizados en la industria de la construcción, es posible encontrar materiales aislantes hechos de nano-espuma (o aerogel), nano-burbujas o nano-agujeros o formado por microcápsulas con un material de cambio de fase dentro de ellas que puede contribuir para regular la temperatura del edificio. También se están desarrollando materiales basados en la nanotecnología para aplicaciones de aislamiento de sonido.

Los materiales de aislamiento nanoporosos como aerogeles y ciertas nanoespumas poliméricas pueden ser 2-8 veces más eficaces que los materiales aislantes tradicionales. Los aerogeles para aislamiento térmico encontrados mayoritariamente hoy en día son sílice o basados en carbono con aproximadamente el 96% de su volumen siendo aire. Un ejemplo es la manta de aislamiento de gel nanoporoso *Insulair* ® *NP* de *Insulcon BV37* que es flexible y diseñada específicamente para aplicaciones en temperaturas extremas.

Otros productos en este campo son el techo *Roof Acryl Nanotech* (basado en un aglutinante de poliuretano fluorado nano-estructurados en combinación con una capa superior de óxido de hierro fotocatalítico) de *BASF* y el producto *Relius Benelux* para la protección de techos del frío y calor, *PCI Silent* de *BASF* para el aislamiento acústico, *Spaceloft* (especialmente diseñado para la industria de la construcción) y *Pyrogel XT* de *Aspen Aerogels* basado en una estructura de sílice nano-porosa, *Pyrogel XTF* y *Pyrogel 2250* de *Aspen Aerogel* basado en una estructura de sílice nano-porosa, diseñado específicamente para una excepcional protección contra incendios y *Cryogel Z* de *Aspen Aerogels* basado en una estructura de silicio nano-poroso, diseñado específicamente para aislamiento contra el frío.

3.3.2 Aplicaciones futuras

El uso extendido de la nanotecnología en aplicaciones de construcción está supeditado a la reducción del precio de los nanoproductos desarrollados, a la evaluación de su rendimiento a largo plazo y a la verificación de que su uso es seguro para la salud y el medio ambiente. Una vez que estos inconvenientes se superen se espera la aplicación de las nanopartículas en un amplio número de productos.

Hasta ahora, sólo unos pocos tipos de NPs se han utilizado en materiales de construcción. Curiosamente, no se han encontrado evidencias del uso de nanotubos y nanofibras de carbono en estos productos, a pesar de que muchas publicaciones muestran evidencias de investigaciones en curso y del desarrollo de productos en esta dirección. La llegada al mercado de la construcción de productos basados en nanopartículas carbonosas está actualmente limitada por su alto precio y su posible toxicidad. Sin embargo, el desarrollo de nuevas rutas de síntesis que utilizan precursores más baratos, bajas temperaturas y energías alternativas pueden contribuir a la implantación de estos productos en el







mercado. La mayor parte de las futuras aplicaciones de las nanopartículas en la construcción están asociados con la introducción de estas estructuras carbonosas.

Algunos de las principales aplicaciones futuras identificadas son las siguientes:

Cemento, hormigón y mortero húmedo.

No se han encontrado indicios del uso real nanotubos de carbono en hormigón reforzado. Las razones dadas son los altos costos de los CNTs y la dificultad para dispersarlos en una matriz. Sin embargo, el estudio de las posibilidades de la aplicación de nanotubos de carbono en el hormigón es un campo de investigación muy activo. Los compuestos de CNTs y cemento y hormigón tienen un potencial particularmente fuerte, ya que los CNT actúan como un material de refuerzo casi ideal y tienen diámetros similares en escala a las capas de silicato de calcio hidratado. Investigaciones actuales han demostrado que es posible distribuir haces de CNT a través de los granos de cemento utilizando una técnica de sonicación en etanol¹. Esto permite la obtención de compuestos con propiedades mecánicas mejoradas.

Otra aplicación futura es la introducción en el mercado de compuestos de auto-detección de cemento basados en CNTs para la vigilancia del tráfico. Las propiedades piezorresistivas de los nanotubos de carbono de pared múltiple podrían permitir la detección de tensiones mecánicas inducidas por el flujo de tráfico². La inclusión de nanotubos de carbono también podría permitir el seguimiento de las condiciones de estrés en las estructuras civiles. Sin embargo, debido a los estrictos requisitos de calidad, el desarrollo de materiales suelen llevar entre 5 y 10 años.

Por otro lado, se esperan desarrollos en un futuro cercano en el uso de humo de sílice para estabilizar hormigones que contienen fracciones de agregados de hormigón reciclado y aditivos encapsulados para optimizar óptimamente el proceso de endurecimiento.

Algunas sustancias como $CaCl_2$ y $MgCl_2$ pueden penetrar los nano o microporos que desarrolla el hormigón debido a la hidratación del cemento, y reaccionar con los componentes de hormigón debilitando su estructura. Para evitar esto, pueden utilizarse NPs como SiO_2 y Fe_2O_3 como agentes de relleno para empaquetar los poros y reforzar hormigón³.

J Lee et al., Nanomaterials in the Construction Industry: A Review of Their Applications and Environmental Health and Safety Considerations, ACSNANO 4 (2010) 3580





¹ JM Makar and JJ Beaudoin, *Carbon nanotubes and their application in the construction industry*, Proc. 1st Int. Symposium on Nanotechnology in Construction, June 23-25, 2003, Paisley, Scotland

² B Han et al., A self-sensing carbon nanotube/cement composite for traffic monitoring, Nanotechnology 20 (2009) 44



Recubrimientos y pinturas.

El sector de los recubrimientos, a pesar de ser el más explorado, es también el sector en el que más avances se espera. Esto se debe principalmente a la menor cantidad de NPs requerida en los recubrimientos en comparación con la requerida en cementos, sistemas de aislamiento u otros materiales en masa.

Además de los recubrimientos autolimpiables, fotocatalíticos, resistentes al calor, antireflectantes y antiempañamiento para vidrio, se están realizando interesantes desarrollos en el área de control de clima interior (el bloqueo de infrarrojos y luz visible). Se han encontrado soluciones activas y pasivas. Las pasivas son en forma de películas delgadas que trabajan permanentemente. Las soluciones activas de climatización interior hacen uso de las tecnologías termocrómicas, fotocrómicas o electrocrómicas, reaccionando a la temperatura, intensidad de la luz o el voltaje aplicado, respectivamente, con un cambio en su absorción a la luz infrarroja con el fin de mantener el edificio fresco. Este último es el único sistema que puede ser regulado de forma manual. Al aplicar una tensión sobre el vidrio por un simple contacto de algo similar a un interruptor de luz una capa de óxido de tungsteno aplicada sobre la superficie del vidrio se vuelve más opaca, absorbiendo más luz infrarroja.

La posible inclusión sobre superficies de vidrio en las ventanas de nanofibras o nanotubos que no interfieran con la transmisión de la luz podría hacer posible la obtención de ventanas reforzadas. La alta conductividad de estas NPs podría proporcionar el vidrio la conductividad requerida para ser usado en aplicaciones inteligentes, tales como soluciones activas para controlar la transmitancia o la intensidad de la luz.

Otros materiales.

La inclusión de los nanomateriales de carbono en polímeros allana el camino para una amplia gama de aplicaciones en el sector de la construcción. Como ejemplo, los CNT o CNFs pueden ser incluidos en cuerdas poliméricas para obtener cuerdas con propiedades mecánicas mejoradas que podrían ser utilizadas en ascensores o como eslingas para la construcción. Paneles y otros perfiles de materiales termoestables procesados por infusión o pultrusión también pueden ser modificados por la inclusión de NPs de carbono con el fin de obtener paneles con propiedades mecánicas mejoradas y con capacidad ignífuga. Los polímeros aislantes también se pueden convertir en conductores mediante la inclusión de las NPs adecuadas en estos materiales. Así, se pueden incorporar en el sector domótico sensores para detectar movimientos o deformaciones. La inclusión de nanopartículas metálicas tales como Ag en otros materiales termoplásticos (HDPE, PVC, PP) da lugar a materiales que se pueden utilizar para tubos con funcionalidades antibacterianos para el transporte de agua potable.







Las nanoestructuras carbonosas podrían incluirse también en otros materiales de construcción, tales como las cerámicas, dotándolas de nuevas funcionalidades. De esta manera, sería posible utilizar nanoestructuras de carbono suelos radiantes debido a la combinación de sus conductividades térmicas y eléctricas.

Los metales son también materiales habitualmente empleados en la construcción susceptibles de ser mejorados mediante la adición de NPs. La inclusión de nanopartículas de cobre y nanotubos en el acero, por ejemplo, puede mejorar la soldabilidad y resistencia a la corrosión del acero.

El sector de las energías renovables también pueden beneficiarse de la inclusión de óxido de grafeno o de nanotubos de carbono para obtener los módulos fotovoltaicos.





4 Tecnologías industriales de procesado

En las últimas décadas, se han realizado diversos desarrollos en el área de los nanocompuestos poliméricos. A escala industrial, el procesado en fundido se ha convertido en el principal método de incorporación de cargas en la matriz polimérica.

El desarrollo de nanocompuestos carbonosos incluye el uso de avanzadas técnicas de procesado y la modificación de las ya existentes, con fases o etapas críticas tales como la dispersión o mezclado de nanopartículas.

Las técnicas de procesado de polímeros más comunes son compounding, extrusión e inyección. El proceso de compounding se define como el mezclado en fundido de una carga con una matriz polimérica. Los restantes, extrusión e inyección, normalmente vienen precedidos por una etapa de compounding seguida de la extrusión o inyección de un producto determinado. Sin embargo, en ocasiones es posible combinar en una única etapa el proceso de compounding con la extrusión/inyección. Estas técnicas se conocen como "one-step extrusion/inyección".

4.1 Compounding

La obtención de unas buenas propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas depende de la dispersión y distribución de las nanopartículas carbonosas en el polímero. La problemática de obtener una óptima dispersión se debe a las interacciones de tipo Van der Waals las

cuales causan la formación de aglomerados primarios estables. En general, la problemática para obtener nanocompuestos carbonosos se reduce a la etapa de homogenización de las nanopartículas en el medio viscoso. Para el caso de interacciones débiles este proceso puede identificarse como un mezclado con carácter distributivo. Es importante mencionar que las fuerzas de cizalla han de ser lo suficientemente elevadas para romper y separar las partículas. Especialmente para los nanotubos de carbono los cuales tienen una elevada tendencia a aglomerarse debido a la elevada energía superficial. Por ello la etapa de mezclado ha de contemplar el uso de componentes dispersivos siendo por tanto necesario un adecuado diseño de husillo con los elementos que correspondan¹.

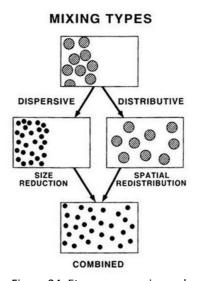


Figura 24. Etapas necesarias en la obtención de una mezcla adecuada.

¹ T McNally and P Pötschke, *Polymer-carbon nanotube composites. Preparation, properties and applications*, Woodhead publishing in materials, 2011







Las dos etapas clave en el proceso de compounding son la etapa dispersiva y la distributiva (Figura 24). El mecanismo dispersivo es el responsable de la rotura de los agregados por medio de esfuerzos de tipo extensional y compresivo. Han de seleccionarse elementos de husillo en función de las necesidades de mezclado, pero es común usar elementos con elevada capacidad de cizalla y de amasado.

Los componentes distributivos reparte la carga de modo homogéneo a lo largo de la matriz polimérica mediante una continua fractura de fundido. Este efecto proporciona isotropía al sistema de modo que las propiedades finales son iguales en el material.

4.1.1 Extrusora de compounding

La etapa de compounding se considera una etapa previa en la que el objetivo es el mezclado la carga con el polímero resultando crucial para la consecución de unos buenos resultados en las etapas de extrusión e inyección donde el efecto dispersivo no es demasiado elevado. La extrusora que puede resultar más adecuada para la obtención de una homogeneización de la carga es una extrusora de doble husillo contrarrotativa (TSE)-Figura 22.

Las principales características de un equipo TSE:

- Es un equipo versátil que permite la obtención de una amplia variedad de materiales;
- La alimentación lateral puede emplearse para formulaciones que contengan cargas, aditivos o mezclas de polímeros;
- Permite un mezclado efectivo, dispersivo y distributivo;
- Está equipado con tres zonas de desgasificación con la posibilidad de incluir una bomba de vacío;

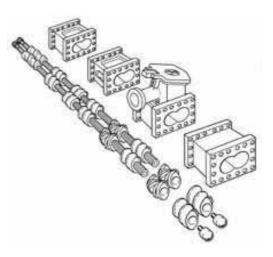


Figura 25. Diseño modular TSE.

- Permite la dosificación de aditivos líquidos a través de una bomba de inyección;
- Es posible el control de energía y transferencia de materia, haciendo el proceso más preciso.

Gracias a sus propiedades de mezclado dispersivas y distributivas, este equipo puede ser considerado como el más adecuado para los nanocomposites de CNTs.







4.1.1.1 Sistema de alimentación

Los alimentadores son componentes críticos en un sistema de doble husillo. Sus funciones principales son mantener constante el flujo de alimentación y proporcionar una consistencia adecuada a la mezcla.

Existen dos tipologías de sistemas de alimentación: volumétrico y gravimétrico.

Los dosificadores gravimétricos poseen una célula de carga digital que pesa el material y lo compara con una masa de referencia compensando las diferencias que existan – Figura 26. Esta precisión o exactitud hace de estos dosificadores los más adecuados para el desarrollo de compounds.



Figura 26. Dosificador gravimétrico.



Figura 27. Dosificador volumétrico.

Un sistema de alimentación volumétrico (Figura 27) es un dispositivo que dispensa un determinado volumen de componente en un periodo de tiempo. Existen diferentes tipos con varias configuraciones como monohusillo (espiral o palas), doble husillo (cóncavo, espiral o de palas), con bandeja vibratoria, válvulas giratorias, discos de alimentación y bombas dosificadora de fluido. Estos dosificadores sólo proporcionan un control sobre el volumen de cada componente incorporado. La mayor parte de los requerimientos de los procesos vienen expresados en unidades másicas. Por tanto, pueden lograr una

buena precisión del flujo másico sólo cuando la densidad es constante¹.

4.1.1.2 Condiciones de procesado

Las siguientes consideraciones de procesado han de tenerse en cuenta con el fin de obtener un compuesto con un alto grado de dispersión de nanopartículas de carbono (principalmente CNTs):

- Una elevada cizalla resulta apropiada para romper y dispersar los aglomerados;
- Disminuyendo la viscosidad mediante un incremento de la temperatura del cilindro o seleccionando un grado del polímero con menor viscosidad se puede mejorar la dispersión;

¹ S Pilla, Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications, Wiley, 2011





46



- Se puede considerar un mayor tiempo de residencia en la zona de fundido siempre y cuando no se produzca degradación del material;
- Diseño de husillo: Se recomienda un husillo de media-alta cizalla para poder romper los aglomerados.
- Parámetros de la extrusora: Emplear velocidades altas y bajas producciones. Se recomienda que el torque y la presión no sean muy elevadas. Por otro lado, se ha de tener en cuenta que la viscosidad puede aumentar notablemente con la incorporación de la nanocarga. La elección de la temperatura ha de realizarse teniendo en cuenta el calor inherente a la interacción entre los componentes.

4.2 Moldeo por inyección

El moldeo por inyección se considera un proceso muy versátil mediante el cual se pueden producir piezas o productos con una elevada calidad y con buena precisión dimensional. Los equipos convencionales de moldeo por inyección pueden procesar numerosos materiales y se permite realizar modificaciones diversas a los moldes para obtener formas específicas o complejas.

El moldeo por inyección se caracteriza por llevar asociadas elevadas velocidades de cizalla siendo el flujo en ocasiones no uniforme. La predicción de las propiedades físicas que tendrá un polímero inyectado puede resultar una tarea ardua debido a la influencia que cualquier variación en los parámetros de inyección o en el diseño de molde puede tener en la cristalización del polímero, orientación de cadena, formación de efecto "piel" o aparición de tensiones residuales¹.

En un sistema polimérico cargado con nanopartículas conductoras (como las nanopartículas carbonosas), una mayor velocidad de inyección puede llevar a un esfuerzo cortante menos uniforme a través de la dirección del flujo y a una orientación de las partículas a lo largo del flujo. Como resultado, la conductividad eléctrica puede variar en función de las dimensiones del molde. Por otro lado, la presencia de una carga puede afectar también al flujo de cizalla y al proceso de solidificación del polímero, los cuales pueden provocar cambios en las propiedades finales.

En general, los siguientes parámetros tienen un papel importante en la obtención de una red de conductividad tras el proceso de inyección:

 Velocidad de inyección. Se considera un factor importante en el logro de una buena conductividad eléctrica del material. Dependiendo de su variación, resulta posible proporcionar una conductividad volumétrica o

McNally Tony, Pötschke Petra. Polymer-carbon nanotube composites. Preparation, properties and applications. Woodhead publishing in materials. 2011.







superficial. En general, la conductividad volumétrica se ve favorecida a bajas velocidades de inyección debido al movimiento de las partículas conductoras hacia la superficie de la pieza proporcionando el tiempo suficiente para el desarrollo de la red precursora de la conductividad. Por el contrario, si la velocidad de inyección es superior el movimiento de las nanopartículas se incrementará no posibilitando una formación adecuada de la red, de este modo la conductividad volumétrica disminuye aumentándose la conductividad superficial. La Figura 28 muestra la variación de la conductividad del PC/PBT y compuestos de PC con un 3% de CNT en función de la velocidad de inyección.

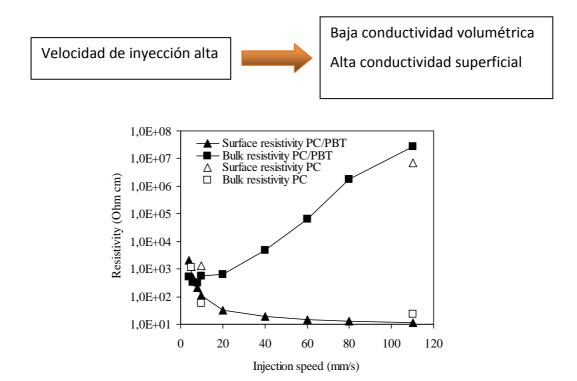
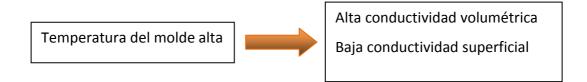


Figura 28. Influencia de la velocidad de inyección en la conductividad del PC/PBT y PC con un 3% CNT.

• Temperatura del molde. Una elevada temperatura del molde mejora la conductividad volumétrica ya que permite la formación de una red conductora antes de que la pieza se enfríe. Por el contrario, la conductividad superficial disminuye ya que el material polimérico puede fluir a lo largo de las paredes del molde creando una fina capa en la superficie de la pieza en la que las nanopartículas no están presentes.









- Temperatura de procesado. Incrementando la temperatura de proceso, la conductividad eléctrica se incrementa. Esto se debe a que una mayor temperatura de fundido reduce la fricción y favorece el desarrollo de la red, disminuye el efecto piel y puede reducir de igual modo la migración de las nanocargas a lo largo de las paredes del molde.
- **Espesor de la pieza.** Un espesor menor normalmente conlleva mejores propiedades relacionadas con la conductividad como puede ser el apantallamiento electromagnético.
- Otros aspectos. Evitar ángulos rectos, uso de boquillas de inyección anchas, evitar largas trayectorias de flujo.

4.3 Extrusión de lámina plana

El proceso de extrusión es uno de los más empleados en el procesado de nanocompuestos, siendo una técnica importante en la industrias plástica con un proceso de compounding directo.

Se conoce como extrusión al proceso o acto de obtener unas piezas o formas mediante el paso del material a través de una boquilla a la salida de una extrusora. El diseño y la preparación del compounding resulta crítico en la obtención de un adecuado mezclado y en el desarrollo de una estructura intercalada del nanocompuesto.

Una etapa de extrusión continua implica un transporte de material en estado estacionario mediante el uso de un husillo adecuado. Los tipos más simples de extrusoras incluyen extrusora monohusillo y de doble husillo. La elección del equipo y del husillo es crucial para el procesado ya que afecta al tiempo de residencia y a la distribución del tiempo de residencia. La Figura 29 refleja un diagrama del equipamiento de extrusión de lámina.

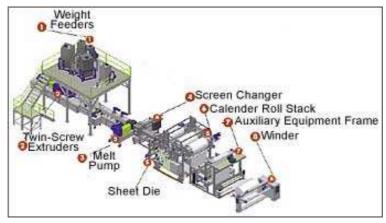


Figura 29. Equipamiento para la extrusión de lámina¹.

¹ Fuente: http://www.extrudedprofilesworld.com





49



El equipamiento básico para la obtención de láminas de nanocompuestos poliméricos consiste en:

- Extrusora monohusillo
- Cabezal plano
- Sistema de calandra

El grado de dispersión generalmente puede controlarse mediante la viscosidad en fundido y la velocidad de cizalla, así como mediante el tiempo de residencia del proceso de extrusión.

Una velocidad de husillo elevada puede generar mayores esfuerzos de cizalla, facilitando la rotura de aglomerados. Sin embargo, el calentamiento por fricción también se ve aumentado, pudiendo aparecer fenómenos de degradación del material. El tiempo de residencia, a altas velocidades, disminuye proporcionando a las cadenas poliméricas de un menor tiempo para la difusión y obtención de una mezcla homogénea. Si la velocidad de husillo es baja, los esfuerzos de cizalla generados no serán los requeridos para la eliminación de aglomerados. Por ello, se necesita una solución de compromiso entre una velocidad óptima para aplicar la cizalla suficiente con el menor efecto de calentamiento por fricción. Adicionalmente, bajos valores de velocidad de cizalla suelen ir acompañados de una mejora en la conductividad eléctrica.

Respecto al método más adecuado para la obtención de lámina de nanocompuestos es posible distinguir entre "proceso de una sola etapa" (one-step) o "proceso de dos etapas" (two-steps). En el proceso tipo *one-step* se reduce la degradación del material y en general se obtiene una mejor conductividad eléctrica.

- **Proceso two-step.** El compound se prepara previamente en una extrusora co-rotativa con los parámetros óptimos. Posteriormente, la lámina se extruye en una extrusora monohusillo.
- Proceso one-step. El compound se desarrolla en una extrusora corotativa en la cual se ha acoplado un cabezal de lámina plana a la salida de modo que la lámina se obtiene directamente en una única etapa – Figura 30.



Figura 30. Proceso de extrusión en *one-step* (AIMPLAS).







5 Cuestiones asociadas a la seguridad

La Nanotecnología es una industria con un rápido crecimiento responsable de la producción de una amplia variedad de productos basados en nanomateriales (MNMs) con numerosas aplicaciones potenciales. Consecuentemente, la exposición a la que se somete al ser humano y al medioambiente se prevé que aumente en un futuro cercano. La exposición del ser humano y la liberación al medio de estos materiales puede suceder durante todas las etapas del ciclo de vida. Como tal, el desarrollo de escenarios de exposición resulta extremadamente importante, sobretodo aquellos que de forma efectiva describen cómo se produce la exposición a los humanos y al medioambiente.

Cuando consideramos la exposición a nanomateriales, no sólo los trabajadores se ven implicados. El siguiente esquema representa las fases críticas de exposición.

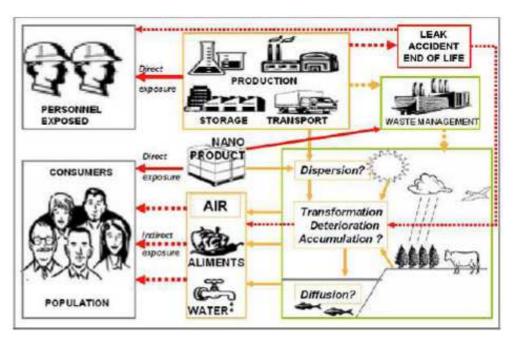


Figura 31. Ciclo de vida global: Fases críticas en la exposición directa o indirecta¹.

AFSSET² (Agencia francesa para la seguridad e Higiene en el trabajo y medioambiente) publicó en 2008 un informe donde se difundió un cuestionario a laboratorios e industrias. El informe propone una evaluación de los riesgos en función de la identificación de puntos peligrosos y de la naturaleza y duración de la exposición. Por otro lado, se recoge un listado de medidas implementadas en Alemania y Gran Bretaña para proteger a los trabajadores y las medidas empleadas (distintos filtros, ropa, guantes...). Adicionalmente, se proporcionan los aspectos regulatorios y las recomendaciones de buenas prácticas, destacando la importancia de los avisos de riesgo.

² Les nanomatériaux, sécurité au travail,. AFSSET Juillet 2008





What is nanotoxicology? Nanosafe dissemination report. October 2008, http://www.nanosafe.org/home/liblocal/docs/Dissemination%20report/DR5_s.pdf



Recientemente se han publicado dos normas ISO relativas a nanopartículas:

- ISO/TS 27687:2008: Nanotecnologías Terminología y definiciones para Nano-objetos, nanopartículas, nanofibras y nanoplata¹.
- ISO/TR 12885:2008: Nanotecnologías Prácticas relativas a salud y seguridad en los lugares de trabajo relevantes para las nanotecnologías².

El REACH, el reglamento europeo para el Registro, Evaluación, Autorización de Sustancias y Preparados Químicos, no incluye explícitamente la denominación "nanomaterial", aunque pueden registrarse bajo el concepto de "parte de una substancia". Sin embargo, el REACH ha de someterse a revisión este año. Esta revisión podrá eventualmente permitir la posibilidad de registrar nuevas sustancias (nanomateriales, polímeros,...) y reconsiderar algunos procedimientos que en ocasiones son identificados como meras etapas administrativas³.

La normativa **ISO 10808:2010** especifica los requerimientos para, y ofrece orientación sobre, la caracterización de nanopartículas en el aire durante las inhalaciones de exposiciones en cámaras con el propósito de obtener estudios de toxicidad por inhalación en términos de masa de partículas, distribución de tamaños de partícula, número, concentración y composición.

La ley del 12 de julio de 2010 (decreto de aplicación publicado al final de 2011)⁴ hará obligatorio para fabricantes, productores y distribuidores de nanomateriales, el declarar a la entidad administrativa y a los usuarios la identidad, cantidad y uso de esos materiales. Esta disposición es para asegurar la trazabilidad de los nanomateriales y promover el censo de los trabajadores para la evaluación epidemiológica.

Proyectos en desarrollo

Actualmente, diversos proyectos y estudios en desarrollo están tratando de determinar las consecuencias o el impacto que una exposición a nanomateriales pueda tener. La Unión Europea promueve esta tipología de proyectos con el fin de evaluar la toxicidad de los nanomateriales y su impacto en la salud del ser humano y el medioambiente. Los proyectos que abordan la temática de nanotecnología pueden encontrarse en la plataforma de la Unión Europea⁵. Algunos de ellos están enfocados a la evaluación del impacto de la nanotecnología en el medioambiente.

⁵ Fuente: http://cordis.europa.eu/





¹ Fuente: http://www.iso.org/iso/catalogue_detail?csnumber=44278

² Fuente: http://www.iso.org/iso/catalogue_detail?csnumber=52093

Fuente: http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/documents/reach/review2012/

⁴ Fuente:

 $[\]frac{\text{http://ec.europa.eu/enterprise/tris/pisa/app/search/printable.cfm?fuseaction=pisa_notif_overview\&iYear=2011\&iNum=307\&lang=EN\&sNLang=EN$



Entre los proyectos cuyo fin es determinar la incidencia de las nanopartículas, se puede mencionar el proyecto Nanex. El objetivo es desarrollar un catálogo sobre escenarios genéticos y específicos (emisión en lugares de trabajo, consumidores y medioambiente) para MNMs teniendo en cuenta la totalidad del ciclo de vida. NANEX recopilará y revisará información sobre exposiciones, focalizándose en tres MNMs relevantes: (1) nanomateriales de elevada relación de aspecto – HARNs (e.g. CNTs); (2) producción de nanomateriales en masa (e.g. ZnO, TiO₂, negro de carbono); y (3) nanomateriales específicos que sólo se producen a pequeña escala (e.g. Ag). Esta información incluirá aspectos cuantitativos (resultados de medidas) y cualitativos (medidas para la gestión de riesgos). El proyecto revisará además la aplicabilidad de los modelos existentes para la exposición en el trabajo y para los consumidores, así como para la emisión al medioambiente desde estos escenarios los cuales pueden ser consultados en la página oficial del proyecto NANEX¹.

Nanosafe es un proyecto cuyo objetivo es la evaluación *in vitro* de la toxicidad en células pulmonares y el desarrollo de un modelo de distribución. La eficiencia de las actuales prendas de protección frente a las nanopartículas está tratada en este proyecto².

5.1 Salud

5.1.1 Toxicidad y exposición a nanomateriales

Los nanomateriales presentan un riesgo potencial en la salud del ser humano. Aunque se considere que la exposición a nanomateriales ocurre principalmente por la inhalación o contacto cutáneo, la ingestión no ha de desestimarse. Mientras que el impacto de nanopartículas en el cuerpo humano (especialmente el impacto toxicológico como genotoxicidad, carcinogenicidad, citotoxicidad, mutagenicidad,...) no se entiende por completo, se considera importante el comprobar todos los tipos de exposiciones en todas las etapas de la vida de las nanopartículas y tomar el máximo nivel de prevención posible.

Se han llevado a cabo varios estudios que evalúan el efecto toxicológico de las nanopartículas. Sin embargo, hasta el momento no se ha desarrollado ningún estudio epidemiológico del efecto de los nanomateriales ni en Francia ni en el resto del Mundo, lamenta Myriam Ricaud³. El IReSP (Instituto de Investigación en Salud Pública) publicó en marzo de 2011 una herramienta viable relativa a un sistema de vigilancia epidemiológica para los trabajadores expuestos a nanomateriales⁴. En concordancia con el Instituto

⁴ http://www.iresp.net/index.php?goto=actions&rub=gt&prjId=1





^{1 &}lt;a href="http://www.nanex-project.eu/">http://www.nanex-project.eu/

² Efficiency of fibrous filters and personal protective equipments against nanoaerosols - Dissemination report, January 2008 - DR-325/326-200801-1 - Project Nanosafe 2 ID: NMP2-CT-2005-515843

³ G De Lacour, *Risque «nano» au travail: comment se protéger?*, Le journal de l'environnement, Le 22 septembre 2011



Nacional de Investigación y Seguridad para la prevención de accidentes y enfermedades profesionales ¹ (INRS), 700 trabajadores podrían estar implicados en Francia en la producción de nanopartículas y 3.200 figurar como usuarios en sectores químico, plástico y de pinturas. El campo de la nanotecnología podría comprender 1500 compañías, entre las que 1200 serían de reciente creación. De acuerdo con AFSSET², 210 000 hasta varios millones de trabajadores en todo el mundo podrían verse expuestos a los nanomateriales. En la Figura 32 se muestra la distribución de las SMEs de Europa que emplean nanomateriales en función de los sectores de actividad (automoción, salud, energía, aeronáutica y aeroespacial, construcción y textil).

Por el momento, solamente se encuentran disponibles una pequeña fracción de datos sobre la potencial toxicidad de los nanomateriales producidos, pero se prevé que se publiquen nuevos estudios a finales del 2012.

El INRS³ prevé también la apertura de un "Nano Polo" en Nancy en un futuro cercano. Este "polo" tiene como objetivo trabajar en la toxicidad de los nanomateriales, los sistemas de filtración para protección de los trabajadores y en el equipamiento y estrategia de metrología para evaluar la exposición de los trabajadores.

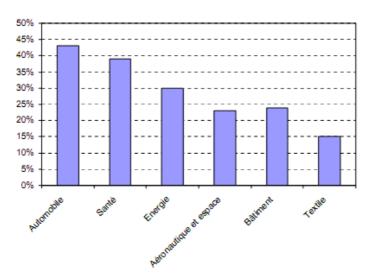


Figura 32. Distribución de las SMEs europeas que emplean nanomateriales en función del sector de aplicación⁴.

Cuando se citan los efectos toxicológicos de las nanopartículas es necesario tener en cuenta sus características específicas, tales como forma, tamaño, solubilidad, área superficial, actividad superficial, naturaleza química, estructura, número de partículas, procesado, envejecimiento y la interacción biológica. El tamaño es el factor más limitante:

⁴ Les nanomatériaux, sécurité au travail,. AFSSET Juillet 2008





¹ Fuente: <u>http://www.inrs.fr/a</u>ccueil.html

² Les nanomatériaux, sécurité au travail,. AFSSET Juillet 2008

³ Risque «nano» au travail: comment se protéger?. Le 22 septembre 2011 par Geneviève De Lacour. Le journal de l'environnement.



algunos efectos han sido observados con nanopartículas, mientras los mismos efectos no han sido detectados con partículas de tamaño micrométrico. De hecho, el tamaño "nano" permite a las partículas:

- Atravesar la membrana celular.
- Penetrar las vías respiratorias.
- Incrementar las reactividad de algunos materiales, la disminución en tamaño convertirá a las partículas inertes en activas químicamente.

Según Pantarotto *et al.*¹, los SWCNTs son susceptible de atravesar la membrana celular y acumular y permanecer *in vitro* en los humanos y en los fibroblastos de ratas. Del mismo modo, Monteiro-Riviere *et al.*² encontraron MWCNTs en el interior de in vitro vacuolas citoplasmáticas de queratocitos epidermales humanos, acortando la vida de las células.

Estudios *in vivo* revelan que los SWCNTs pueden inducir al granuloma en los pulmones de ratones o ratas. Sin embargo, el modo de exposición y la concentración no permite la extrapolación de resultados al comportamiento en humanos.

Adicionalmente, en los estudios existentes la naturaleza química exacta, tamaño de partícula, presencia de metales, etc., raramente están disponibles. Aunque es bien conocido que la potencial toxicidad depende de todos estos parámetros, la extrapolación de los resultados no es lineal³.

5.1.2 Inhalación de nanopartículas

El principal riesgo de la exposición a las nanopartículas es a través de la inhalación – Figura 33a. La deposición de nanopartículas depende del tipo y tamaño de nanopartículas. La Figura 33b muestra las regiones del sistema respiratorio donde las nanopartículas se depositan una vez son inhaladas.

El 90% de las partículas de 1 nm se depositan en la región nasofaríngea y sobre un 10% en la región traqueobronquial, mientras que casi ninguna nanopartícula está presente en la región alveolar. Sin embargo, un 30% de partículas de 5 nm son depositadas en cada una de las tres regiones. Las partículas de 20 nm se encuentran principalmente en la región alveolar (en torno a un 50%). Esta diferencia de deposición junto con el emplazamiento y el tamaño pueden tener grandes consecuencias en el efecto potencial de las nanopartículas en el sistema respiratorio⁴.

⁴ Les nanomateriaux. The effect of the human and environment. AFSSET. July 2006





¹ D Pantatorro et al., Translocation of bioactive peptides across cell membranes by carbon nanotubes, Chem. Comm. 7 (2004) p 16

NA Monteiro-Riviere et al., Multi-walled carbon nanotubes interactions with human epidermal keranocytes cell culture, Toxicol. Lett. 155 (2005) 377

³ Les nanotubes de carbone au travail : quells risquse quelle prevention. Hygiène et sécurité au travail –cahier de notes documentaries. 2008



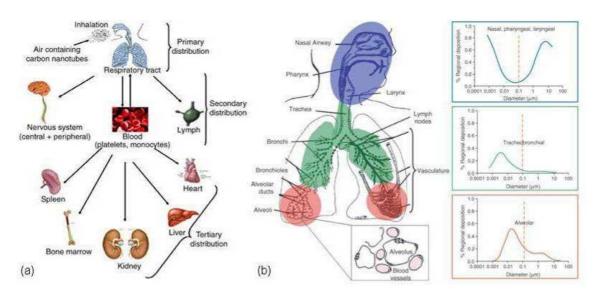


Figura 33. (a) Dispersión de nanopartículas en el organismo por inhalación. (b) Regiones del sistema respiratorio donde las nanopartículas pueden depositarse. En azul; región nasofaríngea; en verde: región tráquea bronquial; en rojo: región alveolar.

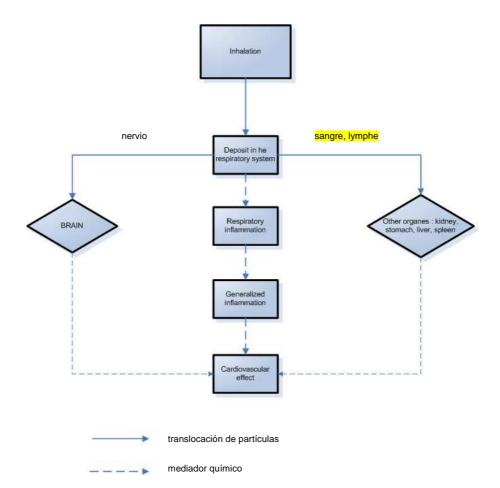


Figura 34. Itinerario de las nanopartículas a través del organismo.







Dos procesos permiten la eliminación de nanopartículas: la translocación y la eliminación química – Figura 34. En la región alveolar, la principal vía de eliminación es la fagocitosis de las partículas por macrófagos alveolares. A pesar de ello, algunos estudios en ratas muestran que las partículas nanométricas son mucho más difíciles de ser eliminadas por macrófagos en relación a las partículas micrométricas. Asimismo, son capaces de atravesar las pareces celulares hacia el torrente sanguíneo.

Una revisión de los artículos publicados en revistas científicas los cuales abordan el tema de la toxicidad de los nanotubos de carbono ha sido encargado al Alto Comisionado para la Salud Pública. Se destacan dos publicaciones sobre los efectos tóxicos de los CNTs los cuales se asemejan a los de los asbestos^{1,2}.

Estos y otros estudios alertan de una temprana respuesta inflamatoria de las células y muestran que existe una co-relación entre la longitud de los nanotubos y la respuesta en el cuerpo humano, sugiriendo un efecto tipo fibra. En otro estudio similar³ se compararon dos tipos de exposición: inhalación y aspiración. Los resultados revelaron una toxicidad en ratones y una potencial toxicidad en humanos por inhalación. Aún tomando en consideración diferentes tipos de exposición o diferentes formas de nanotubos, todos los estudios concluyen en un alto impacto de CNTs, alertando al lector de una seria necesidad de considerar medidas de seguridad contra la exposición a nanomateriales.

Análisis adicionales^{4,5} han demostrado una dependencia de la dosis de CNTs con la aparición de granulomas en los pulmones después de la instalación a través de la faringe de ratones. Los CNTs usados en este estudio fueron sintetizados mediante diferentes métodos y por tanto con características diversas.

Nanocyl ha profundizado en el efecto de la exposición por inhalación a los CNTs y tras 90 días se concluyó en una Concentración Mínima con Efecto Adverso Observable (LOAEC) de 0.1 mg/m^3 y una concentración bajo la cual no se observa ningún efecto, de 2.5 µg/m^3 después de una exposición de 8 horas por día⁶.

Lam *et al.*⁷ llevaron a cabo diversos estudios sobre la toxicidad y efectos adversos que los CNTs podían producir en los pulmones mediante la comparación de producciones de

CW Lam et al., Pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after tracheal instillation, Toxicol. Sci. 77 (2004) 126





¹ CA Poland et al., Carbone nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study, Nature Nanotechnology, published online 20 May 2008

² A Tagaki et al., Induction of mesothelioma in p53+/-mouse by intraperitoneal application of multi-wall carbon nanotube, J. Toxicol. 33 (2008) 105

³ AA Shvedova et al., Unusual inflammatory and fibrogenic pulmonary responses to single-walled carbon nanotubes in mice, Am. J. Physiol. Lung Cell Mol. Physiol. 289 (2005) L698

⁴ RR Mercer et al., Responses of the lung parenchyma to carbon nanotubes, The Toxicologist 1042 (2005) 213

⁵ JT James and C Lam, *Pulmonary Toxicity of carbon nanotubes in mice and implications for human risks assessment*, The Toxicologist 650 (2005) 133

⁶ AJ Lecloux, *The safe use of carbon nanotubes in coating applications*, 3rd Annual Nanotechnology safety for success dialogue. 3-4 November 2009



CNTs, el primero con un 27% en hierro, el segundo con un 26% en níquel y un 2% de itrio y el último purificado y con un contenido del 2% en hierro. Las muestras fueron introducidas en ratas usando una solución de cuarzo como referencia. Los resultados mostraron que los CNTs fueron fagocitados dando lugar a una dosis intersticial dependiente del granuloma.

De acuerdo con Tsuji *et al.*¹ la comparación de los efectos en pulmones entre las muestras de cuarzo y de nanotubos de carbono deberían implicar la implementación de una exposición límite de los profesionales por debajo de 50 µg/m³, valor que ha de ser confirmado por estudios toxicológicos de CNTs más profundos. Eventualmente, este límite puede ser re-evaluado tras resultados de estudios toxicológicos o epidemiológicos. Para

5.1.3 Contacto cutáneo

Lam et al.² este valor debería fijarse en at 100 µg/m³.

Huczko et Lange³ analizaron el efecto de la exposición de los ojos y la piel a los CNTs. No se observó irritación y/o alergia alguna en la piel humana tras la deposición de un filtro saturado con una solución de CNT.

Sin embargo, Shvedova *et al.*⁴ hallaron efectos cito tóxicos en células humanas de queratinocitos expuestas a SWCNTs suspendidas en una solución de dimetil formamida. Observaron una acción oxidativa activadora de diferentes vías de señalización intracelular (NF-kB y mitógenos activados por proteínas quinasas). Estas observaciones conducen a un potencial incremento de la toxicidad cutánea de los trabajadores expuestos.

Murray et al.⁵ realizaron un estudio de la toxicidad dérmica de los SWCNTs in vitro y in vivo. Según esto, el riesgo potencial de los SWCNT es debido a la parte metálica y carbonosa que posee. De hecho, tradicionalmente los CNT se producen por una catálisis con metales de transición. En su ensayo, encontraron que los SWCNT sin purificar inducían esfuerzos oxidativos, agotamiento del glutatión, oxidación de tioles y carbonilos en proteínas, actividad elevada de mieloperoxidasa, un incremento de las células dérmicas, un adelgazamiento de la piel, resultado de la acumulación de leucocitos polimorfonucleares y células cebadas. En conjunto, estos datos indican que la exposición

⁵ AR Murray et al., Oxidative stress and inflammatory response in dermal toxicity of single-walled carbon nanotubes, Toxicology 3 (2009) 161





¹ JS Tsuji et al., Research strategies for safety evaluation of nanomaterials. Part IV: risk assessment of nanoparticles, Toxicol Sci. J. 89 (2006) 42

² CW Lam et al., A review of carbon nanotubes toxicity assessment of potential occupational and environmental health risks, Crit. Rev. Toxicol. 36 (2006) 189

A Huczko and H Lange, Carbon nanotubes experimental evidence for a null risk of skin irritation and allergy, Full. Sci. Technol. 9 (2001) 247

⁴ AA Shvedova *et al.*, *Exposure to carbon nanotubes materials assessment of nanotubes toxicity using human keranocyte cells,.* Toxicol. Environ. Health. Part A 66 (2003) 1909



tópica a SWCNT sin purificar inducen a una generación de radicales libres, a una acción oxidativa e inflamatoria, causando por tanto una toxicidad térmica.

5.1.4 Exposición por ingesta

Únicamente se ha estudiado en profundidad la toxicidad en animales mediante análisis *in vitro* y *in vivo*. La ingesta de CNTs puede alterar los principales órganos de las ratas. Además, los SWCNTs son citotóxicos, lo cual se concluye por depósitos en los pulmones y diversos estudios¹. Sin embargo, esto no permite concluir firmemente de la toxicidad carcinogénica de los CNTs ya bien sea porque no se ha sometido a estudios tipo *in vivo* en humanos o porque el modo de administración no reproduce fielmente la forma en la que los humanos se ven expuestos.

El *Alto Comisionado Francés para la Salud Pública*² concluye que aunque exista un riesgo con los CNTs, los estudios existentes no son concluyentes respecto al carcinoma.

Solamente Wang *et* Coll³ estudiaron el efecto *in vivo* de los CNTs mediante la ingesta y mostraron que la administración de SWCNTs a ratones se difundía a casi todos los órganos y tejidos excepto al cerebro.

5.1.5 Evaluación de la exposición

Actualmente, la toxicidad va generalmente unida al límite de exposición en mg/l (excepto para fibras). Sin embargo, esta unidad de medida no es necesariamente adecuada para nanopartículas y la elección del criterio pertinente ha de ser todavía definido (número, superficie, diámetro).

Resulta complicado evaluar el riesgo global y emprender una gestión del mismo para los nanomateriales en general, tal como parece que la toxicidad de estas nanopartículas depende de la forma, propiedades químicas y físicas, tamaño, superficie, etc. El referirse a los nanomateriales y a su exposición en términos de masa no es conveniente. Esto conlleva a que se ha de desarrollar un criterio específico para el nano tamaño teniendo en cuenta otros parámetros significativos.

Es por ello que resulta de vital importancia identificar y caracterizar adecuadamente los nanomateriales en términos de cantidad, tamaño, porosidad, forma, composición química, superficie, área superficial, propiedades físicas como la absorción, etc.

³ H Wang et al., Biodistribution of carbon single walled carbon nanotubes in mice, J. Nanosci. Nanotech. 4 (2004) 1019





¹ Les nanomatériaux, Sécurité au travail, AFSSET, July 2008

² Avis relatif à la santé des travailleurs lors de l'exposition aux nanotubes de carbone, Haut Conseil de la Santé Publique., Janvier 2009



Es importante destacar que las técnicas de metrología no se han desarrollado lo suficiente para nanomateriales, y usualmente los equipos han sido adaptados para aerosoles y polvo fino, y no han sido diseñados específicamente para tratar con nanopartículas.

La Figura 35 contempla los instrumentos más comunes empleados para la caracterización de nanopartículas.

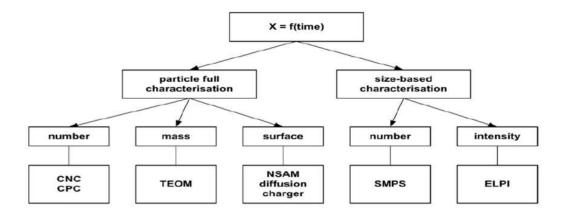


Figura 35. Diagrama de los equipos empleados para la caracterización de nanopartículas¹.

Número de mediciones

 Contador de partículas de condensación (CPC)/ Contador de núcleos de condensación (CNC)

Este equipo realiza la medida numérica de la concentración de partículas en el aire muestreada mediante un detector óptico láser. El CPC o CNC mide por completo las muestras de aerosol sin discriminación entre tamaños de partículas. Usualmente se emplea para la monitorización de salas blancas que requieren un bajo nivel de contaminantes medioambientalmente como el polvo. Su tamaño y peso permite ser usado para el muestreo medioambiental.

Medidas másicas

• Microbalanza oscilante de elementos cónicos (TEOM)

Permite las medidas automáticas de la concentración másica de aerosoles. Actualmente es el único instrumento que proporciona medidas de la masa de una muestra de aerosol en una única operación. Las medidas normalmente se realizan mediante la recolección del aerosol en un filtro y la medida posterior de la masa del depósito. El TEOM permite medidas de la concentración másica del aerosol en un rango de $\mu g/m^3$ a g/m^3 .

¹ Workplace exposure to nanoparticles, European Risk observatory Review, European Agency for safety and health at work







El TEOM se considera el equipo de referencia para la monitorización en estaciones medioambientales de la calidad del aire.

Medidas del nivel de nanopartículas en el aire

• Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

Este instrumento mide la distribución de tamaño y número de partículas. Se compone de un analizador de movilidad diferencial (DMA) acoplado en serie con un contador de partículas de condensación (CPC). Las medidas de SMPS normalmente se encuentran en el rango comprendido entre unos pocos nanómetros hasta una micra. Se emplea en el muestreo medioambiental con la limitación que posee debido a su considerable tamaño y peso.

• Impactador de cascada

El impactador de cascada es un instrumento para el muestro de aerosoles el cual proporciona la distribución másica de la muestra con respecto al diámetro aerodinámico de las partículas recolectadas. Dependiendo del modelo, puede emplearse para un muestreo atmosférico fijo o para el muestreo puntual operado por el usuario.

• Impactador eléctrico de baja presión (ELPI)

Mide de forma automática la concentración en número de partículas y genera la distribución del tamaño de partículas en número de los aerosoles compuestos por partículas con diámetros aerodinámicos entre 28nm y 10 µm. Se considera como un impactador de cascada de baja presión que opera a presión atmosférica. Debido a su peso, sólo puede emplearse para el muestreo en estaciones fijas.

Medidas superficiales

Monitor superficie de nanopartículas en aerosoles (NSAM)

Permite la determinación de la concentración superficial de un aerosol que podría ser depositado en una sección traqueobronquial o alveolar de las vías respiratorias. No proporciona la distribución de tamaños de las partículas recolectadas. El peso del equipo restringe su uso al muestreo estático medioambiental.

Diffusion Charger

Se emplea como pre-selector del CNC. Se rige por el principio de difusión para la separación de diferentes tamaños de partículas. Esta técnica permite separar partículas entre 2 y 200 nm.





Los equipos descritos anteriormente pueden ser empleados para la monitorización online, durante la producción o etapas de procesado. Técnicas complementarias como gravimetrías o microscopías - microscopia electrónica de barrido (SEM) o microscopía electrónica de transmisión (TEM) - permiten una evaluación más precisa de propiedades como el peso, número y superficie.

Parámetro medido	Modo de muestreo	Técnicas de análisis	Descripción
Peso	Toma de muestra	Análisis gravimétrico	Medida del peso
Número	Toma de muestra	Muestreo por TEM/SEM	Microscopía electrónica
Superficie	Toma de muestra	Gravimétrica	Medida del área superficial de las partículas
Peso	Online / tiempo real	TEOM	Ampliamente usado para medir en continuo la concetración másica de partículas en la calidad del aire
Número	Online / tiempo real	CPC	Detección de partículas en el rango de 2.4 a > 3000 nm
Superficie	Online / tiempo real	NSAM	Medidas en tiempo real de area superficial active en aerosoles
Nivel de nanopartículas en el aire	Online / tiempo real	SMPS / ELPI / Impactador de cascada	Detección dependiendo del tamaño, y de distribución del tamaño de partícula

Tabla 3. Características de los equipos usados para la caracterización de nanopartículas.

5.1.6 Evaluación y gestión del riesgo

Mientras que el efecto de los nanomateriales en la salud del ser humano no esté completamente comprobado, es aconsejable un alto nivel de protección como medida de seguridad. A continuación se detallan en este sentido algunas medidas recomendadas. Por otro lado, es importante el establecer un plan de manejo de riesgos destinada a cualquier situación que entrañe una manipulación por el usuario de nanopartículas "libres" o cuando el procesado (por ejemplo lijado o reprocesado) sugiera la liberación de las mismas.

Recopilar información para la evaluación de riesgos

- Identificar adecuadamente todos los materiales implicados en el proceso.
- Caracterizar los nanoproductos que van a emplearse: naturaleza química, superficie, porosidad, número, tamaño, masa específica, dispersión en la matriz, en un líquido, distribución de tamaños, masa y números, presencia de aglomerados, solubilidad, carga superficial,...
- Preparar un documento con toda la información disponible, incluyendo la identificación de los materiales, las cantidades que intervienen, el equipamiento necesario y las medidas protectoras necesarias.







Caracterización de la exposición

- Determinar las cantidades de materiales a usar.
- Realizar una inspección visual del área de trabajo para identificar infraestructuras inadecuadas o puntos críticos.
- Monitorizar el nivel de exposición durante el proceso:
- Controlar la exposición al aire en cada puesto de trabajo y diferenciar el nivel de nanopartículas del ruido de fondo.
- Monitorizar el nivel de nanopartículas en el aire.

Caracterización de los riesgos

- Identificar todos los tipos de riesgo (fugas, fuego, accidentes, errores humanos, etc.) durante cada etapa del proceso (incluyendo recepción, procesado, manejo, transferencia, muestreo, reingeniería, acondicionamiento, almacenaje, limpieza, mantenimiento y tratamiento de residuos).
- Identificar todos los procesos que intervienen en la manipulación de nanomateriales: qué equipo va a emplearse, cuáles son las condiciones de procesado, la localización donde el procesado va a implementarse, quien va a trabajar en el proceso,...
- Evaluar los puntos críticos y riesgos mediante el análisis de la frecuencia de los sucesos que pueden darse y su seriedad.
- Tomar medidas específicas de protección, como medidas organizativas (número limitado de personas, protección individual, confinamiento del área y del equipo, ventilación,...)
- Acciones de mantenimiento regular a corto y largo plazo con el objetivo de mantener la situación controlada bajo cualquier circunstancia. Hay que tener en cuenta medidas que pueden adoptarse con el fin de prevenir y/o minimizar los riesgos.

Gestión de los riesgos

- Opción de sustitución:
 - Siempre que sea posible, reemplazar las nanopartículas "libres" o en polvo por nanopartículas ya embebidas en una matriz o dispersas en líquido. El riesgo de exposición estará limitado a cualquier modificación o manipulación como lijado, corte,...
 - Evaluar el proceso y sustituir las etapas o productos peligrosos si resultara posible.







Medidas técnicas:

- Asegurar que el confinamiento del puesto de trabajo y/o equipamiento es adecuado.
- Manejo de nanomateriales en un área separada del laboratorio y/o planta o nave.
- Manipular los materiales en un equipo confinado como campana extractora con guantes con una buena extracción del aire.
- Confinar el equipo empleado para el procesado de nanomateriales.
- Limitar la dispersión por sistemas adecuados para la extracción así como situarlo cerca de la fuente de emisión.
- Adaptar los sistemas de ventilación: usar un sistema eficiente equipado con filtro de partículas del tipo HEPA y al menos HEPA 14.
 Se ha demostrado que a menor tamaño de partículas, mayor eficiencia del filtro.

Medidas organizativas:

- Implementar un esquema formativo e informativo para los operadores que potencialmente van a estar en contacto durante cualquier etapa del ciclo de vida industrial de los nanomateriales.
- Limitar el número de trabajadores que acceden al área.
- Limitar la duración de la exposición por turnos regulares de los trabajadores.
- Proporcionar una adecuada limpieza del equipo protector.
- Protección individual: esta es la última barrera de protección del usuario; a continuación se describen algunas de las medidas de protección:
 - Resulta conveniente emplear doble guante, ya que los nanomateriales pueden penetrar en ellos; los guantes de nitrilo se consideran como los más adecuados.
 - Ropa protectora de clase 5 (anti polvo, según norma EN ISO 13982).
 Evitar ropa de algodón y usar zapatos de seguridad.
 - Gafas de seguridad con protección lateral.
 - Emplear respiradores de presión negativa (máscaras FFP3 o máscaras equipadas con un filtro tipo P3) solamente para exposiciones cortas, ya que la máscara puede ser que no se ajuste perfectamente a la cara; para operaciones de mayor duración o para equipos confinados emplear cartuchos hechos con filtros en base a fibras, o respirador para polvos con casco.





 Proporcionar una extracción (aspiración o ventilación) a nivel local con una velocidad de extracción adecuada y filtros lo más cerca posible de las fuentes de producción/emisión de los productos contaminantes.

Arkema es una compañía que desarrolla y produce nanopartículas en Francia. Está empleando diversos tipos de protección para asegurar la seguridad de los trabajadores. Además del uso obligatorio de protección individual, recomiendan aislar los equipos que vayan a emplearse en un área confinada o en un sistema cerrado equipado con una ventilación. Arkema recomienda emplear elementos plastificados y Tychem® o botas similares. La siguiente figura muestra ejemplos de algunos filtros respiratorios.



Figura 36. Filtros protectores respiratorios con ventilación asistida¹.

Evaluación del manejo de los riesgos

- Hacer auditorias regulares para asegurar la eficiencia de las diferentes medidas tomadas.
- Planear el mantenimiento del equipamiento y del sistema protector regularmente; comprobar la filtración / sistemas de ventilación para mantener su eficiencia.

Final del ciclo industrial

- Transferir los materiales a una sala específica ventilada.
- Almacenar los materiales en una bolsa doble sellada y etiquetada con los componentes de los productos.
- Emplear un aspirador y no un sistema de soplado o barrido.
- No depositar los desechos en el agua o en un vertedero: usar un bidón específico clasificado como producto peligroso.
- No recircular el aire. Debe de filtrarse con los medios adecuados antes de ser liberado al medioambiente.

¹ Nanomatériaux. Filtration de l'air et protection des salaries, Fiche pratique de sécurité ED 138, INRS, Avril 2011





65



5.2 Aspectos medioambientales

Las nanopartículas ingenieriles y nanomateriales, sin duda, ofrecen potenciales beneficios socio-económicos, de salud y del medio ambiente como resultado de sus nuevas propiedades y del comportamiento que los materiales pueden presentar cuando se fabrican a nanoescala. Mientras que la producción de nanomateriales está experimentando un crecimiento exponencial, sus efectos biológicos, su destino en el medio ambiental y su comportamiento son relativamente desconocidos.

Cuando las nanopartículas se utilizan o manipulan como polvo o líquido o cuando se generan polvo o aerosoles, se requiere una cuidadosa una evaluación de riesgos. Los riesgos de exposición a las nanopartículas por la manipulación de nanoproductos sólidos (prefabricados) sin mecanizarlos, se espera que sea pequeña (si es que existe), porque las nanopartículas permanecen confinadas en la matriz sólida. Sin embargo, todavía es muy difícil determinar si las prácticas específicas de trabajo y las medidas de protección adoptadas son suficientes para garantizar un ambiente de trabajo seguro o no.

El medio ambiente puede estar expuesto a NP ingenieriles durante todas las etapas de su ciclo de vida: la producción de materia prima, transporte y almacenamiento, uso industrial (incluyendo el procesado y/o comercialización), el uso del consumidor, la eliminación de residuos (incluido el tratamiento de residuos, los vertederos y la recuperación) (Figura 37). Hristozov Malsch revisó el peligro de las NPs para el medio ambiente¹.

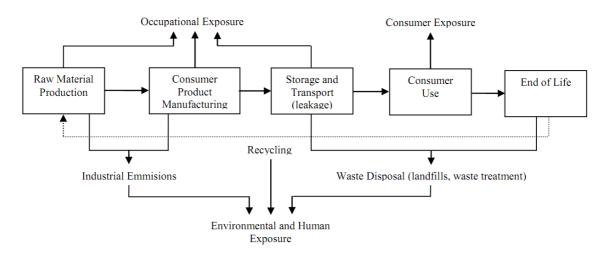


Figura 37. Posibles vías de exposición ocupacional, medioambiental y huana a las NPs ingenieriles¹.

Un elemento muy importante de la evaluación de la exposición ambiental de la NPs ingenieriles es el estudio de su destino final. El destino de las NPs liberadas al medio ambiente está determinado por su movilidad en los diferentes medios (suelo, agua, aire), así como por su potencial para biodegradarse o sufrir transformación química.

¹ D Hristozov and I Malsch, *Hazards and Risks of Engineered Nanoparticles for the Environment and Human Health*, Sustainability 1 (2009) 1161





66



El conocimiento del ciclo de vida (LCA) de la nanotecnología se encuentra en su comienzo, y entre otras preocupaciones se encuentra el hecho de que no se comprende claramente hasta el momento el impacto potencial de las nanopartículas, debido a la complejidad de estos materiales. La nanotecnología es una gran promesa para alcanzar objetivos ambientales, económicos y de seguridad en la industria de automoción, sin embargo, los investigadores, los gobiernos y la industria debe promover un procedimiento común para emplear el LCA en el soporte de decisiones y deben también transferirse entre ellos información importante sobre nanotecnología y desarrollo de productos¹.

5.2.1 Destino medioambiental de las NPs

Con el fin de determinar el grado de exposición ambiental a las NPs, es necesario entender su comportamiento en el medio. Hasta ahora, sólo se han reportado un número limitado de estudios sobre el destino de las NPs en el medio ambiente y los mecanismos fundamentales detrás de su distribución todavía no se entienden claramente.

5.2.1.1 Destino de las NPs en el aire

El destino de la NPs en el aire está determinado por tres factores principales:

- El tiempo en el que las partículas permanecen en el aire;
- Su interacción con otras partículas o moléculas en la atmósfera;
- La distancia que pueden viajar en el aire.

Los procesos importantes que rigen la dinámica de las NPs en la atmósfera son la difusión, la aglomeración, la deposición húmeda y seca y la sedimentación gravitacional. Estos procesos están relativamente bien entendidos de estudiar las partículas ultrafinas suspendidas en el aire y ese conocimiento se puede aplicar también a las NPs. En algunos casos, sin embargo, puede haber considerables diferencias en el comportamiento entre NP ingenieriles y las partículas ultrafinas, especialmente cuando las primeras no pueden aglomerarse porque se encuentrar recubiertas².

Con respecto al tiempo que las NPs permanecen en el aire, por lo general se considera que su comportamiento sigue las leyes de la difusión gaseosa. La velocidad de difusión es inversamente proporcional al diámetro de las partículas y directamente proporcional a la velocidad de sedimentación gravitacional. Se considera generalmente que las partículas en la nanoescala (diámetro inferior a 100 nm) tienen menor tiempo de residencia en el aire, en comparación con partículas de tamaño mediano (diámetros entre 100 y 2.000 nm), porque rápidamente se aglomeran en partículas mucho mayores y sedimentan

U.S. Environmental Protection Agency Nanotechnology White Paper; U.S. EPA: Washington, DC, USA, 2007, http://www.epa.gov/osa/pdfs/nanotech/epa-nanotechnology-whitepaper-0207.pdf (accessed 10 September 2009)





MC Coelho et al., Nanotechnology in Automotive Industry: Research Strategy and Trends for the Future – Small Objects, Big Impacts, J. Nanosci. Nanotechn.12 (2012) 1



en el suelo¹. Una vez más, las NP con recubrimientos anti-aglomeración son una excepción y no se puede predecir su tiempo de residencia. En estos estudios se considera que una vez que las NPs se depositan no es probable que se vuelvan a suspender o aerosolizar en la en la atmósfera.

Muchas partículas de tamaño nano son fotoactivas, pero todavía se desconoce si son susceptibles a la fotodegradación en la atmósfera. Las NPs también muestran altos coeficientes de absorción, y muchas de ellas pueden actuar como catalizadores. Sin embargo, no hay información disponible sobre las interacciones entre las NPs y los productos químicos que absorben, y cómo esta interacción podría influir en la química atmosférica.

5.2.1.2 Destino de las NPs en el agua

El destino de las NPs en el agua se determina por varios factores:

- La solubilidad acuosa;
- La reactividad de las NPs en su entorno químico;
- Su interacción con ciertos procesos biológicos.
- Their interaction with certain biological processes.

Debido a su menor masa, las NPs generalmente se depositan más lentamente que partículas mayores del mismo material. Sin embargo, debido a su alta relación área superficial-masa, las NPs se absorben fácilmente al suelo y a las partículas de sedimento y por lo tanto son más susceptibles a la eliminación por la columna de agua. Algunos NPs podrían estar sujetas a degradación biótica y abiótica, que puede eliminalas de la columna de agua también. Los procesos abióticos de degradación que pueden ocurrir incluyen la hidrólisis y la fotocatálisis². Cerca de la superficie, las NPs están expuestas a la luz solar. Es probable que fotorreacciones inducidas por la luz puedan explicar la eliminación de ciertas NPs y el cambio en las propiedades químicas de otras.

En contraste con los procesos de eliminación antes mencionados, algunas NPs insolubles se pueden estabilizar en medios acuáticos. Hoon et al.³ investigarón la estabilidad acuosa de los MWCNTs en presencia de materia orgánica natural. Los MWCNTs se dispersaron fácilmente como una suspensión acuosa y se mantuvieron estables durante más de 1 mes. Los autores también descubrieron que la materia orgánica natural es más eficaz en la estabilización de los MWCNTs en el agua que una solución al 1% de dodecilsulfato de sodio, un agente tensioactivo utilizado para estabilizar CNT en la fase acuosa. Se ha observado que los fulerenos C₆₀ forman espontáneamente coloides acuosos insolubles y

³ H Hoon et al., Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase, Environ. Sci. Techn. 41 (2007) 179





¹ M Dennekamp et al., Exposure to ultrafine particles and PM 2.5 in different micro-environments, Ann. Occup. Hyg. 46 (2002) 412

² V Colvin, *The potential environmental impact of engineered nanoparticles*, J. Nat. Biotechnol. 21 (2003) 1166



densos de agregados nanocristalinos y permanecen en la fase acuosa durante largos períodos. Otra interacción conocida, que puede retrasar la eliminación de las nanopartículas de la columna de agua, es la absorción de ácido húmico. Las microcapas del suelo del mar, que constan de carbohidratos lipídicos y componentes ricos en proteínas junto con coloides naturales, formados por ácidos húmicos, pueden atrapar las NP en su superficie y transportarlas largas distancias.

5.2.1.3 Destino de las NPs en el suelo

El comportamiento de las NPs en el suelo pueden variar enormemente, dependiendo de las características físicas y químicas del material. Algunas NPs pueden adsorberse fuertemente a las partículas del suelo y se convierten en completamente inertes e inmóviles. Por otro lado, si las NPs no se adsorben a la matriz del suelo, podrían mostrar una movilidad aún mayor que partículas mayores, debido a que su pequeño tamaño podría permitirles desplazarse fácilmente a través de los poros y espacios entre las partículas del suelo. La posibilidad de adsorberse al suelo y la respectiva fuerza de absorción de las NPs está influenciada por su tamaño, su composición química y sus características superficiales.

Varios estudios han demostrado diferencias en la movilidad de algunas NPs insolubles en medios porosos. Las propiedades del suelo, tales como la porosidad y el tamaño de grano, influyen en gran medida en la movilidad de las partículas. Al igual que los coloides minerales, la movilidad de las NPs aglomeradas en estructuras de tipo coloidal puede ser fuertemente afectada por diferencias de carga eléctrica en suelos y sedimento¹. Además, las fotorreacciones en la superficie podrían inducir transformaciones fotoquímicas en la superficie del suelo.

5.2.2 Biodegradación y transformación química de las NPs

En algunos casos, los procesos biológicos en el medio ambiente puede conducir a la degradación completa de las NPs, mientras que en otros casos, sólo pueden cambiar las propiedades físicas y/o químicas de las NPs. Los mecanismos que explican la biodegradación de las NPs aún no se entienden completamente. El potencial de la biodegradación es fuertemente dependiente de las propiedades del material. La mayoría de las NPs utilizadas actualmente están compuestas de materiales no fácilmente biodegradables, tales como cerámicas, metales y oxides². A pesar de ello, un estudio realizado por Filley et al.² encontró que los fulerenos C_{60} y C_{70} puede ser completamente metabolizados por ciertas especies de hongos en periodos medios de tiempo (12 días), lo que sugiere que el fulereno de carbono está sometido a la biodegradación. Por el

² T Filley et al., Investigations of fungal mediated (C₆₀-C₇₀) fullerene decomposition, Div. Environ. Chem. 45 (2005) 446





¹ W Zhang, Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview, J. Nanopart. Res. 5 (2003) 323



contrario, Fortner et al.¹ demostraron que los fulerenos C60 tienden a formar estructuras coloidales estables en agua, lo que sugiere cierto nivel de resistencia a la biodegradación. Algunos materiales biodegradables conocidos son ciertas NPs poliméricas, empleadas en sistemas de liberación de fármacos.

Algunas NPs sufren transformaciones químicas cuando se libera al medio. Un ejemplo son las NPs de hierro cerovalente (FeO), empleadas en remediación medioambiental¹, las cuales se oxidan a FeO en su ruta de reacción. Otras NPs metálicas se convierten en óxidos en el aire o en el agua (por ejemplo, Zn, Cu, Si), que pueden ser más tóxicos que sus correspondientes metales libres.

En conclusión, se puede señalar que para evaluar correctamente los riesgos de las nanopartículas ingenieriles, debe evaluarse el ciclo de vida completo de estas partículas. Esto incluye su fabricación, almacenamiento y distribución, la aplicación y uso potencial, y la eliminación. El impacto en los seres humanos o en el medio ambiente puede variar en las diferentes etapas del ciclo de vida. La evaluación ambiental es necesaria ya que las nanopartículas presentan nuevos impactos ambientales. Scrinis² plantea inquietudes acerca de la nano-contaminación y argumenta que actualmente no es posible "predecir o controlar con precisión los impactos ecológicos que supondrá la liberación de estos nanoproductos al medio ambiente".

Existe un importante debate sobre la cuestión de si la nanotecnología o los productos basados en nanotecnología, merecen una especial regulación del gobierno y sobre las circunstancias en las que es necesario y adecuado evaluar las nuevas sustancias antes de su lanzamiento al mercado, a la comunidad y al medio ambiente.

Los organismos reguladores como la Agencia de Protección Ambiental y la Administración de Alimentos y Medicamentos de los EE.UU. o el Directorio de Sanidad y Protección de los Consumidores de la Comunidad Europea han comenzado a hacer frente a los riesgos potenciales de las nanopartículas. Por el momento, ni las NPs ni los productos que las contienen están sujetos a ninguna regulación especial en materia de producción, manipulación y etiquetado. La Hoja de Seguridad del material, a menudo no hace diferencia entre el material en cuestión en masa y en tamaño a nanoescala y cuando lo hace ésta Ficha es son meramente consultiva, unicamente aconseja.

El escaso etiquetado y regulación de la nanotecnología puede agravar los posibles problemas de salud y seguridad para el ser humano y medio ambiente asociados a la nanotecnología. El desarrollo de una regulación integral para la nanotecnología será de vital importancia para asegurar que los riesgos potenciales asociados con la investigación y la aplicación comercial de la nanotecnología no hacen sombra a sus potenciales beneficios. La regulación puede ser también necesaria para satisfacer las expectativas de

² G Scrinis, Nanotechnology and the Environment: The Nano-Atomic reconstruction of Nature, Chain Reaction 97 (2007) 23





70

¹ J Fortner et al., C₆₀ in water: nanocrystal formation and microbial response, J. Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 4307



la comunidad sobre el desarrollo responsable de la nanotecnología, así como para asegurar que los intereses públicos están incluidos en la configuración del desarrollo de la nanotecnología.

5.2.3 Sugerencias para una eliminación de residuos segura

Muchas organizaciones que trabajan con nanomateriales utilizar los métodos convencionales de seguridad química en el ciclo de vida de los nanomateriales. También es obvio que la regulación en Europa en relación con las nanopartículas se basa en las leyes y reglamentos vigentes para los productos químicos. Debido a ello, actualmente muchas organizaciones caracterizan a todos los residuos de nanomateriales como residuos potencialmente peligrosos y utilizan las normas relativas a ellos para la gestión de sus residuos^{1,2,3}. En el Reino Unido, la lista de los Reglamentos de Residuos 2005 proporciona una lista de propiedades peligrosas, incluyendo ejemplos, como el H5 "sustancias perjudiciales" y H6 "sustancias tóxicas". El H5 sería una hipótesis de peor caso razonable para muchos tipos de nanopartículas solubles e insolubles, pero el H6 describiría nanopartículas de tipo CMR (carcinogénicas, mutagénicas, asmagénicas o tóxicas para la reproducción) y sería una hipótesis de peor caso razonable para los nanotubos de carbono u otros nanomateriales que tienen una naturaleza fibrilar.

En los EE.UU., el subtítulo C de la Ley de Conservación y Recuperación de Recursos incluye el almacenamiento, transporte, tratamiento, eliminación y limpieza de los desechos peligrosos. Los nanomateriales que cumplen uno o más de las definiciones de residuos peligrosos (es decir, una sustancia de desecho que está incluida expresamente en el reglamento y/o que presenta una característica determinada) estarían potencialmente sujetos a los reglamentos del Subtítulo C. Las regulaciones de la Ley de Conservación y Recuperación de Recursos establecen varios requisitos para los generadores de residuos peligrosos. En particular, los requisitos para los generadores varían en función de la cantidad de residuos peligrosos que generan en un año. Debido a que los materiales a nanoescala pueden presentar nuevas propiedades en cantidades relativamente pequeñas, el actual umbral de 100 kg anuales para calificar como "Generadores de cantidades pequeñas condicionalmente exentos" puede permitir el almacenamiento y gestión de los nanomateriales durante largos períodos de tiempo. La Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. podría modificar los umbrales cuantitativos de almacenamiento y gestión y realizar la calificación en base a los riesgos reales que plantean los nanomateriales, más que a su cantidad.

³ Chemical Hygiene Plan, Massachusetts Institute of Technology (MIT), Department of Aeronautics & Astronautics, USA, January 2008





Nanotechnologies – Part 2: Guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials, British Standard Institute (BSI), PD 6699-2:2007, UK, 2007

² G Gerritzen et al., A Review of Current Practices in the Nanotechnology Industry, Phase two report: survey of current practices in the nanotechnology workplace, the International Council on Nanotechnology, 2006



Además, los nanomateriales que cumplen con la definición de "sustancias químicas", según la Ley de Control de Sustancias Tóxicas, pero que no están listados en su inventario deben notificarse a la Agencia de Protección Ambiental de acuerdo a la sección 5 (a) de la Ley.

Se concluye que a pesar de los amplios poderes de la Agencia de Protección Ambiental para regular la gestión de residuos peligrosos y su marco regulador global, existen varias áreas de interés potencial en las que la Agencia de Protección Ambiental deberia determinar si su actual reglamento tendrá consecuencias no deseadas cuando se aplica a los nanomateriales de desecho.

En resumen, se puede concluir que, dado que la toxicidad y el destino ambiental de las nanopartículas son aún ampliamente desconocidos, todos los residuos de nanopartículas (materiales sólidos y líquidos) deben ser gestionados de manera conservadora como residuos peligrosos. Esto también incluye todos los materiales de desecho (por ejemplo, equipos de protección personal, envases) que hayan sido altamente contaminados con nanopartículas. Todos los residuos de las nanopartículas se deben colocar en un contenedor adecuado debidamente etiquetado. La etiqueta debe indicar todos los constituyentes del residuo, utilizando un formato porcentual, las nanopartículas se pueden nombrar como "razas". Los residuos deben ser incinerados o reciclados siempre que sea posible. Todos los derrames relacionados con las nanopartículas deberían ser tratados como un derrame de material peligroso y ser limpiado inmediatamente.





Appendixes













Anexo 1 – Lista de proveedores de nanomateriales

Nombre de la compañía	Localización	Materiales	URL
Addlink	España	- software científico para la modelización a nanoescala y simulación	www.addlink.es
Alfa Aesar	EEUU	- nanopolvos metálicos - nanotubos de carbono - fulerenos	www.alfa.com
AlphaNano Technology	PR China	- nanotubos de carbono	www.nanotubes.cn/
American Elements	EEUU	- nanopartículas - nanotubos de carbono - grafeno	www.americanelements.com/
Arkema	Francia	- masterbatch de nanotubos de carbono	www.arkema.com
Arry International Group Limited	PR China	- nanotubos de carbono - nano oxidos (tierras raras, metales, y no metales)	www.arry-nano.com/
Avanzare	España	- grafeno - nano óxidos	www.avanzare.es
Bayer MaterialScience	Alemania	- nanotubos de carbono	www.baytubes.com/
BBI International Ltd.	Reino Unido	- nanotubos de carbono	www.bbigold.com/
Canatu	Finland	- componentes basados en carbono en NanoBud nanomaterial	www.canatu.com/
Carbon Nanomaterial Technology	S. Korea	- nanotubos de carbono - nanofibras de grafito	www.carbonnano.co.kr/english/index.htm
Carbon Nanotube and Fibre 21	Austria	- nanotubos de carbono - nanotubos de carbono	www.carbon-nanofiber.com/
Carbon Solutions, Inc.	EEUU	- nanotubos de carbono	www.carbonsolution.com/
Catalytic Materials, LLC	EEUU	- nanotubos de carbono - nanotubos de carbono - nanochips de carbono	www.catalyticmaterials.com/
Cheap Tubes, Inc.	EEUU	- nanotubos de carbono	www.cheaptubesinc.com/
Chengdu Alpha Nano Technology	PR China	- nanotubos de carbono - nanopolvos	N.A.







Nombre de la compañía	Localización	Materiales	URL
Chengdu Organic Chemistry Co.	PR China	- nanotubos de carbono	www.cioc.ac.cn/en/index.asp
Cnano Technology	EEUU	- nanotubos de carbono	www.cnanotechnology.com/
C-Polymers	Austria	- nanotubos de carbono - nanofibras de carbono	www.c-polymers.com/
ElMarco	República Checa	- nanofibras de carbono	www.elmarco.com/
Five Star Technologies	EEUU	- dispersiones conductoras - dispersiones de nanofibras de carbono - dispersiones de nanotubos de carbono - dispersiones de nanoplata	www.fivestartech.com/
Fluidinova	Portugal	- hidroxiapatita nanocristalina sintética	www.fluidinova.pt/
FutureCarbon GmbH	Alemania	- nanotubos de carbono - nanofibras de carbono - productos basados en grafito	future-carbon.de/
Global Nanotechnologies	Grecia	- nanotubos de carbono	www.glonatech.com/
Graphenea	España	- grafeno (lotes pequeños)	www.graphenea.com/
Grupo Antolín - Ingeniería S.L.	España	nanofibras de carbono (polvo, masterbatch termoplástico, dispersions estables en termoestables y otros disolventes)	www.grupoantolin.com
Grupo REPOL	España	- plásticos conductors basados en nanofibras de carbono	www.repol.com
Grupo TOLSA	España	- nanosepiolitas - composites basados en nanosepiolita - nanosepiolitas funcionalizadas	www.tolsa.com
HeJi, Inc.	PR China	- nanotubos de carbono	www.nanotubeseu.com/
Helix Material Solutions, Inc.	EEUU	- nanotubos de carbono	www.helixmaterial.com/
Hubron	Gran Bretaña	- nanotubos de carbono	hubronspeciality.com/
Hyperion Catalysis	EEUU	- nanotubos de carbono	www.hyperioncatalysis.com/
Iljin Nanotech Co., Ltd.	S. Korea	- nanotubos de carbono	www.iljin.co.kr/eng/GroupInfo/history.asp
InnovNano	Portugal	- micro y nanoparticulas	www.innovnano.pt/
Litmus Nanotechnology	EEUU	- nanotubos de carbono - nanofibras de carbono	www.litmusgti.com/







Nombre de la compañía	Localización	Materiales	URL
Mer Corporation	EEUU	- fulerenos - nanotubos de carbono	www.mercorp.com/
Metoxid	Portugal	- nanopolvos cerámicos - nano óxidos	N.A.
MicroTechNano	EEUU	- nanotubos de carbono - nanopartículas - nanovarilla	68.57.236.117/nano/b_home.html
Mknano	Canadá	- nanopolvos - nanotubos de carbono - puntos cuánticos	www.mknano.com/
MP Biomedicals	EEUU	- nanotubos de carbono funcionalizados	www.mpbio.com/
Nanobiomatters	España	- nanocargas minerales - nanoplata	www.nanobiomatters.com
Nano-C	EEUU	- fulerenos - nanotubos de carbono	www.nano-c.com/
NanoCarbLab	Rusia	- nanotubos de carbono	www.nanocarblab.com/
NanoCompound	Alemania	- singular nano-compounds como los fulerenos	nanocompound.de/
Nanoconcept	Alemania	- Nano Concept® Pane Fit sealing	www.nanoconcept.de
Nanocs	EEUU	- nanotubos de carbono - nanopartículas de oro y plata	www.nanocs.com/
Nanocyl S.A	Bélgica	- nanotubos de carbono	www.nanocyl.com/
Nanogap S.A.	España	- nanopartículas metálicas - nanofibras de plata - clústeres cuánticos atómicos	www.nanogap.es
Nanoimmunotech	España	- caracterización biológica y físico-química y funcionalización de nanopartículas	www.nanoimmunotech.es
NanoIntegris	EEUU	- nanotubos de carbono	www.nanointegris.com/
NanoLab	EEUU	- nanotubos de carbono	www.nano-lab.com/
Nanoshel	India	- nanotubos de carbono - nanopartículas	www.nanoshel.com/





Nombre de la compañía	Localización	Materiales	URL
Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.	EEUU	- óxidos metálicos a nanoescala - nanotubos de carbono	www.nanoamor.com/
Nanotailor	EEUU	- nanotubos de carbono	www.nanotailor.com/
NanoTechLabs	EEUU	- nanotubos de carbono	www.nanotechlabs.biz/
Nanothinx S.A	Grecia	- nanotubos de carbono	www.nanothinx.com/
Nano-Vision Tech	S. Korea	- nanopartículas - nanofibras - nanotubos de carbono	www.nanovistech.com/sub1_1.asp
Nanozar	España	- nanotubos de carbono - compuestos de nanotubos de carbono - masterbatch nanotubos de carbono - óxido de grafeno	www.nanozar.com
Neoker S.L.	España	- alumina whiskers	www.neoker.org
n-Tec	Noruega	- nanotubos de carbono - conos de carbono - nanomateriales de carbono	www.n-tec.no/
PlasmaChem GmbH	Alemania	nanoamteriales industriales y dispositivos medicos basados en nanotecnología aditivos para aceites de motor basados en nanodiamantes y nanografito	www.plasmachem.com/
Polytech & Net GmbH	Alemania	- nanotubos de carbono - nanofibras de carbono - nanopartículas	www.polytech-net.de/
Quantum Materials Corporation	India	- nanotubos de carbono - grafeno	quantum-materials.in/
Raymor Industries	Canadá	- nanotubos de carbono - nanopolvos metálicos	www.raymor.com/
Reade	EEUU	- metales, ceramicos, and y nanoestructuras compuestas	www.reade.com/home
Rettenmaier	España	- nanocelulosa	www.jrs.de
Rosseter Holdings Ltd.	Chipre	- nanotubos de carbono	www.e-nanoscience.com/





Nombre de la compañía	Localización	Materiales	URL
Selah Technologies	EEUU	- puntos cuánticos - nanotubos de carbono	www.selahtechnologies.com/
SES Research	EEUU	- nanotubos de carbono	www.sesres.com/
Shenzen Nano-Technologies Port Co., Ltd.	PR China	- nanotubos de carbono	www.nanotubes.com.cn/
Sigma-Aldrich	EEUU	- nanopolvos - nanotubos de carbono	www.sigmaaldrich.com/
SouthWest NanoTechnologies, Inc.	EEUU	- nanotubos de carbono	swentnano.com/
Stanford Materials	EEUU	- nanotubos de carbono	www.stanfordmaterials.com/
Sun Innovations Nanomaterial Store	EEUU	- nanomateriales funcionalizados	www.nanomaterialstore.com/
Sun Nanotech Co, Ltd.	PR China	- nanotubos de carbono	www.sunnano.com/
TCI Europe	Bélgica	- nanotubos de carbono	www.tcieurope.eu/en/
TDA Research	EEUU	- nanomateriales	www.tda.com/
Tecnan	España	- nano óxidos - nanopolvos - nanodispersiones	www.tecnan-nanomat.es/
TECO Nanotech	Taiwan	- nanotubos de carbono - sistemas y equipamiento para la síntesis y análisis	wwwe.teconano.com.tw/
Thomas Swan	Reino Unido	- nanotubos de carbono	www.thomas-swan.co.uk/
Velox	Alemania	- Productos de Arkema (Graphistrength®)	www.velox.com
XinNano Materials	Taiwan	- nanotubos de carbono - tintas de nanotubos de carbono	xinnanomaterials.com/
Xintek, Inc.	EEUU	- nanotubos de carbono –basados en field emission electron source - grado de nanotubos de carbono de field emission - nanotubos de carbono para AFM pruebas	www.xintek.com/
Yunnan Great Group	PR China	- nanotubos de carbono	www.chinagreat.net/en/about.asp
Zyvex Performance Materials	EEUU	- nanotubos de carbono para aditivos y concentrados	www.zyvexpro.com/





Anexo 2 – Aplicaciones actuales de los nanomateriales, sector de automoción

Fabricante	Producto	Aplicaciones	Valor añadido
A123 Systems	- baterías	- baterías	- Alta potencia - Mayor eficiencia energética - Seguridad - Ciclo de vida extendido
AltairNano	- baterías	- baterías	- Triple de potencia - Incremento de la seguridad y fiabilidad - Rápida velocidad de carga/ descarga
ApNano Materials Inc	- NanoLubTM	- lubricantes sólidos con nano-esferas inorgánicas	Reducción del los niveles de fricción, desgaste y temperatura con cargas altas Disminución del gripado y rozamiento de superficies metálicas Permite una vida útil operativa prolongada
Arkema	- PA6 + CNT	- Depósito de combustible	- Protección electrostática (ESD)
	- C M1-20	- matriz objetivo: PA12 – materiales con propiedades electrodispersivas para automoción e industria	- Protección electrostática (ESD)
Arkema-	- C M2-20	- matriz objetivo: co-poliamida, co-poliamida de altas prestaciones o diluida en PA6 o 6.6 - Materiales ESD de PA, adhesivos de fusión en caliente de altas prestaciones	- Protección electrostática (ESD)
Graphistrength®	- C M3-20	- Materiales ESD de PA11	- Protección electrostática (ESD)
	- CM5-30	- Materiales ESD de PC con elevado contenido de CNT	- Protección electrostática (ESD)
	- C M6-25	- Materiales ESD de PA6 con elevado contenido de CNT	- Protección electrostática (ESD)
	- C M7 -20	- Materiales ESD de PA 6.6	- Protección electrostática (ESD)
Arkema- Graphistrength®	- CM12-30	- matriz objetivo: puede ser diluido en PC, poliéster, PA, PPA, POM, PVDF, ABS y PMMA - Protección electrodispersiva, aplicaciones electrónicas (semiconductores y componentes de manipulación sensibles a ESD, carcasas electrónicas) para aplicaciones de automoción e industriales	- Protección electrostática (ESD)
	- CM13-30	 matriz objetivo: PVC, estireno, ABS con punto de fusión >150℃ termoplásticos de ingeniería con ESD y aplicación de hilos conductores (semiconductores y sensibles a ESD) 	- Protección electrostática (ESD)





Fabricante	Producto	Aplicaciones	Valor añadido
	- CS 250	matriz objetivo: resina epoxi bisfenol F líquida para materiales composites procesos de fabricación de composites - posible uso como adhesivos o coatings	- Protección electrostática (ESD)
	- CS-350	- matriz objetivo: resina epoxi bisfenol A líquida para materiales composite - procesos de fabricación de composites - posible uso como adhesivos o coatings	- Protección electrostática (ESD)
	- CS-450	matriz objetivo: resina epoxi bisfenol A líquida para materiales composite procesos de fabricación de composites - posible uso como adhesivos o coatings	- Protección electrostática (ESD)
	- CS 2-03	- matriz objetivo: resina líquida masterbatch epoxi-bisfenol A - procesos de fabricación de composites - posible uso como adhesivos o coatings	- Protección electrostática (ESD)
Avanzare	- Matriz polimérica (PA, ABS, PP,) con nanograpeno o otras nanopartículas carbonosas	- Circuito de combustible (capacidad de disipación de carga) - Neumáticos (disipación de calor y mejora de la rigidez) - carcasas de retrovisor, componentes de interior, parachoques, defensas y componentes de la carrocería que requieran pintado electroestático con spray.	 sobresaliente impermeabilidad a los gases Modulo de Young ultra-alto Resistencia a rayado mejorada en termoplásticos Excepcional conductividad eléctrica
	- Profax CX-284 Reactor TPO con nanoarcillas	- puente de navegación y protector de caja ferroviario	- mejora de los compuestos reforzados con talco - retención de la ductilidad a temperaturas bajas - eliminación del ráfagas - reducción de la delaminación en la pintura - mejora de la apariencia en las líneas de unión, poder de coloreado, el patrón de grano, la resistencia al rayado y la reciclabilidad.
Basell	- TPO - 2,5% nanoarcilla	- paneles exteriores	- Alta rigidez y baja fragilidad - Menor peso - Reciclado más sencillo - Mejora de la resistencia a la llama
	- PP y TPO para revestimientos exteriores de automoción	- Marcos y carrocerías	- Aligeramiento - Retardante a la llama
Bayer	- composite nylon nanoarcilla	- carcasas de cinturón de seguridad - tapa de motor - componentes barrera del circuito de combustible	- Mejora del módulo - Alta resistencia y HDT - Mejores propiedades barrera







Fabricante	Producto	Aplicaciones	Valor añadido
	- coating híbrido sol-gel - sustratos de PC con resistencia al rayado para acristalamientos en vehículo	- pinturas y coatings	- resistencia al rayado
BBS Automotive Technology Corporation	- nano-paintwork - PM alúmina materiales de altas prestaciones	- pinturas y recubrimientos	- repelen agua y suciedad sin asistencia química - resistencia al rayado y a temperatura - dureza
Blackhawk Automotive Plastics	- TPO - 2,5% nanoarcilla	- paneles de exterior	- Alta rigidez y baja fragilidad - Menor peso - Reciclado más sencillo - Mejora de la resistencia a la llama
Cerion Energy	- nanocatalizadores de combustible	- nanocatálisis de combustibles	- incremento de la eficiencia del combustible (MPG) en 8-13%, - reducción de las emisiones de partículas hasta 40% - reducción de las emisiones de gas invernadero en 10-20%
EMAC	- CNT + termoplástico/gomas		
GE Plastics (Noryl GTX)	- componentes pintados de vehículo	- marcos y carrocerías	
Genthe-X- Coatings GmbH	- nano-recubrimientos	- sistemas de iluminación en automoción - faros, pilotos e indicadores o carcasas - parabrisas, vidrios, pantallas y cubiertas del panel de instrumentos, espejos	- antifog - anti-rayado - recubrimientos auto-limpiables
Gitto Global Corporation	- TPO - 2,5% nanoarcillas	- paneles de exterior	- Alta rigidez y baja fragilidad - Menor peso - Reciclado más sencillo - Mejora de la resistencia a la llama
Grupo Antolín	- Nanofibras de carbono (CNFs) - resinas termoestables con CNFs dispersados - termoplasticos PE, PP, PC, PA 6, PA 66, PA 11, PA 12	- Circuito de combustible - Componentes plásticos pintados electroestáticamente (airbag, cubiertas, manetas de puerta) - Componentes de motor - Sistema de frenos	 Mejora de las propiedades mecánicas Aligeramiento alta conductividad eléctrica y térmica propiedades anticorrosion ahorro de energía







Fabricante	Producto	Aplicaciones	Valor añadido
Grupo Repol	- nanocompuestos de CNFs basados en PP, PA66, PA12, PC	- depósitos, circuito de combustible - sensores para el sector de automoción	- alta conductividad eléctrica y térmica - mejora de las propiedades mecánicas
Honeywell Polymer	- composites nylon nanoarcilla	- componentes de interior - cubiertas de cinturón de seguridad - cubiertas de motor - componentes barrera del circuito de combustible	- mejora del módulo - alta resistencia y HDT - mejores propiedades barrera
Hyperion	- compuestos de PA/PPE con CNTs	- defensas deportivas	- permite componentes de vehículo pintados electrostáticamente
Hyperion	- composite CNT-nylon	- circuito de combustible del 60% de los vehículos en America	- protección electrostática (ESD)
Hyperion Catalysis International	- recubrimientos	- aplicaciones de disipación electrostática	
Infineum	- aditivos para petróleo	- automoción - carburantes y aceites para motores marinos - gasolina y combustible diesel - aplicaciones en transmisión de fluidos y aceites industriales	 - aditivos para aceite de motor: reducción de la fricción y el desgaste, resistencia a la oxidación - PTFs para componentes de refrigeración en sistemas de transmisión, rodamientos de protección y dientes de engranajes, para evitar el desgaste y mantener las características de fricción.
Li-Tech Battery GmbH	- Baterías Ion-Litio	- baterías	- mayor tensión, capacidad y ratio de potencia a pesos y volúmenes bajos - alta estabilidad de ciclo, baja auto-descarga, sin efecto memoria - baterías libres de mantenimiento
Magna International	- cilindros resistentes a desgaste, pistones, rodamientos o partes mecánicas	- motores y sistema de propulsión	- mejora de propiedades mecánicas - resistencia al rallado
Marion technologies	- termistor con coeficiente de temperatura negativo con inserción de litio	- baterías	- mejora del tiempo de vida útil de la batería - bajo tiempo de descarga
mPhase	- baterías	- baterías	- residuos al final de vida más ecológicos
NanoEner Technologies	- electrodos para sistemas de almacenamiento de energía	- electrodos	- tecnologías de deposición de nanomateriales eficiente para la producción de electrodos y otros materiales





Fabricante	Producto	Aplicaciones	Valor añadido
Nanoledge		- bajo demanda, según las demandas de sus clientes	
NanoMaterials	- nano-lubricantes	- aceites concentrados para motores y engranajes	- NanoLub [®] reduce los niveles altos de carga de fricción y desgaste
Nexeon	- baterías ion-litio		
Next-Alternative	- batería plomo-ácido CNT	- baterías	- recarga de batería menor a 1 hora - incremento de la capacidad de reserva en al menos 4 veces la misma batería sin modificar
	- Polimeros reforzados con CNFs	- carcasas de retrovisores	- componentes pintados electrostáticamente
Noble Polymers	- Forte PP nanocomposite	- respaldo del asiento del Honda Acura TL - componentes de interior	- menor densidad - propiedades mecánicas superiores - mejora de la calidad superficial y reciclabilidad comparado con el PP reforzado con fibra de vidrio.
Plastics Inc	- revestimientos exteriores de PP y TPO	- marcos y carrocería	- aligeramiento - retardante a la llama
Polykemi Ab	- PP – nanoarcillas	- maneta interior de puerta	
Putsch GmbH	- PP/PS - nanoarcilla	- rejilla de ventilación	- sustituye piezas pintadas de ABS y compatibiliza PP y PS - Mejora de la resistencia al rayado - lujoso acabado superficial en acero
RTP Company	- composites nylon - nanoarcilla	- componentes de interior - carcasas de cinturón de seguridad - cubiertas de motor - componentes barrera del circuito de combustible	- mejora del módulo - alta resistencia y HDT - mejores propiedades barrera
Sabic	- Noryl GTX - nylon - PPO	- defensas exteriores	- componentes pintados electrostáticamente
Southern Clay Corporation	- TPO - 2,5% Nanoarcilla	- paneles exteriores	- Alta rigidez y baja fragilidad - Menor peso - Reciclado más sencillo - Mejora de la resistencia a la llama
Southern Clay Products	- revestimientos exteriores de PP y TPO	- marcos y carrocería	- aligeramiento - retardante a la llama
Ube	- PA6 - 2% nanoarcilla	- compartimentos motor	- reducción de peso - mejora de las propiedades mecánicas - mejora de aspecto superficial (vs. nylon con fibra de vidrio)







Fabricante	Producto	Aplicaciones	Valor añadido
	- composites nylon - nanoarcilla	- componentes de interior - carcasas de cinturón de seguridad - cubiertas de motor - componentes barrera del circuito de combustible	- mejora de las propiedades mecánicas
Unitika	- nylon - nanoclay composites	- carcasas de cinturón de seguridad - cubiertas de motor - componentes barrera del circuito de combustible	- mejora del módulo - alta resistencia y HDT - mejores propiedades barrera
desconocido	- coatings basados en nanopartículas	- pinturas y recubrimientos	- recubrimientos auto-limpiables
desconocido	- nanoarcillas inorgánicas y polímeros	- neumáticos	- sustitución de negro de humo en neumáticos
desconocido	- revestimientos exteriores de PP y TPO	- marcos y carrocería	- aligeramiento - retardante a la llama
desconocido	- composite de nanoarcillas	- marcos y carrocería	- aligeramiento - retardante a la llama
desconocido	- composites nylon - nanoarcillas	- componentes de interior - carcasas de cinturón de seguridad - cubiertas de motor - componentes barrera del circuito de combustible	- mejora de las propiedades mecánicas





Anexo 3 – Aplicaciones futuras de los nanomateriales, sector de automoción

Necesidad actual a cubrir	Producto a desarrollar	Materia prima	Suministrador	Técnicas de procesado
Funcionalidades químicas para el interior	- Fragancias dentro del habitáculo			
Hielo en la carretera	- sensores para detección de hielo tras empezar a formarse	- semiconductores		
Mejora de las propiedades tribológicas	- inyectores de combustible para motores diesel	- recubrimiento de diamante		
Aligeramiento	- chasis y cristales realizados en nanocomposites	- para el chasis: grafeno, nanofibras de carbono + resina termoestable - para cristales: PC + nanopartículas para protección contra radiación UV	- Grupo Antolín (España) - Avanzare (España)	- RIM (reaction injection moulding) - RTM (resin transfer moulding)
Prestaciones mecánicas para la carrocería	- nanoacero	- polvos de aleación ferríticos o martensíticos - Y ₂ O ₃ - polvos de hierro y de carbono - aleación Fe-Mn	- The NanoSteel Company, Inc., U.S.A.	 procesado controlado termomecánicamente aceros nanoparticulados/ultrafinos con reversión de fase inducida desvitrificación de aleaciones ferrosas cristalinas nanocristalización superficial de aceros, etc.
	- cristales poliméricos	- Coating PC ultra-duro a prueba de rayones con nano TiO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃	- Exatec	 deposición de vapor física, deposición de vapor química, etc.
Reducción del consumo de combustible	- aligeramiento de materiales		- General Motors	
Sustitución de materiales tradicionales (partes metálicas)	- sustitución de partes metálicas interiores	- nanocomposites de ABS, PA	- Grupo REPOL - UBE (poliamida)	- inyección plástica
Sensorización / Detección de cambios en las propiedades	- materiales inteligentes	- PP, PA + nanopartículas como nanotubos de carbono, grafeno	- Avanzare - Grupo REPOL - UBE	- spinning
Recubrimientos conductores transparente para transmitir luz visible y reflejar otras longitudes de onda	- Coatings para cristales			
Vehículo de cero emisiones	- Células solares		- Tesla Motors	







Anexo 4 – Aplicaciones actuales de los nanomateriales, sector de construcción

Fabricante	Producto	Aplicaciones	Valor añadido
Alfred Clouth Lack- fabrik GmbH&Co KG	- Cloucryl (ZnO)	- pinturas interiores autolimpiables y fotocatalíticas	
Arctic paint LTD	- Arctic Snow Professional (TiO ₂)	- pinturas interiores autolimpiables y fotocatalíticas	
	- CM13-30	- matriz objetivo: PVC, estireno, ABS con temperatura de fusion >150℃ - Materiales termoplásticos ingenieriles para disipación electrostática y aplicaciones en hilos electrónicos (semiconductores y sensibles a la disipación electrostática)	- protección de la disipación electrostática
Arkema-	- CS-350	matriz objetivo: resinas líquidas epoxídicas de bisfeno A para materiales compuestos procesos de fabricación de composites - posible uso como adhesivo o recubrimiento	
Graphistrength®	- CS-450	matriz objetivo: resinas líquidas epoxídicas de bisfeno A para materiales compuestos procesos de fabricación de composites - posible uso como adhesivo o recubrimiento	
- CS 2-03		matriz objetivo: resinas líquidas epoxídicas de bisfeno A para materiales compuestos procesos de fabricación de composites - posible uso como adhesivo o recubrimiento	
Arup	- edificio sostenible "verde"	- infraestructuras	- sostenibilidad
Aspen Aerogels	- Pyrogel XT - Pyrogel XTF - Pyrogel 2250	- estructuras de silica nanoporosa para excepcionales propiedades de protección al fuego	
Avanzare	- grafeno y otras nanopartículas carbonosas	- perfiles - tuberías - módulos fotovoltaicos	- bajo peso - alta conductividad eléctrica y térmica
Balonas & Menano	- proyectos de edificación urbana y sostenible		
Baril Coatings	- Bindzil CC30	- lacas de madera con nano-SiO₂ para elevada resistencia al rayado	
BASF	- EMACO®Nanocrete	- hormigón con SiO ₂	





Fabricante	Producto	Aplicaciones	Valor añadido
	- Tekado Acryl Nanotech - Relius Benelux para la proteccion de tejados contra calor y frío	aerogeles de aislamiento basados en aglomerantes de poliuretano fluorado nanoestructurado en combinación con una capa superior fotocatalítica de óxido de hierro	- tejado de protección
	- PCI Silent	- aislante de sonido	
Bioni CS GmbH	- Bioni Hygienic	- recubrimiento antibacterias basado en nano-Ag	
Buro Happold	- construcción compatible con el medioambiente	- no hay detalles en la web, sin embargo es una aplicación tecnologíca muy interesante	
	- aditivos	- recubrimiento protección UV basado en absorbents de UV orgánicos o óxidos metálicos ZnO y CeO ₂	
BYK Additives and Instruments	- Nanobyk 3650	- recubrimiento de alta resistencia al rayado basado en la adición de nanopartículas de Al ₂ O ₃	
	- Nanobyk 3600	- recubrimiento de alta resistencia al rayado basado en la adición de nanopartículas de Al ₂ O ₃	
Caparol	- Amphisilan	- recubrimiento autolimpiable, fotocatalítico	
Clariant	- Fluowet ETC100 (basados en polímeros CF)	- recubrimiento de fácil limpieza	
Cuore Concrete S.L.	- Cuore concrete nanosilica		
Daylighter	- Soluciones de techo solar NIGHTLIGHTER ™ y DAYLIGHTER ™	- soluciones de entechado	- mejora de las eficiencias diarias y nocturnas
DuPont	- DuPont ™ Corian ® superficie sólida - Zodiaq ® quartz superficie - SentryGlas ® - Recubrimientos Alesta Powder - Recubrimientos funcionales Nap-Gard ®, Energain ™, Tyvek ®, Teflon ® Industrial		- recubrimientos con propiedades mejoradas (mecánicas, térmicas, etc)
Dyrup Denmark	- 2937 GORI Professional Transparent	- protección de materiales de madera y piedra contra agua y aceite	
Eaton Williams	- control climático	- no hay detalles en la web, sin embargo es una aplicación tecnologíca muy interesante	





Fabricante	Producto	Aplicaciones	Valor añadido
EcoFutures, Inc.	- edificación de cero-emisiones		
Grupo Antolín	- nanofibras de carbono - resinas termoestables con dispersiones de nanofibras de carbono	- perfiles para edificies civiles	- bajo peso - alta contudividad eléctrica y térmica - propiedades anticorrosivas - ahorro energético
Grupo Repol	- compuestos de PP basado en nanofibras de carbono	- tuberías subterraneas	- propiedades mecánicas mejoradas
Heidelberg Cement	- TioCem TX Active	- cemento fotocatalítico para paredes exteriores, túneles, pisos de concreto, bloques de pavimento, baldosas, tejas, pinturas de señalización vial, paneles de hormigón, yeso y pintura de cemento	
Tieldelberg Cerneric	NOxer® TX Aria bloques de pavimento de carretera y recubrimientos de túneles	- infraestructuras de TiO ₂ activado para la reducción de la polución atmosférica	
ItalCementi	- TX Arca y TX Aria	- cemento fotocatalítico	
NanoCer	- Pro-Sil 80	- protección de materiales de madera y piedra contra agua y aceite	
Nanogate AG	- NanoGuardStone	- cemento fotocatalítico	
Nanoprotect	- Nanowood	- protección de madera y materiales de piedra contra agua y aceite	
Pallmann	- Pall-X Nano	- recubrimientos de alta resistencia al rayado basados en la adición de nanopartículas de Al ₂ O ₃	
Potters Europe	- PQ Hollow Spheres	- para la introducción en hormigón y otros materiales de construcción	
Saint Gobain Glass	- BIOCLEAN ® vidrio autolimpiable - COOL-LITE ® - DECORGLASS ® - PLANTI-THERM TOTAL ®	- edificios residenciales, casas sostenibles	- autolimpieza, enfriamiento, vidrio energéticamente eficiente
Serious Materials (USA)	- recubrimientos para la reducción de ruido para ventanas y puertas	- puertas y ventanas	- 65-85% de reducción de ruido al compararse con una puerta sólida
Thermo Technologies (USA)	- células solares - tanques		- mejoras en las velocidades de recuperación y eficiencia de tanques solares





Anexo 5 – Aplicaciones futuras de los nanomateriales, sector de construcción

Necesidad actual que debe ser satisfecha	Producto a ser desarrollado	Materia prima	Proveedores	Técnica de procesado
Propiedades antivaho, superhidrofílicas, y resistencia a la incrustación	- TiO ₂			
Pinturas antimicrobianas (para hospitals, etc)	- Ag NPs			- NPs embebidad en pinturas para inactivar patógenos y microbios
Pinturas antimicrobianas o fotoactivas autolimpiables	- TiO ₂			
Recubrimientos a prueba de fuego para vidrios de ventanas, paredes y techos	- SiO ₂ , TiO ₂ NPs			
Agentes de sellado de fisuras para mejorar la durabilidad mecánica	- nanotubos de carbono			
Almacenamiento de energía	- módulos fotovoltaicos	- silicio - óxido de grafeno - nanotubos de carbono	- Avanzare (NPs de carbono)	
Materiales retardantes de la llama	- paneles resistentes al fuego	- resinas termoestables o espumas termoplásticas + nanopartículas de carbono	- Grupo Antolin (nanofibras de carbono) - Avanzare (otras nanopartículas de carbono) - Down (PP, poliolefinas)	- proceso de infusión
	- enchufes	- PA / PBT + nanopartículas de carbono	- UBE (PA) - BASF (PBT)	- moldeo por inyección
Células solares flexibles para producir electricidad con radiación solar	- recubrimientos de superficies, incluyendo células fotovoltaicas de silicio y de TiO ₂ sensibilizadas por colorante			
Suelo radiante	- nuevos suelos basados en nanotubos de carbono	- cerámicos		





Necesidad actual que debe ser satisfecha	Producto a ser desarrollado	Materia prima	Proveedores	Técnica de procesado
Mejora de propiedades mecánicas	- dispositivos estructurales: perfiles	- resinas epoxi + nanofibras de carbono	- Grupo Antolin (CNFs)	- pultrusión
Mejora de propiedades mecánicas	- tuberías	- HDPE, PVC, PP + nanopartículas de carbono	- INEOS (HDPE) - DOW (PVC, PP) - Avanzare (NPs de carbono)	- extrusion
Aumentar la resistencia a la compresión del hormigón en más del 15%	- NPs magnéticas			
Mitigar la rugosidad superficial del acero para proporcionar soldabilidad y resistencia a la corrosión a la superficie	- NPs de Cu			
Nanomateriales para prevenir que CaCl ₂ , MgCl ₂ causen la hidratación del cemento, para actuar como agentes de relleno	- NPs de SiO ₂ , Fe ₂ O ₃			
Sensores/actuadores a escala nano y micro para el control en tiempo real del estado y de los daños estructurales de los materiales, y para mejorar el rendimiento de combustibles y células solares para captar energía renovable	- Nanomateriales basados en carbono: nanocompuestos CNT/policarbonatos			
	- nanohormigón basado en nanotubos de carbono	- hormigón + nanotubos de carbono		
Hormigón con propiedades mecánicas mejoradas	- aditivos encapsulados para ajustar óptimamente el proceso de endurecimiento	- hormigón		
Ventanas reforzadas	- ventanas reforzadas igual tranmitancia de luz	- vidrio + nanofibras o nanotubos		
Cuerdas con propiedades mecánicas mejoradas para components estructurales	- ascensores, construcción, etc	- polímeros		







Necesidad actual que debe ser satisfecha	Producto a ser desarrollado	Materia prima	Proveedores	Técnica de procesado
Sensores para sistemas domóticos	- sensores para la detección de movimiento, deformación,	- matriz termoplástica + nanotubos de carbono u óxido de grafeno	- Avanzare (NPs de carbono)	- electrohilado
Fortalecimiento de acero contra la fluencia	- dispersion uniforme a nanoescala de aleaciones metálicas con carbono o nitrógeno (MX carbonitride, M=Cr, Nb y X=C, N)			
Soldabilidad, resistencia a la corrosión, y conformabilidad del acero	- inclusión de nanopartículas de Cu y nanotubos	- acero, metal		





Anexo 6 – Recomendaciones para la eliminación de residuos¹

País	Tipos de residuo	Tratamientos de residuos requeridos	Limitaciones del proceso
	- residuos de nanocompuestos (matriz polimérica + nanopartículas)	El nanocompuesto ha de ser separado en function de la matriz poimérica y del tipo de nanopartícula.	
	- papeles y materials con nanopartículas resultants de un proceso de limpieza		
España	- nanopartículas de carbono	Se require que las nanopartículas sean del mismo tipo, es d cir, que haya homogeneidad	
	- masterbatches a base de nanotubos de carbono	Se consideran como un residuo especial y se suele eliminar mediante incineración	
	- nanotubos de carbono en polvo	Han de ser gestionados de acuerdo con la legislación del país en materia de sustancias tóxicas.	
Portugal	- Baterias de lition que contienen nanoproductos	Pirolisis y fundido	- liberación de nanopartículas que pueden aparecer en ambientes de trabajo implicando una exposición directa - Las radiaciones que sufren los CNTs pueden inducir a la estabilidad estructural. Esto puede resultar en un efecto a largo plazo el cual no es fácil de evaluar en la escala típica que se maneja en los experimentos de laboratorio.
	- Materiales cargados con materiales nanocarbonosos	Incineración	- Como uso. Los materiales han de estar sellados en un contenedor de doble capa, especificando la presencia de nanopartículas.
Francia	- nanomateriales diluidos en solvente	Tratado como residuo químico peligroso	
	- equipamiento, ropa, tejidos, trapos,	Enterrar o incinerar	Como uso. Los materiales han de estar sellados en un contenedor de doble capa, especificando la presencia de nanopartículas.

 $^{^{1}}$ Check Anexo 7 – Empresas para el reciclado de residuos .







Anexo 7 – Empresas para el reciclado de residuos

Compañía	País	Website
Chimirec	Francia	www.chimirec.fr/
Dechets France Service ZA	Francia	www.europages.co.uk/DECHETS-FRANCE-SERVICES/bch-EUR-FRA662421-00101-25-xx/company-information.html
Est Argent	Francia	www.editus.lu/ed/en/est-argent-saint-michel-sur-meurthe-8102.html
Sarp Sud Ouest	Francia	www.societe.com/societe/sarp-sud-ouest-341039857.html
Gaches Chimie Specialities	Francia	www.gaches.com/site/
Triadis Services	Francia	www.groupe-seche.com/implantation_40_33.html
Sanitra Fourrier	Francia	www.sanitrafourrier.com/
Titral Ouest	Francia	www.europages.pt/TITRAL-OUEST/bcg-EUR-FRA363867-00101-25-xx/informacoes-sobre-a-empresa.html
Anchen Avantages	Francia	www.anchen-avantages.com/
Labo Services	Francia	www.labo-services.com/
Sita Sud-Ouest	Francia	www.sita.fr/
Acoor Environnement	Francia	www.europages.pt/ACOOR-ENVIRONNEMENT/bch-EUR-FRA537480-00101-25-xx/informacoes-sobre-a-empresa.html
Ovalis Environnement	Francia	depannage.118000.fr/v saint-loubes 33/c traitement-des-eaux-service/e ovalis-environnement 0557802219 C0002704696
Pena Environnement	Francia	www.pena.fr/
Sevia	Francia	www.sevia.fr/
InterInterecycling - Sociedade de Reciclagem, S. A.	Portugal	www.interecycling.com
Recielectric	Portugal	www.recielectric.pt/
EGEO	Portugal	www.egeo.pt/
Ambitrena	Portugal	www.ambigroup.com/ambitrena/
CESPA	España	www.cespa.es/







Anexo 8 – Aspectos económicos

País	Producto actual	Precio	Sustitución productos	Precio	Impacto en el producto final / proceso	Valor añadido/ incremento del coste
	Espumas de aislamiento tradicional como espumas de poliuretano		- Sistemas de aislamiento para eficiencia energetic a base de PCM y nanopartículas (CNTs, CNFs)	Proyecto en fase de desarrollo	- Mejora en la conductividad térmica	- El coste podría incrementarse debido al uso de nanopartículas de carbono. - Consecución de un sistema eficiente energéticamente.
	Armazón de acero para estructuras de hormigón		-Armazón de materiales composites obtenidos por un proceso de pultrusión - Resinas termoestables + MWCNTs o CNF	Proyecto en fase de desarrollo.	- Peso ligero y Resistencia química mejorada.	- Más caro que los armazones de acero.
España	Módulos tradicionales fotovoltaicos		- Módulos fotovoltaicos con grafito	Proyecto en fase de desarrollo.	- Peso ligero, conductividad térmica y eléctrica elevada	- Bajo coste de materials: nanografito es un material barato y es possible alcanzar con él una elevada eficiencia térmica.
	Composites pre- impregnado s con fibra de vidrio o fibra de carbono		-Composites pre-impregnados con CNFs, fibras de aramida o fibra de vidrio		- Mejora de propiedades mecánicas	
	Nanotubos de carbono		- refuerzos metálicos, negro de carbono, zamak, refuerzos, etc	€80-€100 /Kg	- Mejora en propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas	
	Nanocyl PP/20%CNT		- refuerzos metálicos, negro de carbono, zamak, refuerzos, etc	€35-€40 /Kg - Mejora en propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas		
	Nanocyl PA66/15%CNT		- refuerzos metálicos, negro de carbono, zamak, refuerzos, etc	€30-€35 /Kg	- Mejora en propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas	
	Nanocyl HDPE/15%CNT		- refuerzos metálicos, negro de carbono, zamak, refuerzos, etc	€18-€23 /Kg	- Mejora en propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas	
España	Nanocyl TPU/10%CNT		- refuerzos metálicos, negro de carbono, zamak, refuerzos, etc	€15-€20 /Kg	- Mejora en propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas	







País	Producto actual	Precio	Sustitución productos Precio Impacto en el producto final /		Impacto en el producto final / proceso	Valor añadido/ incremento del coste
	Nanocyl Aquacyl 1%CNT		- recubrimientos antiestáticos y films		- Mejora en propiedades eléctrica	
	Arkema Graphistrength® CM1230 30% CNT (multipurpose)		- refuerzos metálicos, negro de carbono, zamak, refuerzos, etc	mak, refuerzos, etc €40-€47 / Kg mecánicas metálicos, negro de mak, refuerzos, etc - Mejora en propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas metálicos, negro de €50-€56 / Kg - Mejora en propiedades eléctricas, térmicas y metálicos, negro de		
	Arkema Graphistrength® CM1330 30% CNT (styrene, ABS and PVC base)		- refuerzos metálicos, negro de carbono, zamak, refuerzos, etc			
	Arkema Graphistrength® CM430 PE/30% CNT		- refuerzos metálicos, negro de carbono, zamak, refuerzos, etc			
	Arkema Graphistrength® CM320 PA11/20% CNT		- refuerzos metálicos, negro de carbono, zamak, refuerzos, etc	€40-€48 /Kg	- Mejora en propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas	
	Aditivos metálicos (Cu, NI, Ag) para conductividad eléctrica		- CNTs	€211 /kg		
Francia	Aditivos metálicos (Cu, NI, Ag) para conductividad térmica		- CNTs	€211 /kg		
Francia	Aditivos retardantes Ilama	~€50/kg	- CNTs efecto sinérgico - Mejora del comportamiento a llama mediante adición de CNT, reduciendo la cantidad de agente ignífugo	€211 /kg	- Disminución de la cantidad de aditivo ignífugo hasta un 60% por un 1% en peso	- Coste similar
	Cerámicos	€100-€200 /kg	- CNTs	€211 /kg		- Coste similar
Francia	Negro de carbono para pinturas	€1-€10 /kg	- CNTs	€211 /kg	- La cantidad de CNT que se necesitaría sería menor que la cantidad del negro de carbono actualmente en uso (menos del 5% vs. 10-15%)	- Incremento de €19/ kg.







País	País Producto actual Precio		Sustitución productos	Precio	Impacto en el producto final / proceso	Valor añadido/ incremento del coste
	Negro de carbono para conductividad eléctrica €1-€10 /kg		- CNTs	€211 /kg	- La cantidad de CNT que se necesitaría sería menor que la cantidad del negro de carbono actualmente en uso (menos del 1% vs. 20%)	- Incremento de €40 /kg pero mejora de las propiedades.
	Vestamid (PA12)	€2 /kg	- PA12 + CNT	€50 /kg		- Inσease of €48/kg.
	Grafito €10 /kg		- CNTs €211 /kg		- La cantidad de CNT que se necesitaría sería menor que la cantidad de grafito actualmente en uso (menos del 1% vs. 20%)	
Fuera del espacio SUDOE	Hormigón		- CNTs como sustituto de aditivos químicos poliméricos	\$75/sq.yard (concrete)		
	Cerámicos no decorativos		- CNTs como puentes entre grietas		- Mejora de la reistencia mecánica y disminución de la fragilidad. - Mejora de propiedades térmicas	- El coste se incrementa por la adición de CNTs aunque se ve compensado por el valor añadido.
	Paneles solares		- CNTs y C60 fulerenos	\$25.000-\$74.000 (paneles solares)	Explotar el notable transporte de electrons de los CNTs y C60 fulerenos para impulsar el rendimiento de combustibles y células solares, y almacenamiento de energía renovable.	- El coste se incrementa por la adición de CNTs aunque se ve compensado por el valor añadido.
	Ventanas, pavimentos, paredes, tejados.		- Nanorecubrimientos de SiO ₂ /TiO ₂	\$3.90/sq.ft. (vidrio)	 Nanocapas de sílica en conformación sandwich entre hojas de vidrio para reemplazar a las ventanas resistentes al fuego. Silica NPs proporcionan propiedades antireflectoras para el cristal de ventanas y ayudan a conserver la aclimatación. El TiO₂ se activa por UV para liberar oxígeno activo con propiedades antibacterianas, antimicrobianas (ventanas auto limpiables) 	- El coste se incrementa por la adición de SiO₂/TiO₂ aunque se ve compensado por el valor añadido.
	Pinturas		- Nanopartículas de plata	\$15/gallon (pintura)	Las nanopartículas de Ag incorporadas en la pintura inactivan los microbios patógenos y proporcionan propiedades antimicrobianas a la superficie (por ejemplo. paredes de hospitales)	- El coste se incrementa por la inclusión de nanopartículas de plata.

103









