



VNIVERSITAT  
E VALÈNCIA (ò\*) **Facultat de Química**

Programa de doctorado 3072 TECNICAS EXPERIMENTALES EN QUIMICA

TESIS DOCTORAL

# LASURES EN BASE AGUA PARA MADERA EN EXTERIOR ADITIVADOS CON NANOPARTÍCULAS

**Doctoranda:**

Nuria Domínguez Mascarell

**Directores:**

Eduardo Martínez Tamayo

Rosa M<sup>a</sup> Pérez Campos

**Mayo 2017**



**Dña. Rosa María Pérez Campos**, Jefa del Departamento de Materiales y Productos de AIDIMME.

**D. Eduardo Martínez Tamayo**, Catedrático de Universidad del Departamento de Química Inorgánica de la Universitat de València.

*CERTIFICAN:*

Que el trabajo que presenta Dña. Nuria Domínguez Mascarell en esta memoria, con el título “Lasures en base agua para madera en exterior aditivados con nanopartículas”, se ha realizado bajo nuestra dirección en el Instituto Tecnológico de la Madera, actualmente AIDIMME, y en el Instituto de Ciencia de Materiales de la Universitat de València.

Para que así conste a efectos de su defensa para optar al Título de Doctor en Ciencias Químicas, emitimos y firmamos este certificado en Paterna a 17 de Mayo de 2017.

Dr. Rosa M<sup>a</sup> Pérez Campos  
Tamayo

Dr. Eduardo Martínez

*Als meus pares, a qui simplement els ho dec tot. Gràcies per el vostre gran sacrifici, suport, i estima incondicional.*

*Als meus germans, per tot el compartit i viscut, per ser i estar.  
Al meu solet particular, Aina.*

## AGRADECIMIENTOS

Gracias a mi director de tesis, el Dr. Eduardo Martínez Tamayo, por aceptar la dirección de esta idea de proyecto, por la atención, ayuda y tiempo dedicado, pero también por la inmensa paciencia que ha tenido con las idas y venidas que han acompañado a este trabajo, que ha ido de la mano de EREs, y todo lo que ello implica, durante cuatro años. Si no abandoné fue en gran parte porque no solo tú no lo hiciste, sino porque además, si tuviste dudas de si este trabajo llegaría a puerto, supiste no transmitírmelas. Mil gracias.

A la codirectora de esta tesis, mi jefa de departamento, y responsable directa de esta historia, Dra. Rosa M<sup>a</sup> Pérez Campos, gracias por ofrecerme esta oportunidad, por tu ayuda, por el tiempo que no te sobra, y por tu implicación directa.

A AIDIMA por las facilidades y medios, cuando ha sido posible, para la realización de esta tesis.

A Alberto Martínez, de Industrias Químicas Iris, gracias por tu ayuda en cuanto te he pedido: productos base, información, opinión de resultados, y dudas varias. Gracias por tu tiempo.

A mis compañeros de departamento, que de una manera u otra han apoyado y/o sufrido esta tesis, y/o a mí: Paco, José Luis, Julián, Kiko, Manolo, Susana y Ana. A Guillem y Guillermo por la ayuda y paciencia con los cortes de la madera.

I no puc oblidar-me dels que sempre han estat, compartint no sols alegries, sinó també problemes i preocupacions, gràcies gran família, també per partir-me, aguantar-me, i animar-me durant aquesta història, i entre ells als meus xiquets, ja grans, que sense ser conscients m'heu ajudat sempre a carregar piles, gràcies per importar-vos i per preocupar-se: Marta, Natxo, Paula i Marc. A eixos amics que sempre han estat, continuen sent i estant, i també han patit alguna de les conseqüències d'aquesta història, gràcies Tere i Juan.

I en especial, a qui sempre ha cregut en mi, més del que jo ho feia, a qui m'ha transmès la tossuderia per tirar sempre endavant, i per qui en part vaig començar aquest treball, gràcies papà, allà on estigues, encara era prompte.

## RESUMEN

La madera es un material fácilmente degradable en ambiente exterior. Su deterioro puede llegar a provocar daños estructurales graves, con pérdidas económicas e históricas. La protección superficial mediante recubrimientos con prestaciones técnicas específicas para uso en exterior es una de las vías para aumentar su durabilidad. De la tecnología existente, los procesos de acabado opacos consistentes en varios productos aplicados en varias capas son los que ofrecen mayor protección a la madera en exterior, pero el mercado demanda acabados transparentes incoloros que dejen ver el aspecto de la madera, con pocos sólidos y bajos gramajes que aporten una apariencia natural, fáciles de aplicar y de mantener. Los lasures pigmentados transparentes cumplen con estos requisitos, pero los incoloros, debido al estado de la tecnología de filtros orgánicos UV con una eficacia insuficiente para este tipo de recubrimientos, tienen una durabilidad limitada. La utilización de óxidos metálicos en tamaño nanométrico con capacidad para filtrar la radiación UV centra las investigaciones actuales para obtener acabados transparentes e incoloros con mayor eficacia y durabilidad.

En esta tesis se han estudiado diferentes mezclas de un lasur base, con resinas acrílicas puras, con aditivos de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{TiO}_2$  en dispersión. El análisis mediante microscopía electrónica, SEM y TEM, indica que no se forman aglomerados de nanopartículas, aunque tienden a agruparse, siendo una de las posibles causas la mayor afinidad por una de las resinas utilizadas. Dicho agrupamiento provoca que la distribución de las nanopartículas no sea homogénea, siendo este efecto mucho más acusado en el caso de las nanopartículas de  $\text{ZnO}$  y  $\text{TiO}_2$ .

Las aplicaciones se han realizado en una única capa, directamente sobre madera de pino silvestre, iroko e ipe, sin productos de preparación aplicados previamente y con bajos gramajes de película seca. Como referencia se han utilizado formulados con la misma base pero con aditivos orgánicos y con pigmentos inorgánicos de óxido de hierro transparente, aplicados del mismo modo.

Se han llevado a cabo diferentes pruebas de envejecimiento artificial, en Xenotest y en QUV, aplicando diferentes condiciones de temperatura, humedad y radiación para conocer los defectos que podrían aparecer en condiciones de exposición extremas. Se han realizado ensayos de envejecimiento natural para conocer el comportamiento de los diferentes formulados en condiciones reales, aunque solo en una localización geográfica. El seguimiento de estas pruebas se llevó a cabo mediante valoración de aspecto, medidas de color y brillo, y análisis FT-IR de los recubrimientos.

Dependiendo de la especie de madera, los resultados finales son distintos al influir la microestructura y composición química de la misma, llegando a darse incompatibilidades con algunas especies según su composición química, por ejemplo entre el ipe y el  $\text{ZnO}$ .

Ninguna de las mezclas incoloras con nanopartículas ha mejorado el comportamiento del formulado con aditivos orgánicos convencionales. Únicamente la mezcla con nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  podría equipararse a la mezcla con aditivos orgánicos, pero no la mejora.

## RESUM

La fusta és un material fàcilment degradable en ambient exterior. El seu deteriorament pot provocar danys estructurals greus, amb pèrdues econòmiques i històriques. La protecció superficial mitjançant recobriments amb prestacions tècniques específiques per a ús en exterior és una de les vies per augmentar la seua durabilitat.

De la tecnologia existent, els processos pigmentats opacs consistents en diferents productes aplicats en varies capes són els que ofereixen major protecció a la fusta en exterior, però el mercat demanda acabats transparents incoloros que deixen veure l'aspecte de la fusta, amb pocs sòlids i baixos gramatges que aporten una aparença natural, fàcils d'aplicar i de mantenir. Els lasurs pigmentats transparents compleixen amb aquests requisits, però els incoloros, degut a l'estat actual de la tecnologia de filtres orgànics UV, amb una eficàcia insuficient per a aquest tipus d'acabats, tenen una durabilitat limitada. La utilització d'òxids metàl·lics en mida nanomètrica amb capacitat per a filtrar la radiació centra les investigacions actuals per a obtenir acabats transparents i incoloros amb més eficàcia i durabilitat.

En aquesta tesi s'han estudiat diferents mescles d'un lasur base amb resines acríliques pures amb additius de nanopartícules de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{TiO}_2$  en dispersió. L'anàlisi mitjançant microscòpia electrònica, SEM i TEM, indica que no es formen aglomerats de nanopartícules, encara que tendeixen a agrupar-se. Aquests agrupaments provoquen que la distribució de les nanopartícules en la matriu polimèrica no siga del tot homogènia, sent aquest efecte molt més acusat en el cas de les nanopartícules de  $\text{ZnO}$  i  $\text{TiO}_2$ .

Les aplicacions s'han dut a terme en una única capa, directament sobre la fusta, pi silvestre, iroko i ipe, sense productes de preparació prèviament aplicats i amb baixos gramatges de pel·lícula seca. Com a referència s'han utilitzat formulats amb la mateixa base però amb additius orgànics i amb pigments inorgànics d'òxid de ferro transparents, aplicats de la mateixa manera.

S'han dut a terme diferents proves d'envelliment artificial, en Xenotest i en QUV, aplicant diferents condicions de temperatura, humitat i radiació per a conèixer els defectes que podrien aparèixer en condicions d'exposició extremes. S'han realitzat assajos d'envelliment natural per a conèixer el comportament dels diferents formulats en condicions reals, malgrat que en una única localització geogràfica. El seguiment d'aquestes proves s'ha dut a terme mitjançant valoració d'aspecte, mesures de brillo i color, i anàlisi FT-IR dels recobriments abans i després dels envelliments.

Depenent de l'espècie de fusta, els resultats finals son diferents, doncs influeix la microestructura i composició química de la mateixa, de manera que arriben a donar-se incompatibilitats amb algunes espècies segons la seua composició química, per exemple, entre l'ipe i el  $\text{ZnO}$ .

Cap de les mescles incolores amb nanopartícules ha millorat el comportament del format amb additius orgànics convencionals. Únicament la barreja amb nanopartícules de  $\text{CeO}_2$  podria equiparar-se a la barreja amb additius orgànics però no la millora.

## ABSTRACT

Wood is an easily degradable material in an outdoor environment. Its deterioration can lead to some serious structural damages, with economic and historical losses. Surface protection with coatings with specific technical performances for outdoor use is one of the methods to increase its durability.

From the existing technology for wood coating, opaque finishing processes consisting of several products applied on several layers are those that offer greater protection to wood for exterior use, but market is demanding transparent colorless finishing systems that let see the wood aspect, with few solids and low dry film thickness that provides a natural appearance, easy to apply and maintain.

Transparent pigmented lasurs fulfil these requirements, but colorless ones, due to the state of the UV organic filters technology, with insufficient efficiency for this type of coatings, have a limited durability. The use of metallic oxides with nanometric size with capacity to filter UV radiation focuses on the current research to obtain transparent and colorless finishes with greater efficiency and durability.

In this thesis different blends of a base lasur of pure acrylic binders with nanoparticles additives of  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  and  $\text{TiO}_2$  in dispersion have been studied. The analysis by electronic microscopy, SEM and TEM, indicates that no agglomerates of nanoparticles are formed, although they tend to cluster, maybe due to a greater affinity for one of the binders used. These groupings cause that nanoparticles distribution is not completely homogeneous, being this effect much more pronounced in the case of the nanoparticles of  $\text{ZnO}$  and  $\text{TiO}_2$ .

The blends have been applied in a single layer of low dry film thickness directly on the wood, Scots pine, iroko and ipe, without applying primers previously. As reference, formulations with the same base but with organic additives and transparent iron oxide pigments applied in the same way have been used.

Different artificial ageing tests have been carried out, in Xenotest and in QUV, with different temperature, humidity and radiation conditions in order to know the defects that could appear under extreme exposure conditions. Furthermore, natural ageing tests have been done to know the behavior of the different formulations in real conditions although only in a geographical location. The monitoring of these tests have been carried out by appearance assessment, color and gloss measurements, and FT-IR spectroscopy.

Depending on the wood specie, final results are different due to the influence of the microstructure and chemical composition of wood, but also incompatibilities with some wood species can appear due to their chemical composition, for instance between ipe and  $\text{ZnO}$ .

None of the colorless blends with nanoparticles have improved the behavior of the formulation with conventional organic additives. Only the blend with  $\text{CeO}_2$  could be compared with the mixture with organic additives but without improving it.

Esta tesis se desarrolla en el marco del proyecto de AIDIMA “NANOLASUR. Desarrollo de nuevos lasures en base agua de elevadas prestaciones técnicas para madera de exterior basados en nanotecnología.” (IMDEEA/2011/58) (IMDEEA-2012-47) (IMDEEA-2015-23) financiado por el IVACE.

La tesis se ha realizado en el grupo de Nanomateriales del Institut Universitari de Ciència dels Materials (ICMUV) de la Universidad de Valencia y en el Departamento de Materiales de AIDIMA (Asociación de Investigación y Desarrollo de la Industria del Mueble, Madera y Afines), actualmente AIDIMME.

# **INDICE DE CONTENIDO**

---

## INDICE DE CONTENIDO

1.- OBJETIVO.....	1
2.- INTRODUCCION.....	3
2.1.- Antecedentes. ....	3
2.2.- La madera. Estructura, composición química, propiedades y degradación .....	6
2.2.1. Anatomía, estructura y composición química de la madera.....	8
2.2.1.1. Anatomía y estructura de la madera.....	8
2.2.1.2. Composición química de la madera.....	10
2.2.2.- Propiedades de la madera.....	15
2.2.3. Envejecimiento de la madera.....	19
2.3.- Protección superficial. Acabado de la madera para uso exterior. Lasures.....	24
2.3.1.- Lasures en base agua .....	29
2.3.2.- Deterioro de los recubrimientos en madera en exterior.....	35
2.3.3.- Aditivos para la protección frente a la radiación UV .....	39
2.3.3.1.- Filtros orgánicos.....	40
2.3.3.2.- Captadores de radicales libres, HALS. <sup>5, 41, 59, 62</sup> .....	42
2.3.3.3.- Filtros UV inorgánicos. Nanopartículas.....	44
2.4.- Referencias Bibliográficas.....	49
3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	54
3.1.- Materiales. ....	54
3.1.1.- Sustratos de madera.....	54
3.1.2.- Productos base.....	58
3.1.3.- Filtros inorgánicos: nanopartículas.....	58
3.1.4.- Mezclas. Lasur base con nanopartículas. ....	59
3.2.- Preparación de muestras. ....	61
3.3.- Técnicas de caracterización. ....	62
3.3.1.- Espectroscopía FT-IR.....	62
3.3.2.- Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC.....	62
3.3.3.- Microscopía electrónica de barrido, SEM.....	63
3.3.4.- Microscopía electrónica de transmisión, TEM.....	64
3.3.5.- Difracción de rayos X, DRX. ....	64
3.4.- Métodos de ensayo.....	64
3.4.1.- Caracterización de producto líquido.....	64
3.4.1.1.- Determinación del contenido en sólidos. ....	64

3.4.1.2.- Determinación de la densidad. ....	65
3.4.1.3.- Determinación de la viscosidad. ....	66
3.4.1.4.- Estabilidad en el tiempo. ....	66
3.4.2.- Ensayos producto aplicado.....	67
3.4.2.1.- Prueba de aspecto: valoración de muestras aplicadas.....	67
3.4.2.2.- Medida del brillo. ....	68
3.4.2.3.- Caracterización del color.....	69
3.4.2.4.- Caracterización de la adherencia al soporte.....	70
3.4.2.5.- Ciclos de calor-frío, cold-check.....	71
3.4.2.6.- Solidez del color a la luz en seco. ....	72
3.4.2.7.- Envejecimiento artificial con xenon.....	73
3.4.2.8.- Envejecimiento artificial con luz UV.....	74
3.4.2.9.- Envejecimiento natural. ....	76
3.5.- Referencias Bibliográficas. ....	78
4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ....	80
4.1.- Descripción y caracterización de productos de partida.....	80
4.1.1.- Caracterización de resinas.....	80
4.1.1.1.- Espectroscopia FT-IR.....	80
4.1.1.2.- Calorimetría diferencia de barrido, DSC.....	82
4.1.1.3.- Microscopía electrónica de transmisión, TEM. ....	82
4.1.2.- Caracterización de aditivos con nanopartículas. ....	84
4.1.2.1.- Espectroscopía FT-IR. ....	84
4.1.2.2.- Microscopia electrónica de barrido, SEM. ....	86
4.1.2.3.- Difracción de rayos X, DRX.....	90
4.2.- Formulaciones convencionales y con nanopartículas ZnO y CeO <sub>2</sub> . ....	92
4.2.1.- Descripción de productos. ....	92
4.2.1.1.- Caracterización básica. ....	92
4.2.1.1.1.- Ensayos de estabilidad en el tiempo.....	93
4.2.1.1.2.- Prueba de aspecto: valoración de muestras aplicadas. ....	95
4.2.1.2.- Caracterización instrumental. ....	97
4.2.1.2.1.- Espectroscopia FTIR. ....	97
4.2.1.2.2.- Microscopía electrónica de barrido, SEM.....	100
4.2.1.2.3.- Microscopía electrónica de transmisión, TEM.....	103
4.2.1.2.4.- Calorimetría diferencial de barrido, DSC.....	106
4.2.1.3.- Caracterización muestras aplicadas sobre madera. ....	108
4.2.1.3.1.- Valoración de aspecto. ....	108

4.2.1.3.2.- Caracterización de propiedades ópticas: color y brillo.....	110
4.2.1.3.3.- Caracterización de la adherencia al soporte. ....	113
4.2.1.3.4.- Caracterización de la elasticidad del recubrimiento. Ciclos de choque térmico (cold-check).....	113
4.2.2.- Pruebas de eficacia. ....	116
4.2.2.1.- Solidez a la luz. Resistencia a la radiación en seco.....	116
4.2.2.1.1.- Solidez a la luz. Resistencia a la radiación en seco. Pino. ....	117
4.2.2.1.2.- Solidez a la luz. Resistencia a la radiación en seco. Iroko. ....	121
4.2.2.1.3.- Solidez a la luz. Resistencia a la radiación en seco. Ipe. ....	129
4.2.2.2.- Tiempos de procesado.....	136
4.2.2.2.1.- Prueba de estabilidad .....	136
4.2.2.2.2.- Valoración de aspecto en muestras aplicadas .....	137
4.2.2.2.3.- Pruebas de eficacia. Solidez a la luz en seco. ....	138
4.2.2.2.4.- Microscopía electrónica de barrido, SEM.....	140
4.2.2.3.- Prueba concentraciones.....	142
4.2.2.3.1.- Pruebas de eficacia. Solidez a la luz en seco. ....	142
4.2.2.3.2.- Microscopía electrónica de barrido, SEM.....	144
4.2.2.3.3.- Microscopía electrónica de transmisión, TEM.....	146
4.2.3.- Envejecimiento artificial con lámparas de xenon.....	152
4.2.3.1.- Espectroscopía FT-IR. ....	157
4.2.3.2.- Microscopía electrónica de barrido, SEM. ....	162
4.2.4.- Envejecimiento artificial con lámparas UV. ....	166
4.2.4.1.- Formulaciones iniciales. ....	166
4.2.4.1.1.- Valoración inicial de aspecto.....	166
4.2.4.1.2.- Valoración a distintos periodos de exposición.....	167
4.2.4.1.3.- Espectroscopia FTIR. ....	176
4.2.4.1.4.- Caracterización de superficies mediante SEM.....	177
4.2.4.2.- Optimización de las formulaciones iniciales.....	181
4.2.5.- Envejecimiento natural.....	191
4.2.5.1.- Formulaciones iniciales. ....	191
4.2.5.2.- Optimización de formulaciones iniciales. ....	201
4.3.- Formulaciones con nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	210
4.3.1.- Descripción y caracterización de productos. ....	210
4.3.1.1.- Valoración de aspecto en muestras aplicadas.....	210
4.3.1.2.- Caracterización de propiedades ópticas.....	212
4.3.1.3.- Caracterización de la adherencia al soporte.....	213

---

4.3.2.- Caracterización instrumental.....	213
4.3.2.1.- Espectroscopía FT-IR. ....	213
4.3.2.2.- Microscopía electrónica de barrido, SEM. ....	214
4.3.2.3.- Microscopía electrónica de transmisión, TEM. ....	216
4.3.2.4.- Calorimetría diferencial de barrido, DSC. ....	218
4.3.3.- Pruebas de eficacia. ....	219
4.3.3.1.- Solidez a la luz. Resistencia a la radiación en seco.....	219
4.3.3.2- Envejecimiento artificial con lámparas UV y pulverización.....	225
4.3.3.3.- Envejecimiento natural. ....	235
4.4.- Referencias Bibliográficas. ....	241
5.- CONCLUSIONES. ....	244

**ANEXOS**

Listado de Figuras.....	248
Listado de Tablas.....	261
Acrónimos.....	264

## **1.- OBJETIVO**



## 1.- OBJETIVO

El objetivo principal de esta tesis era estudiar el comportamiento de formulaciones de "lasur" en base agua, transparentes e incoloras, aditivadas con nanopartículas y de aplicación en una única capa de bajo espesor, para ver si tenían mayor durabilidad y capacidad de protección de los sustratos de madera que los lasures incoloros disponibles actualmente en el mercado, que requieren la aplicación de impregnantes y de varias capas de espesor medio-alto para conseguir una protección media.

Para ello se ha trabajado en la incorporación de nanomateriales específicos con capacidad de absorción de la radiación UV, por ser ésta el desencadenante de la degradación tanto de los productos de recubrimiento como de la superficie de la madera. Con la utilización de nanopartículas, en lugar de filtros UV orgánicos, se pretende conseguir una efectividad a largo plazo que no es posible con los filtros orgánicos debido a su pérdida en el tiempo por evaporación, lixiviado o migración, además de pérdidas por reacciones fotoquímicas.

Partiendo de una formulación base de lasur incoloro con resinas acrílicas puras sin protección UV se incorporan, mediante post-aditivación, aditivos de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{TiO}_2$  en dispersión, disponibles comercialmente, probando diferentes concentraciones, combinaciones, y condiciones de preparación de las mezclas. El comportamiento de las formulaciones desarrolladas se compara con el de formulados con la misma base pero con aditivos orgánicos y con pigmentos inorgánicos de óxido de hierro transparente.

Para la consecución del objetivo principal, se plantean los siguientes objetivos parciales:

- Mezclas compatibles químicamente.
- Dispersión adecuada y homogénea de las nanopartículas en las películas secas.
- Productos que den lugar a películas o recubrimientos incoloros, transparentes, naturales y sin defectos superficiales, con buena adherencia al sustrato.
- Elevada durabilidad del recubrimiento sometido a la acción de choques térmicos, radiación y humedad.

## **2.- INTRODUCCIÓN**

---

## 2.- INTRODUCCION.

### 2.1.- Antecedentes.

La madera, por sus características intrínsecas (materia orgánica, higroscópica, heterogénea, porosa, con variabilidad dimensional,...), es un material fácilmente atacable en ambiente exterior, cuando está sometida a la acción de los diferentes agentes causantes de degradación, agentes abióticos, como la lluvia y la radiación solar o de agentes bióticos, como algunos hongos e insectos xilófagos. El deterioro puede causar únicamente daños estéticos o incluso puede llegar a provocar daños estructurales graves, que, además de pérdidas económicas, pueden ocasionar, dependiendo del tipo de construcción, pérdidas históricas en edificios declarados de interés histórico o problemas graves de seguridad en elementos de madera en construcción. Una buena protección y un adecuado mantenimiento pueden retrasar o incluso evitar estos daños.



*Figura 2.1. Izquierda, ejemplo de deterioro en todas las puertas de un claustro. Derecha, detalle del recubrimiento deteriorado con inicio de afectación del sustrato de madera.*



*Figura 2.2. Deterioro primero del recubrimiento, y a continuación, afectación de la madera con zonas con erosión superficial del sustrato, con grietas, y otras en las que directamente ya se ha desprendido la madera.*



Utilización en fachadas y estructuras de edificios. SHR Wageningen (Países Bajos)<sup>1</sup>.



Puente para paso de vehículos. Madera acetilada laminada. Países Bajos<sup>2</sup>.



Utilización en construcción de casas sostenibles. Madera acetilada laminada Reino Unido<sup>2</sup>.

*Figura 2.3. Ejemplos de utilización de la madera actuales.*

La baja durabilidad de la madera, comparada con la de otros materiales, así como la necesidad de tratamiento y mantenimiento, favorecieron durante unos años que, para la construcción de elementos para exterior, estructurales, de carpintería y de mobiliario, en muchas ocasiones se sustituyera este material por otros como PVC, polipropileno, aluminio, etc.

Pero durante la última década se ha detectado un resurgimiento muy importante del empleo de la madera para elementos de exterior debido por una parte a las mejoras conseguidas en tratamientos protectores, y por otra a que el usuario final vuelve a valorar los materiales nobles. Es importante mantener esta tendencia si tenemos en cuenta las ventajas medioambientales de la utilización de la madera como materia prima, pues se trata de un material natural, renovable, reciclable, que contribuye al ahorro energético y cuyo aporte a la contaminación generada por los procesos industriales de fabricación es menor que la de los otros materiales sintéticos que pueden sustituirla.

Sin embargo, los inconvenientes de la madera siguen estando presentes, especialmente su menor resistencia para soportar las agresivas condiciones que se dan en un ambiente exterior: luz, humedad, temperaturas extremas, condiciones cambiantes, etc.

Existen diferentes tipos de tratamientos, en profundidad y superficiales, para aumentar la durabilidad de los elementos fabricados con madera, cada uno con sus ventajas y desventajas asociadas, con costes económicos elevados y con duración más o menos limitada según el tipo de tratamiento<sup>3</sup>, por lo que sigue investigándose para encontrar métodos más eficaces, durables, con bajo impacto medioambiental y, a ser posible, económicos.

En este estudio nos hemos centrado en la protección superficial, concretamente en la mejora de uno de los tipos de productos que se pueden utilizar para tal fin: los **lasures para exterior**.

En general, los productos utilizados como recubrimientos de madera en ambiente exterior deben tener unas prestaciones técnicas específicas que le permitan proteger al sustrato frente a la acción de los agentes bióticos y abióticos, además de decorarlo.

En la actualidad existen básicamente tres sistemas distintos de acabados para la madera de exterior: pinturas, barnices y lasures, cada uno de ellos con unas prestaciones técnicas y problemáticas asociadas distintas, apartado 2.3.

Durante la última década, los gustos de los consumidores se han decantado hacia acabados lo más naturales posibles por lo que ha aumentado la demanda de lasures y barnices frente a pinturas, ya que, al ser transparentes, permiten destacar toda la belleza y calidez original de las superficies de madera, aunque la durabilidad es menor que la de las pinturas opacas, pues dejan pasar la radiación solar, en mayor o menor medida, dependiendo de si son incoloros o pigmentados y del gramaje final aplicado.<sup>3</sup>

Entre lasures y barnices, la demanda de los primeros es cada vez mayor pues al tratarse de productos con bajo contenido en sólidos, ofrecen un acabado más natural que el de los procesos de acabado con barnices, con mayor contenido en sólidos y

aplicados con varias capas y gramajes altos, si bien la durabilidad es menor, ya que forman películas de bajo gramaje, con acabado a poro abierto y altamente permeables al agua líquida, que es otro de los agentes degradantes de la madera. Otra desventaja de los lasures frente a los barnices es que necesitan de un mantenimiento más continuo, pero, por el contrario, dicho mantenimiento es más sencillo y de menor coste económico que el de los barnices.<sup>4</sup>

Ambos sistemas se pueden encontrar en base disolvente orgánico y en base acuosa, pero por temas de legislación medioambiental, así como por seguridad laboral y del usuario final, el desarrollo de nuevos productos se centra en la tecnología en base acuosa, utilizándose principalmente bases acrílicas, vinílicas, poliuretánicas y sistemas híbridos como la combinación de dispersiones acrílicas con emulsiones alquídicas. Pero los productos en base acuosa para exterior, tienen una serie de inconvenientes que hace más difícil su formulación, principalmente su elevada permeabilidad, que crea problemas de control de la humedad, por lo que el ataque por hongos es más común, y el tipo de resinas que se utiliza, que debido a su elevada transparencia dificulta la prevención de la fotodegradación de la madera.<sup>3</sup>

En la madera en ambiente exterior, tanto en lasures como en barnices, el primer agente degradante en actuar es la radiación solar. Ambos tipos de productos forman una película vulnerable a los rayos UV, que la deterioran y le hacen perder elasticidad progresivamente volviéndola frágil; de forma que, al perder la flexibilidad suficiente para poder aguantar la variabilidad dimensional de la madera, se producen grietas y cuarteamientos que acaban por hacer saltar el recubrimiento además al dejar pasar la radiación hasta el sustrato, se producen cambios de coloración importantes del mismo. En ambos casos, estos problemas se han intentado solucionar con la adición de protectores orgánicos, filtros UV y/o HALS, pero tienen el inconveniente de que acaban evaporándose, migrando y/o lixiviando, con lo que su durabilidad es limitada. La combinación con pigmentos inorgánicos, básicamente óxidos de hierro transparentes, aumenta la durabilidad pero tienen el inconveniente de que en altas concentraciones confieren coloración, además de ser caros, y en bajas concentraciones se necesita protección adicional.<sup>5</sup>

La posibilidad de aplicar la nanotecnología, básicamente óxidos metálicos en tamaño nanométrico, en polvo o en dispersión, sin los problemas de migración y lixiviado asociados a los filtros orgánicos, para obtener acabados transparentes e incoloros capaces de proteger frente a la radiación solar, podría ayudar a aumentar la durabilidad de la madera en exterior, espaciar el mantenimiento, y favorecer así una mayor utilización de un material sostenible y reciclable como la madera.<sup>6</sup>

## **2.2.- La madera. Estructura, composición química, propiedades y degradación**

Para conseguir un acabado adecuado, no solo en apariencia sino también en protección en función del uso final previsto, es necesario conocer la naturaleza del sustrato.

La madera presenta propiedades características que la diferencian de otros sustratos como metal, plástico, hormigón..., pero además de las características comunes a todas las especies de madera, existen también características específicas de cada especie que, incluso, pueden variar entre diferentes troncos de una misma especie (según la geografía y clima de la zona de crecimiento, la densidad arbórea, ...), así como dentro de un mismo tronco (según altura, profundidad y corte), y todo ello debe tenerse en cuenta a la hora de su pintado o acabado.

A efectos prácticos, las maderas se clasifican en coníferas y frondosas, existiendo dentro de las frondosas diferencias importantes entre las especies procedentes de climas templados y las procedentes de zonas tropicales<sup>7</sup>, por lo que las de zonas tropicales se suelen incluir en un grupo aparte.

Existen más de 30.000 **especies de madera**, y las propiedades difieren de unas especies a otras (estructura celular, composición, etc.):<sup>7, 8, 9</sup>

- **Coníferas**, también llamadas vulgarmente resinosas o maderas blandas, lo que puede llevar a confusión ya que no todas las especies de esta división son blandas. No se puede generalizar dada la gran diversidad que hay entre las diferentes especies, pero, desde una perspectiva muy amplia, son maderas de estructura porosa simplificada, con anillos anuales marcados que indican la diferencia de crecimiento entre la primavera y el verano, y de un color pálido uniforme. En general son impregnables y pueden ser ricas en resinas, aceites esenciales, taninos, etc. Ejemplos de especies pertenecientes a las coníferas son las diferentes especies de pinos, abetos, cedros, etc.
- **Frondosas**, llamadas vulgarmente también maderas duras, pero con la misma prevención con esta denominación que en el caso de las coníferas. Tienen una estructura leñosa más compleja que la de las coníferas. Suelen ser maderas menos porosas que las coníferas y más difícilmente impregnables. Contienen extractos, principalmente glúcidos, siendo algunas especies como el roble y el castaño muy ricas en taninos, que producen manchas grises y negras, debido a reacciones con la humedad y medios ácidos, producidas por complejos metálicos que precipitan. Las maderas son en general de un variado colorido, de pálido a marrón oscuro. En este grupo se encuentran, por ejemplo, el haya, roble, fresno, nogal, etc.
- **Tropicales**, perteneciente a las frondosas, tienen la estructura interna de los tejidos propia de las frondosas, siendo por tanto, poco porosas y difícilmente impregnables. En este grupo se incluye una gran variedad de especies, de tres orígenes distintos: África, Sudamérica, y sur de Asia. Las principales maderas procedentes de África son: iroko, bolondo, dussié, etc., las de Sudamérica, ipe, palisandro, balsa, etc., y de Asia, teka, principalmente. Las maderas son de un colorido intenso y variado, siendo ricas en toda clase de exudados y extractos.

En la composición celular de coníferas y frondosas, la mayor diferenciación entre ambas divisiones es la presencia de vasos (vulgarmente denominados poros) en las frondosas y su ausencia en las coníferas. Estos poros no tienen relación con la

porosidad de las coníferas, en las que el término porosidad se refiere a volumen vacío, porcentaje del volumen de huecos sobre el volumen total de la pieza en estudio, que se debe tanto a los espacios existentes entre las diferentes células que componen la madera, como al volumen vacío en ellas mismas, especialmente en el lumen.<sup>7</sup>

En la Figura 2.4 se pueden apreciar las diferencias en la microestructura de especies de madera pertenecientes a los distintos grupos anteriores.

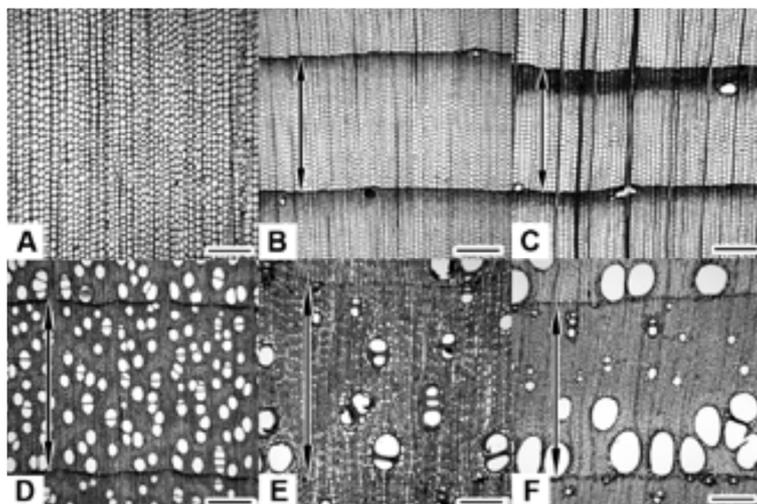


Figura 2.4. Cortes transversales de distintas especies de madera. Las flechas delimitan la zona entre dos anillos de crecimiento cuando están presentes. De A a C, maderas de coníferas. A, sin anillo de crecimiento (*Podocarpus imbricata*). B, transición gradual entre madera temprana y madera tardía (*Picea Glauca*). C, cambio abrupto de madera temprana a madera tardía (*Pseudotsuga mensiezii*). D a F, maderas de frondosas. D, madera con poros difusos, sin transición (*Acer saccharum*). E, madera con poros semicirculares, transición gradual (*Diospyros virginiana*). F, madera de poros circulares, transición abrupta (*Fraxinus americana*). Barra de escala 300  $\mu\text{m}$ <sup>10</sup>

## 2.2.1. Anatomía, estructura y composición química de la madera

### 2.2.1.1. Anatomía y estructura de la madera.

Si cortamos transversalmente el tronco de un árbol, podemos diferenciar seis capas de materiales diferentes dispuestos en bandas concéntricas. De fuera hacia dentro, se encuentran: corteza, líber o floema, cambium, xilema (madera propiamente dicha) formado por albura y duramen y, en el centro, la médula, Figura 2.5.<sup>9</sup>

El crecimiento tiene lugar justo debajo de la corteza donde se encuentra una fina capa de células activas, y que forman el cambium. En algunas especies se encuentra una capa de células activas o en división, pero en muchas otras se encuentra una gran cantidad de células produciéndose al mismo tiempo y formando círculos en la sección transversal del tronco de madera. Estos círculos se conocen como **anillos de crecimiento** y se diferencian unos de otros debido a las diferencias entre lo que se conoce como madera temprana o de primavera y madera tardía o de verano, Figura 2.4 y Figura 2.6. En climas templados en primavera, o en otros climas cuando se inicia

el periodo de crecimiento, la pared celular de las células formadas es delgada, con una función predominante de conducción, formando lo que se conoce como **madera de primavera o temprana**, pero en las últimas etapas del crecimiento, la pared celular es más gruesa, con función predominante de sujeción, dando lugar a la **madera de verano o tardía**. La madera temprana o de primavera y la tardía o de verano difieren en algunas propiedades, como la densidad, color, o propiedades estructurales, debido al distinto espesor de la pared celular. Esta diferenciación del crecimiento se aprecia de forma bastante visible tanto en coníferas como en frondosas en las áreas geográficas con una estacionalidad diferenciada y regular, en cambio en muchas especies tropicales los anillos de crecimiento no son tan evidentes debido a la falta de cambios estacionales.<sup>7, 9, 10</sup>

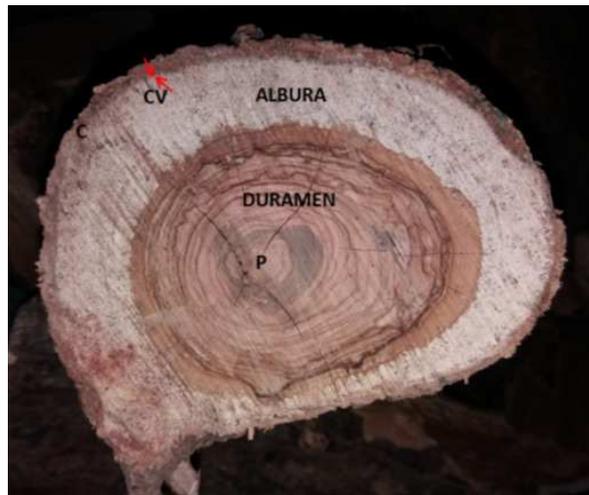


Figura 2.5. Estructura macroscópica de la madera. Corteza (C), cambium vascular (CV), albura, duramen y médula (P).

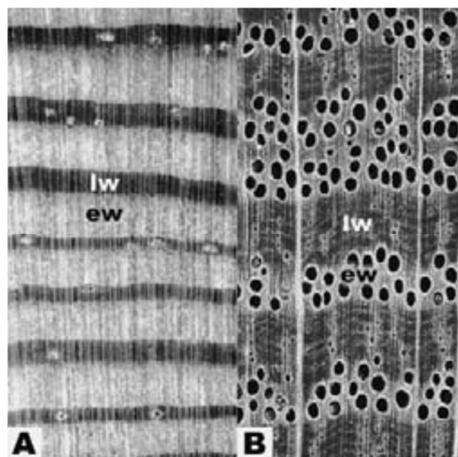


Figura 2.6. Secciones transversales de dos especies de madera distintas en las que se diferencia la madera temprana (ew) y la tardía (lw). A, *Pinus resinosa*, conífera. B, *Quercus rubra*, frondosa.<sup>9</sup>

La **albura**, zona externa más clara, una vez excluidos la corteza, el líber y el cambium, es la parte más reciente, responsable de la conducción de la savia desde las raíces a las hojas, mientras que el **duramen**, zona más oscura, excluyendo la médula, es el

resultado de la duraminización que sufre la madera con el tiempo. Durante la duraminización tienen lugar modificaciones anatómicas y químicas, en las primeras se produce una obturación total o parcial de los tejidos y vasos destinados al transporte de la savia, mientras que las modificaciones químicas consisten en la impregnación de las células con productos producidos por el propio árbol y conocidos como **extractos y exudados** (resinas, colorantes, taninos, alcaloides, etc), que varían según la especie de madera, y que, al oxidarse, proporcionan el color más oscuro del duramen en muchas especies de coníferas. El duramen es más denso y compacto, lo que contribuye a que sea más resistente que la albura frente a los ataques químicos y biológicos, de ahí que la madera de duramen tenga más valor para muchas aplicaciones aunque la madera de albura al ser más porosa absorbe mejor los tratamientos protectores, de profundidad y superficiales.<sup>3, 8, 9, 11</sup>

### **2.2.1.2. Composición química de la madera.**

En cuanto a su composición química, la madera es un biopolímero complejo formado principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina interconectadas, y, en menor proporción, diferentes tipos de sustancias orgánicas de bajo peso molecular llamadas extractos y exudados, además, algunas especies también presentan compuestos inorgánicos en muy baja proporción. Todos estos compuestos son responsables de las diferentes características de la madera. La celulosa es responsable de la resistencia de las fibras de madera debido a su alto grado de polimerización y cristalinidad. La hemicelulosa actúa como matriz de la celulosa y como unión entre las fibras de celulosa y la lignina amorfa, mientras que esta última actúa como aglomerante de las fibras de la madera aportando resistencia a la pared celular, fijando la celulosa y la hemicelulosa<sup>12</sup>. Los extractos y exudados, presentes en el duramen, son los responsables de distintas características de la madera, según el tipo y contenido, y, dependiendo de la especie de madera, proporcionan durabilidad natural frente a hongos, en algunas especies como la teka confieren estabilidad y resistencia al agua, en otras son responsables de sus colores característicos, como Mahogani (*Swietenia mahagoni*), African blackwood (*Diospyros melanoxylon*), Brazilian rosewood (*Dalbergia nigra*), o también de aromas que las hacen valiosas en la industria cosmética.<sup>9</sup>

La cantidad de cada componente varía entre maderas de coníferas y maderas de frondosas, teniendo las primeras un mayor contenido de celulosa y lignina, así como entre diferentes especies de madera<sup>13</sup>. En promedio, la madera contiene entre 30-65% de celulosa, 20-35% de hemicelulosa y 15-35% de lignina, siendo la composición elemental de alrededor de un 50% de carbono, 6% de hidrógeno, 44% de oxígeno y trazas de compuestos inorgánicos.<sup>9, 10, 14</sup>

La **celulosa** es un polímero lineal de alto peso molecular consistente en largas cadenas de unidades de D-glucopiranosas con enlaces  $\beta$ -(1-4) -glucosídicos, aunque la unidad que se repite en el polímero es un azúcar de dos monosacáridos, conocido como celobiosa, ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ), Figura 2.7, unidas en número variable, entre 7.000 y 13.000, mediante puentes de hidrógeno y fuerzas de Van-der-Waals, lo que justifica su extraordinaria resistencia. Presenta *zonas amorfas* y *zonas cristalinas*.

Las cadenas de celulosa se disponen de forma ordenada formando hebras, llamadas fibrilas, que se unen mediante enlaces por puentes de hidrogeno para formar las microfibrilas, las cuales forman la pared celular de las fibras de la madera.<sup>12, 13, 14</sup>

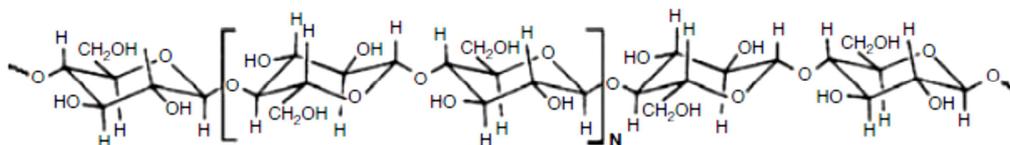


Figura 2.7. Estructura parcial de la cadena de celulosa.<sup>13</sup>

La celulosa es muy polar debido a la presencia de tres grupos hidroxílicos por cada unidad de monosacárido, que le dan una fuerte afinidad por el agua, aunque debido al gran tamaño de las cadenas poliméricas, la celulosa puede absorber el agua pero sin disolverse.

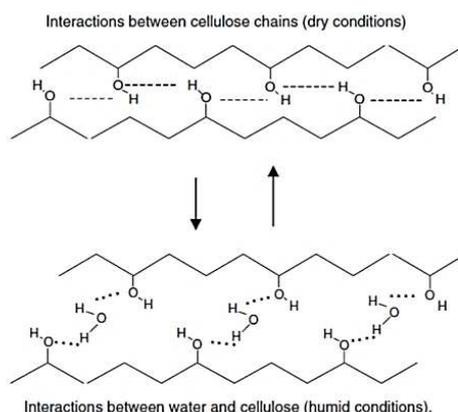


Figura 2.8. Esquema de las interacciones entre la celulosa y el agua.<sup>3</sup>

El proceso de absorción de agua por la celulosa es un proceso reversible, Figura 2.8. En función de las condiciones climáticas, de la humedad del aire en particular, la celulosa absorbe o libera agua, intercambiándola con el ambiente. En ausencia de agua, las cadenas poliméricas de celulosa están juntas, unidas por las interacciones polares debidas a la presencia de los grupos hidroxilo de las unidades de glucosa. El agua debida a la humedad atmosférica puede penetrar a través de las cadenas poliméricas de celulosa uniéndose a ellas, mediante enlaces por puentes de hidrógeno, reduciendo las interacciones entre dichas cadenas. La consecuencia en la estructura de la madera es el hinchamiento de las paredes celulares. Cuando disminuye la humedad atmosférica, se libera agua y se restablecen las interacciones directas entre las cadenas poliméricas produciéndose la contracción de la madera.<sup>3</sup>

La **hemicelulosa**, Figura 2.9, a diferencia de la celulosa, consiste en polímeros ramificados de bajo peso molecular y consecuentemente su resistencia es menor. La hemicelulosa actúa como ligante o adhesivo entre las fibrilas de celulosa y la lignina. La hemicelulosa es higroscópica como la celulosa y también responsable de la

absorción de agua por parte de la madera. Las coníferas y las frondosas tienen diferente proporción de hemicelulosa con diferentes combinaciones de azúcares.<sup>8, 10, 13</sup>

Al igual que en la celulosa, la presencia de grupos hidroxílicos da un carácter polar a la hemicelulosa y por tanto a la madera.

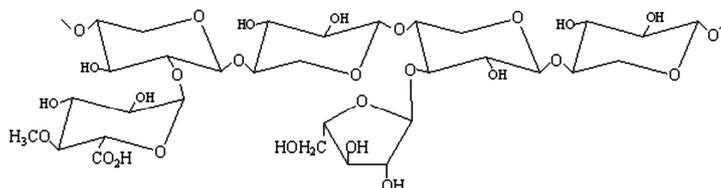


Figura 2.9. Ejemplo de estructura parcial de la hemicelulosa.<sup>8</sup>

La **lignina** es un polímero amorfo que pertenece a la familia de los polifenoles, constituyendo la fracción *no carbohidratada* de la madera, con *función cementadora* y aglutinante de las cadenas de celulosa en la pared celular. Es un polímero aromático tridimensional de unidades de fenilpropano, con uno o varios grupos metoxi (-OCH<sub>3</sub>) unidos al anillo aromático, pero no existe todavía un consenso para describir su estructura real y su distribución, Figura 2.10. Se coincide en que se trata de un entramado complejo de unidades fenólicas sustituidas unidas mediante enlaces éter (C-O-C) o carbono-carbono (C-C) para formar una red tridimensional. No dispone de grupos polares, lo que le da carácter hidrófobo.<sup>3, 7, 13</sup>

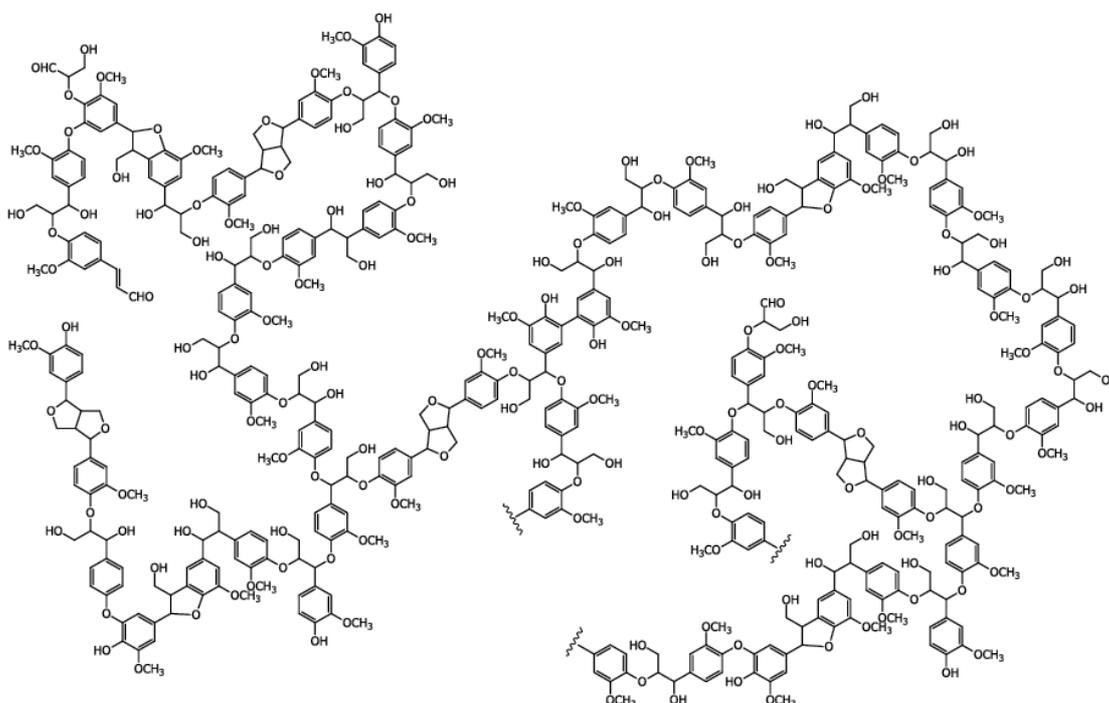


Figura 2.10. Estructura sugerida para la lignina de madera aserrada.<sup>15</sup>

La biosíntesis de la lignina parte principalmente de tres monolignoles como precursores, alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico, y alcohol sinapílico, Figura 2.11. A partir de estos se sintetizan tres tipos de lignina: guaiacila, siringila y p-hidroxifenil lignina. Las maderas blandas o de coníferas, contienen principalmente guaiacila y en menor proporción p-hidroxifenil lignina, mientras que las maderas duras, o de frondosas, contienen una mezcla de guaiacila y siringila y poca cantidad de p-hidroxifenil lignina. La degradación de la lignina por la radiación solar es diferente según el tipo de lignina.<sup>13, 14</sup>

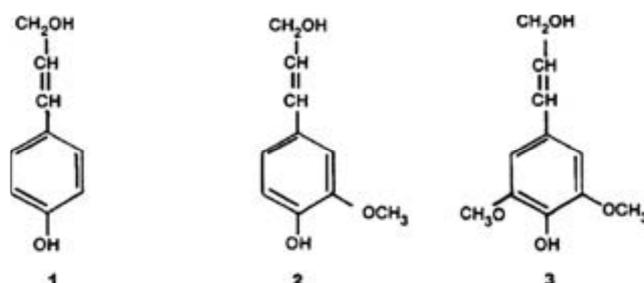


Figura 2.11. Estructuras químicas de los precursores de la lignina: (1) alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico.<sup>10</sup>

La lignina, que es hidrofóbica, limita la absorción de agua por la celulosa y la hemicelulosa, que son higroscópicas. Por otra parte, y aunque se describirá con más detalle en el apartado 2.2.3, es importante señalar que la lignina se degrada por la acción de la parte ultravioleta de la radiación solar. La degradación se inicia con la formación de sustancias polifenólicas de bajo peso molecular, oscureciéndose la superficie de la madera. El posterior blanqueamiento de estos compuestos solubles es causado por el agua en sus diferentes formas (condensación, lluvia, nieve o hielo). La madera finalmente se blanquea, efecto conocido como agrisado de la madera, cuando en la superficie ya solo queda celulosa. La erosión de la celulosa es la etapa final de la degradación. La función principal de un recubrimiento es proteger frente a este proceso.<sup>3, 16</sup>

**Extractos y exudados.** La madera en bruto puede contener, además, otras muchas sustancias tanto orgánicas como inorgánicas (óxidos y sales minerales), que varían según las especies de madera y que pueden encontrarse en un intervalo de 5 a 10%.<sup>17</sup>

Se pueden clasificar en:

- Sustancias alimenticias de reserva: almidón, azúcares, grasas, sustancias tánicas y albúminas.
- Secreciones o exudados: colorantes, aceites esenciales, ceras, resinas y sales minerales

Los compuestos orgánicos se denominan extractos porque pueden extraerse de la madera utilizando un disolvente adecuado. En general, las maderas blandas o de coníferas tienen un contenido mayor de extractos que las de frondosas, encontrándose muchos de ellos en el duramen en ambos casos. Algunos de estos compuestos son los responsables del color, el olor y la durabilidad de la madera y pueden interferir en

el proceso de acabado<sup>10,13</sup>. A continuación se resumen algunas características de los extractos que se relacionan con el acabado de la madera:<sup>3</sup>

- Son los responsables del color en las diferentes especies.
- Como consecuencia de los procesos de oxidación inducidos por la luz, están entre los principales responsables del cambio de color que sufre la superficie de la madera.
- Las sustancias grasas provocan problemas de adherencia en la interfase superficie – recubrimiento.
- Pueden provocar defectos estéticos, como el conocido blanqueamiento del poro, por efectos ópticos o por incompatibilidad con el recubrimiento.
- Pueden ser disueltos por el vehículo de los recubrimientos causando coloraciones difusas, manchas o efecto de sangrado, por lo que, dependiendo de la especie de madera y del tipo de productos de acabado, es recomendable utilizar un sellante.
- Además, también pueden provocar inhibición del secado o del curado del recubrimiento.

Los extractos de la madera se dividen en tres grandes grupos en función de su composición química:<sup>3</sup>

- Compuestos aromáticos fenólicos
- Compuestos alifáticos (ceras, resinas y grasas)
- Terpenos y terpenoides

Los compuestos fenólicos son el segundo componente mayoritario de la madera después de los carbohidratos. Se encuentran principalmente en el duramen y son los responsables de su color más oscuro y de su mayor resistencia a la degradación por hongos e insectos. Los compuestos fenólicos se dividen a su vez en cuatro grupos: lignanos, estilbenos, flavonoides y taninos.<sup>3, 10</sup>

Los lignanos son estables e incoloros, a diferencia de los estilbenos que oscurecen en presencia de luz, por ejemplo el oscurecimiento del pino es causado por la pinosilvina. Los estilbenos, muy reactivos, pueden causar manchado e inhibición del secado de algunos recubrimientos en maderas tropicales, por ejemplo, iroko y merbau. Los flavonoides contienen dibenzilpropano y son los principales colorantes en árboles, plantas y flores. Se encuentran principalmente en el duramen, y también se les conoce como taninos condensados, son solubles en agua y pueden causar problemas de manchado cuando se utilizan procesos de acabado en base acuosa.<sup>3, 10, 13</sup>

Los compuestos alifáticos, mayoritarios tanto en coníferas como en frondosas, son los ácidos grasos y sus ésteres, concretamente los triglicéridos de ácidos saturados e insaturados, como por ejemplo los ácidos linoleico, oleico y linolénico, y se encuentran principalmente en la albura.<sup>13</sup>

Los terpenos son sustancias volátiles que se encuentran en gran cantidad en la madera de coníferas, por ejemplo el pineno proporciona al pino su olor característico.

Finalmente, también se pueden encontrar **sustancias inorgánicas** en muy baja proporción, normalmente menos de un 0,5%, aunque hay especies que pueden

presentar un alto contenido en sílice, Figura 2.12. Varían según la especie pero también según el suelo de crecimiento del árbol pues son absorbidos a través de las raíces, y también según la parte del tronco, desde la médula a la corteza, por ejemplo es más alto en la madera temprana que en la tardía. Los elementos más comunes son Ca, Mg y K que se encuentran principalmente como oxalatos, carbonatos y sulfatos, por ejemplo, en el iroko es bastante habitual encontrar depósitos de carbonato cálcico, que puede provocar problemas durante el mecanizado y el acabado de la madera, pero también se ha encontrado Na, Si, B, Mn, Fe, Mo, Cu, Zn, Ag, Al, Ba, Co, Cr, Ni, Pb, Rb, Sr, Ti, Au, Ga, In, La, Li, Sn, V, and Zr.<sup>10, 13, 18</sup>

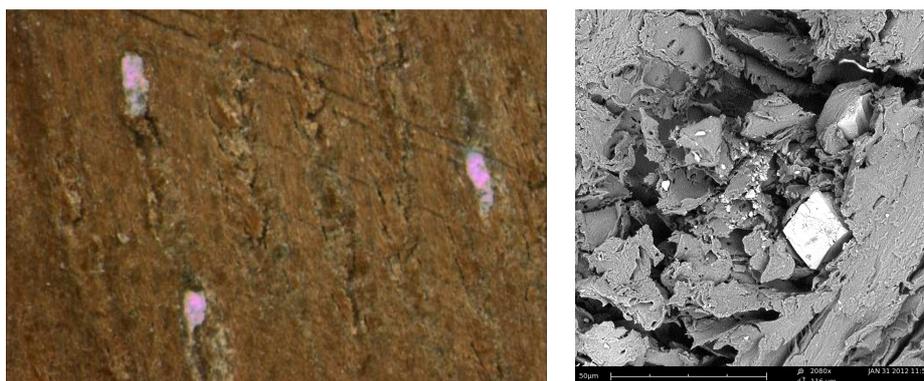


Figura 2.12. Depósitos de carbonato cálcico en madera de iroko. Izquierda imagen óptica a 25x. Derecha, imagen SEM, barra de escala 50  $\mu\text{m}$ .

### 2.2.2.- Propiedades de la madera

La madera presenta una serie de características intrínsecas que la diferencian de otros materiales y deben tenerse en cuenta a la hora de aplicar cualquier proceso de acabado, pero con especial atención cuando el producto o elemento final se va a utilizar en ambiente exterior. Estas características son:<sup>7, 10, 19</sup>

- Carácter orgánico
- Anisotropía
- Aspecto
- Contenido en humedad
- Movimientos y cambios dimensionales
- Porosidad
- Densidad
- Contenido en extractos y exudados

Exceptuando el contenido en humedad, que es, desde una perspectiva general, independiente de la especie de madera, el resto de propiedades son intrínsecas para cada especie, influyendo todas ellas en el proceso de acabado con pinturas, barnices y lasures.

Al tratarse de un **material orgánico** es fácilmente atacable en ambiente exterior por la acción de agentes abióticos (radiación, humedad, lluvia, oxígeno, contaminación...) y/o de

agentes bióticos (hongos e insectos xilófagos), lo que da lugar a diferentes procesos de degradación y descomposición que deben conocerse y prevenirse con la finalidad de aumentar la durabilidad del producto en servicio.

Dadas la estructura y composición descritas en el apartado anterior, la madera es **anisotrópica**, lo que se traduce en que sus propiedades mecánicas y físicas, así como su apariencia, varían dependiendo de la dirección o plano que se considere, Figura 2.13. Las principales direcciones de corte son transversal, radial y tangencial. Pero además, la diferente composición y *estructura microscópica*, que varía de una especie a otra y también según el tipo de corte, explica, entre otras, las diferencias en cuanto a impregnabilidad y barnizabilidad entre distintas especies y diferentes cortes.

Por otra parte, la **densidad** es el principal parámetro físico de la madera, ya que influye de forma determinante en sus propiedades mecánicas. La densidad de la madera, como en cualquier otro material, se expresa como la relación entre masa y volumen, pero es necesario referirla a un determinado contenido de humedad, generalmente el 12 %. En la madera, como en todo cuerpo poroso, hay que distinguir entre densidad real y densidad aparente. En la densidad real solo se considera como volumen el ocupado por las paredes de las células. Se trata, por tanto de la densidad de la pared celular. Su valor es constante en todas las especies y del orden de 1,5 g/cm<sup>3</sup>. Su interés sólo es teórico.

La densidad de la madera varía mucho de una especie a otra, e incluso dentro de una misma especie y dentro de un mismo árbol. Las coníferas más utilizadas en la construcción tienen una densidad comprendida entre 400 kg/m<sup>3</sup> y 550 kg/m<sup>3</sup> y las frondosas entre 600 kg/m<sup>3</sup> y 700 kg/m<sup>3</sup>. Según su densidad, se pueden clasificar en: muy ligera, ligera, semipesada, pesada, muy pesada. De la densidad depende, entre otros, la profundidad de penetración de la radiación solar, siendo mayor cuanto menor es la densidad, apartado 2.2.3.

Otra propiedad intrínseca de la madera, que debe tenerse en cuenta a la hora de aplicar un proceso de acabado, es el **aspecto**, color y veteado, que difieren mucho de unas especies a otras, desde colores claros como en el arce o en el abeto a colores oscuros como en el nogal o en el ébano. Además, en algunas especies puede haber diferencias significativas entre la albura y el duramen. En muchas especies de madera el color natural cambia, oscureciéndose o blanqueándose según la especie, cuando están expuestas a la radiación solar, e incluso en algunas especies el cambio de color por la radiación solar depende de la dirección de corte de la madera, por ejemplo, en la teka y en el iroko.<sup>3, 8</sup>

Otro parámetro fundamental a tener en cuenta a la hora de trabajar la madera es el **contenido en humedad**, pues de ella dependen muchas de sus propiedades, incluida su resistencia mecánica. El contenido en humedad de la madera se expresa como porcentaje en peso respecto del peso de la madera seca. La madera en el árbol, puede tener un contenido en humedad superior al 100 %, recién cortada entre un 70 y un 200%, que se reduce a un 16-18% mediante secado al aire libre, consiguiéndose porcentajes menores mediante secado artificial.<sup>3, 8, 10</sup>

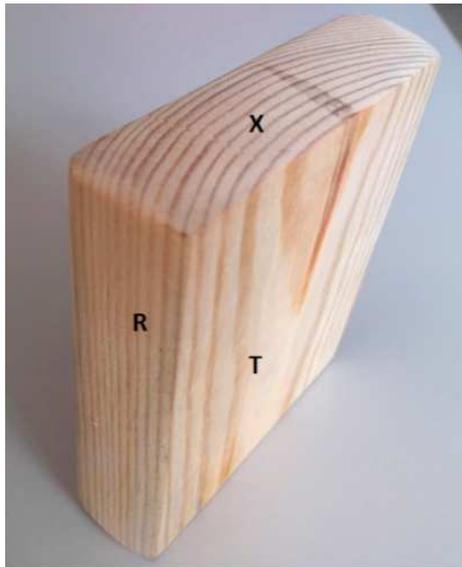


Figura 2.13. Direcciones de corte de la madera. Transversal, X, (sección perpendicular al eje longitudinal del árbol), radial, R, (sección que pasa por el eje longitudinal y engloba uno o varios radios leñosos) y tangencial, T, (sección paralela a un plano tangente al anillo de crecimiento).<sup>3, 20</sup>

A medida que la madera se va secando el agua de las cavidades celulares se pierde, lo que no tiene consecuencias en el cambio de volumen, pero llega un momento en que ya no queda agua en dichas cavidades y la que queda se encuentra en la pared celular, este punto se conoce como punto de saturación de la fibra, normalmente alrededor del 30% de contenido en humedad, a partir de este punto la pérdida de agua sí que provoca cambios dimensionales. Además, la madera es un material higroscópico que tiende a absorber o a ceder agua según las condiciones ambientales de temperatura y humedad. En el apartado anterior se ha explicado el papel de la celulosa en esta higroscopicidad de la madera. Normalmente se habla de **contracción** de la madera cuando nos referimos a los **cambios dimensionales** que ocurren durante el secado, y de **movimiento** cuando se trata de cambios debidos al intercambio de humedad según las condiciones ambientales. La magnitud de estas variaciones dimensionales depende de la especie de madera.<sup>3</sup>

Así pues, la madera está moviéndose continuamente al adaptar su contenido de humedad al de las condiciones ambientales del lugar de manipulación o de uso, intentando alcanzar el contenido en humedad en equilibrio. Estos movimientos se traducen en variaciones dimensionales de las piezas, que serán más o menos significativos dependiendo del mayor o menor contenido en humedad de la madera, de la humedad ambiental a la que esté expuesta y del coeficiente de contracción, característico de cada especie, pero también del tipo de corte. Como ejemplo, una madera en ambiente exterior, en un clima continental puede variar su contenido en humedad desde un 18% en invierno a un 7,5% en verano y una simple oscilación del 2% en el contenido de humedad puede conducir a movimientos dimensionales del 0,25 al 0,50%, según cual sea la dirección considerada, mayor en la tangencial que en la radial, pues las moléculas de agua que rodean las microfibrilas son mucho más numerosas en la dirección tangencial que en la radial y prácticamente inexistentes en la longitudinal.<sup>3, 8, 10</sup>

Estas variaciones dimensionales pueden llegar a provocar agrietamientos y desprendimientos del recubrimiento, por eso, dependiendo del ambiente de uso, interior o exterior, se necesitarán recubrimientos más o menos flexibles y elásticos capaces de adaptarse a los movimientos dimensionales de la madera. Además, en el caso de madera con recubrimiento aplicado, el grado y velocidad de los cambios dimensionales dependerá de la permeabilidad al agua del proceso de acabado utilizado, por lo que a la hora de diseñar o seleccionar el recubrimiento adecuado también habrá que tener en cuenta el uso final, por ejemplo, no se necesita el mismo tipo de recubrimiento en carpintería o en elementos estructurales, donde la estabilidad dimensional es fundamental, que en la fabricación de vallas, donde el movimiento dimensional es menos crítico.<sup>3, 8, 10</sup>

Por otra parte, por su estructura, la madera es **porosa**, es decir, tiene un porcentaje de su volumen vacío. Los poros se corresponden con la sección transversal de los vasos conductores, por lo que varían en forma, distribución y tamaño según la especie de madera. Pero la porosidad es muy variable, no solamente entre las diferentes especies sino también dentro de la misma especie, e incluso, en una misma pieza. La madera de duramen es menos porosa que la de albura y la madera de primavera es más porosa que la de verano. La diferente porosidad puede provocar diferencias de absorción del producto de acabado, que se traducen en diferente gramaje seco y diferencias de aspecto o de coloración. Además, en algunas especies los poros son cavidades estrechas y de geometría compleja en las que resulta difícil que penetre bien el producto de acabado, lo que puede llevar a la formación de microporos en la película del recubrimiento o a problemas de adherencia al haber quedado ocluido en el poro de la madera aire o humedad, que al salir da lugar a los microporos y a tensiones que disminuyen la adherencia. Por todo ello, las fases previas de lijado, sellado e imprimado son muy importantes en el proceso de acabado.<sup>3, 8, 10, 13</sup>

Por otra parte, tal y como se ha comentado en el apartado anterior, la madera puede contener hasta un 20% de sustancias alimenticias de reserva y de secreciones, que se conocen como extractos y exudados (colorantes, aceites esenciales, ceras, grasas, resinas y sustancias tánicas), que pueden aflorar de forma irregular a la superficie dando problemas en los procesos de acabado de la madera. Por ejemplo, hay tres tipos de exudados que son particularmente problemáticos<sup>8</sup>:

- Las resinas pueden afectar al secado, provocar efectos de incompatibilidad con algunos tipos de recubrimientos, causar manchas en la superficie o provocar una inadecuada extensibilidad del recubrimiento debido a su baja tensión superficial, dando lugar a la formación de cráteres.
- Las grasas y ceras, debido a la baja tensión superficial, pueden provocar problemas de extensibilidad inadecuada de los productos de acabado.
- Los taninos colorantes y otros compuestos de tipo fenólico, con base acuosa, pueden inhibir el secado de los productos de acabado que endurecen por oxidación o por polimerización.

### 2.2.3. Envejecimiento de la madera

“Envejecimiento” es el término que se utiliza de forma generalizada para hablar de la degradación que sufren los materiales expuestos a las condiciones climatológicas. Aunque el mecanismo de degradación depende del material, los factores que intervienen son los mismos: humedad, radiación solar, cambios de temperatura, erosión, polución atmosférica, y agentes biológicos. Estos factores no actúan de forma aislada sino conjuntamente, y algunas veces sinérgicamente, por ejemplo la influencia de la temperatura en la cinética de la fotodegradación.<sup>10, 16</sup>

En la madera se diferencia entre **envejecimiento**, degradación superficial, y **podrición**, degradación en masa. La resistencia frente a estos procesos es lo que se conoce como durabilidad natural, que depende de cada especie de madera e, incluso, puede ser muy diferente entre albura y duramen dentro de una misma especie, pudiendo influir también el tipo de corte. Los agentes causantes de estas degradaciones se clasifican en dos grupos: agentes abióticos (radiación solar, agua en sus diferentes formas, oxígeno, ...) y agentes bióticos (hongos e insectos xilófagos).<sup>16</sup>

En general, en la madera el término envejecimiento se refiere a una degradación de la superficie, iniciada principalmente por la radiación solar (radiación UV, visible, IR) mediante procesos de fotoxidación que provocan cambios químicos irreversibles, pero en el que influyen significativamente otros factores como los ciclos de mojado y secado por efecto de la lluvia, los cambios de humedad relativa del ambiente, los cambios de temperatura, el oxígeno, la erosión por el viento o la polución atmosférica<sup>16, 21</sup>. Por ejemplo, la fotodegradación es mayor en presencia de humedad, posiblemente porque las moléculas de agua hinchaban la madera abriendo cavidades de las paredes celulares normalmente inaccesibles a la fotodegradación. Al mismo tiempo que la degradación superficial, y provocados por los mismos factores que también degradan la microestructura de la madera, pueden producirse otros procesos con consecuencias estructurales importantes tales como la aparición de grietas y de alabeos, provocados por los cambios dimensionales que sufre la madera por los cambios de humedad y de temperatura.<sup>3, 16</sup>

Los efectos visibles del envejecimiento de la madera que se observan en función del tiempo de exposición son:<sup>16, 21-22, 23, 24</sup>

- a corto plazo, cambios de color, que según la especie de madera, así como del tipo de madera de una misma especie, principalmente albura o duramen, consistirán mayoritariamente en oscurecimientos o amarilleamientos en maderas claras, y en blanqueamientos en maderas oscuras o ricas en extractos. El duramen es más oscuro que la albura debido a que contiene extractos, los cuales, por fotoxidación, o por lixiviado, son responsables en parte de su cambio de color cuando está expuesto en exterior, mientras que en la albura el cambio de color se da principalmente por fotooxidación de la lignina.
- a largo plazo, color grisáceo, efecto conocido como **agrisado de la madera**, pérdida de brillo y rugosidad superficial, produciéndose en etapas posteriores pérdida de fibras, grietas, desconchados o surcos en la superficie, Figura 2.14,

como consecuencia de una despolimerización de la lignina y la celulosa y de la degradación de la estructura celular.<sup>25</sup>

Una de las opciones para aumentar la durabilidad de la madera en exterior, es la utilización de recubrimientos superficiales específicos. Pero para optimizar la protección es necesario conocer el mecanismo de degradación superficial de la madera, aunque la interacción completa de los diferentes factores involucrados no ha sido todavía completamente elucidada.

A continuación se explica de forma general el mecanismo de envejecimiento de la madera, sin profundizar en los procesos fotoquímicos involucrados para los distintos compuestos químicos presentes en la superficie de la madera.



Figura 2.14. Izquierda, agrisado de la madera. Derecha, agrisado, pérdida de fibras y agrietamiento.

El factor que inicia la degradación superficial es la radiación solar, influyendo en la cinética de la reacción la temperatura, la humedad y la composición química individual de cada especie de madera. Del espectro continuo de la radiación solar, la parte que llega a la superficie terrestre, radiación UV, visible, e infrarroja, está comprendida en el intervalo de longitud de onda de 295 a 3000 nm, Tabla 2.1. Este intervalo de radiación es el que incide en el deterioro de la madera.

Tabla 2.1. Porcentaje de la Irradiancia total del espectro para el rango UV, visible e IR.<sup>22</sup>

Radiación	Intervalo de $\lambda$ (nm)	% Irradiancia total
Radiación UV	295-400	6,8
Luz visible	400-800	55,4
Radiación infrarroja	800-3000	37,8

Del espectro completo de radiación solar, la parte ultravioleta es la principal responsable del inicio de la degradación sufrida por las superficies de madera y también por los recubrimientos que sobre ésta se aplican. Afecta a los principales constituyentes de la madera, celulosa, hemicelulosa y lignina, Figura 2.15, siendo la lignina, polímero aromático con unidades de fenilpropanol, la que más absorbe en la



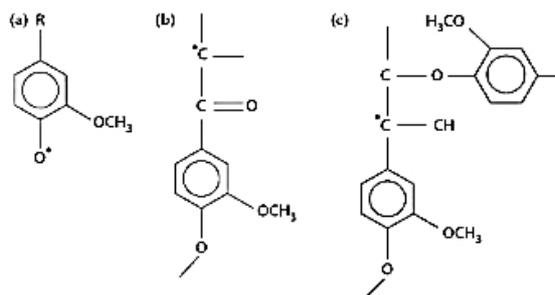


Figura 2.17. Estructuras de diferentes radicales derivados de la fotodegradación de la lignina: (a) gaiacoxilo, (b) fenacilo, (c) cetilo.<sup>22</sup>

La absorción de radiación UV por la lignina es el primer paso en la fotodegradación de la madera. El mecanismo de fotodegradación de la lignina es complejo, y no está del todo esclarecido, pero todos los estudios coinciden en que los grupos que absorben radiación UV en la lignina son las estructuras aromáticas, los grupos carbonilo, fenólicos, quinonas y bifenilos, Figura 2.18. La energía absorbida por la lignina es disipada, como en todos los polímeros en general, a través de la rotura de enlaces moleculares, formándose radicales fenoxilo altamente reactivos. Estos radicales fenoxilo provocan roturas de cadena y reaccionan con el oxígeno formándose estructuras con grupos carboxilo y carbonilo cromóforas, por ejemplo, estructuras o- y p-quinoides amarillas, cetonas aromáticas, aldehídos y ácidos, que son los responsables de los cambios de color iniciales. Se producen reacciones de deshidrogenación, deshidroxilación, deshidroximetilación y de desmetoxilación.<sup>5, 22, 24, 26, 27, 28</sup>

Los cambios de color dependen de la concentración de lignina en superficie, más alta en coníferas que en frondosas lo que provoca la generación de mayor cantidad de grupos carbonilo cromóforas, y de la composición de dicha lignina, apartado 2.2.1.2, puesto que las estructuras siringila en frondosas degradan más rápido que las estructuras guaiacila mayoritarias en las coníferas, pero, en todos los casos, los cambios de color además van variando conforme las sustancias cromóforas son arrastradas por la lluvia.<sup>24, 29, 28</sup>

Pero la degradación de la lignina no solo provoca cambio de color en la madera, sino que, como esta actúa como aglomerante de las fibras de madera, al degradarse se pierde la cohesión entre las fibras, estas quedan libres y acaban desprendiéndose arrastradas por la lluvia. El resultado se manifiesta inicialmente como un cambio de brillo y un aumento de rugosidad superficial, llegando a dejar surcos o hendiduras en el sentido de las vetas.<sup>8, 22</sup>

Así pues, el conocido como efecto de agrisado de la madera es consecuencia de la combinación del arrastre de sustancias cromóforas formadas por la degradación de la lignina y de la erosión de la superficie causada por la pérdida de lignina.<sup>30</sup>

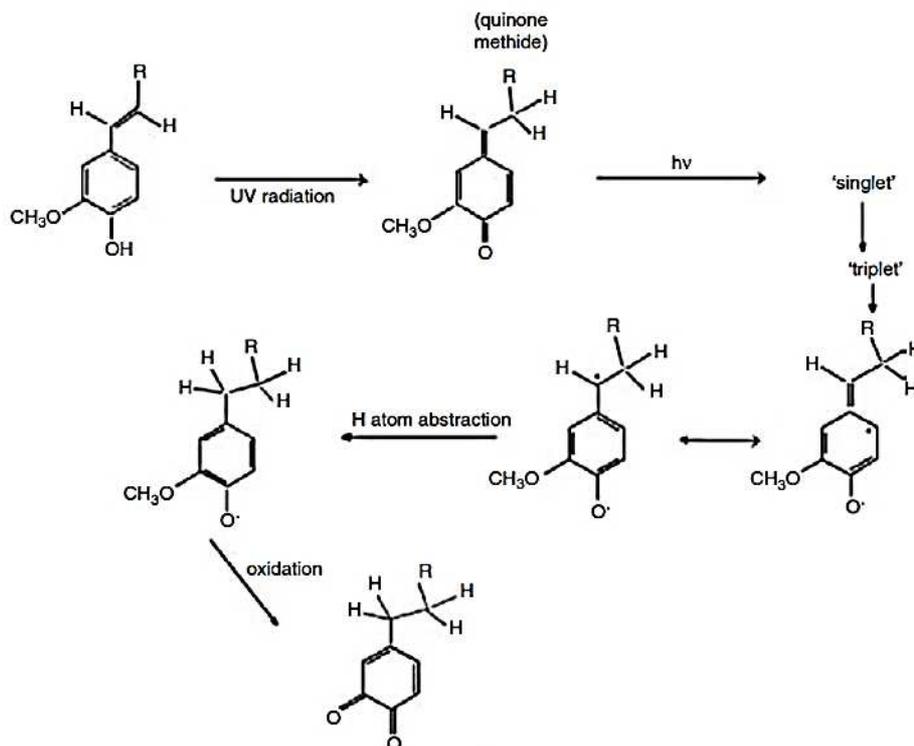


Figura 2.18. Mecanismo de fotooxidación de la lignina.<sup>22</sup>

Los extractos (terpenos, terpenoides, fenoles, lignanos, taninos, flavonoides, etc.) presentes en algunas especies de madera también absorben la radiación solar, mayoritariamente la fracción visible, sufriendo procesos de fotooxidación que también contribuyen a los cambios de color de las maderas en exterior. Las maderas ricas en extractos pueden blanquearse, efecto conocido como fotodecoloración, antes incluso de que aparezca el amarilleamiento por degradación de la lignina. Dentro de una misma especie, el efecto será más llamativo en el duramen, más rico en extractos, que en la albura. En la revisión bibliográfica se ha encontrado que en diferentes estudios se indica que algunos extractos de la madera pueden incluso actuar como absorbentes UV y captadores de radicales libres, retardando la fotodegradación de la lignina. También que, para una misma especie de madera, si se envejecen muestras libres de extractos y muestras con extractos, las muestras sin extractos experimentan un aumento progresivo y monótono en el cambio de color a medida que aumenta el tiempo de exposición, mientras que en las muestras con extractos, se observa un cambio rápido del color durante el inicio de la exposición disminuyendo a medida que aumenta el tiempo de exposición.<sup>22, 24, 28, 31</sup>

La radiación infrarroja es también absorbida por la madera, penetrando hasta unas 220  $\mu\text{m}$ . Provoca el calentamiento de la superficie y de las zonas cercanas que, debido al bajo coeficiente de difusión calorífica de la madera, no se disipa con facilidad y da lugar a grandes diferencias de temperatura, lo que a su vez provoca diferencias en el contenido de humedad de las diferentes capas del sustrato, de menos a más hacia el interior no expuesto, lo que provoca la aparición de tensiones que favorecen la aparición de grietas. La lluvia y el rocío producen sobre la madera un efecto similar, pero opuesto, al de la radiación infrarroja del sol, aumentando el contenido en

humedad de la superficie de la madera respecto al de las capas internas, lo que también provoca tensiones que favorecen la formación de grietas. Además, si bien la temperatura por sí sola no provoca cambios de color en la madera, gran cantidad de estudios apoyan la teoría de que los cambios químicos en la superficie como consecuencia de la exposición a la radiación UV son mayores cuando las temperaturas son altas y cuando se da una combinación de elevadas temperaturas junto con humedad alta.<sup>24, 26, 28, 32</sup>

Alrededor de un 90% de la radiación UV penetra solo unas 75  $\mu\text{m}$ , la luz visible y la radiación IR unas 220  $\mu\text{m}$ , principalmente debido a la elevada absorción de la radiación UV por parte de la lignina, y el 10% restante es capaz de penetrar entre 150 - 440  $\mu\text{m}$ , por lo que los cambios que provocan se producen solo en superficie. La penetración de la radiación en la madera depende de la composición química en superficie, tanto de la concentración y tipo de lignina como de la presencia y tipo de extractos, así como de su densidad, por lo que varía con la especie de madera. La acumulación en superficie de productos derivados de la degradación de la lignina también limita la penetración de la radiación en la madera.<sup>25, 22, 24, 29</sup>

### **2.3.- Protección superficial. Acabado de la madera para uso exterior. Lasures.**

Cuando se habla de protección de la madera en exterior se diferencia entre sistemas de protección en profundidad y sistemas de protección superficial.

La protección en profundidad se puede conseguir mediante tratamiento de la madera con productos químicos específicos, principalmente en autoclave, o también con inmersión prolongada a alta temperatura. Existen tratamientos más recientes que modifican químicamente la madera, como por ejemplo, mediante acetilación, o furfuralización. El objetivo es aumentar la durabilidad de la madera frente al ataque de hongos e insectos, aunque además se consigue un incremento de la estabilidad dimensional, pero no proporcionan protección frente a los agentes abióticos ni tampoco un acabado decorativo.<sup>4</sup>

Con la protección superficial, el objetivo es la protección frente a la radiación y la humedad, en algunos casos también frente a hongos, además de obtener un acabado decorativo.

Actualmente existen tres sistemas de acabado para la madera de exterior, basados en la utilización de pinturas, barnices y lasures, cada uno de ellos con una serie de ventajas y desventajas asociadas.<sup>3, 8, 33</sup>

- Las **pinturas** son productos pigmentados que aplicados sobre un sustrato forman una película opaca con propiedades protectoras, decorativas o específicas desde el punto de vista técnico<sup>34</sup>. Tienen un alto poder de relleno y una elevada capacidad cubriente, por su elevado contenido en sólidos, superior al 45% dependiendo del sistema. Se utilizan en procesos de acabado pigmentado, con acabados a poro cerrado, y en varias capas con un espesor final alto.

Dependiendo de la naturaleza química de la resina, así como de la concentración de cargas y pigmentos, pueden formar una película flexible, capaz de adaptarse a los movimientos de la madera sin que aparezcan agrietamientos. Pero su principal ventaja es que forman una película opaca que actúa como barrera frente a la radiación, dificultando que ésta alcance la superficie de la madera. Sin embargo, su gran inconveniente es que dicha opacidad no deja ver la madera, perdiéndose el aspecto natural que ofrece este material, aunque se mantiene su calidez comparado con otros materiales como el PVC o el aluminio. Al ser acabados a poro cerrado, forman películas con baja permeabilidad al agua líquida, propiedad deseable, pero también con bajas permeabilidades al vapor de agua, impidiendo la salida de la humedad desde el interior de la madera hacia el exterior que queda retenida en la interfase sustrato-acabado, humedeciéndola, lo que puede provocar la aparición de velados (falta de transparencia debido a la humedad retenida en la interfase madera-recubrimiento) y facilitar el crecimiento de hongos, provocar alteraciones dimensionales por los cambios de humedad, conllevando todo ello un fallo de adherencia. Aunque, en general, su durabilidad es mayor que la de los sistemas transparentes, se pueden dar igualmente problemas de cuarteamiento y desconchados. Su inconveniente frente a los lasures es que necesitan de un mantenimiento más costoso a medio o largo plazo, dependiendo de la calidad del producto, debiendo proceder a un lijado o cepillado exhaustivo antes de la aplicación de una capa sustitutiva.

- Los **barnices** son productos para recubrimiento que aplicados sobre un sustrato forman una película sólida transparente con propiedades protectoras, decorativas o específicas desde el punto de vista técnico<sup>34</sup>. Se utilizan en sistemas o procesos de acabados transparentes, incoloros o coloreados, de tres o más capas. Tienen un contenido en sólidos medio, superior al 35% dependiendo del sistema, y se aplican a poro cerrado, con varias capas de espesor medio a alto. La ventaja principal es que, al ser transparentes, dejan a la vista el veteado natural de la madera, pero su mayor desventaja es que, en menor o mayor medida, en función de la naturaleza de la resina, son sensibles a la acción de la radiación UV, que deteriora las películas de forma progresiva, haciéndolas más quebradizas y dejando que la radiación llegue al sustrato iniciando reacciones de fotodegradación del mismo. Para madera en exterior un requisito indispensable, al igual que en las pinturas, es que las películas de barnizado sean elásticas para poder adaptarse a los movimientos dimensionales que sufre la madera en el exterior como consecuencia de los cambios de temperatura y humedad, pero debido a la degradación por los agentes abióticos pierden esa elasticidad y como resultado aparecen grietas y cuarteamientos. Además, si la adherencia al sustrato es baja la película agrietada acaba por desprenderse. Para evitar o retrasar este comportamiento suelen ir aditivados con filtros UV y con captadores de radicales libres, conocidos como HALS (Hindered Amine Light Stabilizers). Los acabados transparentes coloreados, además, pueden llevar óxidos de hierro transparentes que aumentan considerablemente la resistencia frente a la radiación. Igual que ocurre con los sistemas opacos, al ser un acabado a poro cerrado tiene la ventaja de ser impermeable frente al agua líquida, pero la desventaja de ser poco permeable al vapor de agua con los consiguientes problemas. Por otra parte, al no

tener carácter biocida tampoco ofrecen protección frente a los insectos xilófagos. Otra ventaja es que un proceso de barnizado de calidad y bien aplicado puede llegar a tener una elevada durabilidad. Al igual que en las pinturas, su inconveniente frente a los lasures es que necesitan de un mantenimiento más costoso que estos a medio o largo plazo, dependiendo de la calidad del producto.

- Los **lasures** son productos para recubrimiento que aplicados sobre un sustrato, ofrecen un acabado transparente o semitransparente para la decoración y protección del sustrato, pudiendo ser incoloros o pigmentados. Son productos con bajo contenido en sólidos, del orden de 20-35 %, así como una baja viscosidad, caracterizándose por proporcionar acabados a poro abierto. Debido a su bajo contenido en sólidos y baja viscosidad, suelen penetrar más en la madera que los barnices y las pinturas, potenciando así los mecanismos de adherencia (físicos y químicos), por lo que la adherencia al sustrato no suele ser un problema. Existen lasures impregnantes, que no forman película, y lasures que forman películas con espesor habitual bajo o medio, dependiendo del contenido en sólidos de la formulación, del número de capas y del espesor de éstas. Al ser transparentes, igual que los barnices, permiten realzar la belleza natural de la madera, y al ser el acabado a poro abierto permite la transpiración, pero por contra la permeabilidad al agua líquida es elevada, lo que puede ser un problema en el acabado de elementos para categorías de uso estable<sup>34</sup>, por ejemplo para elementos de carpintería o estructurales en los que las condiciones ambientales exijan tal categoría para los productos de madera. Los lasures pueden ir aditivados con funguicidas, hidrofugantes repelentes del agua y filtros UV para evitar la degradación tanto del soporte como del recubrimiento por la acción de la radiación UV y del agua. Su mayor desventaja es que la durabilidad es menor que la de los procesos de acabado con barnices y con pinturas, por lo que necesitan de un mantenimiento más continuo, pero su gran ventaja es que, al no formar película o ser ésta, habitualmente, de bajo espesor, además de que se deterioran dejando restos fácilmente eliminables, en lugar de capas o restos más o menos adheridos, su mantenimiento y reparación son mucho menos costosos que con las pinturas y barnices, y es por esto, junto con que ofrecen un aspecto más natural que los anteriores, por lo que gozan de una gran aceptación por parte del usuario y han ganado cuota de mercado frente a los sistemas de acabado a poro cerrado. En general, con las formulaciones existentes en la actualidad, la protección es mucho menor que la que ofrece un sistema de acabado con barnices y pinturas.

Tanto los barnices como los sistemas opacos y los lasures pueden ser en base agua o en base disolvente orgánico, aunque los de base agua han ido ganando mercado frente a los de base disolvente, llegando a superarlos, por las grandes ventajas, por ejemplo medioambientales y de salubridad laboral, que conllevan, frente a una igualdad e, incluso, en algunos casos, superioridad de prestaciones técnicas, según el sistema, destacando la permeabilidad al vapor de agua. Además, se pueden conseguir sistemas más elásticos que mantienen dicha elasticidad durante más tiempo y con mayor resistencia frente a la acción combinada del agua y la radiación solar. Un inconveniente a tener en cuenta es que su secado es más lento y dependiente de la humedad relativa del ambiente, además de la temperatura.<sup>3, 8, 35, 11</sup>

En la Tabla 2.2, se resumen las diferencias principales entre los tres sistemas de protección superficial.

*Tabla 2.2. Diferencias de forma general en cuanto a la aplicación de los tres sistemas de protección superficial de la madera.*

	<b>PINTURA</b>	<b>BARNIZ</b>	<b>LASUR</b>
<b>Acabado</b>	Opaco. Poro cerrado.	Transparente. Poro cerrado.	Transparente. Poro abierto.
<b>Contenido en sólidos (%)</b>	≥ 45%	≥ 35	20 - 35
<b>Proceso</b>	Costoso. Varias capas con secado y lijado intermedio	Costoso. Varias capas con secado y lijado intermedio	Sencillo. Una o dos capas con secado medio y sin lijado entre capas
<b>Nº productos proceso</b>	≥ 2	≥ 2	≥ 1
<b>Coste proceso</b>	Elevado	Elevado	Bajo o medio
<b>Mantenimiento</b>	Muy costoso. Decapado y lijado exhaustivo.	Costoso. Decapado y lijado exhaustivo.	Sencillo. Lijado fácil.
<b>Durabilidad productos de calidad (años)<sup>(*)</sup></b>	≥ 5	≥ 4	≥ 1

*(\*) Depende de la calidad de los productos, de la correcta aplicación y secado de los mismos, así como de las características geométricas constructivas del elemento final a proteger, y del tipo de exposición desde parcialmente cubierta a exposición directa.*

En la Tabla 2.3 se muestran ejemplos de procesos de acabado industriales para madera en exterior con los tres tipos de productos para resaltar la complejidad que pueden alcanzar algunos procesos, con el objetivo de aumentar la durabilidad final del recubrimiento, que a su vez garantizará la durabilidad del soporte. Al mismo tiempo, estos ejemplos ponen de manifiesto la dificultad del objetivo de este proyecto.

Tabla 2.3. Ejemplos reales de procesos de acabado para madera en exterior.<sup>19</sup>

<b>Proceso 1.</b>		<b>PROCESO DE BARNIZADO TRASPARENTE COLOREADO - 3 CAPAS- PORO CERRADO</b>	
<b>Empresa: INDUSTRIAS QUIMICAS IRIS S.A.</b>			
<b>TIPO DE PRODUCTO U OPERACIÓN</b>	<b>APLICACIÓN</b>		
Lijado del soporte (grano 120-150)			
<b>Imprimación coloreada</b>	1 capa a pistola 80-100 g/m <sup>2</sup>		
Secado	3-4 horas		
<b>Barniz coloreado</b>	1 capa a pistola 200-250 g/m <sup>2</sup>		
Secado	24 horas		
Lijado (grano 320)			
<b>Barniz coloreado</b>	1 capa a pistola 200-250 g/m <sup>2</sup>		
<b>Proceso 2.</b>		<b>PROCESO DE ACABADO OPACO PIGMENTADO - 3 CAPAS- PORO CERRADO</b>	
<b>Empresa: VALRESA COATINGS S.A.</b>			
<b>TIPO DE PRODUCTO U OPERACIÓN</b>	<b>APLICACIÓN</b>		
Lijado del soporte (grano 120-150)			
<b>Imprimación blanca</b>	1 capa a pistola 60-110 g/m <sup>2</sup>		
Secado	3-4 horas		
Lijado (grano 240)			
<b>Fondo blanco</b>	1 capa a pistola 150 g/m <sup>2</sup>		
Secado	24 horas		
Lijado (grano 240)			
<b>Acabado blanco tixotrópico</b>	1 capa a pistola 200-250 g/m <sup>2</sup>		
<b>Proceso 3.</b>		<b>PROCESO DE ACABADO TRASPARENTE COLOREADO – 6 CAPAS – PORO CERRADO</b>	
<b>Empresa: RENNER</b>			
<b>TIPO DE PRODUCTO U OPERACIÓN</b>	<b>APLICACIÓN</b>		
Lijado del soporte (grano 120-150)			
<b>Imprimación coloreada</b>	1 capa a brocha o pistola 60-80 g/m <sup>2</sup>		
Secado	1-2 horas		
<b>Lasur coloreado</b>	1 capa a brocha o pistola 60-80 g/m <sup>2</sup>		
Secado	1-2 horas		
<b>Lasur coloreado</b>	1 capa a brocha o pistola 60-80 g/m <sup>2</sup>		
Secado	1-2 horas		
<b>Acabado</b>	1 capa a brocha o a pistola 80-100 g/m <sup>2</sup>		
Secado	1-2 horas		
<b>Acabado</b>	1 capa a brocha o a pistola 80-100 g/m <sup>2</sup>		
Secado	16 - 24 horas		
Lijado (grano 220-240)			
<b>Acabado</b>	1 capa a brocha o a pistola 80-100 g/m <sup>2</sup>		

### 2.3.1.- Lasures en base agua

Como ya se ha indicado, aunque la durabilidad de los lasures es inferior a la de los sistemas de barnizado o pintado, debido a su aspecto más natural, a la menor complejidad en la aplicación, a que los procesos son más económicos, a la mayor sencillez en el mantenimiento y reparación y a la necesidad de menor estocaje, por necesitarse menos productos, últimamente ha aumentado la demanda de lasures frente a sistemas de barnizado o pintado, pero el mercado sigue necesitando y exigiendo elevada durabilidad. Las características que debe reunir cualquier recubrimiento para uso en madera para exterior son:<sup>3, 33, 11</sup>

- Flexibilidad
- Baja pegajosidad o blocking
- Transparencia, pero elevada resistencia frente a la radiación UV
- Baja permeabilidad al agua líquida
- Elevada permeabilidad al vapor de agua
- Adecuada resistencias mecánica
- Elevada adherencia

En el mercado existen lasures en base agua y en base disolvente, siendo su formulación, fabricación, aplicación y formación de película diferentes. Actualmente, y a diferencia de lo que ocurre con los sistemas de barnizado, los lasures en base disolvente tienen mayor durabilidad que los lasures en base agua, pero tanto por las legislaciones medioambientales que regulan o limitan la emisión de COVs<sup>36</sup>, como por la mayor demanda de los usuarios finales, aplicadores de producto, principalmente por cuestiones de seguridad laboral, los lasures en base agua están aumentando su cuota de mercado.<sup>37, 38</sup>

Los sistemas de acabado en base agua para madera son más difíciles de formular y su fabricación es más compleja que la de los sistemas en base disolvente, quedando todavía tres grandes problemas que necesitan ser resueltos:<sup>3</sup>

- Su mayor permeabilidad genera problemas en el control de la humedad del soporte.
- El ataque por hongos es más común por el mayor contenido en humedad del soporte.
- La elevada transparencia a la radiación UV de los polímeros acrílicos y vinílicos, que se intenta solucionar con la adición de filtros UV y de captadores de radicales libres.

Por todo lo expuesto anteriormente, la mayor parte de investigaciones en marcha tienen como objetivo aumentar la durabilidad de lasures en base agua, siendo también este uno de los objetivos de este proyecto.

La **composición básica de un lasur** en base agua responde al esquema general de composición de pinturas y barnices, Figura 2.19. En ella los **ligantes** o resinas

determinan la mayoría de propiedades físicas y químicas de un recubrimiento, tanto en estado líquido como una vez formada la película de acabado. En los lasures acuosos se están utilizando principalmente dispersiones de polímeros acrílicos termoplásticos, de poliuretano, híbridos acrílicos – poliuretano o combinaciones de dispersiones acrílicas con emulsiones alquídicas. Las más utilizadas son las dispersiones acrílicas y las híbridas acrílicas-poliuretano, por la mejor relación calidad-precio.<sup>8, 11, 39</sup>

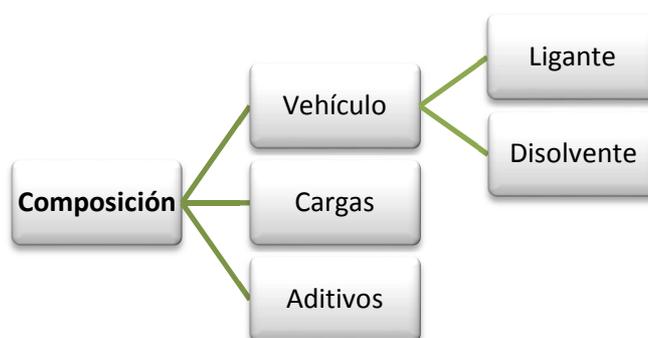


Figura 2.19. Esquema de la composición general de pinturas, barnices y lasures.

Las **cargas** son sustancias, en la mayoría de los casos inorgánicas, de bajo poder opacificante que se emplean para mejorar ciertas propiedades mecánicas, abaratar formulaciones, controlar propiedades reológicas, o ayudar a matizar la película. Algunos ejemplos son *el carbonato cálcico, sulfato de bario, sílice, talcos, estearatos, etc.*<sup>40</sup>

Los **pigmentos** proporcionan color y poder cubriente al recubrimiento. Para la pigmentación de lasures coloreados para madera, transparentes o semitransparentes, se aconseja el uso de pigmentos de pequeño tamaño de partícula, lo más transparentes posible y con una elevada solidez a la luz. Deben tener una elevada absorción de la radiación UV para poder ofrecer un efecto protector adicional tanto al sustrato como al ligante. Los pigmentos más adecuados son los óxidos de hierro transparentes, por ser los más sólidos a la luz, si bien son caros y necesitan mayores tiempos de dispersión, pero actúan como filtros UV aportando simultáneamente protección al recubrimiento y al sustrato. Si se utilizan en elevadas concentraciones oscurecen excesivamente la película, pero en bajas concentraciones en tonos pálidos no son suficientes para proteger frente a la radiación, siendo necesario utilizar filtros UV. Los colores base son rojo y amarillo, que combinándolos, dan coloridos de maderas nobles, como caoba, nogal, etc. También se pueden utilizar colorantes orgánicos, los más adecuados son los basados en compuestos policíclicos y los de complejos metálicos. El uso de colorantes orgánicos en lasures debe, en principio, ser complementario del de los pigmentos de óxido de hierro transparentes con el fin de conseguir algunas tonalidades y efectos que no puedan alcanzarse con el surtido de éstos últimos<sup>3, 39, 41</sup>.

Los **aditivos** son sustancias que se añaden en pequeñas cantidades para conferir determinadas propiedades específicas<sup>42</sup>. Algunos ejemplos son los agentes

dispersantes y estabilizantes frente a la floculación de los pigmentos, biocidas, filtros UV, secantes, humectantes, dispersantes, aglutinantes, hidrofugantes, plastificantes, estabilizadores, o aditivos reológicos<sup>40</sup>. En la Tabla 2.4 se dan algunos ejemplos de aditivos utilizados en la fabricación de pinturas y barnices.

Tabla 2.4. Ejemplos de aditivos utilizados en la fabricación de pinturas y barnices.<sup>8, 11</sup>

ADITIVOS	
<b>Secantes</b>	Sales metálicas de ácidos orgánicos. Ejemplo: Sales de Cobalto
<b>Antipiel</b>	Cetoximas, aldoximas y fenoles sustituidos. Ejemplo: metiletilcetoxima
<b>Espesantes</b>	Éteres de celulosa y copolímeros acrílicos modificados.
<b>Coalescentes</b>	Éteres glicólicos y ésteres de glicol. Ejemplo: butilidiglicol
<b>Dispersantes</b>	Sales de poliaminamida
<b>Hidrofugantes</b>	Emulsiones de ceras
<b>Humectantes</b>	Tensoactivos fluorquímicos y poliéteres de polixiloxano
<b>Ajustadores de pH</b>	Amoniaco, hidróxido sódico,...
<b>Antiespumantes</b>	Aceites minerales, siliconas y poliácridatos

En la Tabla 2.5, se indica de forma general la formulación típica de un lasur en base acuosa.

Tabla 2.5. Ejemplo de la composición general de los lasures en base agua.<sup>3</sup>

COMPONENTE	Lasur de bajo contenido en sólidos	Lasur de alto contenido en sólidos
<b>Ligante</b>	10-20	25-45
<b>Coalescente</b>	0-5	0-10
<b>Pigmentos</b> (óxidos de hierro transparentes)	1-2	2-5
<b>Aditivos</b> (dispersantes, biocidas, espesantes, etc)	1-3	2-5
<b>Agua</b>	60-80	30-60
<b>SÓLIDOS TOTALES</b>	15-30	20-60

Además del disolvente, los lasures en base agua se diferencian de sus homólogos en base disolvente en que los vehículos de los lasures basados en disolventes son disoluciones de ligantes, que constituyen una única fase, mientras que los de los lasures acuosos son dispersiones o emulsiones bifásicas de polímeros en agua, el agua como fase continua y el polímero discontinua.<sup>39</sup>

Otra diferencia fundamental es el mecanismo de **formación de película**. Mientras que en los sistemas en base disolvente, la formación de película tiene lugar mediante evaporación simple del disolvente, independientemente de que pueda existir además

una reacción de reticulación dependiendo de la tipología de productos, en los sistemas en dispersión o emulsión acuosa la formación de la película tiene lugar por coalescencia de las partículas poliméricas mientras tiene lugar la evaporación del agua, Figura 2.20. Aunque en la formulación de estos sistemas existen otros componentes (pigmentos, aditivos, etc.), que pueden influir en el mecanismo de formación de película, para una explicación general nos centramos únicamente en el papel del ligante.

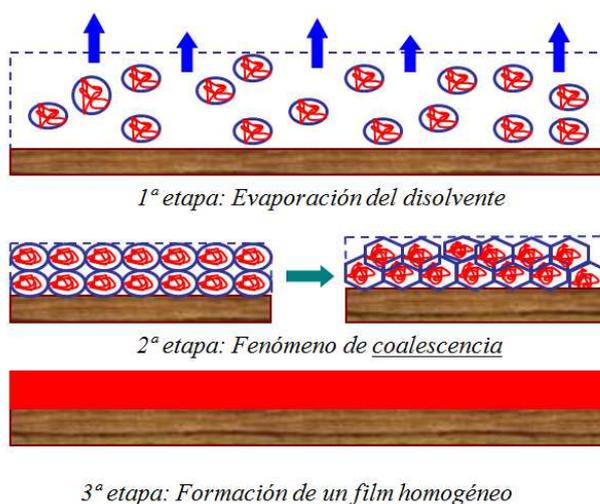


Figura 2.20. Mecanismo de formación de película por coalescencia de las partículas poliméricas previa evaporación del agua.<sup>35</sup>

Antes de la aplicación, las partículas poliméricas están dispersas en la fase continua de manera que la propia repulsión entre ellas da estabilidad al sistema. Tras la aplicación del producto sobre la superficie a proteger, en la primera etapa, el agua comienza a evaporarse y las partículas se van acercando unas a otras. Esta primera etapa depende en gran medida de la temperatura y humedad ambiental. En una segunda etapa, cuando queda alrededor de un 25% de agua, las partículas poliméricas están densamente empaquetadas, generándose unas fuerzas capilares de atracción. Como la superficie de las partículas es plástica, bien por su propia naturaleza o bien por la presencia de coalescentes que actúan como plastificantes temporales, estas se deforman, adoptando una geometría hexagonal, hasta que finalmente se produce la unión o coalescencia de las mismas. En la tercera etapa se ha formado la película continua con unas propiedades determinadas pero no las finales, que no se alcanzan hasta la completa evaporación de los coalescentes.<sup>39, 43</sup>

Cada recubrimiento en base agua tendrá una temperatura determinada por debajo de la cual las partículas poliméricas serán demasiado rígidas y no se deformarán por la acción de las fuerzas capilares, por lo que no se formará una película homogénea y con buenas prestaciones, en cambio, por encima de dicha temperatura el polímero tendrá la suficiente plasticidad para deformarse y coalescer, formándose una película adecuada. Esta temperatura crítica se conoce como temperatura mínima de formación de film, TMFF, y es próxima a la temperatura de transición vítrea del polímero,  $T_g$ .<sup>43, 44</sup>

Así pues, para que la película continua se forme es necesario que la temperatura de transición vítrea del polímero,  $T_g$ , sea menor que la temperatura mínima de formación de película propia de cada producto, TMFF. Se necesita pues una  $T_g$  baja, pero entonces el problema es que, al tratarse necesariamente de polímeros de bajo peso molecular, tendremos películas con bajas prestaciones mecánicas y baja o nula resistencia al blocking o pegajosidad, que se refiere al pegado entre piezas o componentes, especialmente importante en el manejo de piezas a nivel industrial, y también durante el uso por ejemplo en elementos de carpintería.<sup>3, 11, 39</sup>

Una forma sencilla de resolver este problema es mediante la utilización de coalescentes que actúan como plastificantes temporales, penetrando en las partículas del polímero, permitiendo así la coalescencia. Una vez formado el film, el coalescente difunde hacia la superficie y posteriormente se evapora. Como coalescentes suelen utilizarse diferentes tipos de éteres glicólicos, ésteres y eterésteres de glicol. Pero la utilización de coalescentes, normalmente alrededor de un 5%, aumenta el contenido en COVs, lo que va en contra de las legislaciones medioambientales actuales. El desarrollo de nuevas tecnologías de polimerización ha permitido solucionar este problema, con la obtención de polímeros autoreticulables, core-shell y polímeros secuenciales.<sup>8, 44</sup>

Para la autoreticulación se utilizan resinas (acrílicas, poliuretánicas o mezclas de ambas) funcionalizadas con diferentes grupos químicos que dan origen a reacciones de reticulación una vez que se evapora el agua y las cadenas se aproximan. Existen varios mecanismos de autorreticulación que pueden ser activados por la variación del pH o de la temperatura.<sup>44</sup>

La tecnología core-shell consiste en hacer un sembrado en la emulsión de partículas pequeñas con una  $T_g$  determinada y éstas partículas se recubren por polimerización con otras con una  $T_g$  diferente, para obtener partículas poliméricas con un núcleo duro y una envoltura blanda o a la inversa, de manera que al final de la coalescencia se consigue un film con una “ $T_g$  media”, Figura 2.21.<sup>39-40</sup>

Los polímeros secuenciales o por inclusión consisten en una estructura polimérica blanda con discontinuidades formadas por polímeros duros, y se obtienen variando la secuencia de adición de polímeros conforme avanza el proceso de polimerización, Figura 2.21.<sup>39</sup>

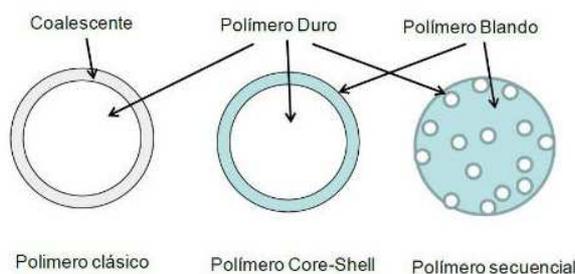


Figura 2.21. Esquema de partículas poliméricas clásicas, Core-Shell y secuenciales.<sup>45</sup>

Con los polímeros core-shell y secuenciales, la parte dura proporciona dureza y resistencia al blocking, mientras que la parte blanda proporciona elasticidad y resistencia al impacto, por ejemplo frente al granizo.<sup>39</sup>

Como ya hemos indicado anteriormente, Figura 2.19, el **ligante** es el componente más importante porque determina las principales propiedades finales del recubrimiento. Los más utilizados en la formulación de lasures en base agua, son las resinas acrílicas y las poliuretánicas, utilizándose en esta tesis las primeras.

Las **resinas acrílicas** termoplásticas son las más valoradas en el sector de acabados de la madera para exterior por su transparencia, durabilidad en exterior y por su resistencia química y física, aunque también son caras. Los llamados acrilatos puros se obtienen por polimerización de ésteres de los ácidos acrílicos y metacrílicos, Figura 2.22, mientras que el término copolímeros acrílicos se utiliza cuando se incluyen otros monómeros como el estireno, compuestos vinílicos insaturados, viniltolueno, ésteres vinílicos, cloruro de vinilo, etc.<sup>3, 41, 46</sup>



Figura 2.22. Izquierda, poliacrilatos. Derecha, polimetacrilatos.<sup>8</sup>

Se obtienen mediante reacciones de adición en cadena, que son muy versátiles y permiten obtener una gran variedad de estructuras poliméricas con propiedades finales distintas. La reacción implica a los dobles enlaces presentes en la estructura química, y las propiedades finales del polímero dependerán principalmente de los monómeros utilizados, del peso molecular y de la posible modificación con monómeros funcionales. Debido a la mayor movilidad de sus cadenas moleculares, los ésteres acrílicos producen polímeros más blandos que los correspondientes metacrilatos, en los que los grupos metilo ejercen un efecto estérico restrictivo.<sup>3, 39</sup>

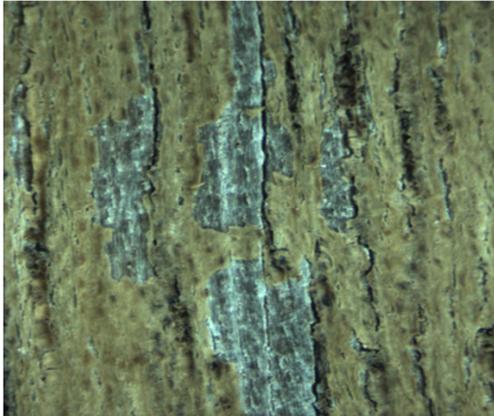
Las resinas acrílicas se caracterizan por formar películas con gran elasticidad, requisito fundamental en acabados para madera, y con buena durabilidad en exterior, pero las películas que forman también son blandas, lo que supone un problema frente al blocking o pegajosidad. Utilizar polímeros con Tg elevada para solucionar o minimizar el problema tiene el inconveniente de que aumentamos la TMFF, lo que ocasiona problemas en la formación de la película. Para cubrir la necesidad de una TMFF baja, que permita una correcta formación de película a temperaturas bajas (hasta 5° C) y una Tg elevada que proporcione una buena resistencia al “blocking”, se recurre a la combinación de monómeros con Tg baja, como el acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, ácido versático, etc. y monómeros con Tg alta como el metacrilato de metilo, metil-metacrilato, estireno, acetato de vinilo, etc, lo que permite no solo tener unas propiedades finales determinadas sino también ajustar la Tg del

sistema, que es fundamental en el proceso de coalescencia en la formación de la película, pero para ello es necesario recurrir a la utilización de elevadas concentraciones de coalescentes, con el inconveniente de que incrementamos el contenido en COVs. Otras soluciones pasan por utilizar tecnologías de autoreticulación, core-shell o de polímeros secuenciales.<sup>3, 39</sup>

Con el objetivo de bien abaratar costes, bien mejorar determinadas propiedades, se están utilizando híbridos de resinas acrílicas poliuretánadas, o mezclas de dispersiones acrílicas con emulsiones alquídicas. En el primer caso las dispersiones de poliuretanos mejoran las propiedades mecánicas y además permiten reducir el contenido en COVs de las dispersiones acrílicas al mismo tiempo que mejoran su flexibilidad. En este tipo de mezclas los enlaces por puentes de hidrógeno tienen un papel fundamental en la formación de una película final bien cohesionada. Por otra parte, las mezclas de dispersiones acrílicas con emulsiones alquídicas se están utilizando solo en imprimaciones debido a que, por la incompatibilidad de las resinas, suelen dar sistemas con bajo brillo con formación de cierto velado, lo que se atribuye a la formación de agregados de las partículas acrílicas durante la formación de la película así como a las diferencias en el índice de refracción de ambas resinas.<sup>47</sup>

### 2.3.2.- Deterioro de los recubrimientos en madera en exterior

En la durabilidad de los productos de madera con recubrimientos superficiales influyen factores muy diversos tales como la geometría de las piezas, la selección de la especie de madera y de los productos de acabado, y la calidad de los mismos, el grado de humedad de la madera en la aplicación o la correcta aplicación de los productos (número de capas, gramaje, secado), así como el grado de exposición a los agentes atmosféricos (en contacto directo con el suelo o con el agua, exposición directa a la radiación o parcialmente cubierta, zona geográfica, etc). Pero para el objeto de este estudio nos centraremos en el mecanismo de degradación por **envejecimiento de los recubrimientos**, entendiéndose dicho envejecimiento como la degradación que sufren por la acción de los agentes atmosféricos. Dicha degradación, al igual que ocurre con la madera, apartado 2.2.3, se inicia principalmente por efecto de la radiación solar y se acelera con la temperatura y con la presencia de agua, tanto de la humedad ambiental como por el agua de lluvia<sup>33,38</sup>. Los efectos, o defectos, que se pueden producir en cualquier tipo de recubrimiento aplicado sobre cualquier sustrato son: velados, pérdida de adherencia y deslaminación, cambios de brillo y/o color, fragilidad, agrietamientos, formación de ampollas y desconchados, Figura 2.23. Pero en el caso de la madera, a diferencia de otros sustratos, por sus propiedades intrínsecas (material orgánico, anisotrópico, poroso,..), apartado 2.2.2, y por su propio envejecimiento en exterior, el deterioro de los recubrimientos puede ser más acusado, y la durabilidad prolongada del conjunto más difícil de conseguir, de ahí la dificultad en la formulación de los productos, la complejidad en la selección y la importancia de una correcta aplicación.<sup>3, 33, 38</sup>



Pérdida de brillo, agrietamiento, deslaminación.



Agrietamiento, deslaminación, crecimiento de hongos.



Formación de ampollas, cambio de color, fragilidad, cuarteamiento, deslaminación.



Aparición de velados.



Pérdida de adherencia, deslaminación.



Pérdida de color y brillo.

*Figura 2.23. Defectos de los recubrimientos que pueden aparecer en exposición en exterior.*



*Figura 2.24. Defecto en mobiliario urbano, 24 bancos, tras seis meses de la instalación: fragilidad, agrietamiento y pérdida del recubrimiento.*

Antes de profundizar en el proceso de inicio de la degradación de los recubrimientos por efecto de la radiación, es importante recordar que, en el caso de la protección superficial de la madera en exterior, son propiedades necesarias de los recubrimientos:<sup>8, 33, 37, 48</sup>

- flexibilidad o elasticidad, para poder adaptarse a los movimientos dimensionales de la madera producidos por los cambios de temperatura y humedad, para evitar cuarteamientos de la película de acabado, que a su vez crea puntos de ataque directos sobre la madera, e incluso el recubrimiento puede llegar finalmente a desprenderse si la adherencia al sustrato no es correcta.
- resistencia al blocking o pegajosidad, imprescindible en el acabado de elementos para carpintería de exterior. Como consecuencia de una baja resistencia al blocking, puede llegar a desprenderse el recubrimiento, dejando la madera completamente desprotegida.
- impermeabilidad al agua líquida, porque en caso contrario la acumulación de agua en la interfase madera-película de acabado puede provocar hinchamiento de las fibras de madera, ataque por hongos, velados y desprendimiento por falta de adherencia.
- permeabilidad al vapor de agua, necesaria para que se produzca una eliminación lo suficientemente rápida de las moléculas de vapor de agua a través de la película, evitando una acumulación de humedad en la interfase

madera –película de acabado que podría ocasionar los mismos problemas comentados en el caso de la permeabilidad al agua líquida.

- resistencia frente a la radiación UV y visible, para evitar tanto los problemas de degradación del sustrato, en el caso de recubrimientos transparentes, como de los propios recubrimientos. Como consecuencia de la acción de la radiación solar, en acabados transparentes podemos tener defectos de cambios de color de la madera por fotooxidación de la lignina, desprendimiento del recubrimiento como consecuencia de la degradación de la lignina y la celulosa, amarilleamiento del recubrimiento y fragilidad, llegando al cuarteamiento del recubrimiento, que algunos estudios relacionan con un aumento de la Tg durante el proceso de envejecimiento.<sup>49</sup>

### EFFECTO DE LA RADIACIÓN SOLAR<sup>46, 50, 51</sup>

La radiación UV es la principal responsable de la fotodegradación de los polímeros al provocar la rotura de enlaces, mientras que la radiación visible, menos energética, provoca procesos de degradación oxidativa irreversibles, Figura 2.25.

En la fotodegradación se diferencian dos procesos distintos, uno de fotólisis y otro de autooxidación.

- 1) La *fotólisis* es un proceso complejo, que transcurre en dos etapas:
  - 1.1) absorción de la radiación UV por ciertos grupos cromóforos del ligante, básicamente grupos carbonilo, con la consiguiente excitación del polímero.
  - 1.2) la disipación de la energía de los cromóforos excitados da lugar a la formación de radicales libres, por rotura de cadenas, por abstracción de hidrógeno o, indirectamente, por formación de hidroperóxidos.
- 2) En la autooxidación, los radicales libres que se forman durante la fotólisis se combinan con el oxígeno para formar, en primer lugar, radicales peróxido. Estos atacan la cadena polimérica, mediante abstracción de hidrógeno, formándose radicales hidroperóxido y otros radicales libres. Los radicales hidroperóxido, que son muy inestables frente a la radiación UV y la temperatura, se descomponen originando radicales libres adicionales, que a su vez pueden atacar la cadena polimérica mediante abstracción de hidrógeno.

La formación de radicales libres, altamente reactivos, en la película de acabado puede ocasionar reacciones intrapoliméricas complejas, como roturas de cadena o volatilización de fragmentos poliméricos pequeños. Por otra parte, también pueden producirse reticulaciones entre las cadenas y, si la densidad de reticulación es demasiado alta, la película se volverá quebradiza.<sup>16, 33, 52</sup>

El grado de cambio o degradación, desde cambios de coloración o pérdida de prestaciones mecánicas, a la completa destrucción del recubrimiento, y

consecuentemente del sustrato, que llegue a producirse dependerá de la naturaleza química de la estructura polimérica.

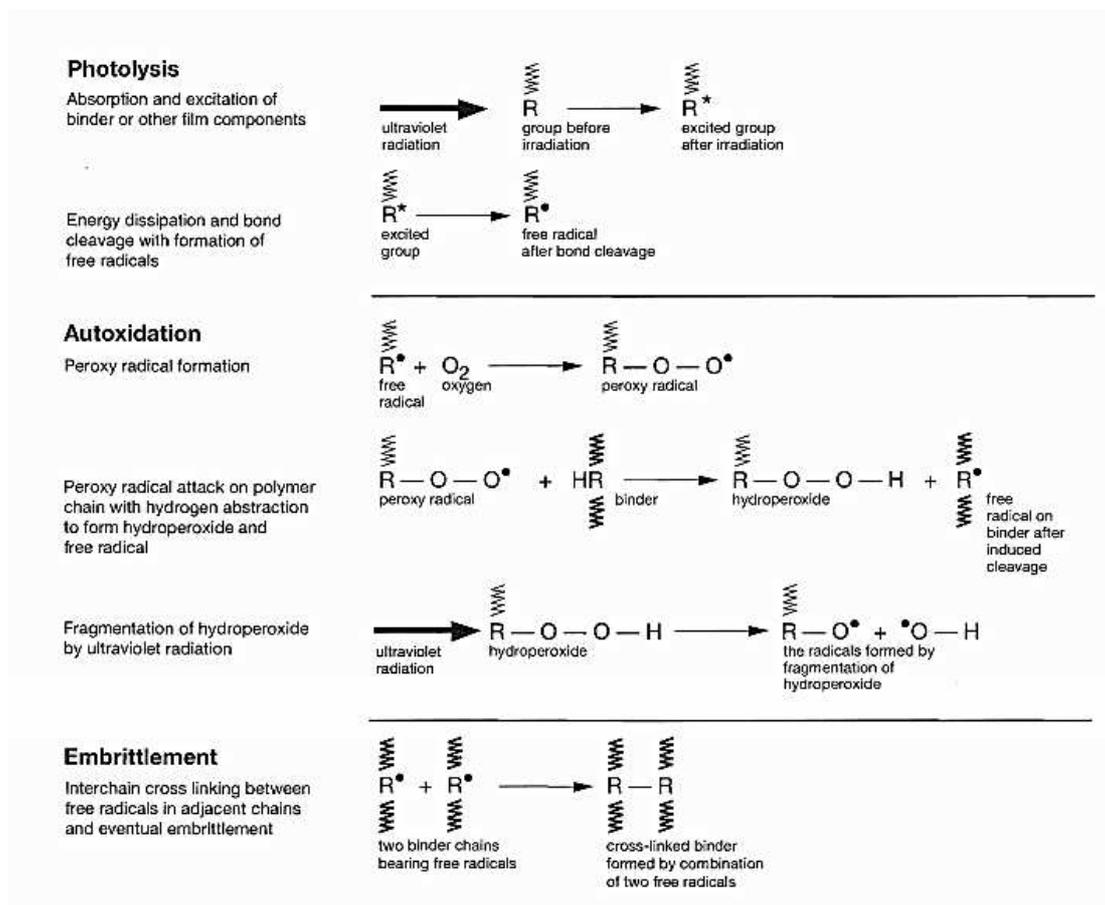


Figura 2.25. Fotólisis, autooxidación y quebradidad de una película de recubrimiento.<sup>51</sup>

### 2.3.3.- Aditivos para la protección frente a la radiación UV

Para evitar o minimizar la fotodegradación de los recubrimientos transparentes y, a su vez, del sustrato de madera, se incorporan a los recubrimientos productos protectores y filtros solares. En el caso de recubrimientos transparentes coloreados se utilizan además óxidos de hierro transparentes, que, aparte de dar color sin opacidad, actúan como filtros de la radiación UV<sup>3</sup>, apartado 2.3.1.

Los estabilizadores o protectores de la radiación, se pueden dividir en cuatro clases, en función de su forma de actuación.<sup>53</sup>

- Absorbentes UV, absorben la radiación UV y liberan la energía en forma de calor o luminiscencia.
- Destruidores o captadores de radicales libres, reaccionan con los radicales libres que se generan en las reacciones de fotodegradación.

- Quenchers, desactivan estados excitados de las moléculas mediante transferencia de electrones, o de energía, a través de mecanismos químicos.
- Destruyores de hidroperóxidos, liberan alcoholes para neutralizar los radicales hidroxilo y alquilo que intervienen en los mecanismos de degradación.

Los requisitos que ha de satisfacer un estabilizante adecuado son, además de ser efectivo, una buena durabilidad, sin coloración, de fácil incorporación en el medio, escasa volatilidad y compatibilidad con los ligantes. Pero los quenchers y los captadores de hidroperóxidos tienen ya de por sí una coloración elevada por lo que para acabados transparentes solo se utilizan los absorbentes UV y los captadores de radicales libres.

### **2.3.3.1.- Filtros orgánicos**

Los absorbentes o filtros UV son sustancias orgánicas incoloras con alto coeficiente de absorción en la región UV del espectro solar, en el intervalo entre 280 y 400 nm.<sup>54</sup>

En los filtros UV, además del perfil de absorbancia, es importante la estabilidad fotoquímica, o fotopermanencia, que se expresa como la persistencia de un filtro UV durante su exposición a la radiación e indica su eficiencia a largo plazo. La pérdida de los filtros UV durante la exposición en exterior ocurre tanto por degradación fotoquímica de la propia molécula orgánica, dependiendo de su fotoestabilidad, como por pérdida física por evaporación, por lixiviado o migración, dependiendo de su peso molecular, impedimento estérico y polaridad.<sup>55, 56</sup>

La efectividad de los absorbentes UV depende de su absorción característica, así cuanto mayor sea la absorbancia mayor será el efecto de apantallamiento de la luz UV y mayor el efecto de estabilización, pero teniendo en cuenta la ley de Lambert-Beer, la absorbancia también depende del coeficiente de extinción (constante característica de cada sustancia, que define la cantidad de radiación que absorbe a una longitud de onda determinada por unidad de concentración), de la concentración del absorbente UV en el recubrimiento y también del espesor de película, por lo que la protección es menos efectiva en la superficie, donde sí que actúan los captadores de radicales libres, HALS, apartado 2.3.3.2.<sup>3, 5, 52, 57, 58</sup>

En cuanto a las sustancias que se están utilizando como absorbentes UV, primero, se introdujeron los derivados de las 2-hidroxibenzofenonas, BP, Figura 2.26, que se caracterizan por cubrir una región estrecha del espectro, aproximadamente hasta 360 nm, y tienen poca fotoestabilidad.<sup>59</sup>

Para mejorar este comportamiento, se introdujeron otros compuestos orgánicos derivados del 2-(2-hidroxifenil)-benzotriazol, BTZ, Figura 2.26, con un intervalo de absorción más amplio, llegando hasta los 385nm, y mejor fotoestabilidad que las benzofenonas<sup>60</sup>. Tienen un máximo de absorción alrededor de 300nm y otro alrededor de 350nm. La absorbancia de estos compuestos depende del peso molecular, mientras que el tipo de sustitución afecta a la intensidad del pico más que a la posición, longitud de onda, del mismo.<sup>55</sup>

Los últimos filtros UV desarrollados se basan en la 2- hidroxifenil-s-triazina, HPT, Figura 2.26. Tienen coeficientes de extinción más altos y mayor fotoestabilidad que los anteriores. El intervalo de absorción llega a los 395nm. Este tipo de filtros permiten, mediante la selección adecuada de los sustituyentes, crear filtros para sectores que requieren elevadas prestaciones como el de automoción, y el de recubrimientos para madera de exterior.<sup>41, 56, 60</sup>

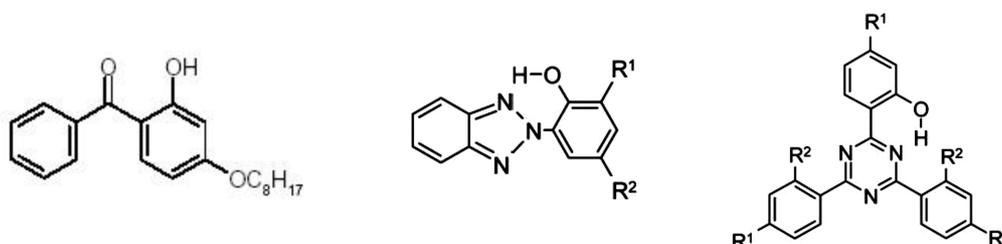


Figura 2.26. De izquierda a derecha, estructura química de un derivado de la benzofenona<sup>8</sup>, de los derivados del 2-(2-hidroxifenil)-benzotriazol, BTZ<sup>59</sup>, de los derivados de la 2- hidroxifenil-s-triazina, HPT<sup>59</sup>.

El mecanismo de actuación de los absorbentes o filtros UV consiste en transformar la radiación UV que absorben en calor, que se disipa mediante un mecanismo de tautomerismo ceto-enólico, que implica cambios estructurales reversibles, Figura 2.27. Los diferentes niveles de energía de las estructuras resultan en una absorción selectiva de la luz UV con transformación simultánea de la energía absorbida en calor y restablecimiento del absorbente UV a su estado inicial.<sup>41, 59</sup>

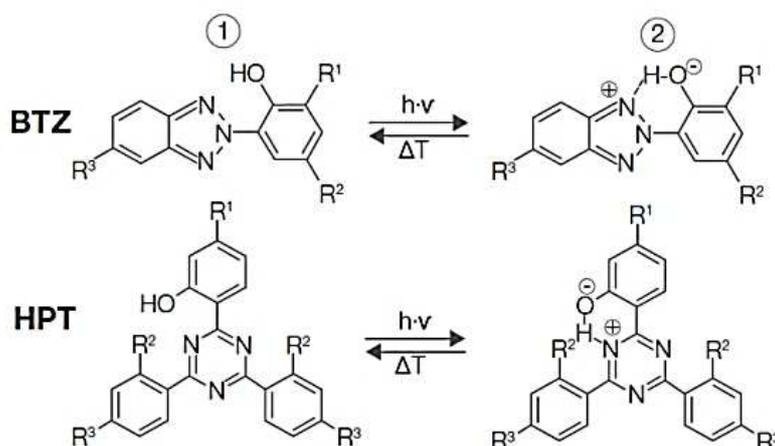


Figura 2.27. Conversión de la radiación UV en calor mediante tautomerismo ceto-enólico de los absorbentes UV derivados del 2-(2-hidroxifenil) – benzotriazol y 2- hidroxifenil-s-triazina<sup>52</sup>.

Otros filtros orgánicos UV que se han estado utilizando son acrilonitrilos sustituidos y oxalilidas pero son menos efectivos incluso que las benzofenonas, Figura 2.28.<sup>51</sup>

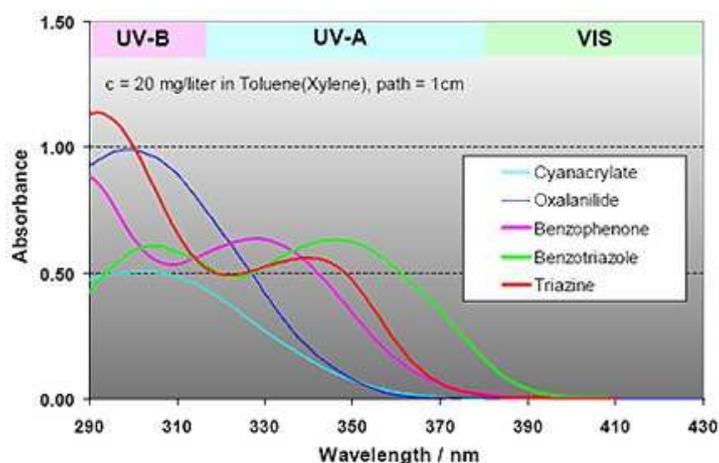


Figura 2.28. Espectro de absorción UV de los diferentes tipos de filtros orgánicos utilizados en recubrimientos. <sup>61</sup>

### 2.3.3.2.- Captadores de radicales libres, HALS. <sup>5, 41, 59, 62</sup>

Los captadores de radicales libres son sustancias que reaccionan con los radicales libres que se generan en las reacciones de fotodegradación, convirtiéndolos en sustancias estables, inhibiendo o retardando así las reacciones de fotooxidación de los polímeros.

Son agentes de transferencia de energía, que hacen que las moléculas con estados excitados de energía vuelvan a sus estados base estables.

Los más utilizados son aminas con impedimento estérico que se conocen como HALS (Hindered Amine Light Stabilisers), son derivados difuncionales de las piperidinas, concretamente derivados de la 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, Figura 2.29.

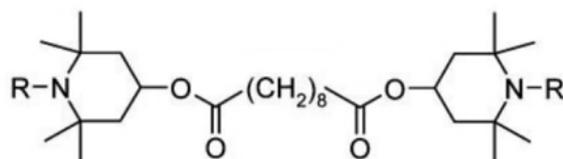


Figura 2.29. Estructura química para los derivados de la 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, HALS. <sup>59</sup>

Las propiedades específicas de estas sustancias, como basicidad, solubilidad, resistencia a la migración y estabilidad térmica dependen de su peso molecular, de los enlaces entre los anillos de piperidina y de los sustituyentes unidos al nitrógeno de los anillos de piperidina. Los sustituyentes determinan la basicidad, y mientras que los HALS básicos pueden interaccionar con otros componentes del producto de acabado, como biocidas o pigmentos, disminuyendo las prestaciones finales del producto, los ácidos no, por eso estos últimos son los más utilizados.

El **mecanismo de actuación** de estos captadores de radicales libres es complejo y no está del todo elucidado, pero se basa en que se regeneran, siendo capaces de continuar reaccionando con más radicales libres, y de ahí su alta eficacia y durabilidad. El mecanismo más aceptado tiene que ver con el ciclo Denisov, Figura 2.30, según el cual, el compuesto HALS (1) en presencia de radiación UV y oxígeno se transforma en radicales nitroxilo (2) que reaccionan con los radicales libres generados en la fotodegradación del polímero, formándose aminoéteres (3), los cuales a su vez reaccionan con los radicales peróxido, transformándolos en especies estables y regenerándose los radicales nitroxilo.

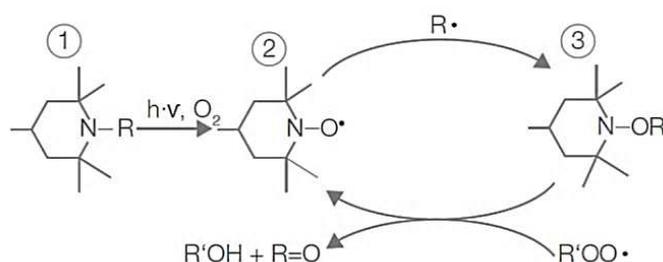


Figura 2.30. Ciclo Denisov. Mecanismo de actuación de los HALS.<sup>52</sup>

Se consiguen buenos resultados con bajas concentraciones, Tabla 2.6, y, a diferencia de los filtros UV, son independientes del espesor de película, actuando también en superficie, ayudando así a prevenir los defectos de pérdida de brillo y agrietamiento, consecuencia también de la fotodegradación.

Tabla 2.6. Ejemplo de concentraciones de filtros UV y HALS recomendadas en función de la pigmentación del producto. Los porcentajes indicados son respecto del total del producto.<sup>52</sup>

Pigmentación	Filtro UV (%) <sup>(*)</sup>	HALS (%)
Transparente	1-1,5	0,5-1,0
Semitransparente	0,5	0,5-1,5
Pigmentado	0,0-0,5	1,0-2,0

<sup>(\*)</sup>Dependerá del espesor final de película seca.

Para la protección de los lasures se emplean sistemáticamente combinaciones de absorbentes o filtros UV, protección en masa, y HALS, protección en masa y en superficie. De hecho, la mayoría de los fabricantes presentan combinaciones de ambos ya preparadas para su incorporación.

Por otra parte, existen los llamados estabilizadores de lignina, productos patentados<sup>52</sup>, que se basan en un tipo específico de HALS monofuncionales. Estos capturan los radicales libres formados por la exposición a la luz visible en la superficie de la madera, que degrada a la lignina aunque más lentamente que la radiación UV, y que no puede ser retenida por los filtros UV, porque, en el mejor de los casos, solo pueden filtrar radiaciones con longitud de onda hasta 400nm. Se aplica directamente sobre la

madera, previo a la aplicación del producto o proceso de acabado propiamente dicho con mezcla de HALS y filtros UV.

### **2.3.3.3.- Filtros UV inorgánicos. Nanopartículas**

Los filtros UV inorgánicos, conocidos como filtros minerales, son principalmente óxidos metálicos en tamaño nanométrico.

En general, la utilización de nanopartículas, tamaño de partícula inferior a 100nm, en el sector de pinturas y barnices, se basa en el cambio de propiedades debido a su mayor área superficial.<sup>6</sup>

Surgen como alternativa a los filtros UV orgánicos, cuya desventaja principal es su pérdida en el tiempo por evaporación, lixiviado o migración, además de las pérdidas por reacciones fotoquímicas, disminuyendo su efectividad a largo plazo, lo que no ocurre con las nanopartículas.

Existiendo muchas publicaciones al respecto, la mayor parte de investigaciones se han centrado en el uso de nanopartículas de ZnO, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub><sup>6, 63, 64</sup>. Su mecanismo de actuación para la protección frente a la radiación de recubrimientos y sustratos se basa en su comportamiento como semiconductores y en su capacidad para reflejar la radiación, cumpliendo además con el requisito de transparencia para los recubrimientos de madera, aunque en menor medida que los filtros orgánicos, puesto que la dispersión de la luz se reduce significativamente al depender del tamaño de partícula.<sup>6</sup>

Las nanopartículas de ZnO, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> tienen una banda prohibida en el intervalo de 2,9 a 3,5 eV, y como la radiación UV tiene una energía superior a la de la banda prohibida, al ser absorbida por estas nanopartículas provoca la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, relajándose con emisión calor.<sup>6, 63, 64</sup>

Una de las desventajas de los filtros minerales frente a los orgánicos es que su mayor absorción en la zona visible, comparada con la de los filtros orgánicos, disminuye la transparencia del recubrimiento. En los tres tipos de nanopartículas, la transparencia final dependerá de la concentración, del tamaño de partícula, del tamaño de los posibles aglomerados y del índice de refracción, de forma que cuanto menores sean estos parámetros mayor será la transparencia.<sup>6, 65, 55</sup>

En lo que respecta a la diferencia de comportamiento entre los tres tipos de nanopartículas, las de CeO<sub>2</sub> presentan una longitud de onda de corte menor que las de TiO<sub>2</sub> y ZnO, aunque con mayor protección frente a la radiación UV-B, Figura 2.31. La longitud de onda de corte, para un 50% de transmitancia, sería de 350 nm, similar a la de las benzofenonas orgánicas. Sin embargo, las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y ZnO, a diferencia de las de CeO<sub>2</sub>, presentan actividad fotocatalítica, que provoca la degradación del polímero por ataque de los radicales libres que se generan en presencia de oxígeno. Para evitar el problema de la fotodegradación fotocatalítica provocado por estos materiales se han desarrollado tratamientos superficiales para las

mismas con compuestos inertes orgánicos e inorgánicos, como por ejemplo óxido de aluminio, o siloxanos. Las modificaciones superficiales también se utilizan para mejorar las interacciones con las matrices poliméricas en las que se embeben, evitando la formación de floculados y agregados.<sup>6, 54, 55, 63, 66, 67</sup>

Las nanopartículas de ZnO, comparadas con las de TiO<sub>2</sub>, tienen menor índice de refracción, y por lo tanto mayor transparencia, además de una absorción mayor en la zona UV.<sup>38</sup>

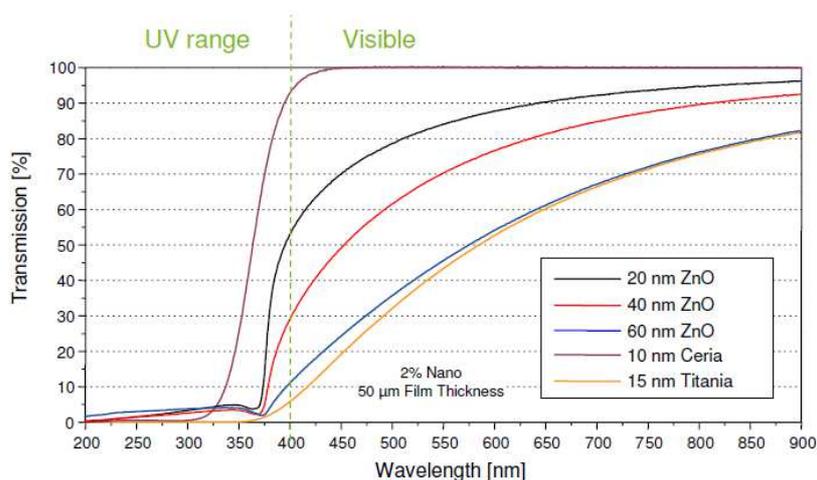


Figura 2.31. Comparación del % de transmitancia para dispersiones de nanopartículas comerciales de CeO<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, para una misma concentración de aditivo, 2%, y un mismo espesor de película seca, 50 μm.<sup>67</sup>

La desventaja de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> frente al ZnO y CeO<sub>2</sub> es que confieren menos transparencia al recubrimiento final.<sup>54</sup>

Otra desventaja de los filtros minerales frente a los orgánicos es la dificultad de incorporación en los productos de recubrimiento o productos base, por lo que se prefieren las dispersiones de nanopartículas en lugar de en polvo seco porque este da más problemas de floculación y de formación de agregados. En las dispersiones comerciales es bastante común la utilización de ácido poliacrílico, poliacrilamida y sus copolímeros para dispersar las partículas minerales en un medio acuoso.<sup>63</sup>

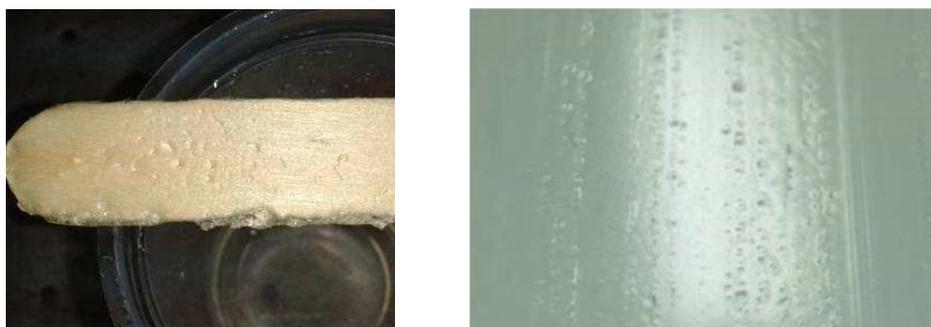
En este aspecto, las principales barreras para la utilización de nanopartículas en recubrimientos en general, y para el caso concreto de la protección frente a la radiación UV, son:<sup>6, 38, 68</sup>

- Dispersión de las nanopartículas. Si las nanopartículas no se dispersan hasta su tamaño de partícula primario, no se conseguirá transparencia, excepto que el índice de refracción del formulado base coincida exactamente con el de la partícula, hecho bastante improbable. Los defectos visibles consistirán en separación de fases y/o velados importantes. Además, la formación de aglomerados, debido a la elevada energía superficial de las nanopartículas, disminuirá las prestaciones técnicas buscadas, y también pueden comportarse como puntos de tensión en la matriz polimérica, favoreciendo la aparición de grietas durante su uso, Figura 2.32 .

- **Compatibilidad de la dispersión:** además de tener una dispersión estable de partículas primarias, ha de ser compatible con el producto base al que se va a incorporar, lo que incluye la adecuada interacción con la matriz polimérica en la que se embebe, para conseguir unas buenas prestaciones técnicas. Teniendo en cuenta la gran variedad de componentes o ingredientes de los recubrimientos (resinas, aditivos, biocidas, etc), y la gran cantidad de variables presentes (tipo de resina, solubilidad, pH, etc), es difícil tener éxito con una dispersión tipo de nanopartículas para todo producto base. En caso de incompatibilidad química se produce un aumento desmesurado de la viscosidad que da lugar a gelificaciones, Figura 2.33.
- **Concentración óptima:** es necesario ajustar para cada formulación la concentración óptima que garantiza la mejor relación coste-prestaciones- aspecto simultáneamente, pues no siempre funciona quedarse con el intervalo tipo de concentraciones recomendadas por el fabricante de los aditivos de nanopartículas.



*Figura 2.32. Formación de grietas de red al secarse el recubrimiento con nanopartículas aplicado sobre un soporte de madera. Las nanopartículas se adicionaron mediante post-aditivación a un recubrimiento base que no daba problemas en la aplicación.*



*Figura 2.33. Ejemplo de efectos por incompatibilidad química entre aditivos de nanopartículas y el formulado base en mezclas de productos de curado UV con nanopartículas de óxido de silicio modificadas. Efecto de gelificación, izquierda, y de floculación con formación de grandes aglomerados, derecha.*

Las dispersiones de nanopartículas pueden incorporarse mediante post-aditivación o in-situ. La post-aditivación consiste en incorporar el aditivo de nanopartículas al producto o formulado base de recubrimiento (matriz polimérica, aditivos surfactantes,

dispersantes, humectantes, cargas, pigmentos, etc), utilizándose sistemas de mezclado convencionales en la industria de recubrimientos. La adición in-situ consiste en la adición de los aditivos de nanopartículas directamente a la dispersión de monómeros y/o oligómeros y la posterior polimerización de la mezcla. Aunque este segundo método es preferible para una mejor homogenización, es solo posible para empresas que fabrican sus propias resinas, mientras que la post-aditivación es más accesible a todo tipo de empresas, por lo que es la tendencia que se ha seguido, existiendo aditivos comerciales tipo de las distintas nanopartículas, dispersadas en diferentes medios, para su incorporación en sistemas en base agua o en base disolvente, sin tener en cuenta el resto de componentes del formulado base.<sup>6, 68</sup>

En cuanto a los estudios consultados, los resultados que se han encontrado son muy diversos, no siempre comparándose con el mismo producto base aditivado con filtros orgánicos convencionales, sino que en muchos estudios, la comparación se realiza respecto del producto base sin aditivar. En los estudios en los que sí que hay una comparación de un mismo producto base aditivado con filtros orgánicos y con nanopartículas inorgánicas, se coincide en que los filtros inorgánicos se comportan mejor que los sistemas con derivados de benzofenonas, pero hay variedad de comportamientos reportados en el caso de los derivados de los benzotriazoles y de las hidroxifenil -s-triazinas, dependiendo el caso unas veces se comporta mejor y otras peor, Figura 2.34, todo esto en el caso de películas de recubrimiento aplicadas sobre vidrio, porque en el caso de estudios realizados directamente sobre madera, a la variabilidad debida al tipo y concentración de aditivo, tratamiento de dispersión, modo de incorporación, compatibilidad con el producto base, gramaje aplicado, hay que añadirle la diferencia de comportamiento según la especie de madera.<sup>6, 56, 64, 69</sup>

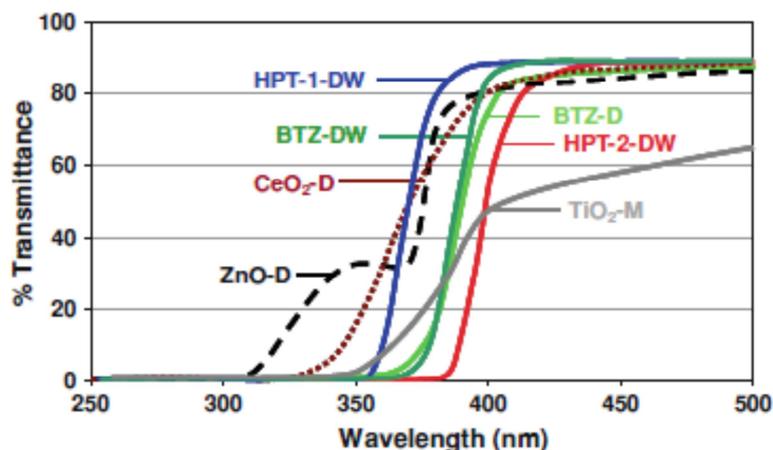


Figura 2.34. Perfiles de transmitancia de filtros orgánicos e inorgánicos incorporados en un producto acrílico en base acuosa. Comparación para una misma concentración de aditivo, 0,5% sobre el total de la formulación, y un mismo espesor de película seca, 70  $\mu\text{m}$ .

En los estudios en los que se registran resultados positivos se utilizan sistemas de varias capas, en la mayoría de los casos un pretratamiento con una imprimación, con o sin estabilizante de lignina, mínimo, una o dos capas de producto de acabado, barniz o lasur, con gramajes finales entre 150 y 250  $\text{g}/\text{m}^2$ , recomendándose al igual que con los filtros orgánicos, la combinación con HALS.<sup>5, 54, 70, 71</sup>

Por otra parte, en los pocos sistemas comerciales de acabado con nanopartículas disponibles en el mercado, los resultados se garantizan para sistemas transparentes coloreados con óxidos de hierro transparentes, mientras que existen sistemas del mismo tipo, y sin nanopartículas, que se comportan del mismo modo.

Así pues, asumiendo que las nanopartículas de ZnO, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> tienen capacidad para actuar como filtros inorgánicos, y tras más de una década de investigaciones, existiendo además productos comerciales en el mercado específicos para recubrimientos, la duda está en porqué su uso no se ha establecido de forma generalizada, existiendo pocas empresas con productos aditivados con nanopartículas en su catálogo. Existen varias opiniones al respecto, destacándose o coincidiendo en que las prestaciones técnicas que se pueden llegar a conseguir, en el caso de superar los problemas de compatibilidad química, adecuada dispersión y concentración óptima en cada caso, no compensan el incremento de precio respecto de la utilización de los filtros orgánicos de mayor fotoestabilidad como son los derivados de la 2- hidroxifenil-s-triazina, HPT.<sup>6, 64, 56, 68, 72</sup>

Una empresa fabricante de nanopartículas, analizando la situación con la finalidad de encontrar una solución, indica, y es una opinión bastante generalizada en el sector, que la razón podría estar en la evolución del uso de nanopartículas en general en el sector de los recubrimientos. En unos casos, los productos basados en nanopartículas fueron desarrollados por empresas especialistas en la síntesis de nanopartículas, pero sin experiencia en el área de recubrimientos. En otros casos, multinacionales de aditivos para el sector de recubrimientos con un gran bagaje técnico y comercial en el sector de acabados pero con poco conocimiento de los nanomateriales desarrollaron productos o compraron directamente la tecnología, y tal vez, prematuramente, los pusieron en el mercado.<sup>68</sup>

En una encuesta realizada por una plataforma digital especializada en formulación para recubrimientos, a sus miembros, sobre los motivos por los que la nanotecnología no ha conseguido reemplazar a los filtros orgánicos, las respuestas de 149 participantes fueron:<sup>72</sup>

- Efectividad - coste de las nanopartículas frente a los filtros orgánicos convencionales: 47.3 %.
- Dispersión completa y adecuada de las nanopartículas: 26.7 %.
- Compatibilidad de las nanopartículas con las formulaciones de recubrimientos: 18.5 %.
- Determinación de la concentración óptima de nanopartículas en el formulado base: 7.5 %.

## 2.4.- Referencias Bibliográficas.

1. SHR Stichting Hout Research. <http://www.shr.nl/>.
2. ACCOYA. <https://www.accoya.com/>.
3. Bulian, F.; Graystone, J. A., *Wood coatings. Theory and Practice*. 1st ed.; Amsterdam, 2009.
4. Pérez, R.; Domínguez, N.; Juan, F.; Millá, L., Clear varnishing systems for thermal treated non high durable wood intended for exterior use. In *6th Woodcoatings Congress*, Amsterdam, 2008.
5. Forsthuber, B.; Grüll, G., The effects of HALS in the prevention of photo-degradation of acrylic clear topcoats and wooden surfaces. *Polymer Degradation and Stability* **2010**, 95 (5), 746-755.
6. Nikolic, M.; Lawther, J. M.; Sanadi, A. R., Use of nanofillers in wood coatings: a scientific review. *Journal of Coatings Technology and Research* **2015**, 12 (3), 445-461.
7. Peraza, F.; Arriaga, F.; Guindeo, A.; García, L.; Kasner, C.; Medina, G.; Palacios, P.; Touza, M., *Especies de maderas para carpintería, construcción y mobiliario*. 1997.
8. Rodríguez Torres, B., Curso de lasures para madera. AETEP, Colegio Oficial de Químicos, Marzo 2004.
9. Wiedenhoft, A. C.; Miller, R. B., Structure and function of wood. In *Handbook of wood chemistry and wood composites*. , CRC Press: Boca Raton, Fla. , 2005; pp 9-33.
10. Bergman, R. C., Zhiyong; Carll, Charlie G.; Clausen, Carol A.; Dietsberger, Mark A.; Falk, Robert H.; Frihart, Charles R.; Glass, Samuel V.; Hunt, Christopher G.; Ibach, Rebecca E.; Kretschmann, David E.; Rammer, Douglas R.; Ross, Robert J.; Star, *Wood Handbook, Wood as an Engineering Material*. Forest Products Laboratory. General Technical Report FPL-GTR-190. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory Madison, WI: U.S., 2010; p 508.
11. Martínez, A., Ind. Químicas Iris. Recubrimientos para madera de exterior. Curso de formulación: pinturas y barnices. AIDIMA: 2009 - 2011.
12. Pandey, K. K., A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 71 (12), 1969-1975.
13. Rowell, R. P., R.; Han, J.; Rowell, J.; Tshabalala, M., Cell wall chemistry. In *Handbook of wood chemistry and wood composites*., CRC Press: Boca Raton, Fla. , 2005; pp 35-74.
14. Olsson, S. Thesis Enhancing UV protection of clear coated exterior wood by reactive UV absorber and epoxy functional vegetable oil. KTH Royal Institute of Technology, 2014.
15. Sifontes, M. C.; Domine, M. E., Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencias e Ingeniería* 2013, pp 15-46.
16. Feist, W. C. In *Outdoor Wood Weathering and Protection*, Proceedings of 196th meeting of the American Chemical Society. Archeological Wood: Properties, Chemistry, and Preservation., Los Angeles, Advances in Chemistry Series 225. American Chemical Society: Los Angeles, 1989.
17. Rowell, R., *The Chemistry of Solid Wood*. American Chemical Society: 1984; Vol. 207, p 628.
18. Cailleau, G.; Braissant, O.; Verrecchia, E. P., Turning sunlight into stone: the oxalate-carbonate pathway in a tropical tree ecosystem. *Biogeosciences*. **2011**, 8, 1755-1767.

19. Domínguez, N.; Juan, F., Curso Recubrimientos para madera de uso en exterior. AIDIMME. CETIBA: Marruecos, 2015.
20. Rodríguez Rubio A., A. R. L., Casado Sanz, M. y Spavento, E. In *Estudio anatómico de la madera de las principales especies de coníferas de carácter estructural en Castilla y León* 6º Congreso Forestal Español, Vitoria-Gasteiz, Vitoria-Gasteiz, 2013.
21. George, B.; Suttie, E.; Merlin, A.; Deglise, X., Photodegradation and photostabilisation of wood e the state of the art. *Polymer Degradation and Stability* **2005**, *88* (2), 268-274.
22. Williams, R. S., Weathering of wood. In *Handbook of wood chemistry and wood composites*, Rowell, R. M., Ed. CRC Press: Boca Raton, 2005; pp 139-185.
23. Victoria Sharratt, C. A. S. H., Darwin P.R. Kint, A study of early colour change due to simulated accelerated sunlight exposure in Scots pine (*Pinus sylvestris*). *Polymer Degradation and Stability* **2009**, *94* (9), 1589-1594.
24. Pandey, K. K., A note on the influence of extractives on the photo-discoloration and photo-degradation of wood. *Polymer Degradation and Stability* **2005**, *87* (2), 375-379.
25. Kataoka, Y.; Kiguchi, M.; Williams, R. S.; Evans, P. D., Violet light causes photodegradation of wood beyond the zone affected by ultraviolet radiation. *Holzforschung* **2007**, *Vol. 61*, pp. 23–27,.
26. Feist, W. C.; Hon, D. N. S., Chemistry of Weathering and Protection. In *The Chemistry of Solid Wood*, American Chemical Society: 1984; Vol. 207, pp 401-451.
27. George, B.; Suttie, E.; Merlin, A.; Deglise, X., Photodegradation and photostabilization of wood\_state of art COST E18 final seminar.
28. Timar, M. C.; Varodi, A. M.; Gurău, L., Comparative study of photodegradation of six wood species after short-time UV exposure. *Wood Science and Technology* **2016**, *50* (1), 135-163.
29. Pandey, K. K., Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood. *Polymer Degradation and Stability* **2005**, *90* (1), 9-20.
30. Williams, R. S.; Knaebe, M. T.; Feist, W. C., Erosion rates of wood during natural weathering. Part II, Earlywood and latewood erosion rates. *Wood and fiber science*. **2001**, *33* (1), [43]-49
31. Persze, L.; Tolvaj, L., Photodegradation of wood at elevated temperature: Colour change. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **2012**, *108*, 44-47.
32. Tolvaj, L.; Varga, D., Photodegradation of Timber of Three Hardwood Species Caused by Different Light Sources. In *Acta Silvatica et Lignaria Hungarica*, 2012; Vol. 8, p 145.
33. Williams, R. S., Finishing of Wood. In *Wood Handbook. Wood as an Engineering Material* Forest Products Laboratory. General Technical Report FPL-GTR-190. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory Madison, WI: U.S., 2010.
34. UNE-EN 927-1:2013. Pinturas y barnices. Materiales de recubrimiento y sistemas de recubrimiento para madera exterior. Parte 1: Clasificación y selección. AENOR.
35. Pérez, R., Domínguez, N., Juan, F., Avanzan los recubrimientos en base agua para mobiliario doméstico. *CIM MADERA*, nº155, 2007.
36. Directiva 1999/13/CE del consejo de la Unión Europea de 11 de Marzo de 1999.
37. Custódio, J.; Pereira, E.; Eusébio, M. I., Waterborne acrylic varnishes durability on wood surfaces for exterior exposure. *Progress in Organic Coatings* **2006**, *56* (1), 59-67.

38. Vlad Cristea, M.; Riedl, B.; Blanchet, P., Enhancing the performance of exterior waterborne coatings for wood by inorganic nanosized UV absorbers. *Progress in Organic Coatings* **2010**, 69 (4), 432-441.
39. Calvo Carbonell, J., *Pinturas y Barnices. Tecnología Básica*. Ediciones Diaz de Santos: 2014.
40. Martínez., A., Curso de formulación de recubrimientos para madera. Recubrimientos para exterior. Industrias Químicas Iris: AIDIMA, 2009-2011.
41. Goldschmidt, A.; Streitberger, H., *BASF Handbook on Basics of Coating Technology*. 2nd ed.; Hannover, Germany, 2007.
42. Diccionario Tecnológico de Pinturas. AENOR, Ed. 1999.
43. Mischke, P., *Film Formation in Modern Paints Systems*. Vincentz Network: Hannover, Germany, 2010.
44. Montoro, A., PRONIMON. Recubrimientos en base acuosa. Curso de formulación: pinturas y barnices. AIDIMA: 2009-2011.
45. Carbonell, J. C. Tamaño de partícula vs Tamaño de partícula (I). <http://www.inpralatina.com/201407215505/articulos/pinturas-y-recubrimientos/tamano-de-particula-vs-tamano-de-particula-i.html>.
46. Allen, N. S.; Parker, M. J.; Regan, C. J.; McIntyre, R. B.; Dunk, W. A. E., The durability of water-borne acrylic coatings. *Polymer Degradation and Stability* **1995**, 47 (1), 117-127.
47. Overbeek, A., Polymer heterogeneity in waterborne coatings. *Journal of Coatings Technology and Research* **2010**, 7 (1), 1-21.
48. Podgorski, L.; Roux, M., Wood modification to improve the durability of coatings. *Surface Coatings International* **1999**, 82 (12), 590.
49. Podgorski, L., Analysis of the wood coating ageing and prediction of the durability through calorimetric investigations In *COST E 18 Final seminar 2004*.
50. Haddad, Y. a., Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *SpringerPlus* **2013**, 2, 398.
51. Clive H. Hare, The Degradation of Coatings by Ultraviolet Light and Electromagnetic Radiation. *Journal of Protective Coatings & Linings* **1992**.
52. Coatings that stay looking good. BASF performance additives. BASF, Ed.
53. Vincent Blanchard, P. B., Color stability for wood products during use: effects of inorganic nanoparticles. *BioResources* **2011**, 6 (2).
54. Forsthuber, B.; Schaller, C.; Grüll, G., Evaluation of the photo stabilising efficiency of clear coatings comprising organic UV absorbers and mineral UV screeners on wood surfaces. *Wood Science and Technology* **2013**, 47 (2), 281-297.
55. Forsthuber, B.; Müller, U.; Teischinger, A.; Grüll, G., Chemical and mechanical changes during photooxidation of an acrylic clear wood coat and its prevention using UV absorber and micronized TiO<sub>2</sub>. *Polymer Degradation and Stability* **2013**, Volume 98 ( Issue 7), 1329-1338.
56. Schaller, C.; Braig, A.; Rogez, D., Organic vs inorganic light stabilizers for waterborne clear coats : a fair comparison. *Journal of Coatings Technology and Research* **2012**, 9 (4), 433-441.
57. Christian Schaller; Daniel Rogez; Braig, A., Organic vs inorganic light stabilizers for waterborne clear coats: a fair comparison. *Journal of Coatings Technology and Research* **2012**, 9 (4), 433-441.

58. Schaller, C.; Braig, A.; Rogez, D., Hindered amine light stabilizers in pigmented coatings. *Journal of Coatings Technology and Research* **2009**, 6 (1), 81-88.
59. Schaller, C.; Rogez, D., Defended from the sun : Optimised use of UV absorbers and HALS in the weathering protection of wood substrates. *European Coatings Journal (ECJ)* **2006**, 12, 22-27.
60. Schaller, C., Rogez, D., New approaches in wood coating stabilization. *Journal of Coatings Technology and Research* **2007**, 4 (4), 401-409.
61. BASF Light Stabilizers. [https://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/basf/ien/dt.jsp?setCursor=1\\_556325](https://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/basf/ien/dt.jsp?setCursor=1_556325).
62. C. Schaller; D. Rogez; Braig, A., Hydroxyphenyl-s-triazines: advanced multipurpose UV-absorbers for coatings. *J. Coat. Technol. Res.* **2008**, 5 (1), 25-31.
63. Auclair, N.; Riedl, B.; Blanchard, V.; Blanchet, P., Improvement of Photoprotection of Wood Coatings by Using Inorganic Nanoparticles as Ultraviolet Absorbers. *Forest Products Journal* **2011**, 61 (1), 20-27.
64. Fajzulin, I.; Zhu, X.; Möller, M., Nanoparticulate inorganic UV absorbers: a review. *Journal of Coatings Technology and Research* **2015**, 12 (4), 617-632.
65. Michael S. Lowry, D. R. H., Amy L. Wressell, Menas S. Vratsanos, Frank R. Pepe, Charles R. Hegedus, Assessment of UV-permeability in nano-ZnO filled coatings via high throughput experimentation. *Journal Coating Technology Research* **2008**, 5 (2), 233-239.
66. Aloui, F.; Ahajji, A.; Irmouli, Y.; George, B.; Charrier, B.; Merlin, A., Inorganic UV absorbers for the photostabilisation of wood-clearcoating systems: Comparison with organic UV absorbers. *Applied Surface Science* **2007**, 253 (8), 3737-3745.
67. Thomas Sawitowski, M. B., Ulrich Nolte, BYK Chemie GmbH, Nanocomposites in Coatings Long-term UV-stability using nanosized Ceria and ZnO. In *ECS Nürnberg Congress 2007* Nürnberg, 2007.
68. Cayton, R.; Murray, P.; Nelson, D.; Ostrowski, R., Improved weatherability of outdoor wood stains using nanotechnology. *JCT Coatings TECH* **2010**, 7 (8), 38.
69. Ozgenc, O.; Hizirolu, S.; Yildiz, U. C., Weathering properties of wood species treated with different coating applications. *BioResources* **2012**, 7 (4), 4875-4888.
70. Saha, S.; Kocafee, D.; Boluk, Y.; Pichette, A., Surface degradation of CeO<sub>2</sub> stabilized acrylic polyurethane coated thermally treated jack pine during accelerated weathering. *Applied Surface Science* **2013**, 276, 86-94.
71. Selamawit Mamo Fufaa; Bjørn Petter Jelle; Per Jostein Hovde; Rørvik, P. M., Coated wooden claddings and the influence of nanoparticles on the weathering performance. *Progress in Organic Coatings* **2012**, 75, 72- 78.
72. Lack of Economic Viability Limits the Use of Nanoparticles for Enhancing Weatherability of Coatings. <http://coatings.specialchem.com/tech-library/article/lack-of-economic-viability-limits-the-use-of-nanoparticles-for-enhancing-weatherability-of-coati-17501>.

## **3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL**

---

### **3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.**

#### **3.1.- Materiales.**

##### **3.1.1.- Sustratos de madera.**

Para llevar a cabo el estudio, inicialmente se seleccionaron tres especies de madera de entre las más utilizadas para aplicaciones de construcción, carpintería y mobiliario en exterior en España: iroko, ipe y pino Silvestre. Tanto iroko como ipe pertenecen al grupo de las frondosas, y se caracterizan por una elevada durabilidad natural, mientras que el pino Silvestre pertenece al grupo de las coníferas y se caracteriza por una baja durabilidad. Al mismo tiempo, estas tres especies cubren un amplio rango de densidades, entre media/baja, media y alta, lo que se encuentra en relación con la capacidad de absorción de recubrimientos, a la vez que se diferencian en su comportamiento frente a la radiación, lo que permite cubrir un amplio espectro de las posibilidades de los soportes de madera dentro del estudio.

En la Tabla 3.1, Tabla 3.2, y Tabla 3.3, se resumen las propiedades más importantes de cada una de ellas.<sup>1, 2, 3</sup>

Tabla 3.1. Resumen de características de la madera de IROKO.

<b>IROKO</b>	
Origen	África.
Generalidades	La madera tiene un color entre pardo amarillento y pardo oscuro. Generalmente la fibra es entrelazada y, a menudo, irregular. Poros abiertos y difusos. Puede presentar depósitos de sílice y carbonato cálcico, además de depósitos o exudaciones de resina.
Durabilidad natural	Esta madera está clasificada como muy durable o durable frente a la acción de los hongos, durable a las termitas y sensible a los xilófagos marinos. La madera de albura es sensible a los líctidos.
Impregnabilidad / acabado	La madera de duramen no es impregnable, mientras que la de albura si lo es. Tiene taninos que pueden inhibir el secado de barnices oxidantes, como los poliuretanos u otros.
Contracción	Volumétrica: 10 %
	Tangencial: 5,5 - 5,8 %
	Radial: 3,5 - 3,7 %
Dureza media	Semidura
Densidad media	650 kg/m <sup>3</sup>
Principales usos	Carpintería de interior y exterior. Construcciones navales.
	
Sección radial	Sección tangencial

Tabla 3.2. Resumen de características de la madera de IPE.

<b>IPE (LAPACHO)</b>		
Origen	América central y América del sur.	
Generalidades	La madera puede presentar un color entre pardo amarillento –verdoso a pardo rojizo llegando a oscuro. Puede presentar depósitos de polvo amarillo. Fibra variable, de recta irregular a entrelazada. Poros difusos, de tamaño medio a grande. Puede presentar depósitos de carbonato cálcico.	
Durabilidad natural.	La madera está clasificada como muy resistente frente a la acción de los hongos, los insectos y las termitas.	
Impregnabilidad/ acabado	La madera de albura es medianamente impregnable, mientras que la de duramen es poco impregnable. Los depósitos de resinas pueden inhibir la adherencia de los barnices.	
Contracción	Volumétrica:	12,4%
	Tangencial:	6,4-6,5 %
	Radial:	5,1-5,2 %
Dureza media	Muy dura	
Densidad media	1050 kg/m <sup>3</sup>	
Principales usos	Carpintería exterior. Suelos. Construcciones para exterior.	
		
<div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> <span>Sección radial</span> <span>Sección tangencial</span> </div>		

Tabla 3.3. Resumen de características de la madera de PINO SILVESTRE.

PINO SILVESTRE	
Origen	Asia y Europa.
Generalidades	La albura puede presentar un color de amarillo pálido a casi blanco, mientras que el duramen presenta un color pardo rojizo. Fibra recta. Canales resinosos de tamaño medio.
Durabilidad natural.	La madera está clasificada como poco durable, con gran diversidad de comportamiento, frente a la acción de los hongos xilófagos, y sensible a los anóbidos, cerambícidos y termitas.
Impregnabilidad/ acabado	La madera de albura es impregnable y la de duramen de poco a no impregnable, en ambos casos presentan una gran diversidad de comportamiento. El acabado no presenta problemas.
Contracción	Volumétrica: 12,9%
	Tangencial: 6,8%
	Radial: 3,8%
Dureza media	Semidura
Densidad media	520 kg/m <sup>3</sup>
Principales usos	Carpintería de interior y exterior (madera tratada con biocidas). Mobiliario. Construcción interior y exterior (madera tratada).
	
Sección radial	Sección tangencial

### 3.1.2.- Productos base.

Como producto de partida para el desarrollo de mezclas con productos protectores frente a la radiación mediante post-aditivación, se utiliza una formulación base de lasur en base agua, transparente e incolora, preparada a partir de la mezcla de dos emulsiones de resinas acrílicas con todos los aditivos necesarios (mateantes, humectantes, coalescentes, ceras, etc.) excepto los de protección frente a la radiación.

En esta formulación base de partida se utiliza una combinación de dos resinas acrílicas, la mayoritaria confiere elasticidad al sistema y la otra se incorpora para mejorar la resistencia al blocking.

Partiendo de la formulación base, se desarrollan tres formulaciones distintas con aditivos convencionales, una transparente incolora y dos transparentes pigmentadas, Tabla 3.4. Todas las formulaciones contienen sílice pirogénica y cera de polietileno como agentes mateantes. Estas formulaciones pertenecen a la empresa Industrias Químicas Iris, S.A.

Tabla 3.4. Lasures. Código y descripción productos de partida.

PRODUCTOS BASE	
Código	Descripción
A	Formulación base preparada a partir de la mezcla de dos resinas acrílicas con todos los aditivos (mateantes, humectantes, etc) excepto los de protección frente a la radiación. Producto transparente incoloro
B	Formulación base A + aditivos antiUV convencionales (filtro UV+HALS). Producto transparente incoloro.
C	Formulación base A + pigmentos inorgánicos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ transparentes). Producto transparente pigmentado.
D	Formulación base A + pigmentos inorgánicos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ transparentes) + aditivos antiUV convencionales (filtro UV+HALS). Producto transparente pigmentado.

### 3.1.3.- Filtros inorgánicos: nanopartículas.

Se seleccionaron tres aditivos con nanopartículas para el desarrollo de mezclas con el producto base, Tabla 3.5 y Tabla 3.6. Cada uno de ellos con uno de los tipos de nanopartículas que más se están investigando como posibles filtros UV en productos de recubrimiento para la protección de madera en exterior:  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{TiO}_2$ .

Tabla 3.5. Aditivos con nanopartículas como filtros UV.

ADITIVOS			
Filtros inorgánicos	Código	Descripción	Proveedor
CeO <sub>2</sub>	1	Dispersión en base acuosa de nanopartículas de óxido de cerio.	BYK-Chemie GmbH
ZnO	2	Dispersión en base acuosa de nanopartículas de óxido de zinc.	BYK-Chemie GmbH
TiO <sub>2</sub>	I	Dispersión en base acuosa de nanopartículas de óxido de titanio, forma cristalina rutilo, recubierto de óxido de aluminio.	Sachtleben Chemie GmbH

Tabla 3.6. Propiedades básicas de los aditivos según información de los proveedores.

Aditivo	Contenido en sólidos (%)	Contenido en nanopartículas (%)	Tamaño medio (nm)
1	23	18	10
2	45	40	20
I	36,9	31	10

### 3.1.4.- Mezclas. Lasur base con nanopartículas.

Partiendo de la formulación base transparente incolora sin filtros UV, código A, Tabla 3.4, se preparan, por una parte, tres formulaciones transparentes incoloras utilizando los aditivos de nanopartículas basados en óxido de zinc y de cerio, una de ellas combinando los dos tipos de nanopartículas, y por otra parte mezclas con el aditivo con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, que en algunas pruebas se utiliza como imprimación aplicando el aditivo directamente sobre la madera. Inicialmente, en todos los casos se utilizan los porcentajes de aditivos recomendados por los fabricantes, pero en función de los resultados que se iban obteniendo se realizaron pruebas con concentraciones diferentes. Las distintas mezclas preparadas se describen en el capítulo de resultados, Tabla 4.4, Tabla 4.20, Tabla 4.21 y Tabla 4.23.

La incorporación del aditivo al producto base se realizó mediante post-aditivación, método que se seleccionó por su aplicación para un mayor número de empresas puesto que se puede utilizar equipamiento de mezcla convencional, además de por su mayor productividad a escala industrial.

Inicialmente se desarrolló un procedimiento de incorporación de nanopartículas a lasures tomando como base las instrucciones de los proveedores, dejando abierta la

posibilidad de modificarlo conforme avanzara el proyecto en función de los resultados y las necesidades que fuesen surgiendo.

A continuación se describe el procedimiento seguido para la incorporación de los aditivos con nanopartículas al producto base, muestra A:

1) Aplicación de ultrasonidos al aditivo durante 15 minutos para favorecer su disgregación.



Figura 3.1. Tratamiento de la dispersión de nanopartículas mediante ultrasonidos (15'). Equipo de ultrasonidos (JP Selecta 3000617, W=200W).

2) Incorporación a la formulación base del porcentaje de aditivo determinado en cada caso dependiendo de las recomendaciones del fabricante de aditivos.

3) Agitación mecánica de la mezcla con agitador mecánico automático con varillas de hélice a 600rpm durante 30 minutos.



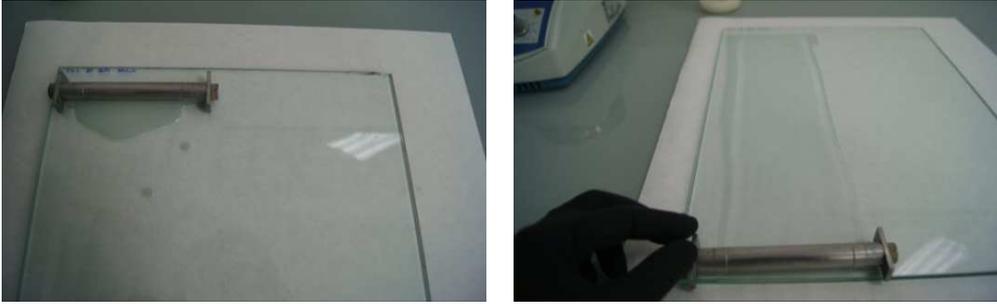
Figura 3.2. Incorporación de la dispersión de nanopartículas a la formulación base. Mezcla con agitador mecánico (Heidolph Instruments RZR1) 600rpm / 30min.

### 3.2.- Preparación de muestras.

➤ *Aplicación sobre vidrio.*

Para todas las muestras se siguió el mismo procedimiento:

- 1.- Aplicación de una película líquida de 100µm con rodillo metálico extendedor (permite ajustar el espesor de película en húmedo que queremos aplicar).
- 2.- Secado a temperatura ambiente.



*Figura 3.3. Aplicación sobre vidrio con extendedor metálico.*

➤ *Aplicación sobre madera.*

Para la preparación de las muestras necesarias para cada una de las pruebas realizadas, por una parte, se cortaron las probetas de madera, según las dimensiones necesarias para cada prueba, verificando que estuviesen libres de defectos. Por otra parte, se prepararon mezclas de las distintas formulaciones para su aplicación inmediata.

El procedimiento general para la aplicación de los productos de acabado se indica a continuación

- 1.- lijado de las probetas de madera, previamente cortadas al tamaño necesario según el tipo de prueba, con grano de lija 150
- 2.- aplicación de los productos de acabado objeto de ensayo con pistola aerográfica (boquilla: 1,4 mm / presión: 2,5 bares) en cabina de aplicación presurizada con cortina de agua. Aplicación de una capa de 150g/m<sup>2</sup>.
- 3.- secado a temperatura ambiente.



*Figura 3.4. Aplicación de las muestras con pistola aerográfica en cabina presurizada. Planta piloto de acabados de AIDIMA.*

### 3.3.- Técnicas de caracterización.

#### 3.3.1.- Espectroscopía FT-IR.

El equipo utilizado es un espectrofotómetro FT-IR, Spectrum One de PerkinElmer Instruments, del Departamento de Materiales de AIDIMA.

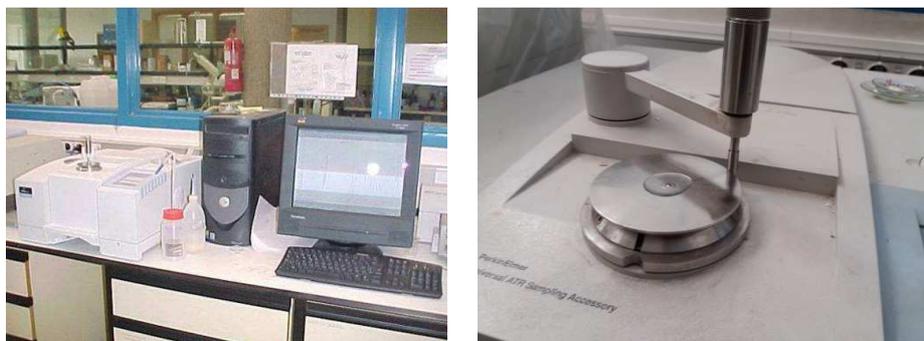


Figura 3.5. Espectrofotómetro FT-IR, Spectrum One de PerkinElmer Instruments.

La muestra se puede analizar tanto por reflexión a través de espectros ATR (Reflectancia Total Atenuada), en los que se mide la reflectancia que presenta la muestra, o por transmisión, previa preparación de una pastilla con KBr.

La caracterización de los aditivos con nanopartículas, con un máximo de absorbancia en intervalo entre  $450\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  se ha realizado por transmisión. El rango de frecuencia seleccionado en este caso ha sido  $4000 - 450\text{ cm}^{-1}$ , con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 16 barridos.

La caracterización de las muestras aplicadas secas y el seguimiento de los ensayos de envejecimiento se han realizado por reflexión. Este método tiene la ventaja de que no es destructivo, por lo que es más adecuado para los estudios de envejecimiento. Los espectros se obtienen, extrayendo un trozo de película seca aplicada sobre vidrio que se coloca, sin ningún tipo de preparación previa, sobre el plato metálico de ATR, y en el caso del seguimiento de los diferentes envejecimientos se analiza directamente la muestra aplicada sobre madera. El rango de frecuencia seleccionado para estos casos ha sido de  $4000 - 600\text{ cm}^{-1}$ , con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 16 barridos.

#### 3.3.2.- Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, Diferencial Scanning Calorimetry) permite el estudio de aquellos procesos que implican cambios energéticos mediante una medida cuantitativa de la entalpía. Mediante este análisis se pueden obtener datos de puntos de fusión, energías de reticulación, temperaturas de cristalización, temperaturas y energías de curado, etc. Cada producto dará un termograma propio, lo que nos permite caracterizarlo y comparar entre ellos. En nuestro caso, el parámetro que nos interesa determinar es la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , característica

de cada compuesto, tanto para caracterizar la  $T_g$  del producto base, como para comprobar si se produce variación al añadir los diferentes aditivos.

El equipo utilizado es el DSC Star System 1 (Mettler Toledo Ltd.), del Departamento de Materiales de AIDIMA.

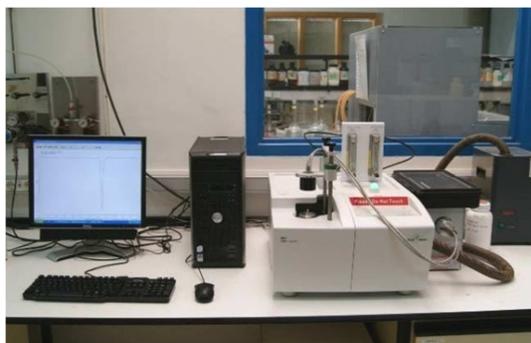


Figura 3.6. Equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC Star System 1.

Método utilizado: se extrae un trozo de película seca aplicada sobre vidrio. Se tritura en un mortero de ágata. Se pesan entre 4 y 6 mg de muestra seca en un crisol de aluminio de 25  $\mu$ l de capacidad y se introduce en el portamuestras del equipo. Se programan las condiciones de análisis y se registra el termograma obtenido.

Los parámetros establecidos para realizar los análisis son:

- Gas purga: Nitrógeno (2 bar.)
- Barrido de temperaturas:  
doble barrido de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , velocidad de barrido:  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

### 3.3.3.- Microscopía electrónica de barrido, SEM.

Se ha utilizado un equipo de microscopía electrónica de alta resolución con sonda EDX, HITACHI S\_4800, del SCSIE de la Universidad de Valencia, para la caracterización de los aditivos con nanopartículas y el análisis de las mezclas del producto base con nanopartículas, mediante la técnica de electrones secundarios, que proporciona un análisis topográfico, mientras que el microanálisis con sonda EDX, nos permite ver si la distribución de los aditivos de nanopartículas es homogénea. Las muestras se prepararon mediante el método de gota o dropcasting y, una vez secas, se enfriaron con nitrógeno líquido para fracturarlas con facilidad y examinar el corte transversal.

Por otra parte, para la caracterización de superficies envejecidas se ha utilizado un equipo de microscopía electrónica de baja resolución, Phenom proG1, FEI COMPANY, del Departamento de Materiales de AIDIMA, Figura 3.7.

Con fuente de emisión termoiónica, voltaje de aceleración constante de 5 kV, y capacidad para llegar solo hasta 24000 aumentos. Este equipo proporciona imágenes

de superficie basándose en la técnica de los electrones retrodispersados. Al tratarse de muestras no conductoras se ha utilizado un portamuestras especial reductor de carga.



Figura 3.7. Equipo de microscopía electrónica de sobremesa, Phenom proG1.

### 3.3.4.- Microscopía electrónica de transmisión, TEM.

Esta técnica instrumental se ha utilizado para la caracterización de las resinas y el análisis de las mezclas del producto base con los aditivos de nanopartículas. Para la preparación de la muestra, un corte transversal de la resina seca o de la película de acabado, según el caso, se embute en una resina especial para microscopía electrónica. Una vez curada la resina, se realizan cortes ultrafinos que se depositan en gradillas especiales para TEM. El equipo utilizado es un JEM-1010 (JEOL), Microscopio electrónico de transmisión de 100kV, del SCSIE de la Universidad de Valencia.

### 3.3.5.- Difracción de rayos X, DRX.

Se han caracterizado los aditivos con nanopartículas mediante difracción de rayos X. El equipo utilizado ha sido un SIEMENS D-5000, Radiación Cu-K $\alpha$  equipado con monocromador de grafito, del SCSIE de la Universidad de Valencia. Condiciones de adquisición: paso de 0,08 $^\circ$  y tiempo de adquisición de 5 segundos.

## 3.4.- Métodos de ensayo.

### 3.4.1.- Caracterización de producto líquido.

#### 3.4.1.1.- Determinación del contenido en sólidos.

El objetivo de este ensayo es determinar la materia no volátil de los productos de acabado, que se define como el residuo obtenido por evaporación de la muestra en las condiciones de ensayo. Se ha utilizado para caracterizar los productos de partida.

El método de ensayo está basado en la norma UNE EN ISO 3251:2008.<sup>4</sup>

Se pesa una cápsula de fondo plano vacía (placa Petri) con una precisión de 0,1 mg (M<sub>0</sub>). Se introduce alrededor de 1 gramo de producto (M<sub>1</sub>) pesado también con una precisión de 0,1 mg.

La cápsula se deja 15 minutos a temperatura ambiente y se lleva posteriormente a una estufa de aire forzado ajustada a una temperatura de 125°C durante 1 hora.

Después del periodo de calentamiento, la cápsula se introduce en un desecador hasta masa constante, (M<sub>2</sub>).

El cálculo del contenido en sólidos se calcula según la siguiente fórmula:

$$C.S. = \frac{M_2 - M_0}{M_1} \times 100$$

Siendo:

M<sub>0</sub> = peso en gramos de la cápsula vacía.

M<sub>1</sub> = gramos del producto pesados.

M<sub>2</sub> = peso en gramos de la placa + producto después del calentamiento.

### **3.4.1.2.- Determinación de la densidad.**

La densidad de productos de acabado líquidos se ha determinado en este caso mediante el uso de un picnómetro metálico. El método de ensayo seguido está basado en la norma UNE EN ISO 2811-1:2011<sup>5</sup>.



*Figura 3.8. Picnómetro metálico.*

El ensayo se debe realizar en unas condiciones de temperatura y humedad relativa constantes.

Se pesa primero el picnómetro vacío (M<sub>0</sub>). Se llena con agua destilada y se pesa (M<sub>1</sub>). Por último, se pesa el picnómetro con la muestra de la cual se pretende conocer su densidad (M<sub>2</sub>).

Se anota la temperatura a la cual se ha realizado el ensayo y se verifica la densidad del agua destilada a esa temperatura, que está tabulada.

La densidad del producto a la temperatura de ensayo se calcula como:

$$\rho = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \times \rho_{\text{agua}}$$

Siendo:

M0 = peso en gramos del picnómetro vacío.

M1 = peso en gramos del picnómetro con agua destilada.

M2 = peso en gramos del picnómetro con el producto de acabado.

$\rho$  = densidad del agua a la temperatura de ensayo (tabulada)

#### **3.4.1.3.- Determinación de la viscosidad.**

La viscosidad de los productos de acabado líquidos de partida se ha medido con una copa viscosimétrica, copa Ford nº 4.

El método de ensayo está basado en la norma ASTM D1200:2014.<sup>6</sup>

La viscosidad en este método se expresa como el tiempo, en segundos, que transcurre entre el momento en que la muestra comienza a fluir por el orificio de la copa hasta el momento en el que cesa su flujo continuo.



Figura 3.9. Copa viscosimétrica FORD nº4.

El ensayo se realiza a una temperatura constante de 25°C, a la cual se acondiciona previamente la copa y el producto antes de realizar el ensayo.

Se llena la copa viscosimétrica con el producto de acabado hasta que la muestra rebose el borde superior, cerrando con un dedo el orificio de salida. Se elimina el exceso de muestra por enrase del borde superior.

El dedo es retirado del orificio al mismo tiempo que se pone el cronómetro en marcha, que debe pararse en el instante que se interrumpe por primera vez el flujo continuo.

#### **3.4.1.4.- Estabilidad en el tiempo.**

Se ha realizado una comparativa entre la formulación base y las formulaciones aditivadas con nanopartículas. Se deposita muestra líquida de cada formulación en recipientes transparentes tapados y se observan tras 24 horas, 48 horas, 1 semana, y

3 meses, evaluando cualquier variación de aspecto (formación de pieles, de coágulos, precipitados, gelificación, variación de color, turbidez, etc). Para la evaluación de aspecto se utiliza la escala de la Tabla 3.7.

*Tabla 3.7. Escala de valoración de la estabilidad de los productos en estado líquido.*

Valoración	Descripción
1	Buena: sin formación de grumos o precipitados, sin separación de fases, etc.
2	Regular: aumento de viscosidad aparente. Separación de fases pero con homogenización tras agitación. Sin otro tipo de efectos.
3	No adecuada: formación de grumos, precipitados, geles, o separación de fases (no miscibles tras agitación).

### 3.4.2.- Ensayos producto aplicado

#### 3.4.2.1.- Prueba de aspecto: valoración de muestras aplicadas.

➤ Aplicación sobre vidrio.

La primera valoración de aspecto se realiza con las muestras aplicadas sobre soporte inerte de vidrio, y sirve como criba para la selección de muestras que se aplicarán sobre madera. Esta prueba se ha realizado tanto con los productos de partida como con las mezclas con nanopartículas.

Se toman muestras de los productos líquidos y se aplican películas de 100  $\mu\text{m}$  sobre soporte inerte de vidrio con un extendedor cilíndrico metálico. Se secan a temperatura ambiente en el laboratorio y se valora el aspecto según la escala de la Tabla 3.8.

*Tabla 3.8. Escala de valoración del aspecto de los productos aplicados sobre vidrio.*

Valoración	Descripción
1	Buena: extensibilidad adecuada, película transparente y sin ningún tipo de defecto: sin formación de grumos, precipitados, burbujas, cráteres, puntos de aguja etc.
2	Regular: extensibilidad adecuada, película transparente pero con defectos debidos a la aplicación y/o al soporte, pero no a problemas de mezcla.
3	No adecuada: problemas de extensibilidad, falta de transparencia, aparición de velados, grumos, precipitados, etc.

➤ Aplicación sobre madera.

Las muestras aplicadas sobre vidrio libres de defectos se seleccionan para la aplicación sobre madera según el método descrito en el apartado 3.2.

Se valora el aspecto de las muestras una vez seco el producto aplicado, teniendo en cuenta que el aspecto sea homogéneo (extensibilidad, absorción, brillo, color), y que no existan defectos superficiales de ningún tipo apreciables visualmente (grietas o cuarteamientos, cráteres, puntos de aguja, etc.). Se valora el aspecto según la escala de la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Escala de valoración del aspecto de los productos aplicados sobre madera.

Valoración	Descripción
1	Bueno: extensibilidad adecuada, película transparente y homogénea, sin ningún tipo de defecto superficial apreciable.
2	Regular: extensibilidad adecuada, película transparente pero con defectos debidos a la aplicación y/o al soporte, por ejemplo absorción desigual, pero no a problemas de mezcla.
3	No adecuado: problemas de extensibilidad, falta de transparencia, aparición de velados, grietas, etc.

### 3.4.2.2.- Medida del brillo.

Las mediciones de brillo se han realizado tanto para la caracterización inicial de las muestras como en el seguimiento de las pruebas de envejecimiento.

Las mediciones se realizan según las indicaciones de la norma UNE EN ISO 2813<sup>7</sup>, utilizando un brillómetro que mide la reflexión especular, equipo Micro-TRI-gloss de BYK Gardner del Departamento de Materiales de AIDIMA.

Estos aparatos emiten un rayo estrecho de luz con tres posibles ángulos de incidencia sobre la superficie y miden, con el mismo ángulo, la luz reflejada con un detector fotoeléctrico. Los resultados que se obtienen se refieren al porcentaje de luz recibida por el detector cuando se compara con la que recibe de una superficie patrón establecida en 100 unidades de brillo.



Figura 3.10. Brillómetro Micro-TRI-gloss y posibles ángulos de medida.

En pinturas y barnices se utilizan tres posibles ángulos de medida:

- 20° para superficies muy brillantes, cuando el brillo a 60° sea superior al 70%
- 60° para superficies con brillos intermedios
- 85° para superficies mates, cuando el brillo a 60° sea inferior al 30%.

### **3.4.2.3.- Caracterización del color.**

Las mediciones de color se han realizado tanto para la caracterización inicial de las muestras como para el seguimiento de las pruebas de envejecimiento, según la norma UNE EN ISO 11664-4:2011.<sup>8</sup>

Las mediciones se han realizado con un colorímetro Chroma meter CR- 400 DE de Konica Minolta del Departamento de Materiales de AIDIMA. Se miden las coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  del espacio de color CIE 1976, para el iluminante estándar D65 y observador estándar 10°, para cada panel de ensayo dando como resultado la media de un mínimo de tres medidas individuales, cada una de las cuales es el promedio de tres medidas realizadas por el equipo en el mismo punto. Significado de las coordenadas cromáticas:

- $L^*$ : mide la luminosidad: valores de 0 (negro) a 100 (blanco).
- $a^*$ : mide el grado de rojo ( $+a^*$ ) o verde ( $-a^*$ ).
- $b^*$ : mide el grado de amarillo ( $+b^*$ ) o azul ( $-b^*$ ).

En la Figura 3.11 se muestra el diagrama de cromaticidad de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . En este diagrama,  $a^*$  y  $b^*$  indican direcciones de colores:  $+a^*$  es la dirección del rojo,  $-a^*$  es la dirección del verde,  $+b^*$  es la dirección del amarillo y  $-b^*$  es la dirección del azul. El centro es acromático; a medida que los valores de  $a^*$  y  $b^*$  aumentan y el punto se separa del centro, la saturación del color se incrementa.

En el caso de los ensayos de envejecimiento, se calcula la diferencia de color con las medidas de las coordenadas cromáticas antes y después del ensayo del siguiente modo:

- 1) Se calcula la diferencia entre los valores de las coordenadas cromáticas antes y después del ensayo de envejecimiento:

$$\Delta L^* = L_2^* - L_1^*$$

$$\Delta a^* = a_2^* - a_1^*$$

$$\Delta b^* = b_2^* - b_1^*$$

Los resultados obtenidos nos indican si ha habido un cambio en la coloración de la muestra debido a la exposición natural y en qué sentido:

- $\Delta L^*$  (+) muestra más clara  
 (-) muestra más oscura
- $\Delta a^*$  (+) aumento de la tonalidad rojiza o disminución de la verde  
 (-) disminución tonalidad rojiza o aumento de la verde
- $\Delta b^*$  (+) aumento de la tonalidad amarilla o disminución de la azul  
 (-) disminución de la tonalidad amarilla o disminución de la azul

2) La diferencia de color total se calcula según la siguiente fórmula:

$$\Delta E = \sqrt{((L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2)}$$

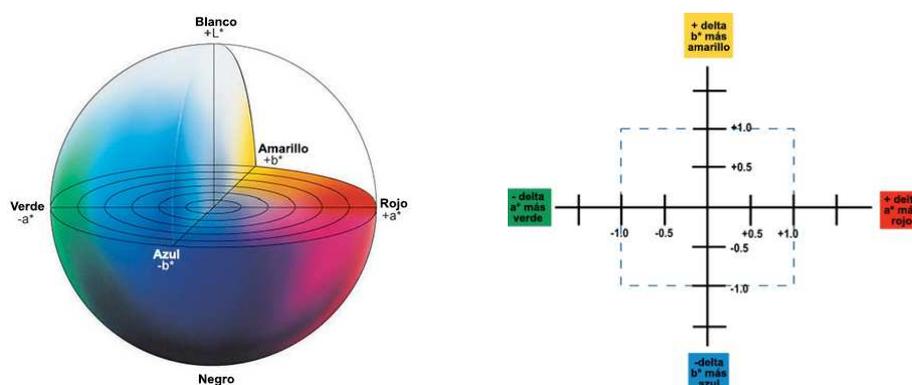


Figura 3.11. Izquierda, diagrama de cromaticidad  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . Derecha, representación del significado de las diferencias en las coordenadas cromáticas.

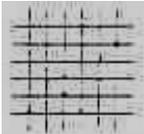
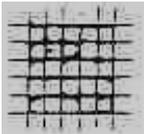
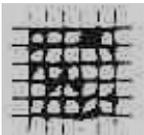
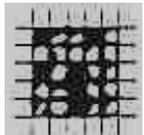
#### 3.4.2.4.- Caracterización de la adherencia al soporte.

La caracterización de la adherencia se realiza según la norma UNE EN ISO 2409:2013<sup>9</sup> específica para pinturas y barnices.

Sobre la muestra de ensayo se marca, con un instrumento afilado normalizado, un enrejado compuesto por dos conjuntos de cortes perpendiculares entre sí. Cada conjunto está formado por, al menos, 6 cortes paralelos y distanciados 2 mm según especificación. Cuando el panel presenta algún tipo de veta, como es el caso, la dirección de corte y la veta formarán un ángulo de 45°.

Tras la realización de estas dos series de corte, se observa el estado del recubrimiento valorándolo según la escala de la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Escala de valoración para la adherencia al soporte.

Valoración		Descripción
0	--	Los bordes de las incisiones son perfectamente lisos; ningún cuadrado del enrejado se ha desprendido.
1		Se observan ligeros desprendimientos del revestimiento en las intersecciones de las incisiones. El área afectada no es mucho mayor al 5%.
2		Se observan desprendimientos del revestimiento en los bordes y/o en las intersecciones de las incisiones. El área afectada es del 5 al 15%.
3		El revestimiento se ha desprendido parcial o totalmente en grandes bandas a lo largo de los bordes de las incisiones y/o se ha desprendido parcial o totalmente en distintas partes de los cuadrados. El área afectada es del 15 al 35%
4		El revestimiento se ha desprendido en grandes bandas a lo largo de los bordes de las incisiones y/o algunos cuadrados se han desprendido parcial o totalmente. El área afectada es del 35 al 65% aproximadamente.
5	--	Se observa un grado de desprendimiento superior al de la clasificación 4.

### 3.4.2.5.- Ciclos de calor-frío, cold-check.

El método de ensayo utilizado se basa en la norma UNE 48025:1979.<sup>10</sup>

Consiste en someter a las muestras a choques térmicos para forzar la aparición de defectos similares a los que se pudieran dar durante el uso final del producto. Ayuda a determinar la falta de elasticidad o la insuficiente adherencia en el uso final, pero también, en algunos casos, provoca la aparición de precipitados en caso de inestabilidad a largo plazo del producto, o incluso la incompatibilidad del producto con sustancias y exudados característicos de una determinada especie de madera al forzar la migración a la superficie de esas sustancias.

Se acondicionan las muestras y se sellan las testas. Se evalúa el aspecto y la posible existencia de defectos iniciales.

En una cámara climática Weiss SB11300 del Departamento de Materiales de AIDIMA, se someten las probetas a 40 ciclos, consistente cada uno en:

- 1 hora a  $(60 \pm 2) ^\circ\text{C}$
- 1 hora a  $(-20 \pm 1) ^\circ\text{C}$
- 15 minutos a  $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$

Cada diez ciclos se examinan las muestras en busca de aparición de indicios de deterioros superficiales del acabado (grietas, velados, pérdida de adherencia, ampollas, etc).



Figura 3.12. Cámara climática para ciclos de temperatura, Weiss SB11300.

Tras los 40 ciclos se realiza la evaluación final, y se asigna un código de valoración según la escala de valoración de la Tabla 3.11.

Tabla 3.11. Valoración de aspecto tras el ensayo de cold-check.

Valoración	Descripción
1	Aparición de defectos superficiales: grietas, velados, falta de adherencia
2	Variación de brillo y/o color visible a simple vista
3	Sin cambios de ningún tipo

#### 3.4.2.6.- Solidez del color a la luz en seco.

Este estudio se ha utilizado para la valoración inicial del comportamiento de las muestras frente a la radiación en seco sin ciclos de pulverización y/o condensación.

El ensayo se realiza en un equipo con lámpara de xenon, *Xenotest Alpha HE (ATLAS Ltd.)*, provisto de lámpara NXE2000 y sistema de filtros Xenochrome 300, Figura 3.13, del Departamento de Materiales de AIDIMA, según las condiciones de exposición establecidas en la norma UNE-EN ISO 11341:2005<sup>11</sup>, Tabla 3.12.

Tabla 3.12. Condiciones del ensayo de solidez a la luz en seco

Parámetro	Condición
Filtro	Xenochrome 300 (simulación luz en exterior)
Irradiancia	60 W/m <sup>2</sup> (300-400nm)
T <sup>a</sup> panel negro	65°C
Humedad relativa	65%

En todos los casos se realiza el seguimiento de la exposición mediante medidas de color e imágenes y, dependiendo del caso, también mediante espectroscopia FT-IR mediante ATR no destructivo.

En el caso del color, se miden las coordenadas cromáticas de cada muestra en tres puntos distintos antes de la exposición y tras un número determinado de horas de exposición según el caso. Se calculan las diferencias en las coordenadas cromáticas y la diferencia de color total.



*Figura 3.13. Equipo con lámpara de xenon, Xenotest Alpha HE (ATLAS Ltd).*

### **3.4.2.7.- Envejecimiento artificial con xenon.**

Esta prueba se ha realizado para la valoración del comportamiento de las muestras frente a la radiación con ciclos de pulverización.

El ensayo de envejecimiento artificial de los materiales se lleva a cabo para provocar un cambio en una o en varias propiedades, después de una cierta exposición a la radiación y pulverización con agua después de un número total de horas de exposición acordado. Las propiedades de los materiales expuestos se comparan con las de los de control, no expuestos, preparados con los mismos productos bajo idénticas condiciones.

Existen muchos ensayos de envejecimiento artificial que se diferencian en el equipamiento y en los ciclos que marca la correspondiente normativa técnica. Dependiendo del material de ensayo se aplica una normativa técnica distinta.

En este caso se ha utilizado la norma de envejecimiento artificial para pinturas y barnices en general UNE-EN ISO 11341:2005<sup>11</sup>, aplicando las condiciones de la Tabla 3.13.

El ensayo se realiza con el mismo equipo del apartado anterior, Figura 3.13, y con las mismas condiciones, pero añadiendo una etapa de pulverización, Tabla 3.13.

A diferencia del ensayo de envejecimiento artificial en QUV del apartado siguiente, en este caso no se sellaron las muestras para valorar el daño ocasionado por las testas abiertas o sin sellar.

Se realiza el seguimiento de la exposición mediante medidas de color e imágenes y, dependiendo del caso, también mediante espectroscopia FT-IR en ATR no destructivo.

*Tabla 3.13. Condiciones del ensayo de envejecimiento artificial con xenon.*

Parámetro	Condición
Filtro	Xenochrome 300 (simulación luz en exterior)
Irradiancia	60 W/m <sup>2</sup> (300-400nm)
T <sup>a</sup> panel negro	65°C
Humedad relativa	65%
Ciclos radiación/ pulverización	108 minutos radiación 12 minutos pulverización

#### **3.4.2.8.- Envejecimiento artificial con luz UV.**

Este método de envejecimiento artificial es específico para recubrimientos de madera para uso en exterior, UNE-EN 927-6:2007<sup>12</sup>, y se basa en ciclos en los que se combinan etapas de condensación con etapas de radiación de lámparas UV y de pulverización con agua. Es uno de los ensayos que establece la norma de especificaciones para recubrimientos de madera para exterior, UNE EN 927-2:2015<sup>13</sup>, la cual establece un valor límite para la evaluación de defectos, concretamente de aparición de ampollas, cuarteamiento, descamación y enyesado, evaluados según la serie de normas UNE EN ISO 4628<sup>14</sup>, pero no establece valores máximos o mínimos para la diferencia de color o de brillo.

Es importante remarcar que, tal y como indica la norma UNE EN 927-6, los recubrimientos de pinturas, barnices y materiales relacionados son envejecidos en el laboratorio con el fin de simular los procesos de envejecimiento que tienen lugar de forma natural, pero no se pueden establecer correlaciones entre el envejecimiento artificial y el envejecimiento natural debido a la influencia, en ambos casos, de un gran número de factores.

El ensayo se lleva a cabo en un equipo QUV/spray de QUV-Lab, Figura 3.15, del Departamento de Materiales de AIDIMA.

Se aplican las muestras y se dejan acondicionar durante 10 días a 25°C y 50% de humedad relativa. A continuación se sella la parte trasera y las testas con un recubrimiento epoxídico de dos componentes, aplicado en tres capas con secado intermedio de 24 horas, Figura 3.14. Las muestras selladas y secas se acondicionan a 25°C y 50% de humedad relativa durante 15 días antes de iniciar el ensayo para asegurar el curado completo del recubrimiento epoxídico.



*Figura 3.14. Preparación de las muestras mediante sellado.*



*Figura 3.15. Equipo QUV/spray.*

Las muestras son sometidas a una fase larga inicial de condensación seguida por intervalos relativamente cortos de radiación UV, lámparas UV-A con un pico máximo de emisión a 340 nm, y pulverización de agua. De esta manera, por un lado se provocan un gran número de cambios de corta duración en la superficie expuesta y por otro, se consigue que la humedad penetre en el interior de la madera, al tiempo que se provocan frecuentes choques térmicos.

La norma UNE EN 927-6, establece 12 ciclos de exposición con una duración total de 2016h. Cada ciclo de exposición tiene una duración de una semana y consiste en un periodo de condensación seguido de una fase de pulverización de agua y de exposición a la radiación UV-A340 como se indica en la Tabla 3.14.

Tabla 3.14. Etapas del ensayo de envejecimiento artificial según UNE EN 927-6

Paso	Función	Temperatura	Duración	Condición
1	Condensación	(45 ± 3)°C	24 h	---
2	Subciclo: paso 3 seguido de paso 4	---	144 h consistentes en 48 ciclos de 3h formados por los pasos 3 y 4	---
3	UV	(60 ± 3)°C	2,5 h	Punto de irradiancia 0,89 W/(m <sup>2</sup> nm) a 340 nm
4	Pulverización	---	0,5 h	6l/min a 7l/min, UV apagado

El seguimiento de la degradación se realiza mediante evaluación de defectos con imágenes y medidas de color, pero además, según el caso, se ha realizado también seguimiento mediante espectroscopia FT-IR y/o microscopía electrónica de barrido de baja resolución.

Para la valoración de defectos se sigue la escala de valoración para la designación de la cantidad de defectos, Tabla 3.15, de la norma UNE EN ISO 4628-1:2004.<sup>14</sup>

Tabla 3.15. Escala de valoración para la designación de la cantidad de defectos.

Valoración	Descripción
0	No se detectan defectos
1	Muy pocos, algunos defectos escasamente significativos
2	Pocos, pequeña cantidad pero significativa
3	Moderado número de defectos
4	Considerable número de defectos
5	Densa concentración de defectos

### 3.4.2.9.- Envejecimiento natural.

El envejecimiento natural de las muestras se ha realizado según la norma UNE EN 927-3<sup>15</sup>, específica para sistemas de recubrimiento para madera exterior, y que establece un máximo de 12 meses de exposición al exterior en unas condiciones determinadas. Es otro de los ensayos obligatorios que establece la norma de especificaciones para recubrimientos de madera para exterior, UNE EN 927-2<sup>13</sup>. Esta, al igual que en envejecimiento artificial, establece valores límite para los defectos superficiales pero no establece valores máximos o mínimos para la diferencia de color o de brillo.

Tal y como indica la norma, los ensayos de envejecimiento natural nos proporcionan indicios de comportamiento en condiciones reales de uso, pero hay que tener en cuenta que este comportamiento varía al cambiar las condiciones de exposición, especialmente, la situación geográfica.

La preparación y sellado de las muestras se ha realizado del mismo modo que en el ensayo del apartado anterior.

La exposición se ha llevado a cabo en un expositor con inclinación de  $45^{\circ}$  y orientado al sur, Figura 3.16, tal y como establece la norma de ensayo, en las instalaciones de AIDIMA, coordenadas geográficas WGS84Hd: Latitud,  $39,54651^{\circ}\text{N}$ ; Longitud,  $0,46050^{\circ}\text{W}$ .



*Figura 3.16. Expositor para envejecimiento natural.*

### 3.5.- Referencias Bibliográficas.

1. Richter, H. G., and Dallwitz, M.J. Commercial timbers: descriptions, illustrations, identification, and information retrieval. In English, French, German, Portuguese, and Spanish. Version: 25th June 2009. . <http://delta-intkey.com>.
2. Meier, E. The Wood Database. <http://www.wood-database.com>.
3. Peraza, F.; Arriaga, F.; Guindeo, A.; García, L.; Kasner, C.; Medina, G.; Palacios, P.; Touza, M., *Especies de maderas para carpintería, construcción y mobiliario*. 1997.
4. UNE-EN ISO 3251:2008. Pinturas, barnices y plásticos. Determinación del contenido en materia no volátil. (ISO 3251:2008). AENOR.
5. UNE EN ISO 2811-1:2011. Pinturas y barnices. Determinación de la densidad. Parte 1: Método del picnómetro. (ISO 2811-1:2016). AENOR.
6. ASTM D1200. Standard Test Method for Viscosity by Ford Viscosity Cup. ASTM INTERNATIONAL: 2014.
7. UNE EN ISO 2813:2015. Pinturas y barnices. Determinación del índice de brillo especular a 20°, 60° y 85°. (ISO 2813:2014). AENOR.
8. UNE-EN ISO 11664-4:2011. Colorimetría. Parte 4: Espacio cromático L\*a\*b\* CIE 1976. (ISO 11664-4:2008). AENOR.
9. UNE-EN ISO 2409:2013. Pinturas y barnices. Ensayo de corte por enrejado. (ISO 2409:2013). AENOR.
10. UNE 48025. Resistencia ciclos de enfriamiento de los barnices nitrocelulósicos aplicados sobre madera. AENOR: 1979.
11. UNE-EN ISO 11341:2005. Pinturas y barnices. Envejecimiento artificial y exposición a radiación artificial. Exposición a la radiación filtrada de una lámpara de arco de xenón. (ISO 11341:2004). AENOR.
12. UNE EN 927-6:2007. Pinturas y barnices. Materiales y sistemas de recubrimiento para madera exterior. Parte 6: Envejecimiento artificial de los recubrimientos para madera mediante la exposición a lámparas UV fluorescentes y al agua. AENOR.
13. UNE EN 927-2:2015. Pinturas y barnices. Materiales de recubrimiento y sistemas de recubrimiento para madera al exterior. Parte 2: Especificación de comportamiento. AENOR.
14. UNE-EN ISO 4628-1:2004. Pinturas y barnices. Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 1: Introducción general y sistema de designación. (ISO 4628-1:2003). AENOR.
15. UNE EN 927-3:2013. Pinturas y barnices. Materiales de recubrimiento y sistemas de recubrimiento para madera exterior. Parte 3: Ensayo de envejecimiento natural. AENOR.

## **4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---

## 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 4.1.- Descripción y caracterización de productos de partida.

Se parte de una formulación base con mezcla de dos resinas acrílicas puras, a la que se adicionan tanto aditivos convencionales como dispersiones comerciales de diferentes óxidos metálicos nanométricos, Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Materias primas de partida.

Productos	Código	Descripción
LASUR BASE	A	Formulación base. Preparada a partir de la mezcla de dos emulsiones de resinas acrílicas y con todos los aditivos (mateantes, humectantes, etc) excepto los de protección frente a la radiación. Producto transparente incoloro en base agua.
ADITIVOS	M	Mezcla comercial de filtro UV orgánico y HALS
	P	Pigmento inorgánico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ transparentes)
	1	Dispersión en base acuosa de nanopartículas de óxido de cerio.
	2	Dispersión en base acuosa de nanopartículas de óxido de zinc.
	I	Dispersión en base acuosa de nanopartículas de óxido de titanio recubierto de óxido de aluminio.

#### 4.1.1.- Caracterización de resinas.

Las dos resinas acrílicas utilizadas en la formulación base se han caracterizado mediante espectroscopia FT-IR, calorimetría diferencial de barrido, DSC y microscopía electrónica de transmisión, TEM.

##### 4.1.1.1.- Espectroscopia FT-IR.

Los espectros obtenidos para ambas resinas son idénticos porque ambas son resinas acrílicas puras, solo se aprecia una ligera diferencia en un hombro de la banda de carboxilo, alrededor de  $1725\text{ cm}^{-1}$ , Figura 4.1, aunque podría deberse a una cuestión de resolución del espectro.

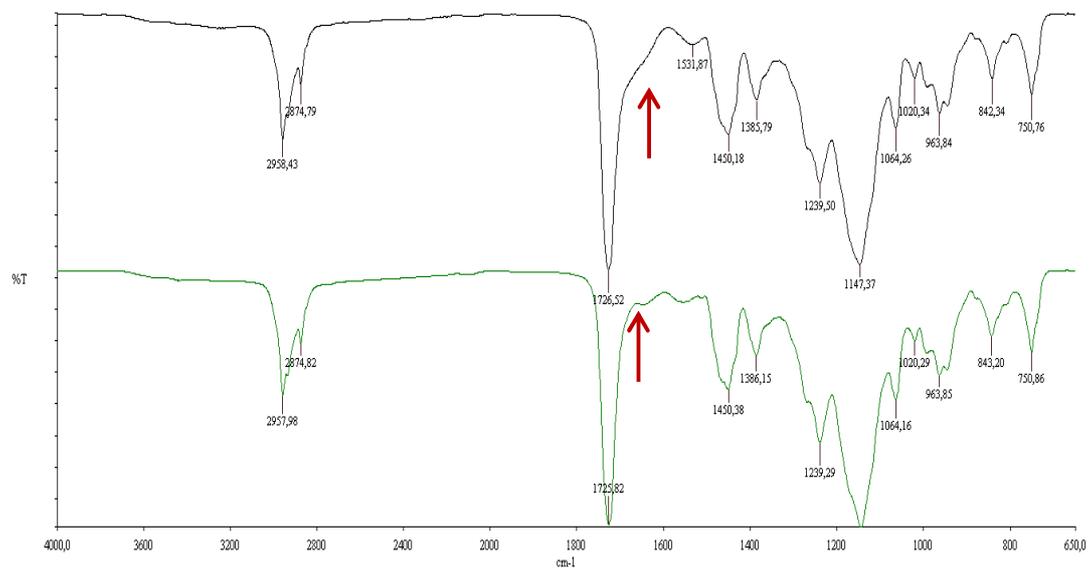


Figura 4.1. Espectros FTIR de las dos resinas acrílicas utilizadas en la mezcla una vez secas (ATR\_4000-650  $\text{cm}^{-1}$ ) (---) resina 1, (---) resina 2.

Tabla 4.2. Asignación de bandas de absorción del espectro de la resina acrílica<sup>1,2</sup>.

$\text{cm}^{-1}$	Vibración
3600-3000	Banda de tensión O-H
2958	Banda de tensión C-H de $-\text{CH}_3$
2874	Banda de tensión C-H de $-\text{CH}_2$
1725	Banda de tensión C=O
1453	Banda de flexión asimétrica C-H de $-\text{CH}_2$
1385	Banda de flexión simétrica C-H de $-\text{CH}_3$
1240	Banda de tensión C-C-O
1146	Banda de tensión O-C-C
1070	Banda de tensión simétrica C-O-C
964	Banda de flexión fuera del plano C=C

#### 4.1.1.2.- Calorimetría diferencia de barrido, DSC.

La información que se tiene de las resinas es que son acrílicas puras, por lo que, en base a los resultados obtenidos, Tabla 4.3, se deduce que la resina 1 es un acrilato, mientras que la resina 2 es un metacrilato. En los valores tabulados encontrados para los distintos acrilatos y metacrilatos, no se han encontrado valores que coincidan exactamente con las temperaturas registradas que nos permitan saber de qué polímeros se trata<sup>3, 4, 5</sup>.

Tabla 4.3. Temperatura de transición vítrea de las resinas mediante DSC.

Muestra	Tg (°C)
Resina 1	3,74
Resina 2	92,55

#### 4.1.1.3.- Microscopía electrónica de transmisión, TEM.

Se preparan muestras de cada resina con sílice pirogénica, que se utiliza como mateante en las formulaciones finales, ya que puede interferir en la interpretación de las imágenes de microscopía electrónica de las formulaciones que se realicen con nanopartículas, puesto que la sílice pirogénica se encuentra formando agregados de partículas nanométricas.

En las siguientes imágenes de microscopía electrónica de transmisión, TEM, Figura 4.2, se pueden observar los agregados de sílice pirogénica.

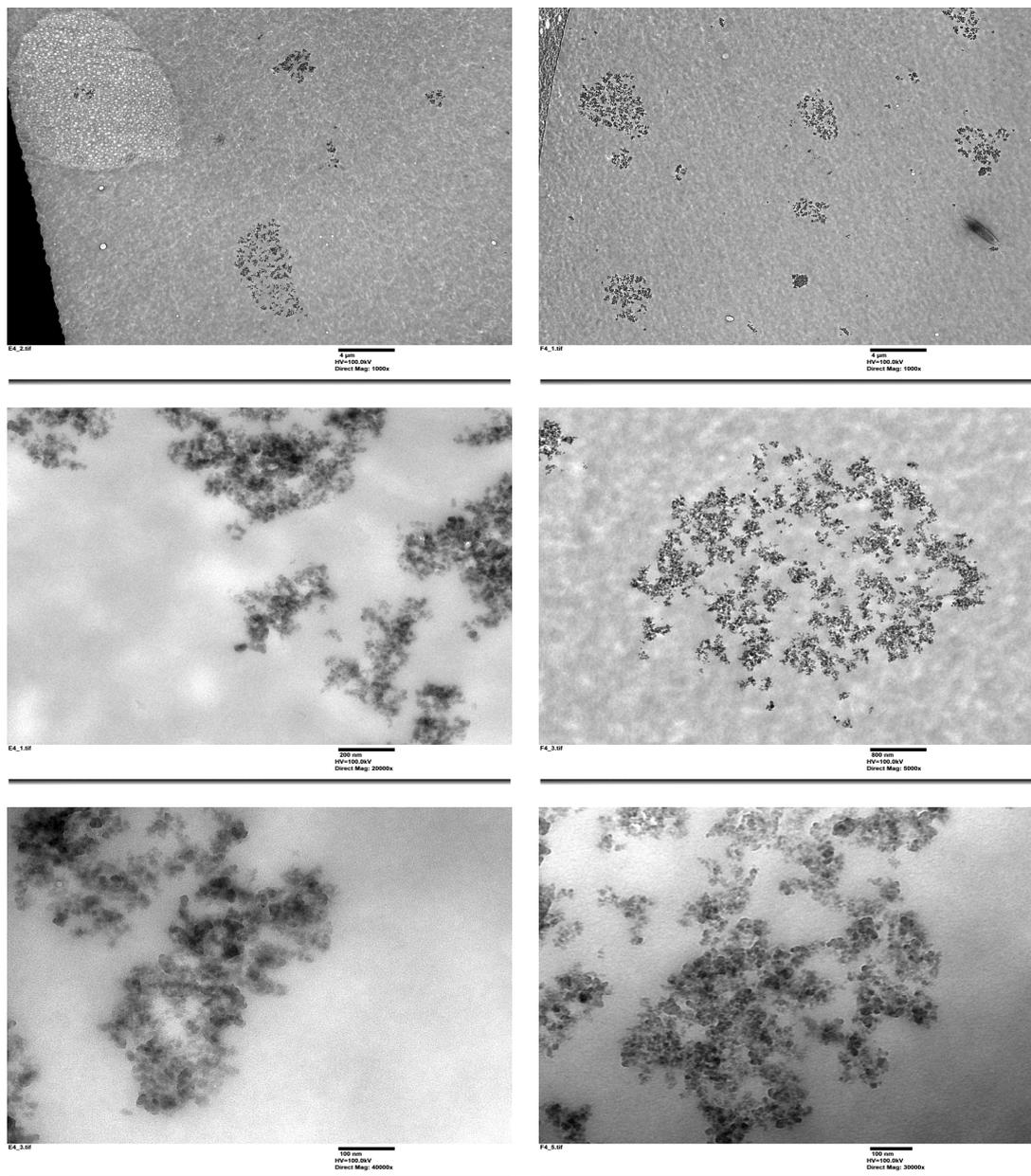


Figura 4.2. Agregados de sílice pirogénica en la resina 1, izquierda, y en la resina 2, derecha, utilizadas en la formulación base, a distintos aumentos.

#### 4.1.2.- Caracterización de aditivos con nanopartículas.

En la Tabla 3.5 y Tabla 3.6 se describen los aditivos con nanopartículas utilizados y se indican las propiedades básicas según la información proporcionada por los proveedores.

##### 4.1.2.1.- Espectroscopía FT-IR.

Los aditivos de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{TiO}_2$  seleccionados se han caracterizado mediante FT-IR por transmisión, y el aditivo con mezcla de filtros orgánicos convencionales y HALS mediante reflexión, Figura 4.3 a Figura 4.6.

En el caso de los aditivos con nanopartículas aparece una banda característica en  $555 \text{ cm}^{-1}$  para el óxido de zinc, en  $490 \text{ cm}^{-1}$  en el caso del óxido de cerio y en  $650 \text{ cm}^{-1}$  para el  $\text{TiO}_2$ .

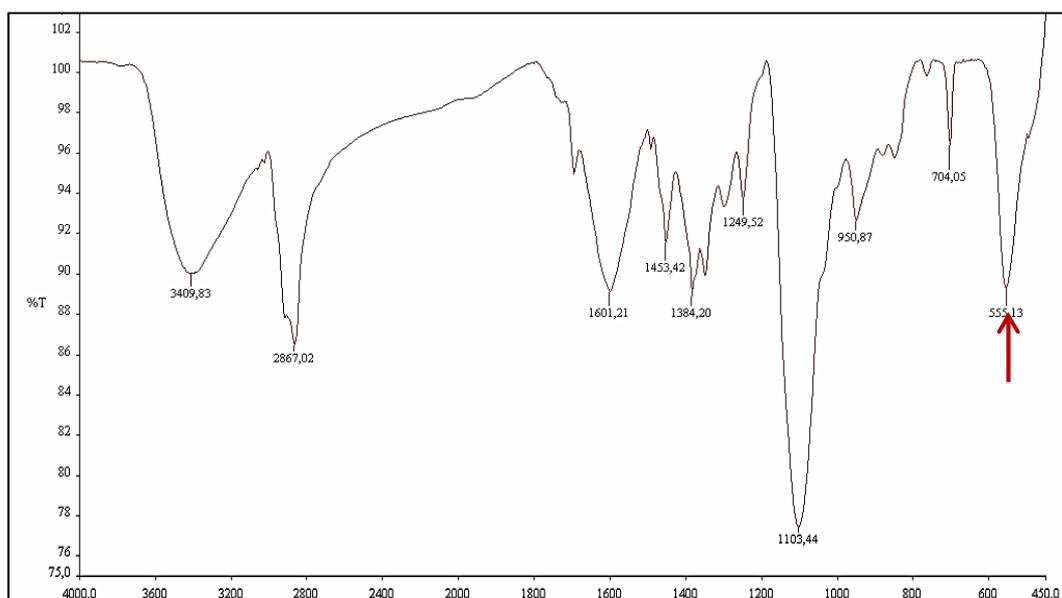


Figura 4.3. Espectro FTIR. Aditivo nanopartículas Óxido de Zinc \_ DROPCASTING (Pastilla KBr\_ 4000-450  $\text{cm}^{-1}$ ).

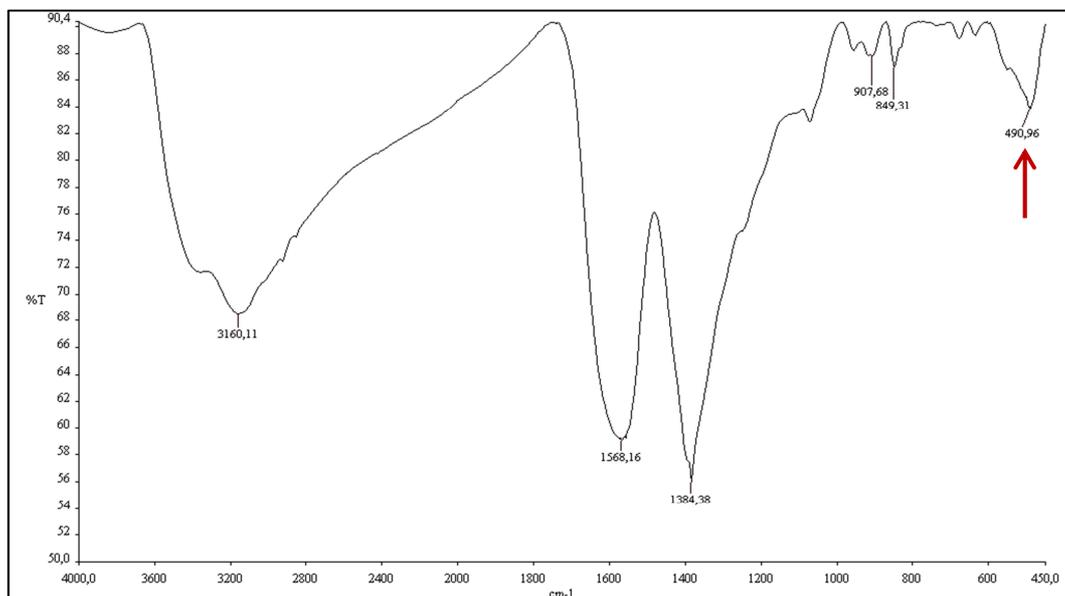


Figura 4.4. Espectro FTIR. Aditivo nanopartículas Óxido de Cerio \_ DROPCASTING (Pastilla KBr\_4000-450 cm-1).

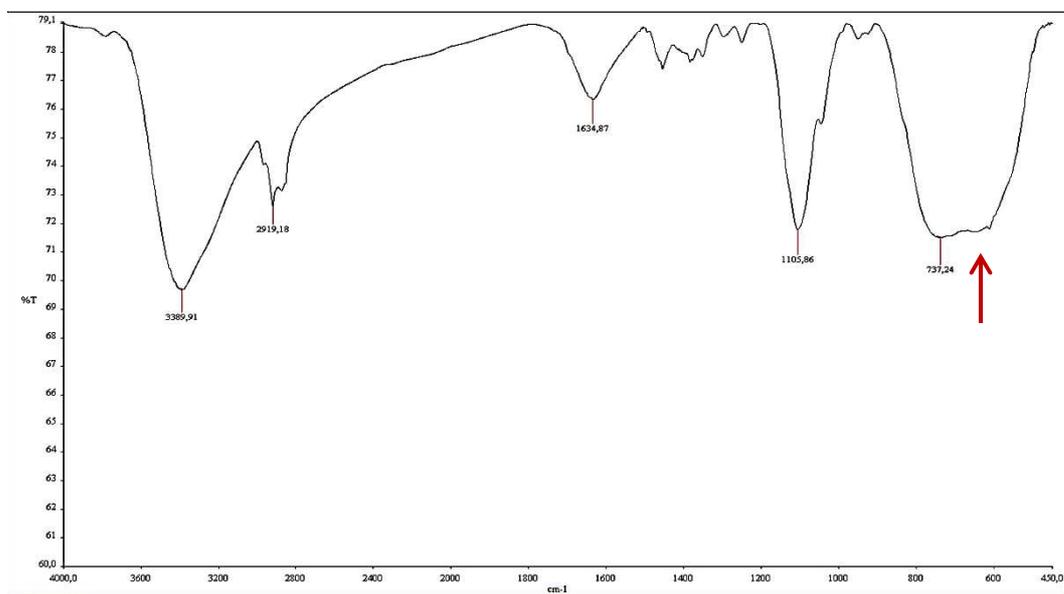


Figura 4.5. Espectro FTIR. Aditivo Óxido de Titanio \_ DROPCASTING (Pastilla KBr\_4000-450 cm-1).

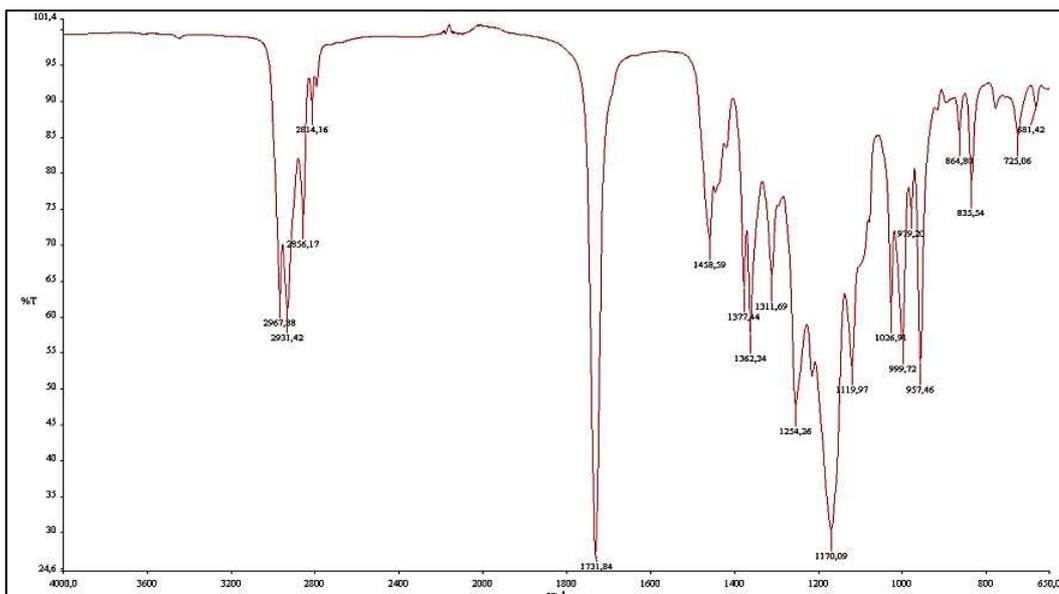


Figura 4.6. Espectro FTIR. Aditivo con combinación de filtro orgánico radiación UV y HALS en medio acrílico \_ DROPCASTING (ATR\_4000-650  $\text{cm}^{-1}$ ).

En el espectro del aditivo con mezcla de filtros orgánicos y HALS, Figura 4.6, se observa que el medio es acrílico.

#### 4.1.2.2.- Microscopía electrónica de barrido, SEM.

Los aditivos minerales de óxidos de Zinc, Cerio y Titanio se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido, SEM, en un equipo de FESEM y sonda EDX, apartado 3.3.3.

Si comparamos las imágenes de SEM para los distintos aditivos se aprecia claramente como la forma de las nanopartículas es diferente, siendo poliédrica para el  $\text{CeO}_2$ , prismas para el  $\text{ZnO}$ , y agujas para el  $\text{TiO}_2$ .

En cuanto al tamaño, las observaciones no concuerdan con la información proporcionada por los proveedores, Tabla 3.6, en el caso de las nanopartículas de  $\text{ZnO}$  y  $\text{TiO}_2$ , para las que se indican tamaños de 20 y 10 nm respectivamente. Sí que parece coincidir en el caso del  $\text{CeO}_2$  para el que se indican 10 nm.

Por otra parte, en el análisis mediante EDX, Figura 4.8 y Figura 4.10, se confirma que las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  y de  $\text{ZnO}$  no están dopadas ni contienen ningún elemento que nos haga pensar en algún tipo de tratamiento superficial de estabilización, pero se corrobora con análisis mediante DRX, apartado 4.1.2.3. La señal de Aluminio en el aditivo de  $\text{CeO}_2$  puede deberse a la presencia de impurezas pues el proveedor no indica que estas nanopartículas lleven ningún tipo de recubrimiento. En cambio en el aditivo de  $\text{TiO}_2$ , Figura 4.12, la presencia de Aluminio confirma el recubrimiento de las nanopartículas con óxido de Aluminio según indica el fabricante en la ficha técnica del producto.

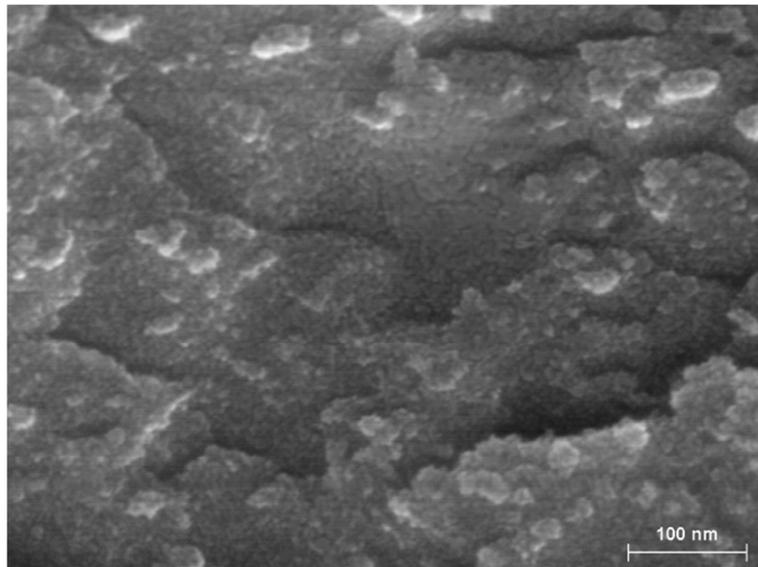


Figura 4.7. Nanopartículas  $\text{CeO}_2$ . Escala 100nm.

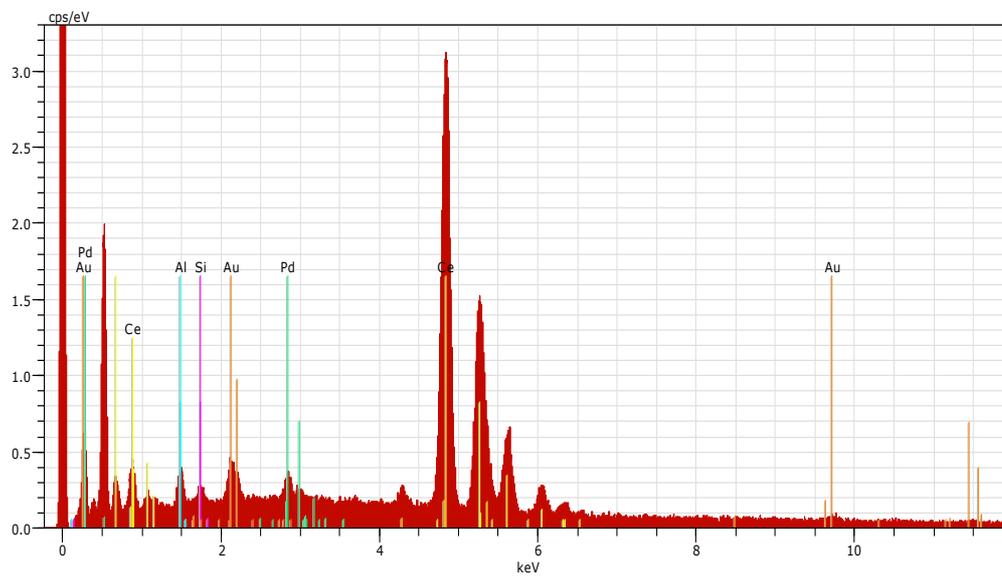


Figura 4.8. Espectro de microanálisis obtenido mediante la sonda EDX del equipo de SEM para el aditivo de  $\text{CeO}_2$ .

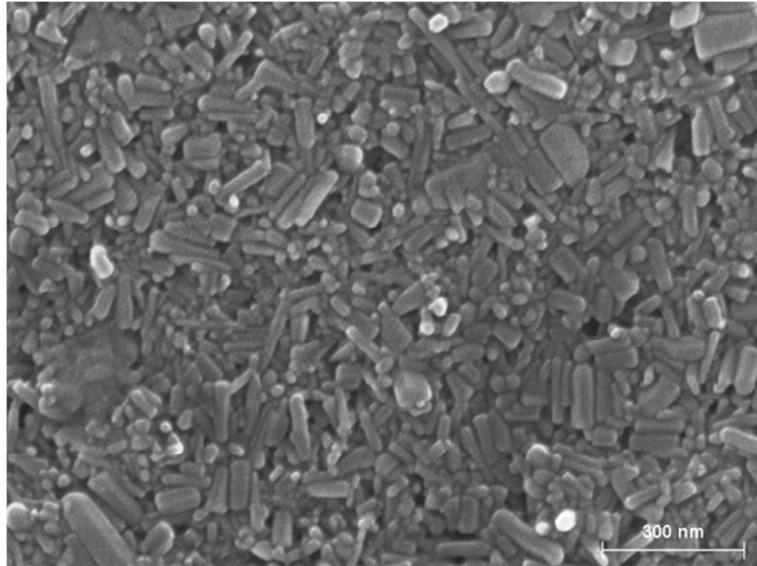


Figura 4.9. Nanopartículas ZnO. Escala 300nm.

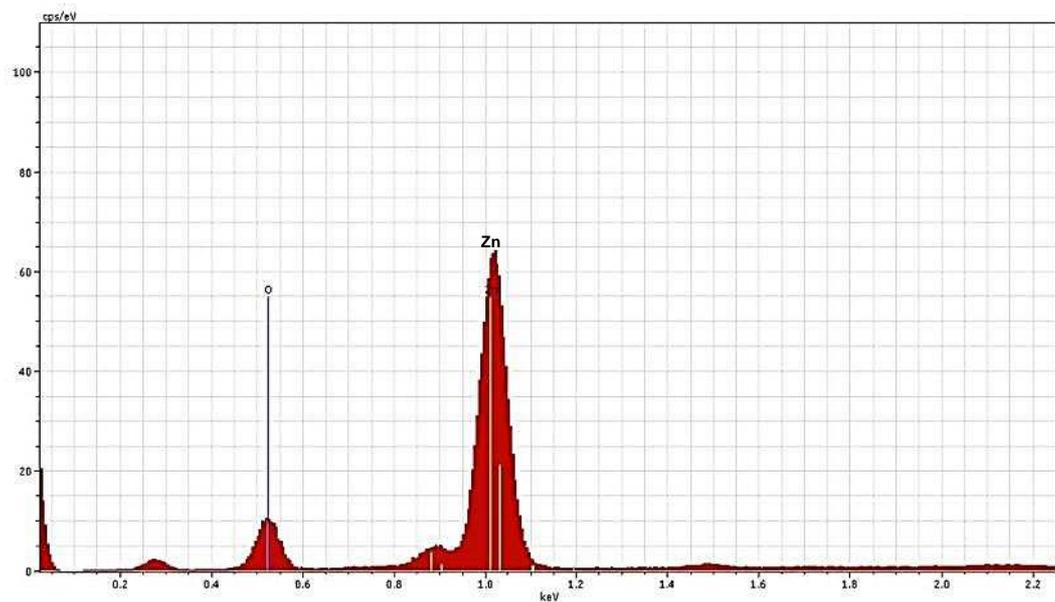


Figura 4.10. Espectro de microanálisis obtenido mediante la sonda EDX del equipo de SEM para el aditivo de ZnO.

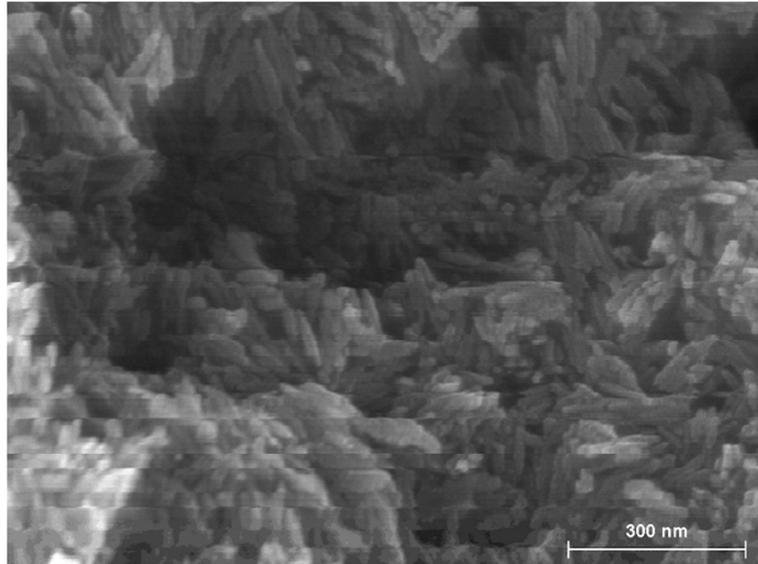


Figura 4.11. Aditivo de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Escala 300 nm.

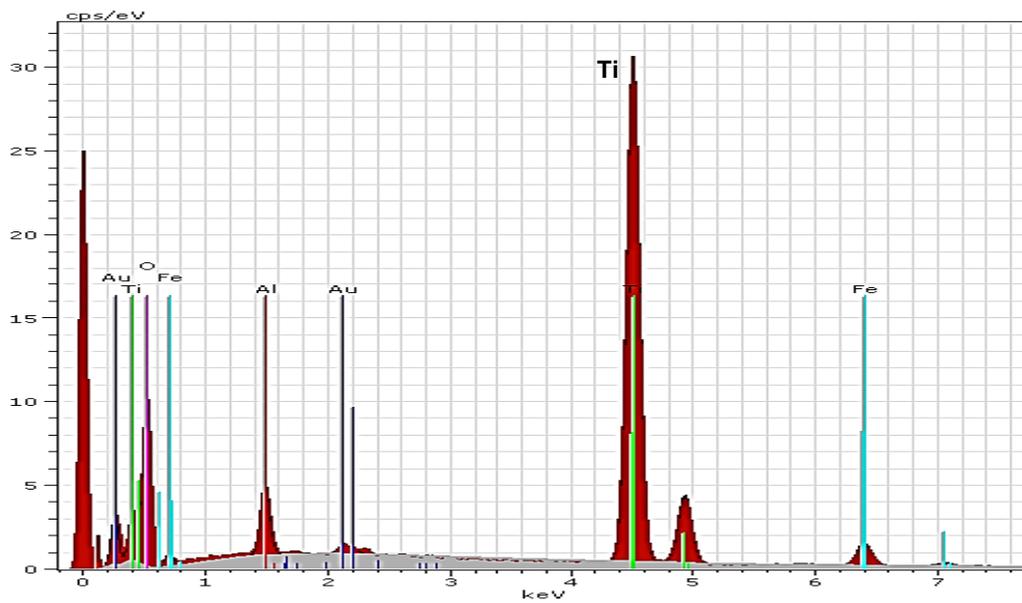


Figura 4.12. Espectro de microanálisis obtenido mediante la sonda EDX del equipo de SEM.

#### 4.1.2.3.- Difracción de rayos X, DRX.

Los difractogramas del  $\text{CeO}_2$  y del  $\text{ZnO}$ , Figura 4.13 y Figura 4.14, confirman que las fases presentes coinciden con la información de los proveedores, no apreciándose la presencia de otras fases.

En el caso del aditivo con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , Figura 4.15, se confirma que la estructura es de rutilo, y por otra parte, no se encuentran fases de óxido de aluminio correspondientes al tratamiento superficial de estabilización de las nanopartículas, pero como el análisis de EDX sí que detecta aluminio, se asume que la cantidad es demasiado pequeña para apreciarse en el difractograma o que el Aluminio se encuentra en fase amorfa dado que se aprecian bandas anchas en el espectro a  $12^\circ$  y  $25^\circ$ .

Los datos combinados de SEM-EDX y DRX confirman la presencia de partículas bien cristalizadas de  $\text{ZnO}$ , exento de dopantes, con un tamaño de 50-120 nm. En el caso del  $\text{CeO}_2$  se confirma la presencia de  $\text{CeO}_2$  de muy pequeño tamaño, 10-20 nm, como fase única. Y las partículas de  $\text{TiO}_2$  (rutilo) son de tamaño 30-50 nm, dopadas/recubiertas de un compuesto de aluminio no identificable mediante DRX, aunque posiblemente sea un gel de alúmina.

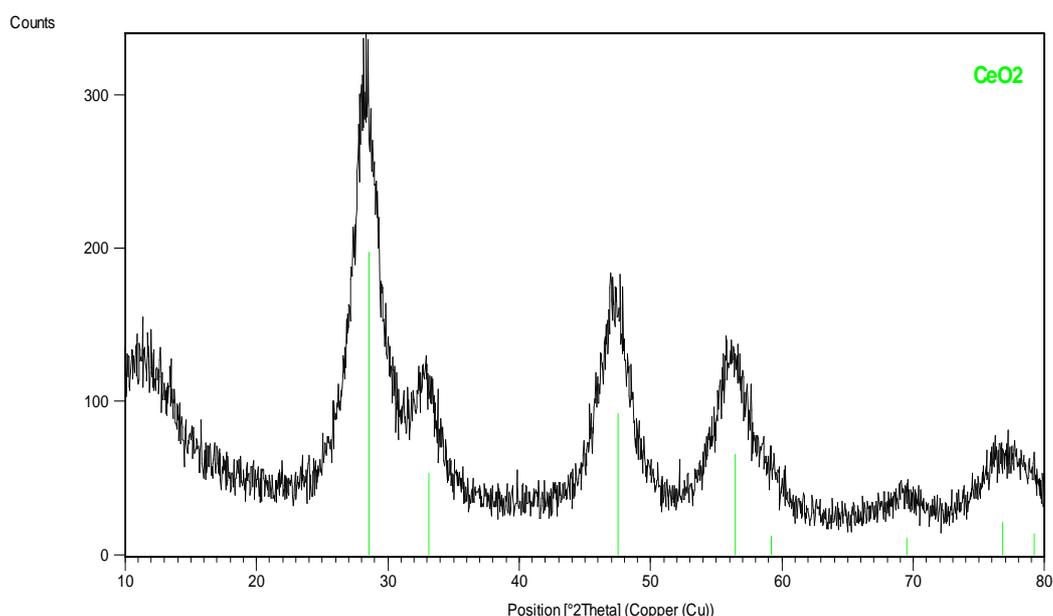


Figura 4.13. Difractograma del aditivo con  $\text{CeO}_2$ .

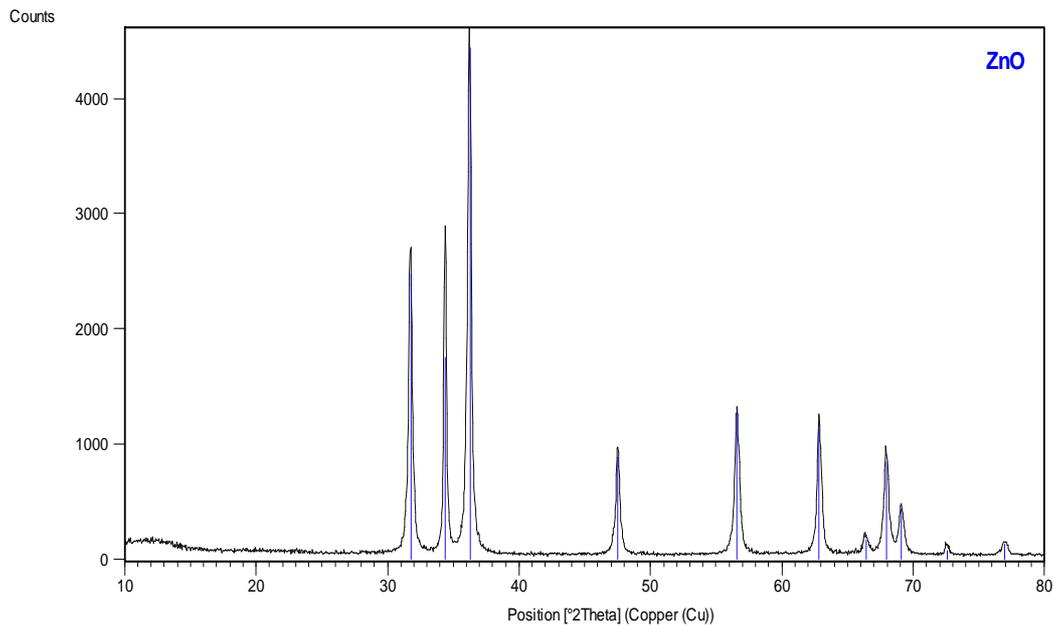


Figura 4.14. Difractograma del aditivo con ZnO.

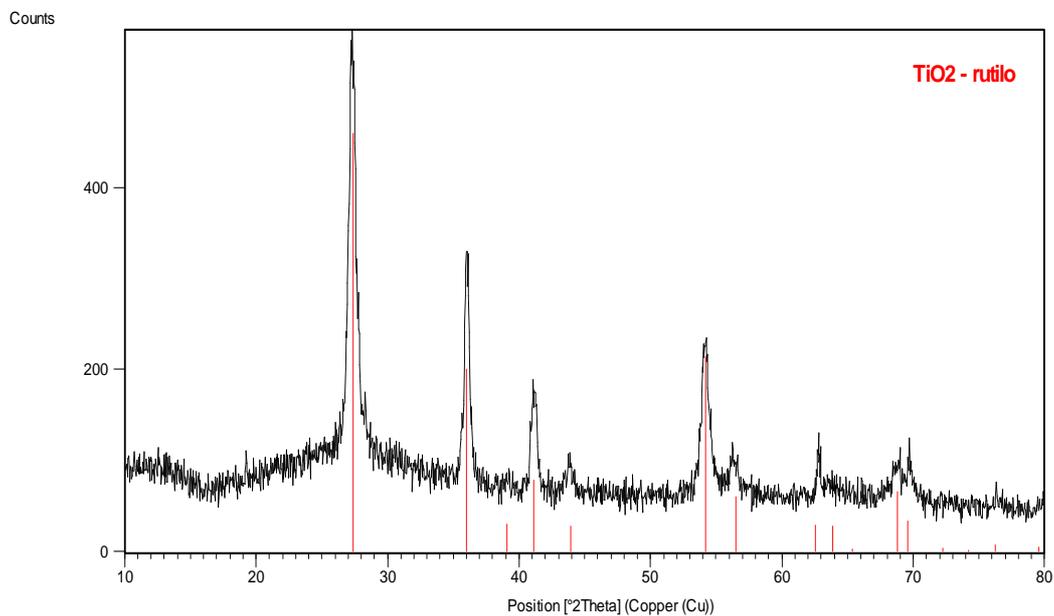


Figura 4.15. Difractograma del aditivo con TiO<sub>2</sub>.

## 4.2.- Formulaciones convencionales y con nanopartículas ZnO y CeO<sub>2</sub>.

### 4.2.1.- Descripción de productos.

Partiendo de la formulación base se desarrollan tres formulaciones transparentes distintas con aditivos convencionales, una incolora y dos pigmentadas, descritas en el apartado 3.1.2., y tres formulaciones incoloras que incorporan aditivos de nanopartículas de óxido de zinc y de cerio, Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Formulaciones estudiadas inicialmente.

Código	Descripción		Aditivo (%)
G0_A	Incoloro transparente	Lasur base	- -
G0_B		Lasur base + filtro orgánico (filtro UV+HALS)	2
G0_C	Pigmentado transparente	Lasur base + filtro inorgánico (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> semitransparentes)	- -
G0_D		Lasur base + (filtro orgánico + HALS) + filtro inorgánico	1
G0_A1	Incoloro transparente	A + CeO <sub>2</sub>	8
G0_A2		A + ZnO	6
G0_A3		A + CeO <sub>2</sub> + ZnO	8 - 6

Las mezclas se prepararon inicialmente mediante el método descrito en el apartado 3.1.4.

En las formulaciones con nanopartículas, A1, A2 y A3, se partió inicialmente, en todos los casos, del porcentaje máximo de aditivo recomendado por los fabricantes, calculado como porcentaje en peso respecto del contenido en sólidos del producto base, en este caso de 30,55%, no observándose problemas de incompatibilidad química, a priori, en ninguno de los tres productos con nanopartículas. Si bien, posteriormente, y en vista de los resultados obtenidos en la prueba de eficacia de solidez a la luz, se decidió hacer pruebas, aumentando el porcentaje de aditivación, apartado 4.2.2.3. Estas pruebas de variación de concentración se hicieron inicialmente con la dispersión de nanopartículas de óxido de cerio, posponiendo las pruebas con nanopartículas de óxido de zinc y mezcla de ambas al análisis de resultados del estudio con óxido de cerio.

#### 4.2.1.1.- Caracterización básica.

En la Tabla 4.5 se indican las características de las distintas formulaciones desarrolladas a partir de la formulación base. Los métodos de ensayo se describen en el apartado 3.4.1. No se han caracterizado la densidad y la viscosidad de las mezclas con nanopartículas por necesitarse mínimo 150 ml por réplica.

Tabla 4.5. Características físico-químicas básicas.

Código formulación	Descripción	CS (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosidad (s)
G0_A	Fórmula base con resinas ACR (incolora transparente)	30,55	1,017	60
G0_B	Fórmula base incolora transparente con resinas ACR + filtro orgánico (incolora transparente)	31,92	1,017	61
G0_C	Fórmula base con resinas ACR + pigmento inorgánico (pigmentada transparente)	30,28	1,020	64
G0_D	Fórmula base con resinas ACR + filtro orgánico + pigmento inorgánico (pigmentada transparente)	32,80	1,020	64
G0_A1	Fórmula base con resinas ACR + dispersión nanopartículas ZnO (incolora transparente)	31,25	--	--
G0_A2	Fórmula base con resinas ACR + dispersión nanopartículas CeO <sub>2</sub> (incolora transparente)	32,18	--	--
G0_A3	Fórmula base con resinas ACR + dispersión nanopartículas CeO <sub>2</sub> + dispersión nanopartículas ZnO (incolora transparente)	32,33	--	--

#### 4.2.1.1.1.- Ensayos de estabilidad en el tiempo.

Se han realizado ensayos de estabilidad durante tiempos cortos de las mezclas con nanopartículas incorporadas, para verificar que no existe incompatibilidad química que provoque la formación de geles o precipitados, así como problemas de extensibilidad para la aplicación debido a un aumento considerable de la viscosidad, defectos que se han observado en la incorporación de nanopartículas en otros proyectos en los que se ha trabajado. El método de ensayo y la escala de valoración se describen en el apartado 3.4.1.4.

En todas las mezclas y para los distintos tiempos de evaluación la valoración es positiva, Tabla 4.6, al no observarse defectos propios de incompatibilidad química tales como formación de grumos o precipitados, separación de fases, aumento significativo de la viscosidad, etc.

A los 3 meses de la preparación se observa en todos los casos la aparición de precipitado de las cargas minerales, pero se redispersan con agitación, Figura 4.16. Este comportamiento es habitual en este tipo de productos.

Tabla 4.6. Valoración estabilidad de las muestras(1 (adecuada) – 3 (no adecuada). En todos los casos se considera adecuada.

Muestra	Valoración 24 h	Valoración 48 h	Valoración 1 semana	Valoración 3 meses
G0_A	1	1	1	1
G0_B	1	1	1	1
G0_C	1	1	1	1
G0_D	1	1	1	1
G0_A1	1	1	1	1
G0_A2	1	1	1	1
G0_A3	1	1	1	1



Figura 4.16. Ejemplo de aspecto homogéneo de las mezclas con nanopartículas comparado con el producto base tras 3 meses desde la mezcla después de la agitación. De izquierda a derecha, A2 - A3 -A1 - A.



Figura 4.17. Mezclas con nanopartículas comparadas con el producto base tras 9 meses desde la mezcla (A - A1 – A2 –A3).

En labores de seguimiento del estado de las mezclas se detectó que transcurridos 9 meses de la mezcla, en los casos en que se utiliza óxido de zinc hay un cambio de coloración, Figura 4.17, posiblemente por oxidación fotoquímica de la muestra, pero ese cambio no se detecta con la muestra ya aplicada, tal vez porque al tener menor cantidad de producto que en la muestra de estabilidad no se aprecia, por lo que no es motivo para descartar las formulaciones.

### 4.2.1.1.2.- Prueba de aspecto: valoración de muestras aplicadas.

Se toma muestra de las mezclas realizadas y se aplican sobre un soporte inerte de vidrio tal y como se describe en el apartado 3.2, valorando el aspecto según la escala de valoración definida en ese mismo apartado.

Las aplicaciones se muestran en la Figura 4.18. En todos los casos la extensibilidad ha sido correcta sin apreciarse problemas por aumento de viscosidad. Todas las muestras presentan un aspecto adecuado, valoración en Tabla 4.7, formando películas transparentes y sin ningún tipo de defecto superficial como grumos, burbujas, grietas, etc.

Tabla 4.7. Valoración de aspecto de las muestras aplicadas sobre probetas de vidrio. (Escala de valoración 1 (adecuado) – 3 (no adecuado)).

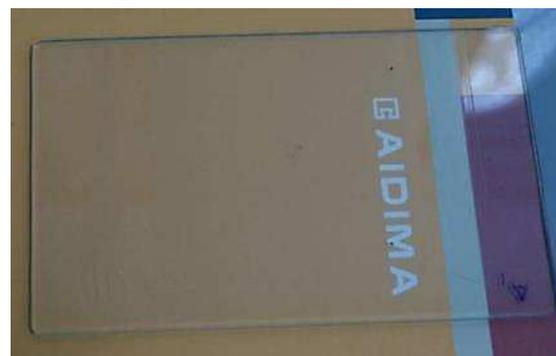
Muestra	Valoración
G0_A	1
G0_B	1
G0_C	1
G0_D	1
G0_A1	1
G0_A2	1
G0_A3	1



Muestra A      Producto base \_ incoloro



Muestra B \_ incolora



Muestra A1 \_ incolora



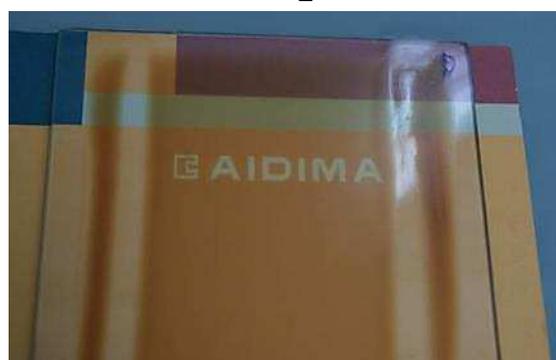
Muestra A2 \_ incolora



Muestra A3 \_ incolora



Muestra C \_ pigmentada



Muestra D \_ pigmentada

*Figura 4.18. Muestras aplicadas sobre vidrio.*

#### 4.2.1.2.- Caracterización instrumental.

##### 4.2.1.2.1.- Espectroscopia FTIR.

Muestras secas de los distintos formulados se han caracterizado mediante FTIR con ATR según se describe en el apartado 3.3.1. Los espectros obtenidos sirven como referencia en los estudios de seguimiento en pruebas de envejecimiento de muestras aplicadas sobre madera.

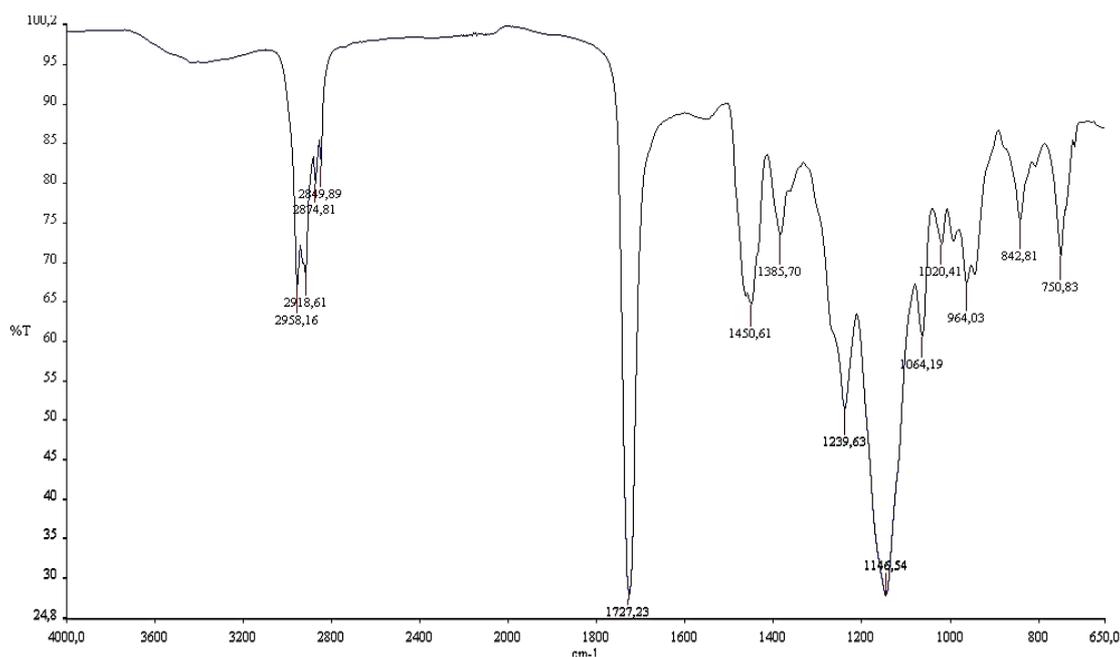


Figura 4.19. Espectro FTIR de la formulación base G0\_A.

El espectro, Figura 4.19, coincide con el obtenido para las resinas acrílicas base puesto que son el componente mayoritario, ver Tabla 4.2 para la asignación de bandas.

Como las diferencias en las distintas formulaciones se deben a la utilización de los diferentes aditivos de nanopartículas que se utilizan en pequeños porcentajes, entre un 6 y 8% de aditivo frente al 30,55% del ligante, los espectros de las distintas formulaciones coinciden entre ellos y con el producto base, tal y como se puede apreciar en los siguientes espectros comparativos. El motivo es que las resinas, que son las mismas en todos los productos del grupo G0, son el componente mayoritario de la formulación y sus bandas apantallan a las de los aditivos.

A modo de ejemplo, Figura 4.20, se compara el producto A (formulación base), con el producto B (base aditivada con filtro orgánico y HALS) y con el espectro del aditivo utilizado como HALS en medio acrílico. Se aprecia claramente que los espectros de las dos formulaciones coinciden y que aunque el aditivo presenta bandas de absorción en frecuencias donde la resina no absorbe, las bandas del aditivo no se detectan en el espectro del producto final. Lo mismo ocurre con el resto de aditivos utilizados.

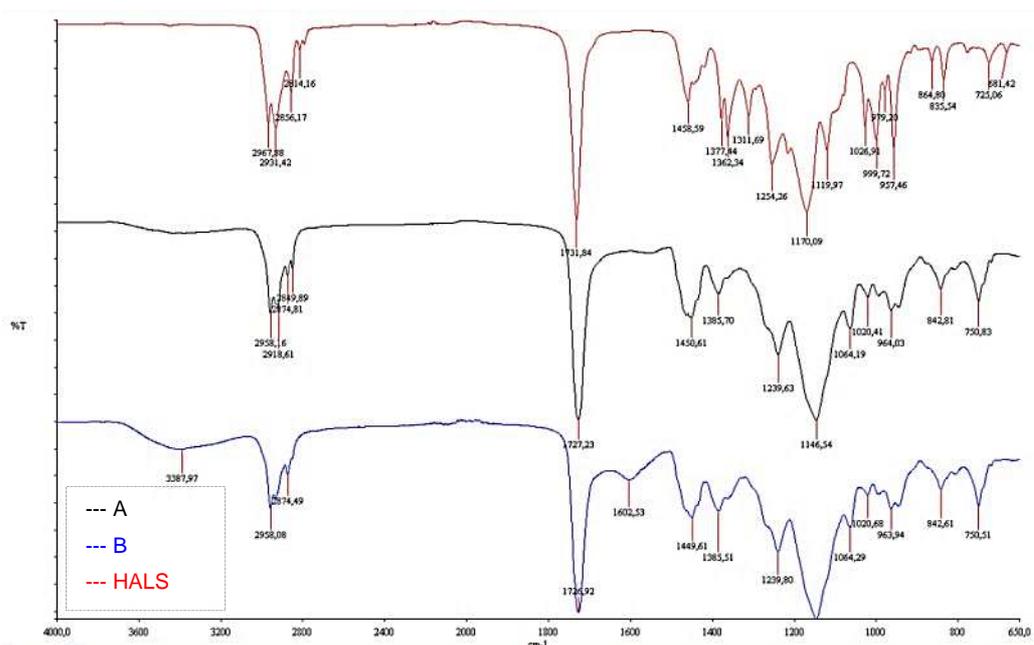


Figura 4.20. Comparativa productos A (---), B (---) y aditivo utilizado como filtro orgánico (---).

El hecho de que no se pueda detectar el aditivo en el conjunto de la matriz polimérica no es un problema a la hora de utilizar esta técnica instrumental para el seguimiento de los ensayos de envejecimiento puesto que los principales cambios se darán en la matriz polimérica<sup>6, 7</sup>.

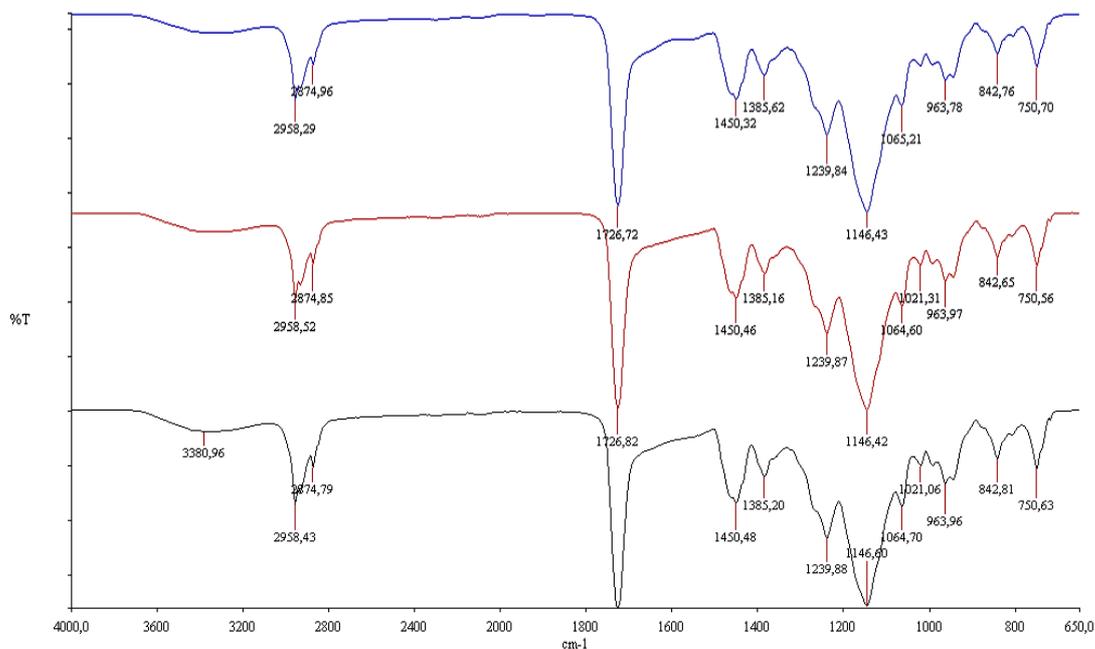


Figura 4.21. Comparativa producto base A (---), y productos pigmentados C (---) y D (---).

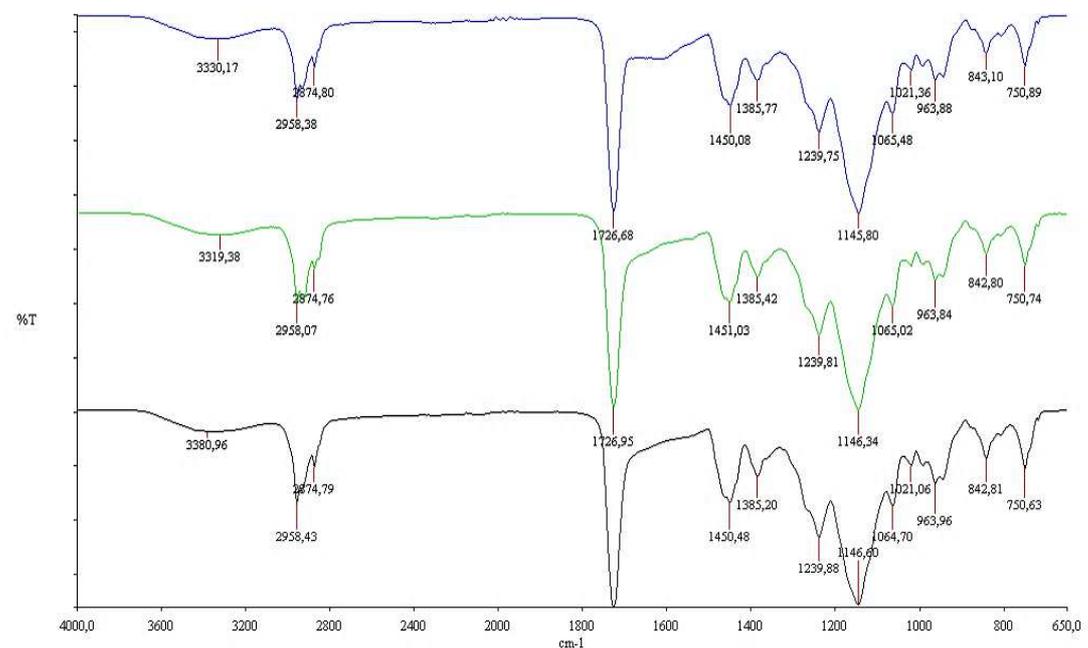


Figura 4.22. Comparativa producto base A (---), y productos aditivados con nanopartículas de óxido de cerio, A1 (---) y A3 (---).

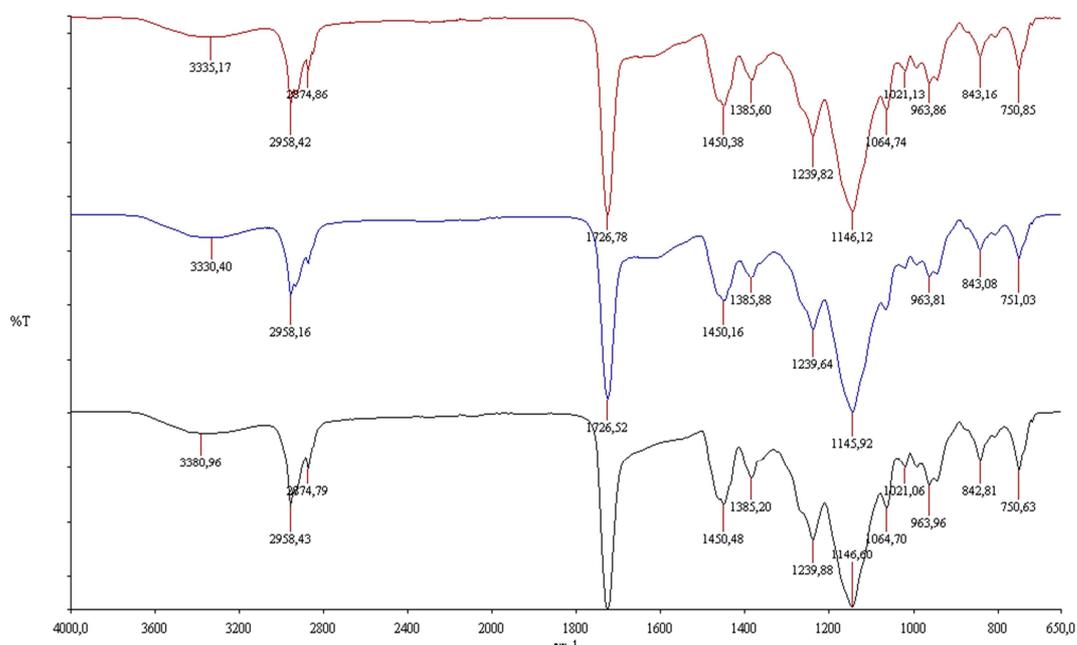


Figura 4.23. Comparativa producto base A (---), y productos aditivados con nanopartículas de óxido de zinc A2 (---) y A3 (---).

#### 4.2.1.2.2.- Microscopía electrónica de barrido, SEM.

En las siguientes imágenes se muestran algunos de los resultados, obtenidos en la caracterización de las muestras mediante SEM, que proporciona información de la topografía. Además, el microanálisis con EDX, nos permite apreciar si la distribución de los aditivos de nanopartículas es homogénea.

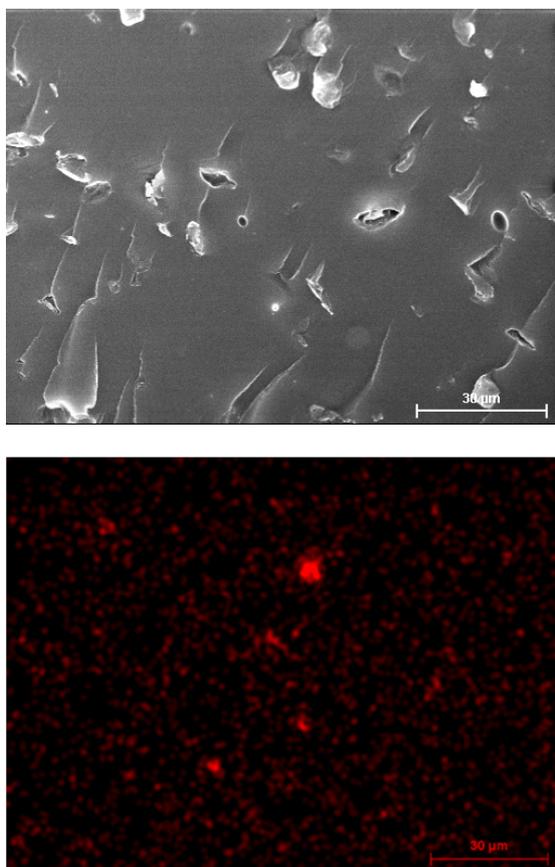


Figura 4.24. Imagen superior, SEM lasur base A. Imagen inferior, mapping Silicio lasur base A.

En las imágenes del lasur base aditivado al 8% con la dispersión de nanopartículas de óxido de Cerio, Figura 4.25 y Figura 4.26, no se observan diferencias destacables respecto de la imagen obtenida para el lasur base sin aditivar, pero en el mapping de elementos se confirma una distribución homogénea de los aditivos y que, aparentemente, no hay formación de agregados de las nanopartículas, solo de la sílice pirogénica utilizada como mateante en la formulación. El aspecto de las muestras aplicadas, sin defectos visibles, junto con los resultados de estos análisis indica la ausencia de agregados de nanopartículas, pero para confirmarlo se examinan las muestras mediante TEM.

En la Figura 4.27 y Figura 4.28 se presentan imágenes de SEM de la muestra A2, lasur base aditivado al 6% con la dispersión de nanopartículas de óxido de Zinc. En el mapping de elementos no se detecta formación de agregados de las nanopartículas, solo de la sílice pirogénica utilizada como mateante en la formulación, pero parece que la distribución es menos homogénea que en el  $\text{CeO}_2$ .

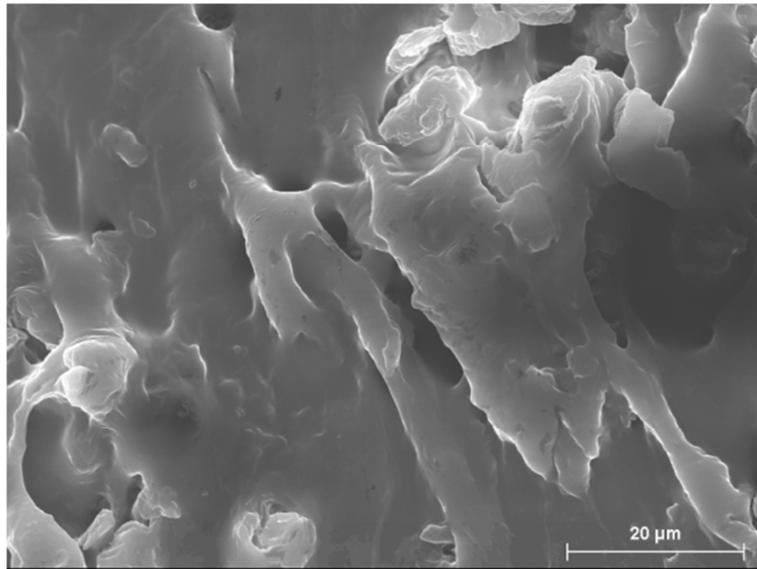


Figura 4.25. Imagen SEM de la muestra A1, lasur base A aditivado con nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  al 8%.

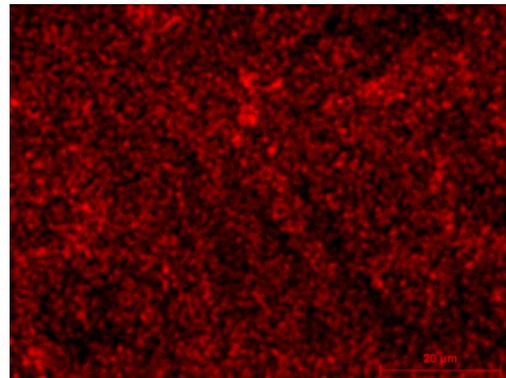
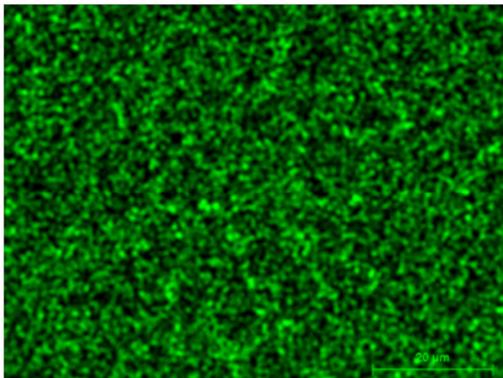
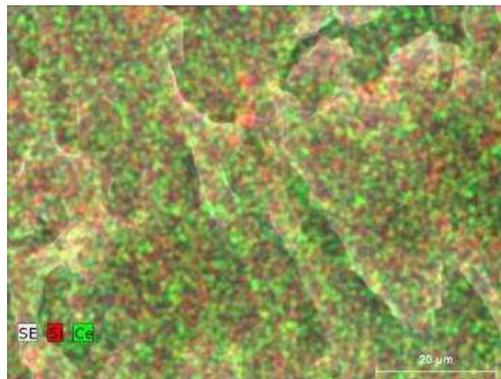


Figura 4.26. Muestra A1. Arriba, mapping conjunto de Silicio y de Cerio. Abajo, izquierda, mapping de Cerio y, derecha, mapping de Silicio.



Figura 4.27. Imagen SEM de la muestra A2, lasur base A aditivado con nanopartículas de ZnO al 6%.

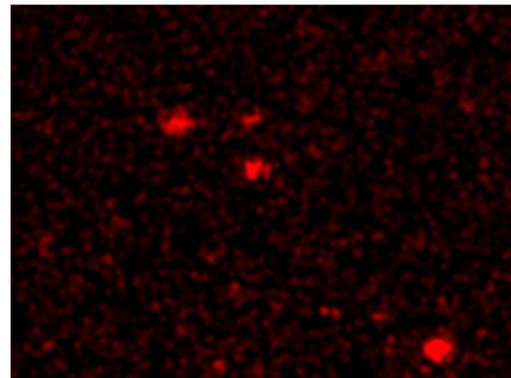
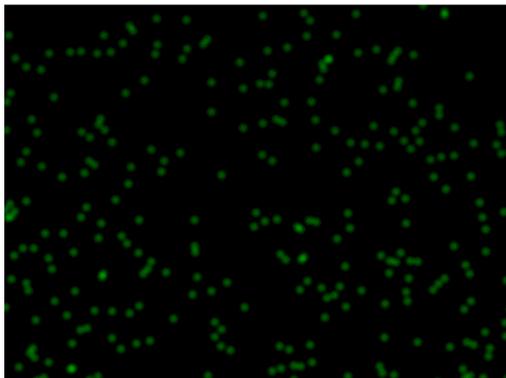
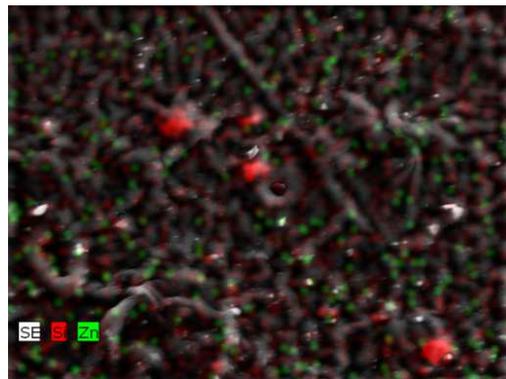


Figura 4.28. Muestra A2. Arriba, mapping conjunto de Silicio y de Zinc. Abajo, izquierda, mapping de Zinc y, derecha, mapping de Silicio.

#### 4.2.1.2.3.- Microscopía electrónica de transmisión, TEM.

A continuación se muestran algunas de las imágenes obtenidas en el análisis de las mezclas preparadas mediante TEM, según se describe en el apartado 3.3.4. Su examen confirma que las nanopartículas están dispersas en todo el espesor de la película, puesto que estamos observando un corte lateral de la misma, y no se han detectado agregados importantes. Pero comparando las imágenes sí que vemos que en la película con nanopartículas de ZnO, muestra A2, quedan más huecos libres que en la muestra A1 con CeO<sub>2</sub>, Figura 4.30 y Figura 4.32, y en alguna zona pueden observarse agregados muy pequeños, Figura 4.33. A la hora de analizar estas muestras, hay que tener en cuenta que en la formulación, además de la resina y las nanopartículas existen otras sustancias, tanto inorgánicas como orgánicas, con funciones distintas pero necesarias, como cargas inorgánicas, ceras, surfactantes, etc. Es importante remarcar esto porque podemos ver estructuras que nos hagan pensar que son agregados, Figura 4.29.

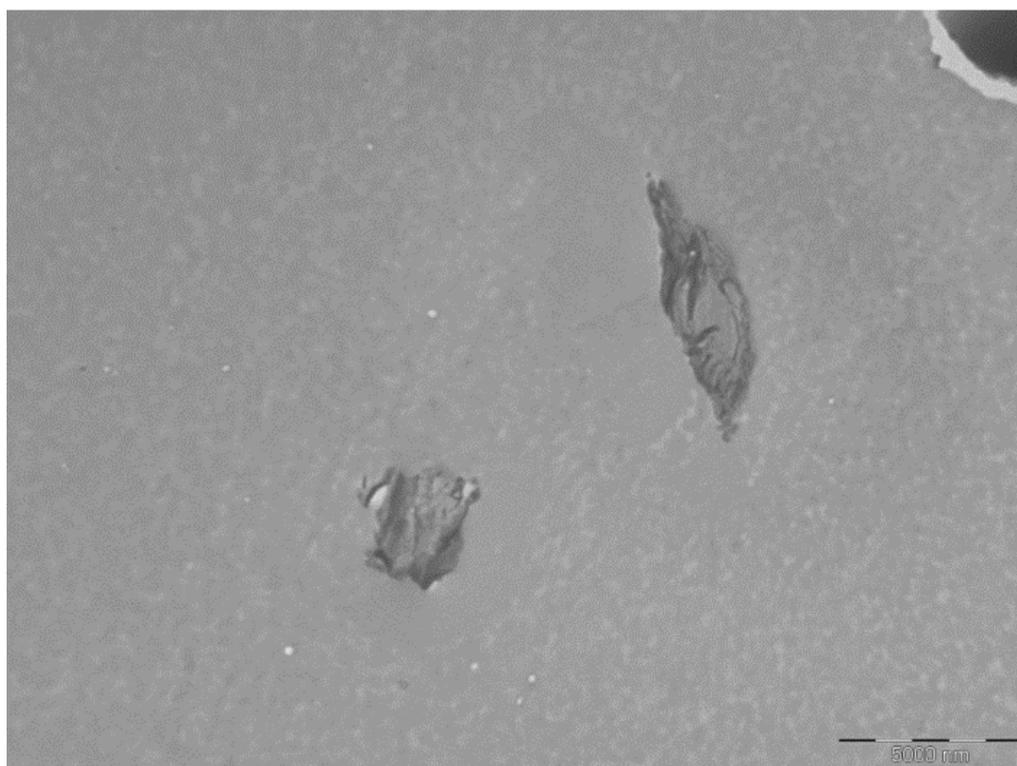


Figura 4.29. Imagen TEM del lasur base, muestra A. Barra escala 5000 nm.

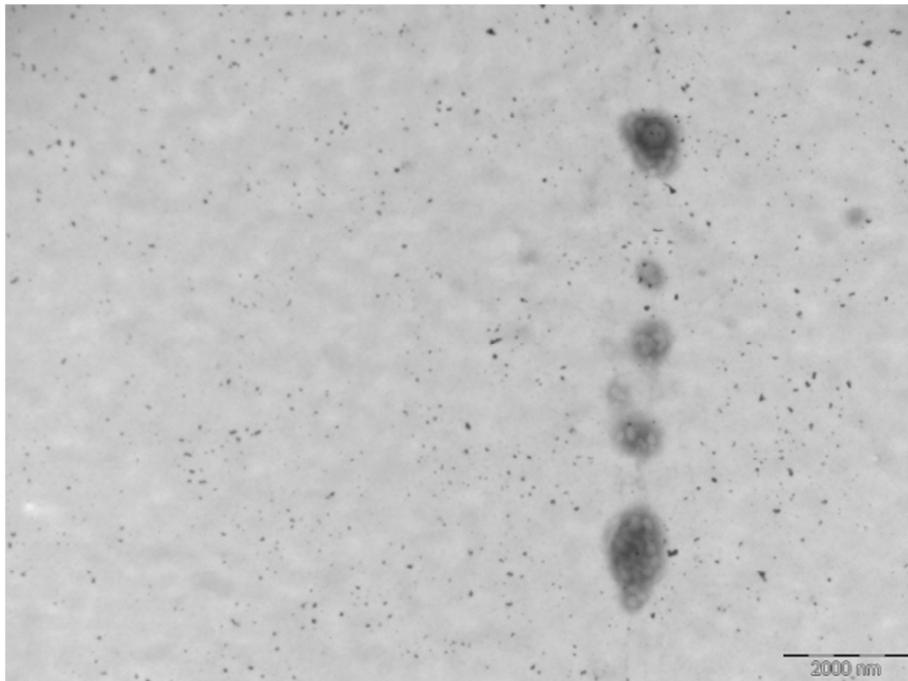


Figura 4.30. Imagen TEM de la muestra A1 con nanopartículas de CeO<sub>2</sub>. Barra escala 2000nm.

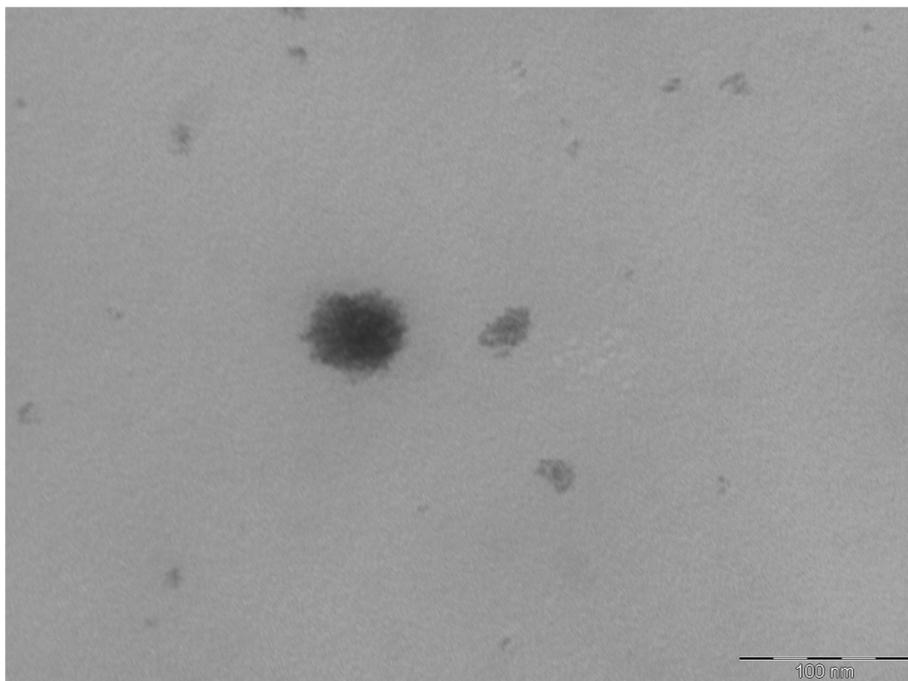


Figura 4.31. Imagen TEM de la muestra A1 con nanopartículas de CeO<sub>2</sub>. Barra escala 100nm.

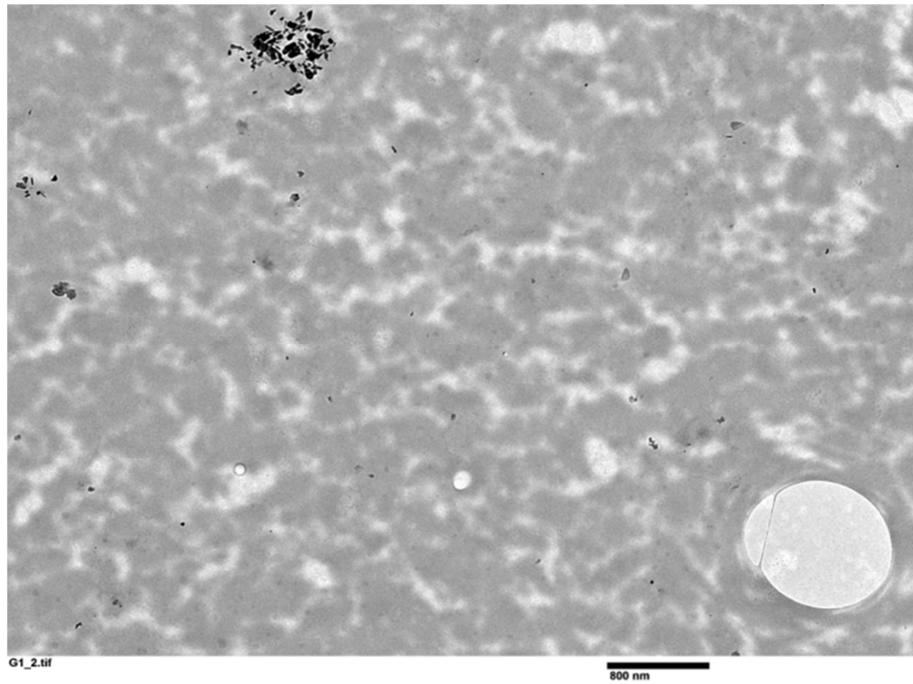


Figura 4.32. Imagen TEM de la muestra A2 con nanopartículas de ZnO. Barra escala 800nm.

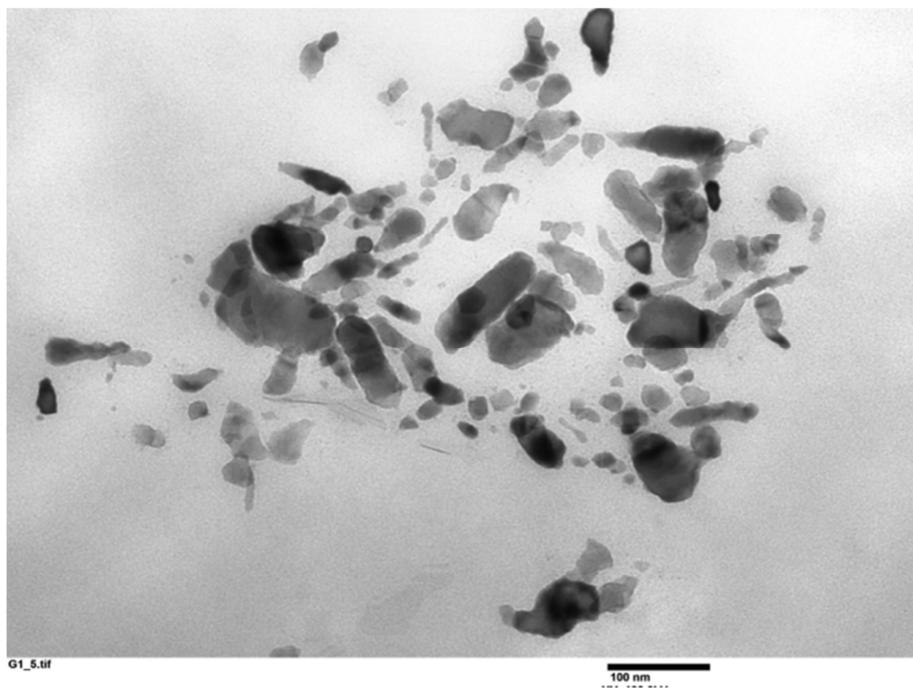


Figura 4.33. Imagen TEM de la muestra A2 con nanopartículas de ZnO. Barra escala 100nm.

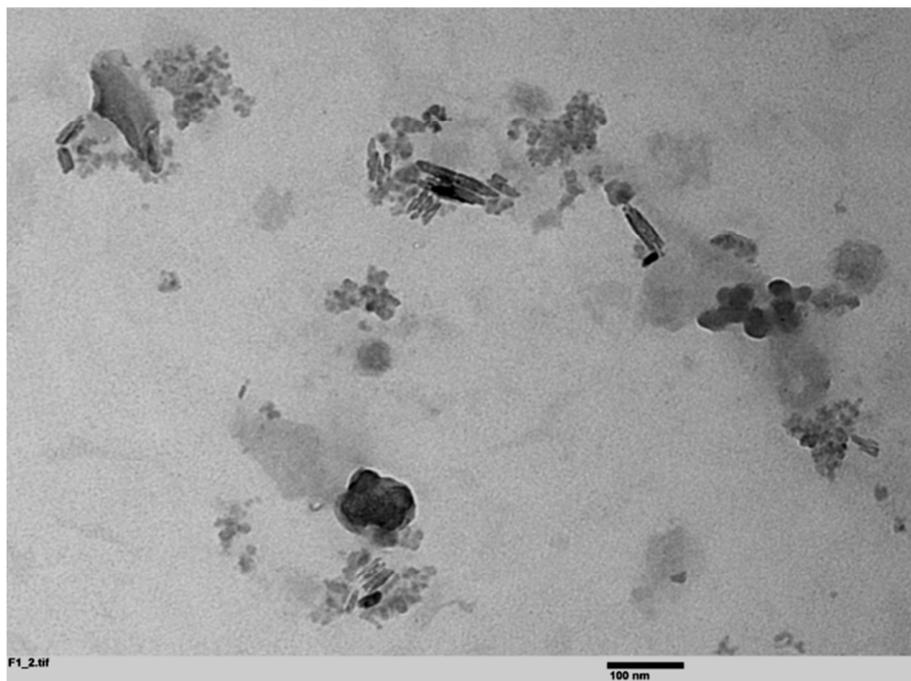


Figura 4.34. Imagen TEM de la muestra A3 con nanopartículas de ZnO y de CeO<sub>2</sub>. Barra escala 100nm.

En el caso de la muestra con los dos tipos de nanopartículas, muestra A3, se observa como las nanopartículas tanto de cerio como zinc, se concentran en puntos de la película sin llegar a formar agregados, pero como ocurre con la muestra A2, dejando mucho hueco de película libre.

En general, se detecta una mejor dispersión en la muestra A1, solo con nanopartículas de óxido de cerio, que en las muestras A2 y A3, con nanopartículas de óxido de zinc.

#### 4.2.1.2.4.- Calorimetría diferencial de barrido, DSC.

Mediante esta técnica se pretende evaluar la influencia de la adición de aditivos sobre la Tg del polímero base, por su repercusión en el mecanismo de formación de película y en el comportamiento de ésta frente al envejecimiento.

En la Tabla 4.8 se resumen los resultados obtenidos, mediante el método descrito en el apartado 3.3.2.

Tabla 4.8. Tabla resumen de resultados para los análisis térmicos de las formulaciones del grupo G0 con y sin nanopartículas.

Muestra	Tg <sub>1</sub> (°C)	Tg <sub>2</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)
G0_A	-18,86	88,06	127,25
G0_B	-18,61	34,69	126,93
G0_C	-18,70	37,24	127,79
G0_D	-19,49	35,90	127,10
G0_A1	-21,07	74,38	127,04
G0_A2	-16,43	32,88	128,66
G0_A3	-16,19	73,13	127,09

En todos los casos se detecta:

- dos Tg correspondientes a las dos resinas utilizadas. La Tg más baja, Tg<sub>1</sub>, se debe a la resina 1, mayoritaria en la formulación, utilizada para conferir elasticidad al producto, mientras que la Tg más alta, Tg<sub>2</sub>, se debe a la resina 2 utilizada para mejorar la resistencia a la pegajosidad o blocking. Ambas son inferiores a las registradas en la caracterización de las resinas, Tabla 4.3, debido a la presencia de coalescentes que actúan como plastificantes temporales y al resto de aditivos. La Tg por debajo de 0°C garantiza una adecuada formación de película incluso a temperaturas bajas de aplicación. Y, según algunos estudios publicados, también garantizaría a priori una durabilidad óptima en exterior debido a la elasticidad del sistema que le permitirá adaptarse a los cambios dimensionales de la madera, si bien, tal y como se indica en la bibliografía consultada, el valor de la Tg por sí sola no es suficiente para asegurar dicha durabilidad<sup>8, 9, 10</sup>.
- una disminución en la temperatura de transición vítrea, Tg<sub>2</sub>, como consecuencia de la aditivación del producto base A, con los distintos aditivos utilizados, Tabla 4.8, siendo considerablemente menor la disminución de la Tg con la aditivación con el aditivo de nanopartículas de óxido de cerio, muestras A1 y A3.
- en todos los casos una T<sub>f</sub> alrededor de 127°C que se corresponde con la temperatura de fusión de la cera de polietileno utilizada en la formulación base como agente mateante.

Teniendo en cuenta que una disminución de la Tg implica un aumento en la elasticidad del recubrimiento, estos resultados serían positivos, puesto que a mayor elasticidad mayor probabilidad de que la durabilidad en exterior sea mayor, ya que el recubrimiento ha de ser capaz de adaptarse a la variabilidad dimensional de los soportes de madera, más acusada cuando está expuesta en exterior. Por otra parte, puesto que la Tg que disminuye es la de la resina utilizada para mejorar la resistencia frente al blocking, podrían darse problemas de pegajosidad a temperaturas de uso superiores a 40°C, bastante habituales en ambiente exterior<sup>11, 12, 13</sup>.

La disminución de la Tg en productos de acabado aditivados con nanopartículas se ha registrado en otros estudios y se ha atribuido a un aumento del volumen libre aparente en la interfaz polímero – partículas debido a una humectación insuficiente. El hecho de que en las muestras con nanopartículas de cerio la disminución sea menor que en el resto podría deberse a una mejor humectación del aditivo<sup>8,9,11</sup>.

#### **4.2.1.3.- Caracterización muestras aplicadas sobre madera.**

##### *4.2.1.3.1.- Valoración de aspecto.*

Las diferentes formulaciones, Tabla 4.4, se aplican siguiendo el procedimiento indicado en el apartado 3.2, sobre las tres especies de madera seleccionadas inicialmente para este estudio, pino silvestre, iroko e ipe, descripción en apartado 3.1.1.

Se valora el aspecto de las muestras una vez seco el producto aplicado, teniendo en cuenta que el aspecto sea homogéneo (extensibilidad, brillo, color), y que no existan defectos superficiales de ningún tipo apreciables visualmente, según la escala de valoración del apartado 3.4.2.1. Los resultados se indican en la Tabla 4.9.

En la Figura 4.35 se muestran los resultados de la aplicación de los diferentes productos sobre las 3 especies de madera utilizadas para la evaluación de aspecto.

Según los resultados de la valoración, todas las formulaciones en las tres especies de madera, cumplen con los requisitos estéticos del sector de la madera. No se observan defectos tales como precipitados, falta de transparencia, problemas de extensibilidad, etc., y una vez secas, tampoco se producen agrietamientos en red debido a la formación de aglomerados que pueden comportarse como puntos de tensión en la matriz polimérica favoreciendo la aparición de grietas.

*Tabla 4.9. Valoración de aspecto de las muestras, formulaciones G0, aplicadas sobre probetas de madera. (Escala de valoración 1 (adecuado) – 3 (no adecuado)).*

Muestra	Valoración PINO	Valoración IROKO	Valoración IPE
G0_A	1	1	1
G0_B	1	1	1
G0_C	1	1	1
G0_D	1	1	1
G0_A1	1	1	1
G0_A2	1	1	1
G0_A3	1	1	1



*Figura 4.35. Muestras aplicadas sobre madera de PINO, IROKO e IPE. En las imágenes de izquierda a derecha: muestra sin recubrimiento – A – B – C – D - A1 - A2 –A3*

En el caso del iroko, madera de frondosa y por lo tanto ya de por sí menos impregnable que el pino, tiene además poros pequeños y de geometría irregular en los que la penetración del producto es complicada, se aprecia, no a simple vista pero si en equipo de análisis de imagen, que en los poros en algunos casos se forman microburbujas y en otros casos el producto no ha recubierto la superficie. Los dos efectos pueden dar problemas a largo plazo al ser puntos de ataque tanto de la radiación que llega directamente a la pared celular, como del agua en sus diferentes formas que puede penetrar más fácilmente. Este problema es común en la utilización de la madera de iroko para exterior. Este efecto no se observa en las muestras de ipe, porque, aunque es también madera de frondosa, no tiene poros irregulares como el iroko.

#### 4.2.1.3.2.- Caracterización de propiedades ópticas: color y brillo.

Se miden las coordenadas cromáticas y el brillo en las distintas muestras aplicadas sobre madera, como caracterización de las propiedades ópticas iniciales, de acuerdo con los procedimientos descritos en el apartado 3.4.2.2 y 3.4.2.3.

- **Color:** la medida de las coordenadas cromáticas se realiza en tres puntos distintos de cada una de las dos réplicas, dándose como valor de caracterización los promedios y la desviación estándar. Al tratarse de productos transparentes, hay que tener en cuenta la gran variabilidad del soporte de madera, Tabla 4.10.

Tabla 4.10. Coordenadas cromáticas de las muestras, formulaciones G2, aplicadas sobre probetas de madera de pino, de iroko y de ipe.

		L*	a*	b*
PINO	G0_A	79,23 ± 0,23	6,53 ± 0,05	27,06 ± 0,46
	G0_B	78,12 ± 0,55	5,99 ± 0,50	30,08 ± 0,74
	G0_C	48,46 ± 0,26	22,07 ± 0,05	38,18 ± 0,79
	G0_D	48,77 ± 0,38	21,32 ± 0,22	37,97 ± 0,85
	G0_A1	78,17 ± 1,30	7,08 ± 0,79	29,23 ± 1,22
	G0_A2	78,67 ± 0,74	6,15 ± 0,26	25,33 ± 0,27
	G0_A3	76,67 ± 1,51	7,83 ± 1,25	26,28 ± 1,48
IROKO	G0_A	49,31 ± 1,82	14,11 ± 0,42	27,54 ± 1,41
	G0_B	47,58 ± ,20	12,37 ± 0,15	25,58 ± 0,39
	G0_C	38,24 ± 0,07	17,37 ± 0,35	23,78 ± 0,37
	G0_D	32,95 ± 0,09	12,58 ± 0,59	15,41 ± 1,03
	G0_A1	48,44 ± 0,98	12,73 ± 0,08	25,19 ± 0,51
	G0_A2	46,52 ± 0,83	11,80 ± 0,27	19,49 ± 0,85
	G0_A3	45,22 ± 0,94	11,27 ± 0,32	19,50 ± 1,04
IPE	G0_A	44,78 ± 2,80	14,33 ± 1,50	28,58 ± 2,97
	G0_B	41,94 ± 3,82	14,31 ± 2,05	26,60 ± 4,55
	G0_C	36,03 ± 0,34	16,16 ± 0,25	21,16 ± 0,57
	G0_D	35,25 ± 0,87	16,65 ± 0,85	20,71 ± 1,52
	G0_A1	44,60 ± 2,09	13,55 ± 0,35	29,00 ± 1,72
	G0_A2	43,01 ± 1,87	17,96 ± 1,08	25,09 ± 1,94
	G0_A3	40,51 ± 0,17	16,67 ± 0,13	22,16 ± 0,13

- **Brillo:** La medida se realiza en tres puntos distintos de cada una de las dos réplicas, dándose como valor de caracterización los promedios y la desviación estándar, Tabla 4.11.

Tabla 4.11. Medidas de brillo en los 3 ángulos posibles de las muestras, formulaciones G0, aplicadas sobre probetas de madera de pino, de iroko y de ipe.

		20°	60°	85°*
<b>PINO</b>	G0_A	1,80±0,02	12,50±0,40	13,40±0,35
	G0_B	2,90±0,26	22,00±1,91	27,57±2,97
	G0_C	1,87±0,12	17,37±0,32	24,03±1,93
	G0_D	1,93±0,06	16,17±0,42	27,83±1,74
	G0_A1	2,97±0,15	21,73±0,76	28,13±2,19
	G0_A2	3,50±0,01	24,47±0,47	27,47±0,81
	G0_A3	3,30±0,35	22,33±2,90	22,57±5,11
<b>IROKO</b>	G0_A	2,50±0,04	19,03±0,12	22,93±0,38
	G0_B	2,17±0,06	16,70±0,20	20,83±0,31
	G0_C	2,20±0,03	16,73±0,40	22,90±0,53
	G0_D	2,07±0,06	16,50±0,10	21,07±0,40
	G0_A1	2,17±0,15	13,93±0,57	16,50±0,26
	G0_A2	2,47±0,12	18,73±0,29	20,77±1,11
	G0_A3	1,20±0,03	11,33±0,91	12,27±1,98
<b>IPE</b>	G0_A	3,00 ± 0,06	20,27 ± 0,12	26,73±0,25
	G0_B	3,30 ± 0,10	18,70 ± 0,08	20,67±0,12
	G0_C	2,2 0± 0,09	15,70 ± 0,10	24,83±0,21
	G0_D	3,13 ± 0,06	17,53 ± 0,12	19,73±0,47
	G0_A1	2,73 ± 0,06	16,90 ± 0,17	22,80±0,50
	G0_A2	3,50 ± 0,03	18,10 ± 0,10	20,57±1,72
	G0_A3	3,47 ± 0,06	19,20 ±0,11	21,90±0,26

En general, con la serie inicial se observa que, al incorporar los aditivos, convencionales y los de nanopartículas al producto base varía el color y el brillo, en mayor o menor medida, dependiendo del aditivo y de la especie de madera utilizada, pero obteniéndose en todos los casos un aspecto adecuado.

En el caso del color, Figura 4.36, y en las muestras aplicadas sobre pino, para los productos incoloros la variación, calculada como  $\Delta E$ , está entre 1,9 y 3,3, que no se considera significativa, teniendo en cuenta la dispersión de los resultados como consecuencia de la variabilidad de la superficie en una muestra y que es todavía mayor entre diferentes muestras, aunque sean de la misma especie de madera. Mientras que en los productos pigmentados la variación de color está alrededor de 35 puntos respecto del producto base incoloro. En cambio, en las muestras aplicadas sobre iroko e ipe, maderas más oscuras pero también menos absorbentes, la tendencia no coincide con la observada para las muestras de pino en las muestras aditivadas con nanopartículas de óxido de zinc, en las que se observa una diferencia

de color mayor, respecto del producto base, que en las muestras de pino, con valores entre 5 y 9 puntos dependiendo de la muestra.

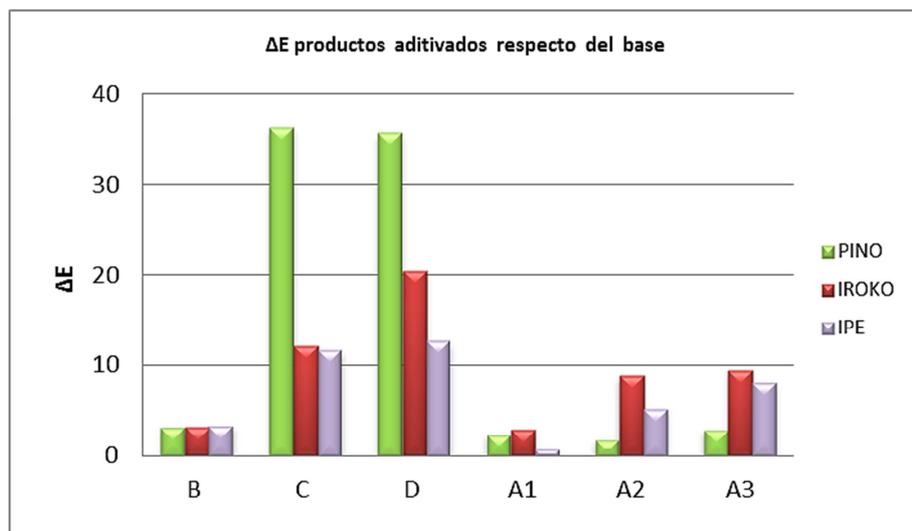


Figura 4.36. Diferencia de color,  $\Delta E$ , al aditivar el producto base, según la especie de madera utilizada como soporte.

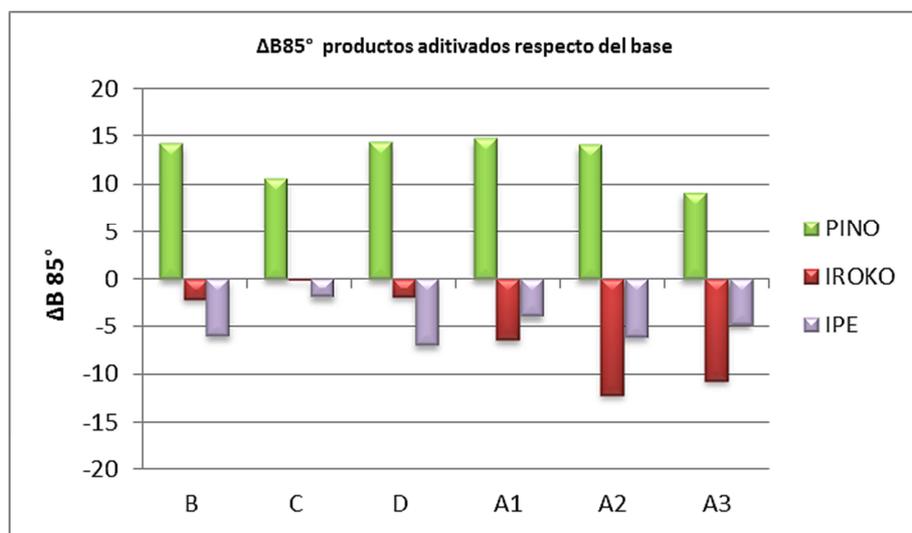


Figura 4.37. Diferencia de brillo a 85° al aditivar el producto base, según la especie de madera utilizada como soporte.

En las medidas de brillo, Figura 4.37, se mantiene la diferencia de comportamiento entre el pino, el iroko y el ipe, siendo estas dos maderas menos absorbentes y por lo tanto dando lugar a superficies más irregulares, lo que se traduce en menor brillo. Mientras que en el pino se observan variaciones positivas por aumento de brillo al incorporar aditivos al producto base, llegando a aumentar hasta cerca de 15 puntos si tomamos como referencia la medida a 85°, aunque sin diferencias significativas entre los aditivos, en las muestras de iroko e ipe la diferencia es negativa al producirse una pérdida de brillo, típico de una menor penetración de la película en el soporte, dando lugar a microcapas intermedias entre barniz y soporte, pero sin consecuencias en la

adherencia, siendo las diferencias más marcadas entre muestras y mayores en el caso de las muestras con nanopartículas.

#### *4.2.1.3.3.- Caracterización de la adherencia al soporte.*

La caracterización y valoración de la adherencia se realiza según el procedimiento descrito en el apartado 3.4.2.4. En la siguiente tabla se indican los resultados para las muestras ensayadas.

*Tabla 4.12. Resultados caracterización básica, adherencia al sustrato.*

<b>Muestra</b>	<b>Valoración PINO</b>	<b>Valoración IROKO</b>	<b>Valoración IPE</b>
G0_A	0	0	0
G0_B	0	0	0
G0_C	0	0	0
G0_D	0	0	0
G0_A1	0	0	0
G0_A2	0	0	0
G0_A3	0	0	0

Todas las muestras presentan un comportamiento óptimo en cuanto a adherencia al sustrato, lo que da cierta garantía de que no se producirán pérdidas de recubrimiento por desconchados debidos a falta de adherencia durante el envejecimiento de las muestras.

#### *4.2.1.3.4.- Caracterización de la elasticidad del recubrimiento. Ciclos de choque térmico (cold-check).*

Este ensayo se realiza según el procedimiento descrito en el apartado 3.4.2.5.

En las pruebas realizadas con las formulaciones del grupo G0, los resultados son adecuados en todos los casos, no existiendo defectos superficiales, cambios de brillo o color apreciables, ni signos de inicio de deterioro. Resumen de resultados en Tabla 4.13.

En la Figura 4.38 y la Figura 4.39 se puede ver la superficie de las muestras tras el ensayo de choque térmico, tomadas con equipo de análisis de imagen a 6,5x.

Aunque en la valoración de aspecto no se ha detectado fallo de adherencia, adicionalmente, y puesto que es uno de los problemas que nos podemos encontrar, se ha realizado el ensayo de adherencia por corte cruzado antes y después de cold-check o choque térmico.

Tabla 4.13. Resultados valoración tras ensayo de choque térmico. Escala de valoración: 1 (defectos) a 3 (sin cambios).

MUESTRA	VALORACIÓN PINO	VALORACIÓN IROKO	DESCRIPCIÓN
G0_A	3	3	Sin defectos superficiales de ningún tipo
G0_B	3	3	Sin defectos superficiales de ningún tipo
G0_C	3	3	Sin defectos superficiales de ningún tipo
G0_D	3	3	Sin defectos superficiales de ningún tipo
G0_A1	3	3	Sin defectos superficiales de ningún tipo
G0_A2	3	3	Sin defectos superficiales de ningún tipo
G0_A3	3	3	Sin defectos superficiales de ningún tipo

En la Tabla 4.14 se indican las valoraciones promedio para las dos especies de madera de las muestras ensayadas:

Tabla 4.14. Resultados de adherencia del recubrimiento al sustrato antes y después de cold-check.

MUESTRA	Valoración	
	Sin cold-check	Tras cold-check
G0_A	0	0
G0_B	0	0
G0_C	0	0
G0_D	0	0
G0_A1	0	0
G0_A2	0	0
G0_A3	0	0

No se aprecian diferencias de comportamiento en cuanto adherencia tras el envejecimiento mediante cold-check, ni entre los formulados ni entre las especies de madera, siendo este en todos los casos adecuado e indicativo de la buena elasticidad de los recubrimientos, necesaria para adaptarse a las variaciones dimensionales de la madera.



*Figura 4.38. Detalle de la superficie de las muestras en iroko y en pino tras el ensayo de cold-check. De arriba abajo, muestras A, B, C, D.*



Figura 4.39. Detalle de la superficie de las muestras en iroko y pino en tras el ensayo de cold-check. De arriba abajo, muestras A1, A2 y A3.

#### 4.2.2.- Pruebas de eficacia.

##### 4.2.2.1.- Solidez a la luz. Resistencia a la radiación en seco.

Para estudiar el comportamiento de las muestras de lasures preparadas frente a la radiación solar, se aplican las diferentes formulaciones sobre las tres especies de madera, pino, iroko e ipe, según el procedimiento del apartado 3.2.

Tras una semana de acondicionamiento, a 23°C y 50% de humedad relativa, con el fin de que la película de recubrimiento alcance gran parte de sus prestaciones, las muestras son ensayadas en un equipo de envejecimiento artificial con lámparas de xenon sin pulverización, según el procedimiento descrito en el apartado 3.4.2.6., durante 500 horas con controles de variación de brillo y color cada 100 horas.

4.2.2.1.1.- Solidez a la luz. Resistencia a la radiación en seco. Pino.

En la Figura 4.40 se puede observar la variación de aspecto en las muestras de pino estudiadas a diferentes periodos de exposición.



Figura 4.40. Muestras aplicadas sobre madera de PINO a diferentes periodos de exposición a la radiación de una lámpara de xenon en seco: de izquierda a derecha muestra sin recubrimiento – A – B – C – D - A1 - A2 –A3.

### ➤ Evaluación de aspecto \_ PINO

En todos los casos, incluso en el formulado base, muestra A, la película de acabado permanece en buen estado, sin ningún tipo de defecto superficial visible tras la exposición en seco, pero en las muestras incoloras, el buen estado de la película no es suficiente para proteger el sustrato de la radiación UV y evitar el amarilleamiento por fotooxidación de la lignina que provoca la formación de sustancias o- y p-quinoides responsables, entre otras, del cambio de color<sup>14,15,16</sup>. El mayor deterioro, en cuanto a variación de color, concretamente amarilleamiento, se produce durante las 100 primeras horas de envejecimiento, lo que coincide con lo observado habitualmente en los envejecimientos artificiales<sup>17,18,19</sup>. En este periodo:

- el mejor comportamiento se observa en las muestras pigmentadas
- en el caso de las muestras incoloras, la muestra B, con filtro orgánico y captador de radicales libres, no presenta cambio de color significativo durante las 100 primeras horas, mientras que en el resto de muestras, con nanopartículas, el cambio sí que es ya muy significativo. En la muestra B, el cambio de color empieza a apreciarse a partir de las 200 horas, pero no es fácilmente visible hasta las 500 horas de exposición.

### ➤ Variación de color \_ PINO.

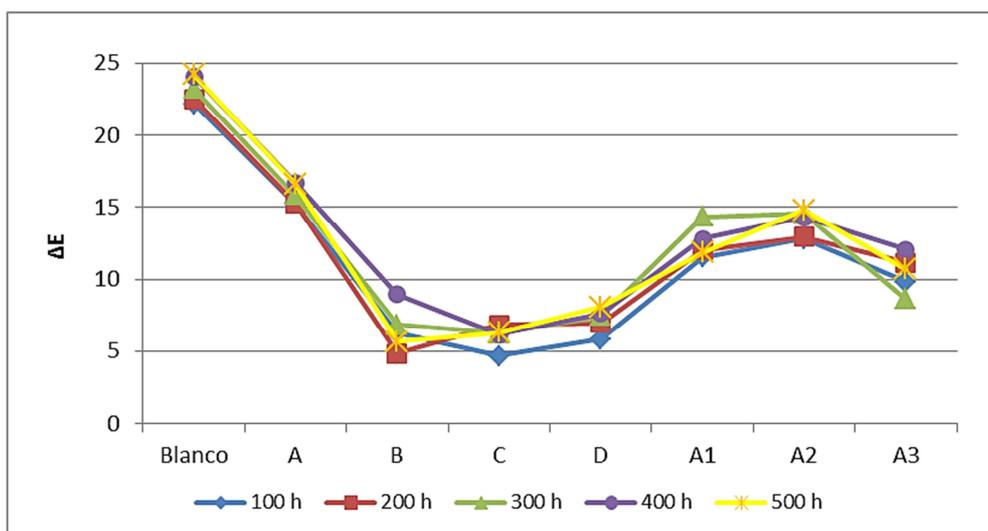


Figura 4.41. Variación de la diferencia de color total con las horas de exposición en las muestras de PINO. Ensayo de solidez a la luz en seco con lámpara de xenón.

En lo que respecta a la diferencia de color, Figura 4.41 y Figura 4.42, todos los aditivos utilizados, convencionales y con nanopartículas, mejoran el comportamiento del producto base, si bien los convencionales, con filtro orgánico y pigmentos inorgánicos, se comportan mejor que las nanopartículas.

En todos los casos la diferencia más significativa se produce durante las 100 primeras horas de exposición, coincidiendo con lo observado en la valoración visual.

En el caso de los pigmentados no se observa una diferencia importante entre ambas muestras y, en todo caso, la muestra D, con filtro orgánico y HALS, se comporta ligeramente peor que la muestra C, que solo contiene pigmento inorgánico, aunque en la valoración de aspecto no se aprecia esta diferencia.

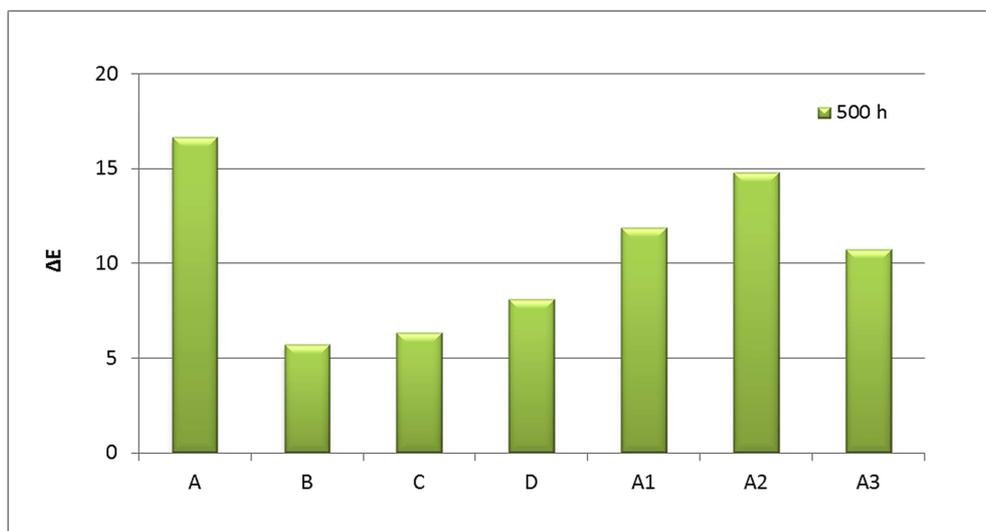


Figura 4.42. Diferencia de color total,  $\Delta E$ , tras 500 horas de exposición de las distintas formulaciones aplicadas sobre PINO. Ensayo de solidez a la luz en seco con lámpara de xenon.

Mientras que en el caso de las muestras incoloras el mejor comportamiento se obtiene con los aditivos convencionales, mezcla filtro orgánico y HALS, tanto a corto como a largo plazo, las muestras con nanopartículas mejoran el comportamiento del producto base, pero no son tan eficaces como la mezcla de aditivos convencionales. Entre las muestras con nanopartículas las diferencias no son importantes y, en todo caso, podemos establecer una tendencia en la que el  $\text{CeO}_2$  da resultados ligeramente mejores que el  $\text{ZnO}$  y con la mezcla de ambas nanopartículas solo se consigue un punto de diferencia respecto de utilizar solo  $\text{CeO}_2$ .

Así pues, en lo que respecta a la diferencia de color, en general, todos los aditivos utilizados, convencionales y con nanopartículas, mejoran el comportamiento del producto base, si bien, los convencionales, filtro orgánico y pigmentos inorgánicos, se comportan mejor que las nanopartículas.

#### ➤ Variación de brillo \_ PINO.

Se usan las medidas tomadas a  $85^\circ$  por ser las más adecuadas para ver diferencias de comportamiento al considerarse el acabado semimate.

En la valoración visual no se detectan cambios de brillo significativos en ninguna de las muestras, mientras que en el caso de la variación de brillo no se aprecia una tendencia clara durante los distintos periodos de exposición, sino que el comportamiento varía según la muestra, produciéndose además inversiones de comportamiento que falsean la variación de brillo total tras el ensayo, Figura 4.43. Las

únicas muestras que experimentan disminución de brillo son las que contienen la mezcla de filtro UV orgánico y HALS, muestras B y D, mientras que en el resto se produce aumento de brillo.

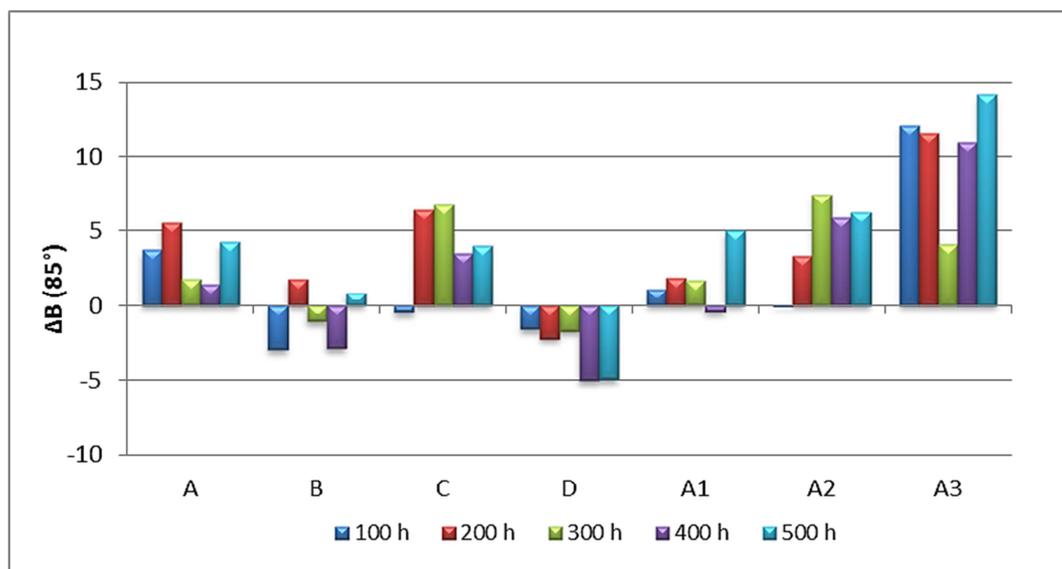


Figura 4.43. Solidez a la luz en seco. Variación del brillo a 85° a distintos periodos de exposición en las muestras de PINO.

Según los datos obtenidos, tras 500 horas de ensayo la única muestra que se comporta mejor que el producto base es la que contiene filtro orgánico y HALS, muestra B. Mientras que el peor comportamiento se da en la muestra con mezcla de nanopartículas, con incremento de brillo, a 500 horas, del orden de 14 puntos frente a 0,87 de la muestra B, coincidiendo con el mejor resultado en la variación de color, y 5-6 puntos de las muestras con solo un tipo de nanopartículas. La muestra con óxido de cerio, presenta incrementos pequeños a corto plazo, que aumentan a partir de 400 horas. En la muestra con óxido de zinc los incrementos son más progresivos y tras 500 horas de exposición el incremento es ligeramente mayor que con óxido de cerio. La mezcla de los dos tipos de nanopartículas es la que da lugar a los cambios más significativos desde el inicio.

Esta variación de brillo más significativa puede indicar un mayor avance en el deterioro de la película que podría ser de naturaleza química, los espectros FT-IR muestran pequeños cambios en algunas de las bandas de absorción pero son similares para todos los recubrimientos, por lo que es más probable que se deba a cambios de naturaleza física, por erosión de la película a nivel microscópico, que coincidiría con lo observado en las pruebas de SEM superficiales realizadas. En este caso concreto, la explicación al aumento de brillo podría ser que al erosionarse la capa superior de la película desaparece la cera de polietileno utilizada como mateante.

Las muestras pigmentadas presentan incrementos, positivos o negativos según la muestra, del mismo orden que el producto base. Mientras que el aumento de brillo en este caso se puede relacionar con la pérdida de la cera de polietileno, la disminución de brillo podría relacionarse con un aumento de la rugosidad superficial causada por

una erosión mayor de la película, pero no coincide con la valoración visual en la que no se aprecian defectos en esta muestra, por lo que lo atribuimos a los pequeños cambios químicos detectados mediante FT-IR.

Así pues, mientras que en las muestras B y D, con mezcla de filtros orgánicos y HALS, se produce disminución de brillo que puede deberse al inicio de deterioro del recubrimiento, en el resto de muestras, en las que el deterioro químico es del mismo orden según los espectros FT-IR, el aumento de brillo se relaciona con la erosión de la superficie con pérdida de la cera de polietileno.

### 4.2.2.1.2.- Solidez a la luz. Resistencia a la radiación en seco. Iroko.

#### ➤ Evaluación de aspecto \_ IROKO.

El comportamiento de las muestras de iroko, Figura 4.44, es diferente del de las de pino. En las muestras de pino, en todos los casos, incluida la muestra sin recubrimiento, se producía amarilleamiento y oscurecimiento de las muestras, mientras que en las de iroko, se observa un oscurecimiento de la muestra sin recubrimiento y una decoloración en las muestras con recubrimiento incoloro.

La diferencia de comportamiento frente a la radiación entre el pino y el iroko se debe a la diferente composición química de ambas especies de madera, por el tipo y porcentaje de extractos y por la diferente proporción y composición química de la lignina entre coníferas, contienen principalmente guaiacil, y frondosas, mezcla de guaiacil y siringil. Por una parte, las estructuras siringil en frondosas se degradan más rápidamente, pero las coníferas tienen mayor cantidad de lignina en superficie, y su degradación genera una mayor cantidad de carbonilos cromóforos responsables del amarilleamiento.<sup>20, 21</sup>

Por otra parte, así como en la albura de pino se da principalmente un problema de amarilleamiento por la fotodegradación de la lignina por la radiación UV con formación de carbonilos cromóforos, en las maderas de frondosas oscuras o con extractos que contienen grupos cromóforos, como es el caso del iroko, se dan dos efectos: por una parte, igual que en el pino, fotodegradación de la lignina por la radiación UV que provoca oscurecimiento por amarilleamiento, y por otra parte blanqueamiento debido a tanto a la degradación de las fibras de parénquima presentes de forma diferente según el corte, como a la degradación de los extractos fotosensibles, principalmente por la radiación visible<sup>15, 22, 23</sup>. En la madera en crudo, en esta probeta, ha predominado el efecto de fotodegradación de la lignina frente al de oxidación de extractos, si bien se pueden encontrar comportamientos distintos como se muestra en la Figura 4.45, mientras que en las muestras con recubrimiento transparente se aprecian comportamientos distintos. En las muestras A, B y A1, a corto plazo predomina la fotodegradación de la lignina con amarilleamiento, pero conforme aumenta el periodo de exposición predomina la oxidación de extractos, con blanqueamiento de la superficie. En cambio, en las muestras A2 y A3, el blanqueamiento se da desde el inicio. Probablemente el comportamiento diferente entre muestras se debe por una parte a la propia heterogeneidad del soporte, con diferente estructura y composición

química en superficie, y por otra parte al hecho de que los recubrimientos llevan filtros UV pero no filtran la luz visible, que sí que afecta a los extractos decolorándolos.



*Figura 4.44. Muestras aplicadas sobre madera de IROKO a distintos periodos de exposición: muestra sin recubrimiento – A – B – C – D - A1 - A2 –A3.*

Las muestras pigmentadas son las que mejor se comportan, no apreciándose cambio significativo tras 500 horas de exposición.

En las muestras incoloras, el cambio de color es, a corto plazo, más significativo en las muestras con nanopartículas de óxido de zinc y en la que contiene mezcla de nanopartículas de óxido de zinc y de cerio. Pero conforme aumentan las horas de exposición la decoloración se hace significativa en todas las muestras y, tras 500

horas de exposición, no se aprecia visualmente diferencia de comportamiento entre los distintos aditivos utilizados.

Al igual que ocurría en las muestras de pino, en todos los casos, solo se aprecian cambios de color y/o brillo, más o menos significativos, pero no defectos en la película de acabado tales como, grietas, desconchados, ampollas, velados, etc.

La madera de iroko presenta una gran variedad de comportamiento frente a la radiación, más visible que en otras especies de madera, dependiendo mucho del tipo de corte al variar la microestructura, y del tipo y concentración de extractos. Se ensayaron diferentes probetas de iroko en crudo en las mismas condiciones que las anteriores durante 300 horas para verificar el tipo de comportamiento que nos podíamos encontrar en las diferentes pruebas de envejecimiento a realizar durante este proyecto. En la Figura 4.45 se pueden ver dos ejemplos, y en la Figura 4.46, detalles del deterioro de las fibras de parénquima, tejidos blandos compuestos de células de paredes finas.

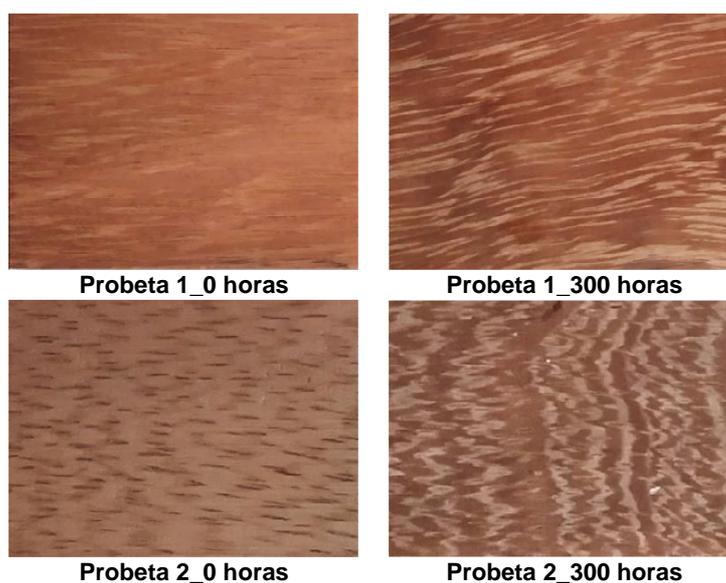


Figura 4.45. Probetas de madera en crudo antes y después de la exposición a una lámpara de xenon. Blanqueamiento de las fibras de parénquima esponjosas.

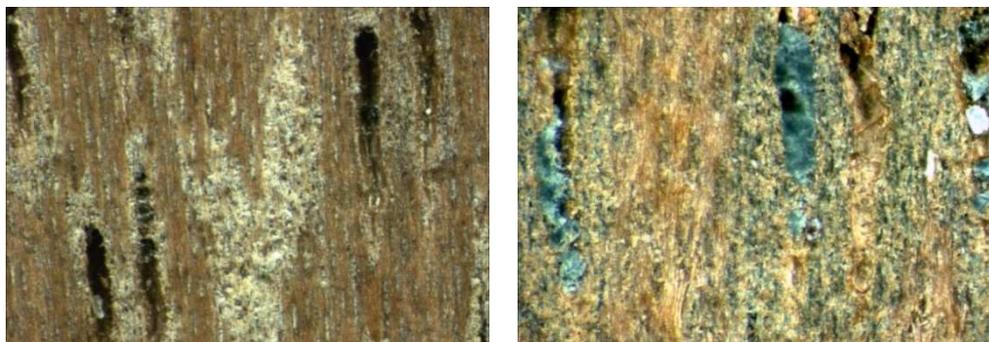


Figura 4.46. Detalle de probetas de iroko en crudo tras la exposición a la radiación. Izquierda, deterioro de las fibras parénquima esponjosas, 40x. Derecha, migración de sustancias orgánicas oscuras y de sustancias inorgánicas blanquecinas. 40x.

### ➤ Variación de color \_ IROKO.

En lo que respecta a la diferencia de color total,  $\Delta E$ , Figura 4.47, a corto plazo, 100 horas de exposición, la muestra D, con pigmento inorgánico y filtros orgánicos, es la que mejor se comporta respecto del producto base, con una diferencia de  $\Delta E$  de 1,20 puntos. La muestra B se comporta de manera similar al producto base, mientras que el resto de muestras se comportan peor, especialmente la muestra A2, con nanopartículas de zinc, que presenta una diferencia de color muy significativa desde el inicio, manteniéndose esta tendencia durante los siguientes periodos de exposición.

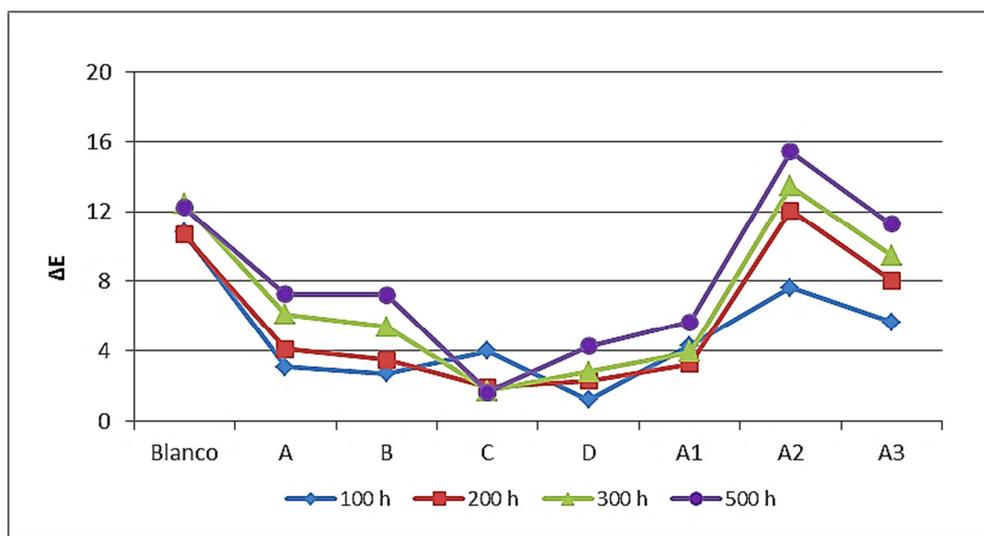


Figura 4.47. Variación de diferencia de color total de las muestras aplicadas sobre IROKO, a diferentes periodos de exposición. Ensayo de solidez a la luz en seco con lámpara de xenon.

A medio plazo, las muestras C y A1 presentan inversión de comportamiento, inicialmente tras 100 horas la tendencia es a oscurecer, con una disminución de la coordenada cromática  $L^*$ , mientras que a las 200 horas empieza a apreciarse decoloración con un aumento de  $L^*$ , lo que coincide con lo observado en la valoración visual. En el caso de la muestra A1, esta inversión de comportamiento falsea el comportamiento a largo plazo, que según los valores de  $\Delta E$  sería considerablemente mejor que el resto de muestras incoloras, cuando en realidad el comportamiento es similar de acuerdo con la valoración visual. La inversión de comportamiento puede deberse a que en esas probetas en concreto, primero predomina la formación de compuestos carbonilos cromóforos como consecuencia de la fotodegradación de la lignina por la radiación UV, lo que explica el oscurecimiento inicial, pero a continuación predomina la degradación de extractos por la radiación visible, lo que provoca la decoloración del sustrato, tal y como se ha explicado en la valoración de aspecto.

En las dos muestras pigmentadas, la que mejor se comporta inicialmente es la que contiene filtro orgánico y HALS, a partir de 200 horas de exposición se invierte la tendencia de comportamiento, y tras 500 horas de exposición, los cambios no se consideran significativos, coincidiendo con la valoración de aspecto.

A largo plazo, la muestra incolora que presenta menor  $\Delta E$  es la muestra con nanopartículas con óxido de cerio, A1, pero en la valoración visual el aspecto es similar al de las otras muestras incoloras, estando la explicación del menor  $\Delta E$  en la inversión de tendencia a medio plazo.

Por otra parte, es de destacar que la muestra B con filtros orgánicos convencionales se comporta del mismo modo que el producto base sin filtros, muestra A.

Puesto que la decoloración se debe a la degradación de los extractos por parte de la radiación visible, los filtros UV utilizados, orgánicos e inorgánicos, por si solos no son suficiente para la protección de este tipo de maderas, para las que se recomienda la utilización además de pigmentos inorgánicos que pueden compensar, por color y no por absorción, la decoloración por acción de la radiación visible<sup>23</sup>.

➤ **Variación de brillo \_ IROKO.**

Al igual que ocurre en las muestras de pino, en la valoración de aspecto no se detectan cambios de brillo significativos en ninguna de las muestras, pero en cambio las medidas indican que sí que se producen. En este caso sí que hay una tendencia de comportamiento más clara en las medidas que en las muestras de pino, siendo el incremento de brillo,  $\Delta B$  ( $85^\circ$ ), positivo en todas las muestras, excepto en la muestra A1 con nanopartículas de óxido de cerio que es negativo pero poco significativo, Figura 4.48. Aunque hay que considerar que en estas muestras se producen inversiones de comportamiento que falsean en cierta manera la variación de brillo total.

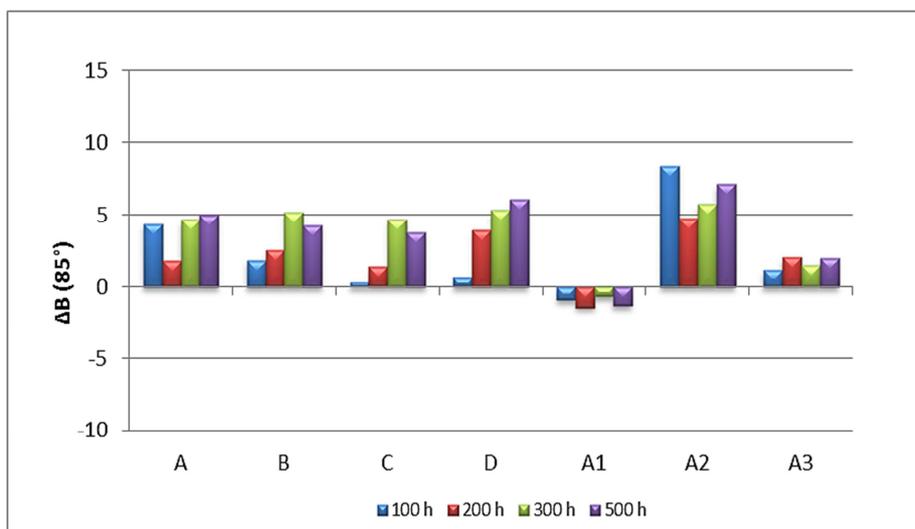


Figura 4.48. Variación del brillo a  $85^\circ$  en las muestras aplicadas sobre IROKO a diferentes periodos de exposición. Ensayo de solidez a la luz en seco con lámpara de xenon.

Tras 500 horas de exposición, la variación más significativa se da en la muestra pigmentada con mezcla de aditivos orgánicos, D, y en la muestra con nanopartículas de óxido de zinc, A2, mientras que la menor variación de brillo durante toda la exposición se produce en la muestra A1 con nanopartículas de óxido de cerio.

Puesto que en este caso los espectros FT-IR, al igual que en el pino, muestran solo ligeros cambios en las bandas de absorción que no indican un deterioro químico importante del recubrimiento, entendemos que el aumento de brillo se debe más a la desaparición de la cera de polietileno utilizada como mateante por erosión superficial, que a diferencia de lo que ocurría en el pino, aquí se da en todos los casos excepto en la muestra A1.

#### ➤ Espectroscopia FT-IR\_PINO e IROKO.

En el caso de los formulados iniciales de la serie G0, tomamos primero como referencia el formulado base A para estudiar mediante FT-IR si existen cambios químicos en la superficie tras 500 horas de exposición con lámparas de xenon en seco, Figura 4.49.

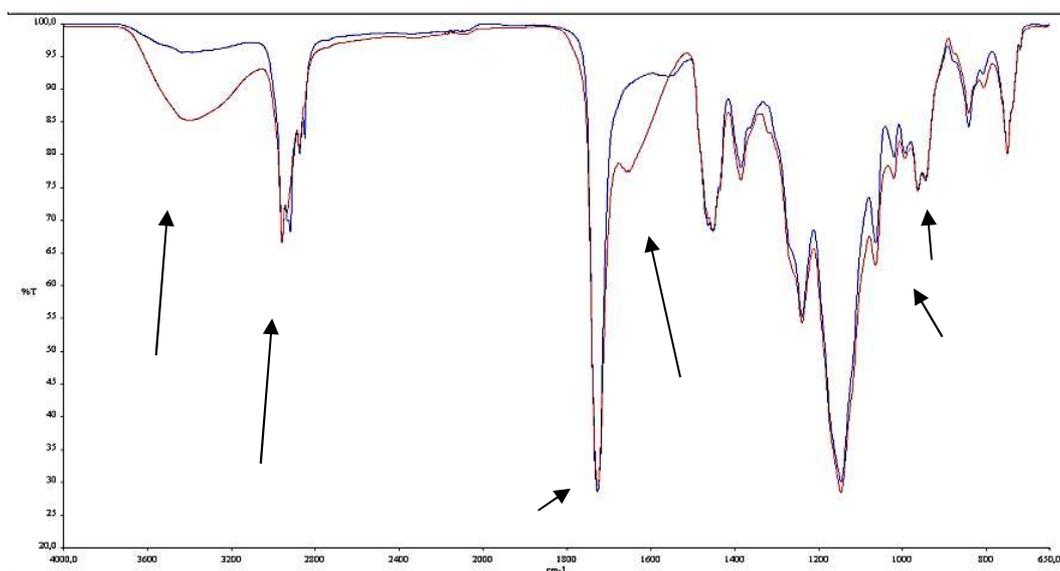


Figura 4.49. Espectros FTIR superpuestos de la formulación base G0\_A sin envejecer (---) y tras 500 horas de exposición a la acción de lámparas de xenon en seco (---), del producto aplicado sobre iroko.

En general, tanto para la muestra de iroko como para la de pino, se observan pequeños cambios en la intensidad de las bandas de absorción que indican inicio de deterioro del recubrimiento según la bibliografía consultada<sup>1, 2, 6, 7, 24, 25</sup>:

- Aumento significativo de la banda  $\text{-OH}$  ( $3500 \text{ cm}^{-1}$ ); debido a un aumento en la concentración de grupos hidroxilo por la degradación de la resina acrílica, posiblemente por formación de hidroperóxidos, que son más o menos estables dependiendo del carbono que se oxide, siendo los derivados de carbonos terciarios los más estables.
- Cambios en las intensidades de las bandas  $\text{-CH}_3$  ( $2850 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{-CH}_2\text{-}$  ( $2800 \text{ cm}^{-1}$ ) que indican un inicio de degradación del polímero debido a la rotura de las uniones  $\text{CH}_2\text{-}$  de la cadena polimérica.
- Ensanchamiento en la base de la banda de carbonilos a  $1750 \text{ cm}^{-1}$ , o aparición de un hombro. El hombro a  $1750 \text{ cm}^{-1}$  se corresponde con una frecuencia de tensión

del carbonilo más alta que la mayoría de absorciones de los carbonilos y que, según la bibliografía consultada, podría atribuirse a la formación de lactona, Figura 4.50.

- Ligera disminución de la intensidad de la banda de absorción de carbonilos a  $1720\text{ cm}^{-1}$ , que podría deberse a rupturas de grupos éster laterales por fotólisis cuando la resina es expuesta a la radiación UV, Figura 4.51.
- Aparición de una nueva banda de absorción a  $1640\text{ cm}^{-1}$  que podría deberse a la formación de fragmentos de cadena corta. Estos fragmentos se cree que se forman mediante procesos de transferencia intramolecular que introducen insaturaciones C=C terminales, Figura 4.52.
- Ligero cambio en la proporción de las bandas a  $1020\text{ cm}^{-1}$  y  $990\text{ cm}^{-1}$ , que podrían ser tanto de los enlaces C-O de los grupos hidroxilos, como de dobles enlaces C=C.
- Ligera disminución en la bandas a  $840\text{ cm}^{-1}$ , de dobles enlaces C=C.

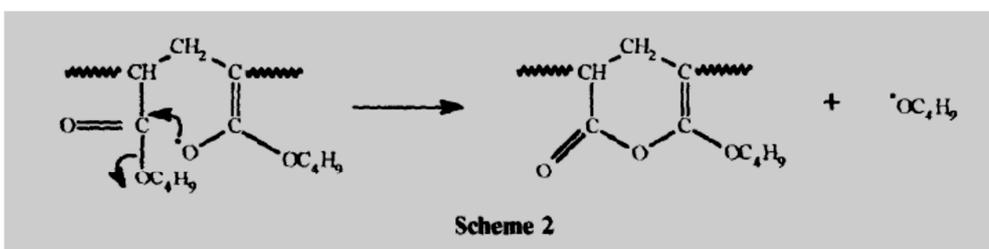


Figura 4.50. Esquema de formación de lactonas como consecuencia de la fotodegradación de las resinas acrílicas. El grupo carbonilo en  $\delta$ -lactonas normalmente absorbe a  $1735\text{ cm}^{-1}$ , pero la presencia de insaturaciones  $\gamma,\delta$ - en el anillo explicaría la absorción a frecuencias más altas<sup>24</sup>.

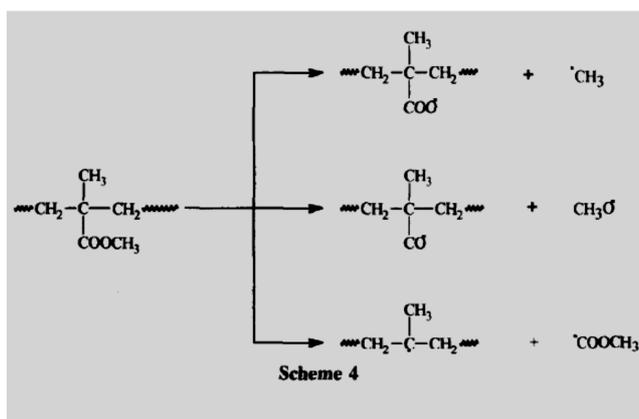


Figura 4.51. Esquema propuesto para la ruptura de grupos éster laterales por fotólisis cuando la resina es expuesta a la radiación UV<sup>24</sup>, que podría explicar la disminución de la banda de absorción de grupos carbonilo a  $1725\text{ cm}^{-1}$ .

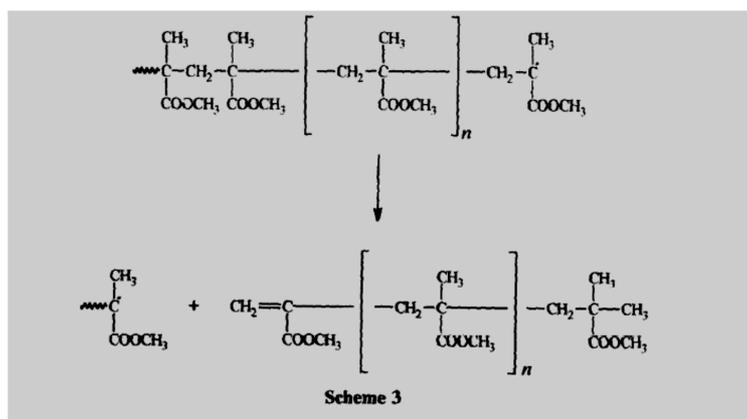


Figura 4.52. Esquema de formación de fragmentos de cadena corta que se cree que se forman mediante procesos de transferencia intramolecular que introducen insaturaciones C=C terminales<sup>24</sup>.

Los resultados obtenidos indican que existe una variación en la naturaleza química del producto. El análisis de los cambios en las bandas de absorción, sugiere que estos cambios se deben al inicio de la degradación del polímero, Sin embargo, no se observan cambios en las intensidades de las bandas significativos, esto indica que la degradación del recubrimiento es muy débil. La modificación del aspecto que hemos observado hasta el momento en las muestras, Figura 4.40 y Figura 4.44, cambios de color incluso muy significativos, se deben al cambio de color de la madera y no del recubrimiento, como hemos confirmado en análisis de imagen, y puesto que la espectroscopía FT-IR hace análisis de la superficie, y por lo tanto del recubrimiento que de momento no se ha degradado ni eliminado como puede llegar a ocurrir, no parece existir una correlación entre los resultados de FT-IR y el aspecto de las muestras ya que éste se debe al cambio del soporte.

Por otra parte, el hecho de que en los espectros IR de los recubrimientos aplicados sobre iroko y sobre pino, con comportamiento diferente frente a la radiación UV, aparezcan los mismos cambios, nos confirma que la degradación observada en las muestras se debe a la degradación de la madera y no del recubrimiento.

Al comparar los espectros de los distintos formulados de la serie G0, tras 500 horas de exposición, en muestras aplicadas sobre pino, se observan prácticamente los mismos cambios que en el producto G0\_A a 500 horas aplicado sobre iroko, Figura 4.53, con pequeñas variaciones muy poco significativas, lo que nos indica por una parte que el mecanismo de degradación química del recubrimiento, en estas condiciones de envejecimiento en seco y con lámpara de xenon, es básicamente el mismo en todos los formulados, aunque la eficacia en la filtración de la radiación UV sea distinta.

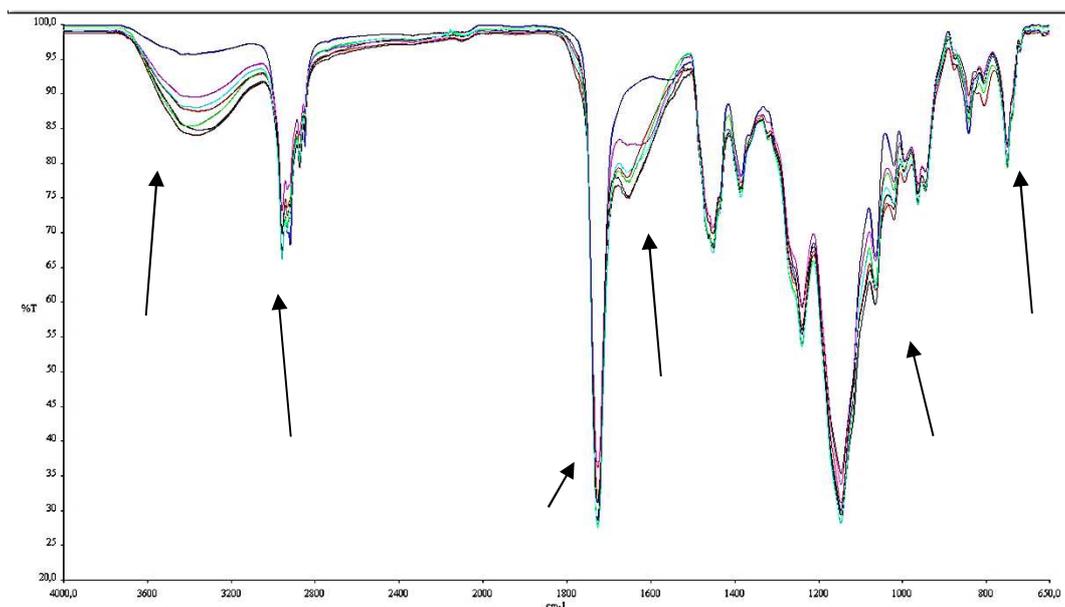


Figura 4.53. Espectros FTIR superpuestos de las diferentes formulaciones iniciales del grupo G0, aplicadas sobre pino, tras 500 horas de exposición a lámparas de xenon en seco comparadas con la formulación base A sin envejecimiento (---).

#### 4.2.2.1.3.- Solidez a la luz. Resistencia a la radiación en seco. Ipe.

En la Figura 4.54, se puede observar la variación de aspecto en las muestras de ipe estudiadas con el ensayo de solidez a la luz en seco.

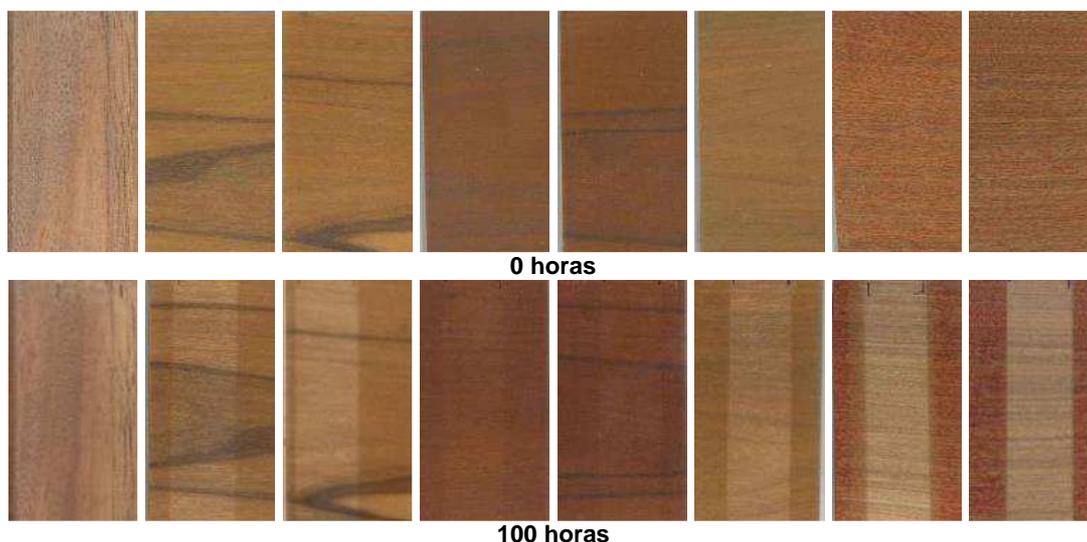


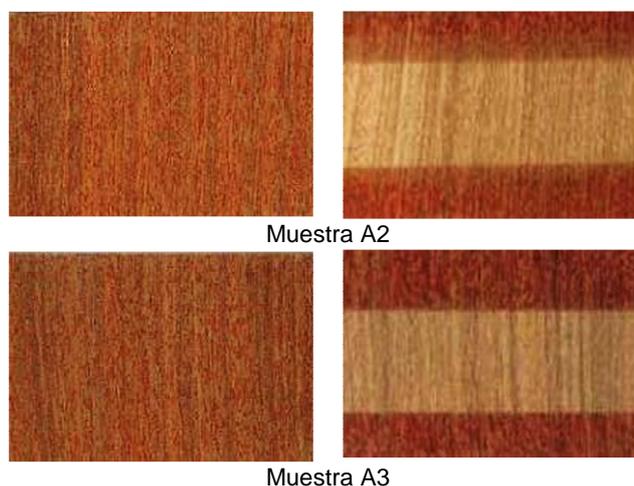
Figura 4.54. Muestras aplicadas sobre madera de IPE: de izquierda a derecha: muestra sin recubrimiento – A – B – C – D - A1 - A2 –A3, antes y después de la exposición a la radiación en seco.

➤ **Evaluación de aspecto \_ IPE.**

En este soporte, al igual que en los casos anteriores, los productos pigmentados son los que mejor se comportan, pero en todos los incolores se aprecia, tras 100 horas de exposición una decoloración muy significativa, siendo más marcada en la muestra con nanopartículas de óxido de zinc y en la aditivada con mezcla de nanopartículas de óxido de cerio y de zinc, hecho que coincide con lo observado en las muestras de iroko. El efecto de decoloración es similar al observado en iroko, siendo ambas maderas de frondosas y oscuras, con extractos fotosensibles a la radiación visible. También en el ipe se da un oscurecimiento en la muestra en crudo, y una decoloración de las muestras con recubrimiento. Además, en las maderas de ipe con las mezclas A2 y A3, ambas con nanopartículas de óxido de zinc, tras la aplicación, aparecen manchas rojas de forma generalizada en toda la superficie, Figura 4.55, que desaparecen tras la exposición a la radiación<sup>26</sup>, Figura 4.56.



Figura 4.55. De izquierda a derecha detalle de las muestras: A1 con  $CeO_2$ , A2 con  $ZnO$  y A3 con mezcla de  $CeO_2$  y  $ZnO$  antes de la exposición a la radiación. Las manchas solo aparecen cuando se utiliza zinc.



Muestra A3

Figura 4.56. Muestras A2 y A3, izquierda, antes de la exposición a la radiación, y derecha, después de 100 horas de exposición a las lámparas de xenon.

Según la información encontrada en la bibliografía<sup>27, 28</sup>, algunas especies vegetales, entre ellas el ipe, contienen una sustancia de color amarillo, llamada Lapachol (derivado de la naftoquinona), Figura 4.58, que en medio básico pierde un protón del grupo fenólico, convirtiéndose en lapacholato, el cual actúa como ligando bidentado con metales de transición bivalentes a través de los oxígenos fenólicos y quinónico en

posición orto, formando complejos hexacoordinados de color rojizo. Lo que explicaría la aparición de las manchas rojizas en las muestras aditivadas con la dispersión de nanopartículas de óxido de zinc.

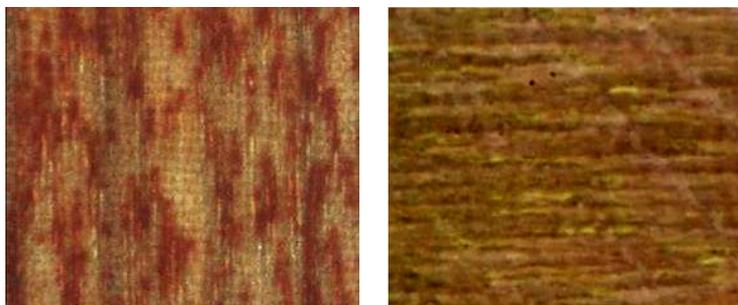


Figura 4.57. Detalle (lupa de aumentos, 6,5x); izquierda, manchas rojas en las muestras con lasur con aditivo de nanopartículas de ZnO aplicado sobre IPE, muestras A2 y A3. Derecha, madera de ipe crudo con exudados amarillos de lapachol.

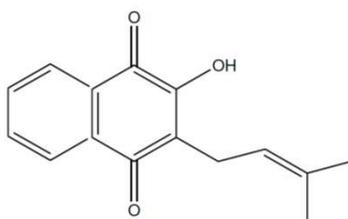


Figura 4.58. Estructura química del LAPACHOL (2-Hidroxi-3-(3-metil-2-butenil)-1,4-naftoquinona)<sup>29</sup>.

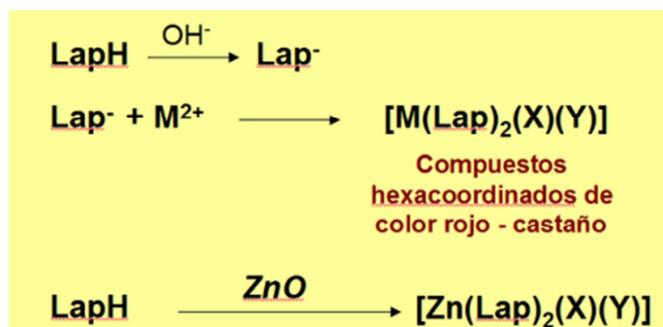


Figura 4.59. Esquema reacción química entre el Lapachol y el Zinc.



Figura 4.60. Izquierda: madera de IPE cruda con exudado amarillo de Lapachol. Derecha: madera de IPE cruda libre de exudado amarillo.

Para confirmar que la sustancia amarilla localizada en algunas zonas de las probetas de madera de ipe en crudo, era Lapachol, se analizaron mediante FTIR, Figura 4.61 y Figura 4.62, probetas de ipe en crudo, con y sin tonalidad amarilla, verificando que el espectro de la muestra con tonalidad amarilla coincide con el encontrado en la bibliografía<sup>30</sup> para el Lapachol, Tabla 4.15.

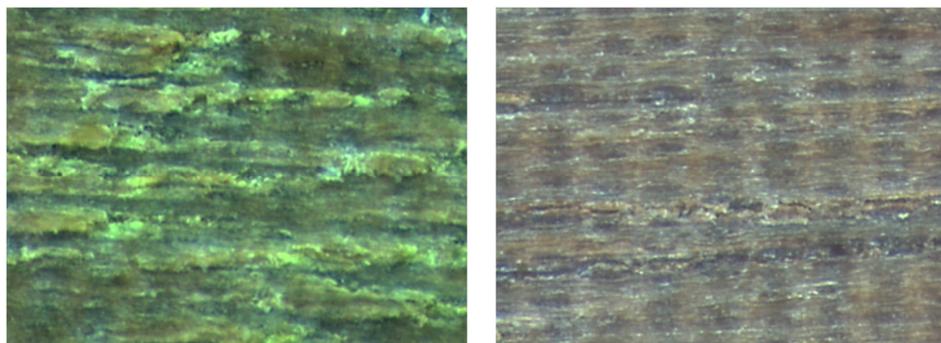


Figura 4.61. Muestras de IPE crudo analizadas mediante FTIR. Izquierda, probeta de madera de IPE en crudo con coloración amarillenta debido a los exudados de Lapachol. Derecha, madera de IPE en crudo, si coloración amarillenta aparente.

Tabla 4.15. Asignación de bandas. Coincidencia con bandas de absorción para el Lapachol en bibliografía<sup>30</sup>.

Frecuencia	Vibraciones	Frecuencia.	Vibraciones
3352	O-H	1639	C=O
2974	C-H	1593	C=C
2934	C-H	1369	C-H
2913	C-H	1352	C-C
2847	C-H	1273	C-O, C-C y C-H
1660	C=O	727	Vib. fuera del plano

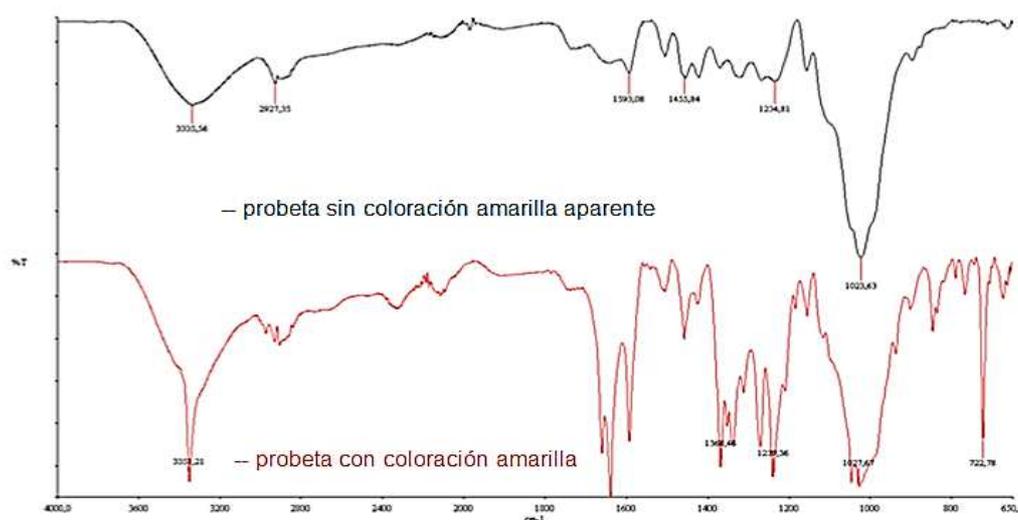


Figura 4.62. Espectros FTIR muestra madera en crudo de Ipe con coloración amarilla (---) y sin coloración amarilla (---).

Para verificar que las manchas eran debidas al óxido de zinc, se añadió una gota del aditivo utilizado directamente sobre la superficie de distintas probetas de IPE en crudo, Figura 4.63. Se vio que la mancha era más o menos intensa, coincidiendo con la mayor o menor tonalidad amarilla de cada probeta, que a su vez depende de la mayor o menor concentración de Lapachol en la superficie de la madera. A mayor tonalidad amarilla, mayor concentración de Lapachol, observándose mayor intensidad de color rojo.



*Figura 4.63. Prueba manchado de madera de IPE en crudo con aditivo de nanopartículas de ZnO. Coloración rojiza que aparece al depositar una gota del aditivo de nanopartículas de ZnO sobre madera de IPE en crudo.*

### ➤ Variación de color \_ IPE.

Al igual que ocurre con las otras dos especies de madera estudiadas, la madera de ipe cambia de color de manera significativa durante las 100 primeras horas de exposición a las lámparas de xenon, produciéndose en este caso decoloración, igual que en el iroko.

El producto base protege ligeramente la madera, en cuanto a diferencia de color se refiere, pero solo las muestras pigmentadas se comportan mejor que el producto base.

En las muestras incoloras, la mezcla de aditivos orgánicos empeora el comportamiento del producto base, siendo  $\Delta E$  el doble del obtenido para el producto base y mayor que para la madera en crudo, lo que puede deberse a una mayor concentración en esta probeta de extractos fotosensibles frente a la radiación visible no filtrada por los aditivos. En cuanto a las muestras con nanopartículas, la que mejor se comporta es la que contiene óxido de cerio, pero aun así la diferencia de color es del mismo orden que la obtenida para el producto base. Y las muestras con nanopartículas de óxido de zinc son las que mayor diferencia de color presentan, debido a que se produce una mayor decoloración que en el resto, influyendo la formación y degradación tras la exposición a la radiación de los compuestos hexacoordinados de color rojo.

Si comparamos el comportamiento de las diferentes formulaciones aplicadas sobre las tres especies de madera durante las primeras 100 horas de envejecimiento, se

observa, Figura 4.64, que las muestras sobre pino son las que mayor cambio de color en  $\Delta E$  experimentan, posiblemente porque al tratarse de madera de conífera tiene mayor cantidad de lignina en superficie, lo que provoca que se generen mayor cantidad de compuestos o- y p-quinoides responsables, entre otros, del amarilleamiento, pero además al partir de un soporte más claro el contraste es mayor. En cambio las dos especies más oscuras, iroko e ipe, ambas frondosas, se comportan de modo similar, prevaleciendo el efecto de decoloración por degradación de los extractos fotosensibles por la radiación UV y visible y presentando, en general, menor  $\Delta E$ , excepto en la madera de ipe cuando se utilizan nanopartículas de óxido de zinc, muestras A2 y A3, en las que el cambio de color es más acusado que el de estas formulaciones aplicadas sobre pino y sobre iroko, estando este hecho relacionado con la formación de compuestos hexacoordinados de color rojo que se descomponen en presencia de radiación UV.

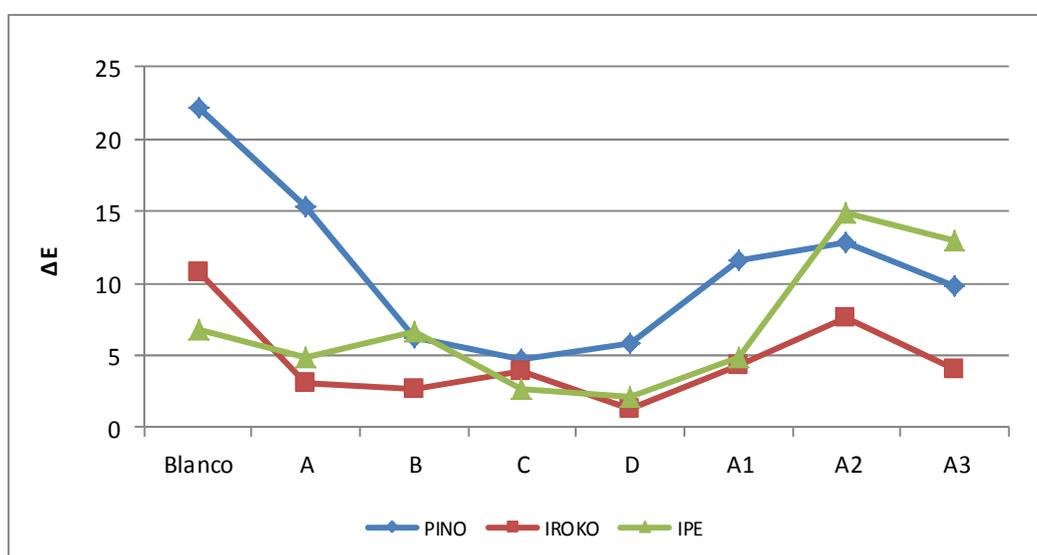


Figura 4.64. Variación de la diferencia de color total tras 100 horas de exposición para las tres especies de madera con las diferentes formulaciones estudiadas.

#### ➤ Variación de brillo \_ IPE.

En las muestras de ipe, Figura 4.65, la menor variación se da en las muestras con mezcla de aditivos orgánicos y pigmento inorgánico, muestra D, y la mayor variación, en la muestra con pigmento inorgánico, muestra C, y en las que contienen nanopartículas de óxido de zinc, muestras A2 y A3, que también experimentan una mayor variación de color.

La variación de brillo de las especies de madera en crudo, a corto plazo, se puede relacionar con las diferentes densidades, ipe más denso a pino menos denso, siendo mayor la variación de brillo cuanto menor es la densidad por mayor penetración de la radiación UV. A corto plazo se produce la fotodegradación de la lignina, que provoca cambios químicos en la superficie que podrían ser la causa del aumento de brillo,

mientras que a largo plazo se producirá un aumento de la rugosidad superficial por despolimerización de la lignina, que dará lugar a una disminución del brillo.

Por otra parte, la variación de brillo de las especies de madera en crudo, a corto plazo es menos importante que la de las especies con recubrimiento, lo que nos confirma que la variación de brillo, a diferencia del color, se debe principalmente a la degradación del recubrimiento. Pero sí que hay una diferencia de tendencia según la especie de madera, que no coincide con las densidades pero que sí podría estar relacionada con la diferente absorción del producto según la especie de madera, que da lugar a diferentes rugosidades superficiales iniciales, que a su vez se traducen en diferentes variaciones del brillo. La madera de ipe es la más difícilmente impregnable seguida de la de iroko, mientras que la albura de pino silvestre es fácilmente impregnable. Las maderas de ipe y de pino presentan tendencias contrarias mientras que la de iroko, con impregnabilidad y densidad intermedia, dependiendo del recubrimiento, sigue la tendencia del pino o del ipe.

Cada formulación sigue un comportamiento distinto, no solo en valor absoluto sino también en aumento o pérdida de brillo dependiendo del soporte, siendo la pigmentada con filtros convencionales, muestra D, la que menor variación presenta, pero no se ha podido establecer ninguna tendencia clara para el resto de recubrimientos.

Dados los problemas encontrados, relacionados con la aparición de manchas rojizas por formación de compuestos hexacoordinados con el zinc, se descarta la utilización de esta madera para las siguientes pruebas.

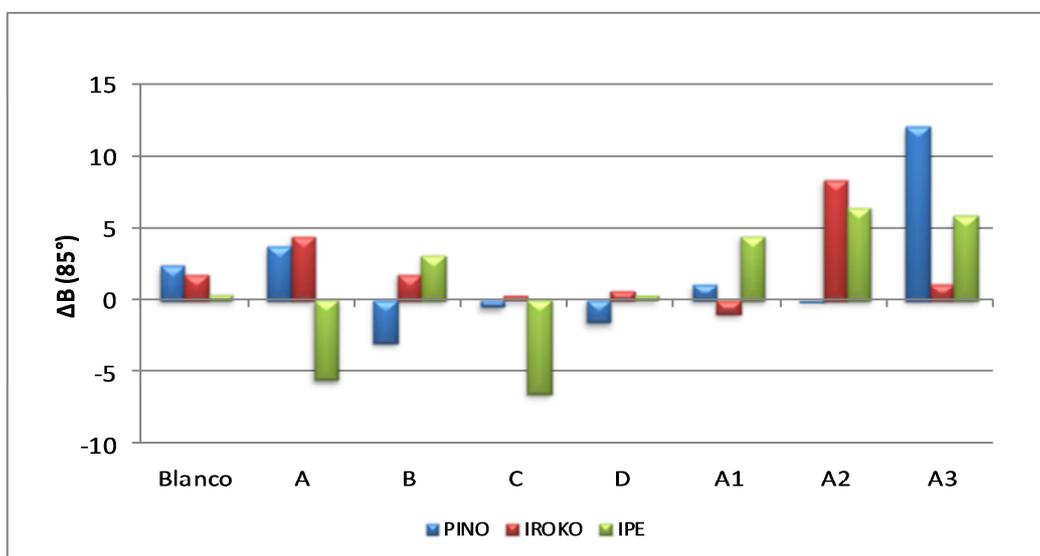


Figura 4.65. Variación de la diferencia de brillo tras 100 horas de exposición para las tres especies de maderas estudiadas.

#### 4.2.2.2.- *Tiempos de procesado.*

Una de las desventajas asociadas a la utilización de nanopartículas de óxidos metálicos como filtros UV, respecto de los filtros orgánicos, es la dificultad de incorporación a los productos base, por lo que se prefieren las dispersiones de nanopartículas al polvo, ya que éste da más problemas de floculación y de formación de agregados. Aun así, como se explica en el apartado 2.3.3.3, pueden darse problemas debidos a la mala dispersión de las nanopartículas en el recubrimiento que puede provocar falta de transparencia, separación de fases y/o velados importantes, aparición de grietas o baja eficacia en la filtración de la radiación UV.

En el estudio inicial se seleccionaron las condiciones de mezcla descritas en el apartado 3.1.4, en base a resultados obtenidos en otros proyectos realizados, pero los resultados obtenidos en las pruebas anteriores de solidez a la luz nos indican que los aditivos con nanopartículas utilizados, no son, en el mejor de los casos, más efectivos que los aditivos convencionales, por lo que se decidió hacer pruebas con distintas condiciones de procesado así como variando las concentraciones iniciales, apartado 4.2.2.3, por si las condiciones seleccionadas inicialmente no eran las más adecuadas.

Se prepararon mezclas con el lasur base, muestra A, al 8% con la dispersión de nanopartículas de óxido de cerio, variando las condiciones de mezcla, según la Tabla 4.16, y se estudiaron las muestras mediante diferentes técnicas de caracterización básica e instrumental. A continuación se presentan algunos de los resultados obtenidos.

Tabla 4.16. Resumen condiciones de procesado en formulaciones G0.

MUESTRA	Ultrasonidos (aditivo NPs)	Agitación mezcla
PR_1	15 min	30 min
PR_2	15 min	60 min
PR_3	45 min	30 min
PR_4	45 min	60 min
PR_5	0 min	60 min

En ningún caso se observan problemas de mezcla o de incompatibilidad química, ni en estado líquido, apartado 4.2.2.2.1, ni una vez aplicadas y secas, apartado 4.2.2.2.2.

##### 4.2.2.2.1.- *Prueba de estabilidad*

Se realizó una comparativa entre la formulación base y las formulaciones aditivadas siguiendo el método descrito en el apartado 3.4.1.4., valorando según la escala de valoración de dicho método.

Se vio que, al igual que ocurría con las mezclas anteriores, la estabilidad era buena durante las primeras 24 horas y durante la primera semana, pero a los 3 meses se

observaba floculación de las cargas minerales, que se redispersaban con la agitación de la mezcla, Figura 4.66. Siendo la valoración de 1 para todas las muestras, y no detectándose ninguna variación respecto de las condiciones de procesado iniciales PR1.



Figura 4.66. Muestras de algunas de las pruebas de procesado tras 3 meses. Separación de las cargas minerales.

#### 4.2.2.2.2.- Valoración de aspecto en muestras aplicadas

Se prepararon muestras de cada una de las mezclas aplicadas sobre vidrio según el procedimiento del apartado 3.2, valorándolas según la escala de valoración de dicho método

En ningún caso se observaron problemas de mezcla o de incompatibilidad, ni en las muestras líquidas ni una vez aplicadas sobre soporte inerte de vidrio, Figura 4.67 y Figura 4.68. No se observaron grumos, precipitados, irregularidades ni velados, siendo la valoración de 1 para todas las muestras, y no detectándose ninguna variación respecto de las condiciones de procesado iniciales PR1.



Figura 4.67. Algunas de las aplicaciones realizadas. Aplicación uniforme y homogénea en todos los casos. Sin grumos, precipitados, irregularidades o velados.

Para ver si se apreciaban diferencias a escala microscópica en la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica seca, se analizaron muestras mediante microscopía electrónica de barrido, SEM, apartado 4.2.2.2.4.



Figura 4.68. Aplicaciones sobre vidrio de los distintos formulados. No se aprecia diferencia en la transparencia.

#### 4.2.2.2.3.- Pruebas de eficacia. Solidez a la luz en seco.

Para esta prueba, así como para otras de caracterización previa, se seleccionaron probetas de madera de pino silvestre por ser el sustrato de referencia de las normas de envejecimiento de recubrimientos para madera de exterior, normas de la serie UNE EN 927.

Se aplicaron muestras sobre pino, según el procedimiento descrito en el apartado 3.2, para evaluar la solidez a la luz en seco con lámparas de xenon durante 100 horas, según el procedimiento descrito en el apartado 3.4.2.6., y verificar si había diferencia en la resistencia a la radiación UV en función de las condiciones de mezcla seleccionadas, lo que podría indicar una diferencia en la distribución y dispersión del aditivo en el recubrimiento. Para esta prueba se seleccionaron únicamente las

condiciones de procesado que incluían etapa de ultrasonidos del aditivo con nanopartículas previa a la mezcla, por ser más aconsejable para evitar aglomerados, aun así en la prueba de concentraciones, apartado 4.2.3., se compararon muestras con y sin ultrasonidos.

En la evaluación de aspecto, tras 100 horas de exposición a lámpara de xenon en seco, Figura 4.69, no se aprecian diferencias significativas entre las muestras correspondientes a los distintos procedimientos seleccionados de entre los planteados inicialmente.



*Figura 4.69. De izquierda a derecha muestras PR1 a PR4 tras 100 horas de exposición a lámpara de xenon.*

La muestra PR2 en la evaluación de aspecto visual se comporta de forma diferente, pero en realidad se debe más a una diferencia de contraste, diferencia de color entre zona expuesta y no expuesta, al ser esta probeta más clara que el resto, que a una diferencia de eficacia del recubrimiento. Mientras que las probetas de las muestras PR1, PR3 y PR4, son de corte radial, con parte de albura y parte de duramen, con proporción similar de madera temprana, vetas más claras, y madera tardía, vetas más oscuras, la probeta PR2 es de corte tangencial y contiene más proporción de madera temprana, más clara. Estas diferencias implican una diferencia en la composición química en superficie y en la densidad, siendo más susceptible al cambio de coloración el tipo de probeta utilizado en la muestra PR2. No se ha utilizado el mismo tipo de probeta de madera de pino para todas las pruebas y réplicas porque, aparte de que el desecho de madera para conseguir todas las probetas iguales sería elevado, tampoco se correspondería con la realidad del uso final en el que se utiliza toda la madera.

En la Figura 4.70 se representa la diferencia de color total,  $\Delta E$ , así como las diferencias en las coordenadas cromáticas, con todos los valores calculados a partir de las medidas realizadas antes y después de la exposición.

Se observan diferencias en las coordenadas cromáticas dependiendo del proceso de mezcla utilizado, pero aun así, la diferencia de color total,  $\Delta E$ , es del mismo orden en los cuatro casos estudiados. La diferencia en las coordenadas cromáticas es más probable que se deba a la diferente proporción de albura y duramen, y de madera

temprana y madera tardía en las distintas probetas utilizadas, que a la eficacia en la protección de los diferentes recubrimientos.

Puesto que no se observan diferencias de comportamiento dependiendo de los tiempos de mezcla, se selecciona el proceso PR1, por criterio de productividad.

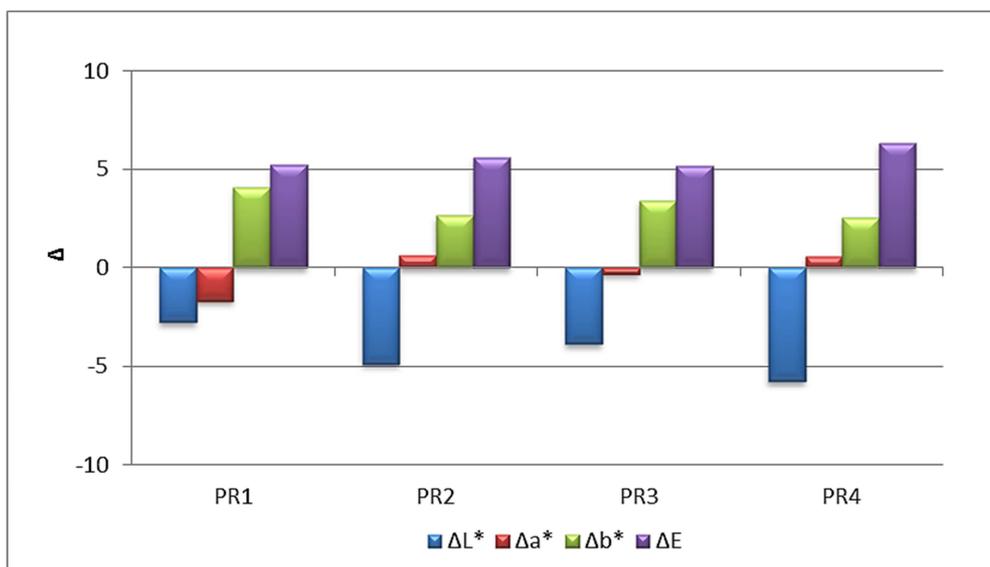


Figura 4.70. Diferencia de color y de las coordenadas cromáticas tras 100 horas de exposición.

#### 4.2.2.2.4.- Microscopía electrónica de barrido, SEM.

En las muestras PR1 a PR4 se examinó el corte lateral provocado por fractura tras criogenización de la muestra con  $N_2$  líquido, mediante microscopía electrónica de electrones retrodispersados, con un equipo de sobremesa, apartado 3.3.3., Figura 4.71 y Figura 4.72.

Los puntos oscuros corresponden a zonas huecas provenientes de burbujas de aire que quedan en el interior de la película de lasur.

Aparentemente, en las muestras PR2 y PR4 hay más zonas huecas debido a una mayor cantidad de aire ocluido, lo que podría deberse a un tiempo de agitación mecánica alto, seguido de un tiempo de desaireación, previo a la aplicación, insuficiente. En los procesos PR2 y PR4 es donde se utilizan tiempos de agitación superiores, concretamente de 60 minutos en ambos casos.

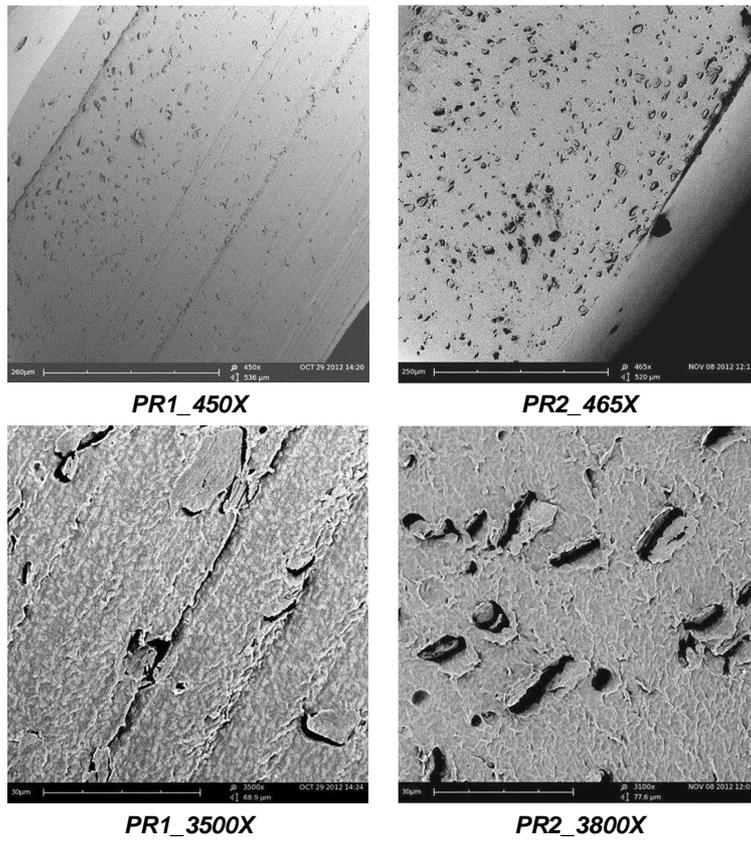


Figura 4.71. Muestras PR1, izquierda, y PR2, derecha, a distintos aumentos.

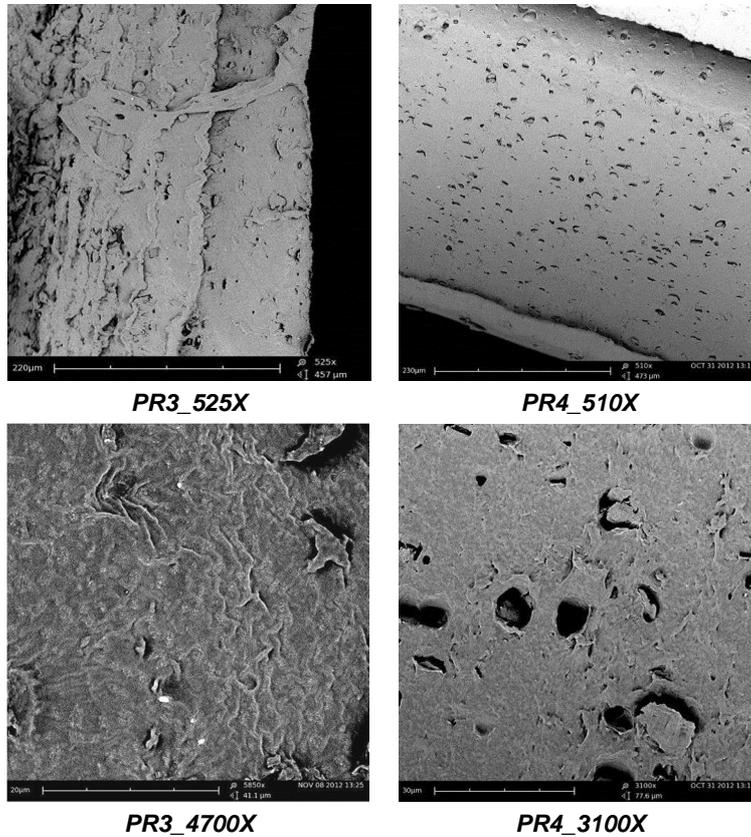


Figura 4.72. Muestras PR3, izquierda, y PR4, derecha, a distintos aumentos.

### 4.2.2.3.- Prueba concentraciones.

#### 4.2.2.3.1.- Pruebas de eficacia. Solidez a la luz en seco.

En las pruebas iniciales, para la aditivación con nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ , se escogió el máximo porcentaje recomendado por el fabricante (8%) pero, dado que los resultados eran similares a los obtenidos con el filtro orgánico convencional, en esta prueba se decidió aumentar los porcentajes de aditivación.

Se prepararon mezclas con diferente porcentaje de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ , Tabla 4.17, mediante dos métodos diferentes de procesado, proceso PR2, con etapa de aplicación de ultrasonidos a la dispersión de nanopartículas previa a la etapa de mezcla y PR5, sin etapa de ultrasonidos, Tabla 4.16, y se aplicaron sobre probetas de pino silvestre, según el procedimiento del apartado 3.2.

Tabla 4.17. Descripción muestras prueba concentración.

Código	Descripción	Aditivo (%)
A	Lasur base	--
A1_8%_PR2	Lasur base + aditivo de nanopartículas de $\text{CeO}_2$ / método de mezcla PR2	8
A1_16%_PR2	Lasur base + aditivo de nanopartículas de $\text{CeO}_2$ / método de mezcla PR2	16
A1_16%_PR5	Lasur base + aditivo de nanopartículas de $\text{CeO}_2$ / método de mezcla PR5	16
A1_40%_PR2	Lasur base + aditivo de nanopartículas de $\text{CeO}_2$ / método de mezcla PR2	40
A1_40%_PR5	Lasur base + aditivo de nanopartículas de $\text{CeO}_2$ / método de mezcla PR5	40

Las muestras fueron expuestas a la radiación de una lámpara de xenon sin pulverización durante 100 horas, según el procedimiento descrito en el apartado 3.4.2.6., Figura 4.73.

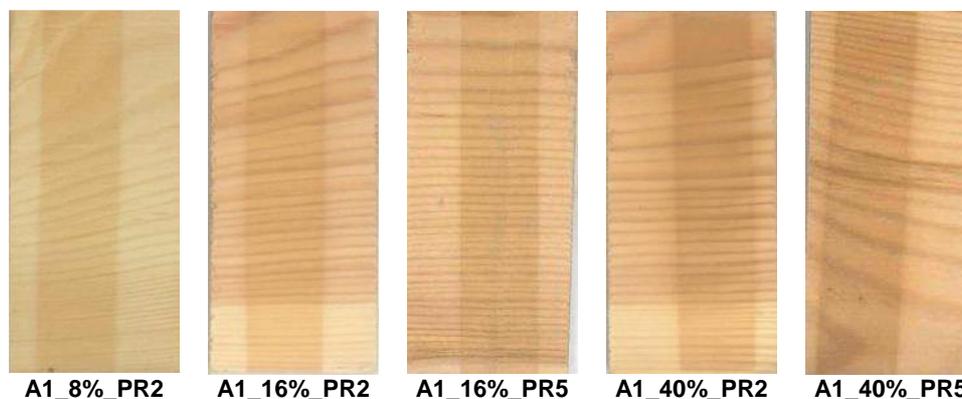


Figura 4.73. Muestras aplicadas sobre pino tras 100 horas de exposición.

En la valoración visual se observa claramente que, en general, cuanto mayor es la concentración de nanopartículas mayor es el cambio de color, confirmándose con los resultados de  $\Delta E$ , Figura 4.74. El cambio de color, al igual que en las pruebas anteriores, se debe al sustrato por fotodegradación de la lignina con formación de compuestos carbonilos cromóforos y no al recubrimiento.

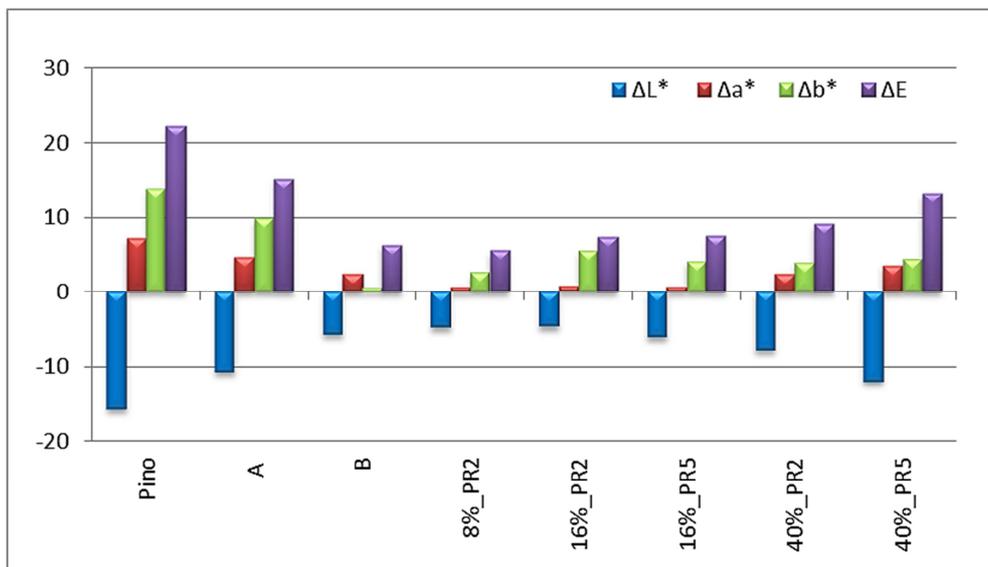


Figura 4.74. Variación de las coordenadas cromáticas y de la diferencia de color total tras 100 horas de exposición.

En todos los casos:

- la mayor contribución a la diferencia de color es de  $\Delta L^*$ , cambio luminosidad, y  $\Delta b^*$ , cambio en el grado de amarillo.
- se observa oscurecimiento de la muestra,  $\Delta L^* < 0$ , y amarilleamiento,  $\Delta b^* > 0$ , por degradación de la lignina con formación de compuestos o- y p-quinoides.
- la variación en el grado de rojo-verde,  $\Delta a^*$ , no es muy significativa, comparando con las otras dos coordenadas, y es en todos los casos positiva, lo que significa un aumento en la coloración rojiza.

Por otra parte, si nos fijamos en las muestras aditivadas con un 40% preparadas utilizando dos condiciones de procesado distintas, PR2 (15' ultrasonidos + 60' agitación mecánica) y PR5 (0' ultrasonidos + 60' agitación mecánica), en este caso, se observa que utilizando ultrasonidos la diferencia de color es menor. Así pues, a mayor concentración de nanopartículas, mayor es la influencia del tiempo de ultrasonidos para evitar la formación de aglomerados.

En el estudio de las condiciones de procesado, se trabajó con muestras aditivadas con un 8% de aditivo de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ , y en ese caso no se observó una diferencia de comportamiento en función de los tiempos de ultrasonidos y agitación mecánica.

En este caso, en las muestras aditivadas con un 16%, si bien existen diferencias en los incrementos de las coordenadas individuales, no existe variación en la diferencia de color total,  $\Delta E$ . En cambio, en las muestras aditivadas al 40% existe una diferencia significativa en  $\Delta E$  de 4 puntos, en función de si se aplican o no, ultrasonidos al aditivo antes de incorporarlo al lasur base, siendo peor el comportamiento cuando no se utilizan ultrasonidos.

Si comparamos con el producto base y con el aditivado con filtro orgánico:

- todos las mezclas aditivadas presentan menor diferencia de color que el producto base, muestra A, aunque la mejora es más o menos significativa dependiendo del tipo de aditivo y de la concentración.
- la diferencia de color,  $\Delta E$ , de la muestra aditivada con un 8% de dispersión de nanopartículas de óxido de cerio es del mismo orden que la de la muestra con filtro orgánico, pero las muestras con concentración de nanopartículas superior al 8%, se comportan peor que la que contiene filtro orgánico.

#### 4.2.2.3.2.- Microscopía electrónica de barrido, SEM.

Las muestras con diferentes concentraciones y diferentes condiciones de procesado, se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido, SEM, en un equipo de alta resolución y sonda EDX, apartado 3.3.3., para comprobar la homogeneidad en la dispersión de las distintas cargas inorgánicas y si se formaban agregados. En las siguientes figuras se resumen algunos de los resultados obtenidos.

En la figura Figura 4.75 se comparan las condiciones de procesado PR1 y PR4 con diferentes tiempos de ultrasonidos y agitación para una misma concentración de aditivos de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ , 8%. En ambos casos se observa una homogeneidad en la distribución de las nanopartículas sin formación aparente de agregados, en cambio sí que se aprecian agregados de sílice pirogénica.

En la Figura 4.76 se comparan diferentes concentraciones de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  para una misma condición de procesado, PR2, con 15 minutos de ultrasonidos y 60 minutos de agitación. Para las tres concentraciones estudiadas se observa homogeneidad en la distribución de las nanopartículas sin formación aparente de agregados en las muestras al 8% y al 16%, pero no se puede confirmar que no existan para la muestra al 40%, por lo que se analizan mediante TEM en el apartado siguiente.

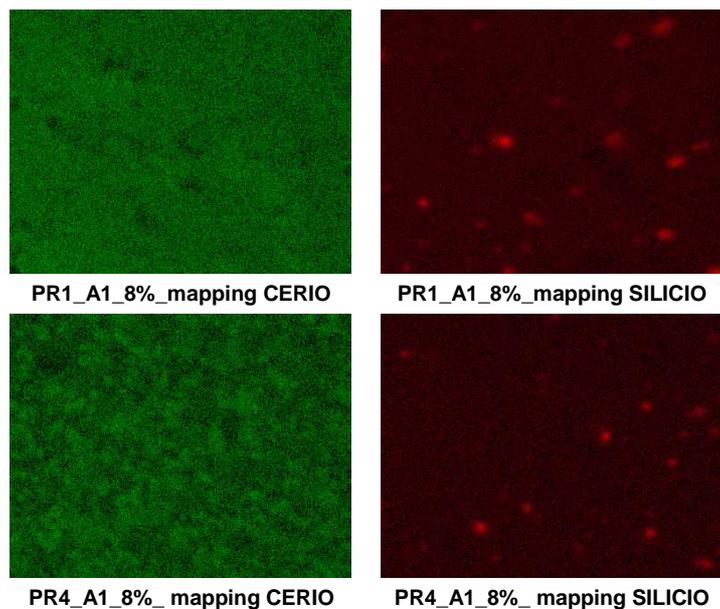


Figura 4.75. Mapping para las condiciones de procesado, PR1 y PR4.

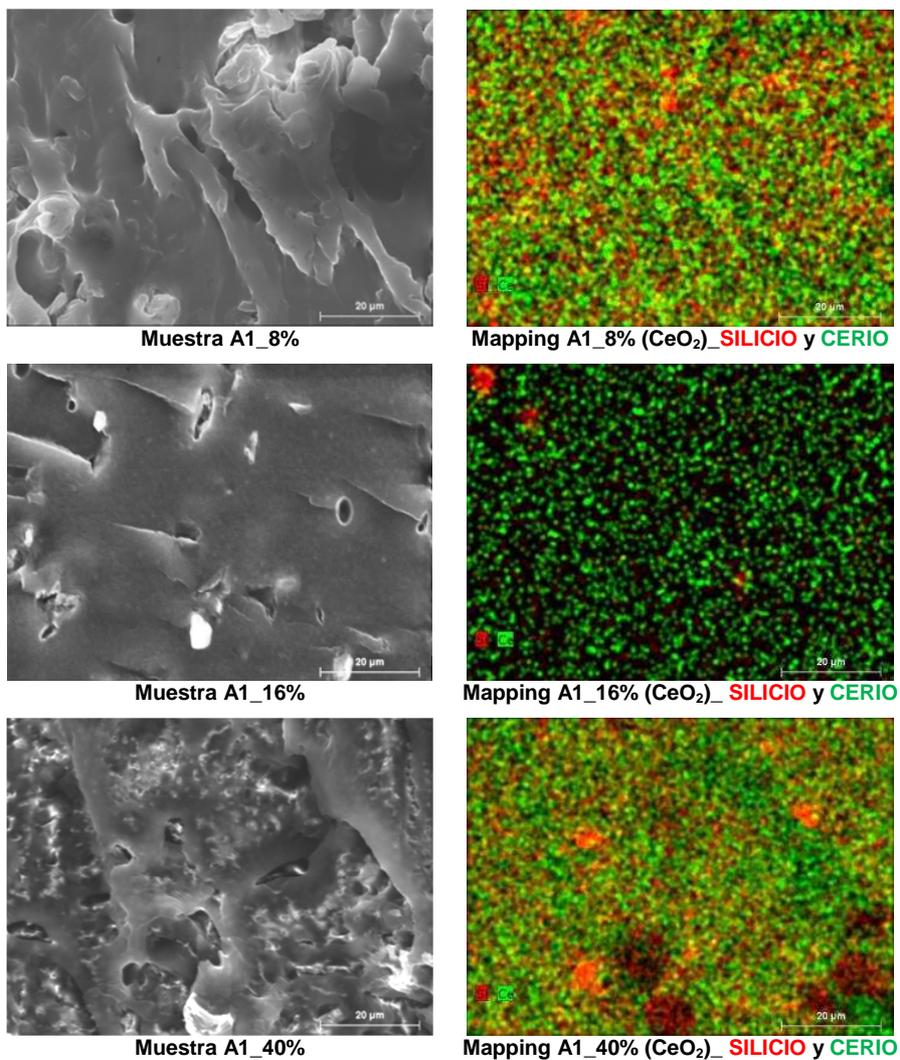


Figura 4.76. Mapping de Silicio y Cerio en las muestras con distinta concentración de aditivo. Condiciones de procesado PR2.

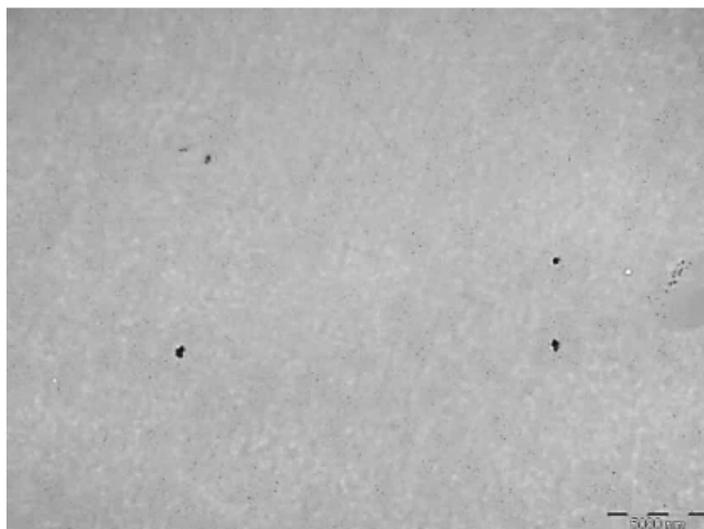
#### 4.2.2.3.3.- Microscopía electrónica de transmisión, TEM.

En las siguientes imágenes, Figura 4.77. a Figura 4.80, se aprecia que cuanto mayor es el porcentaje de aditivo de nanopartículas añadido, más zonas de película quedan libres, a través de las cuales puede pasar la radiación hasta llegar al sustrato produciéndose los cambios de color debidos a la fotodegradación de la lignina de la madera y de los extractos fotosensibles.

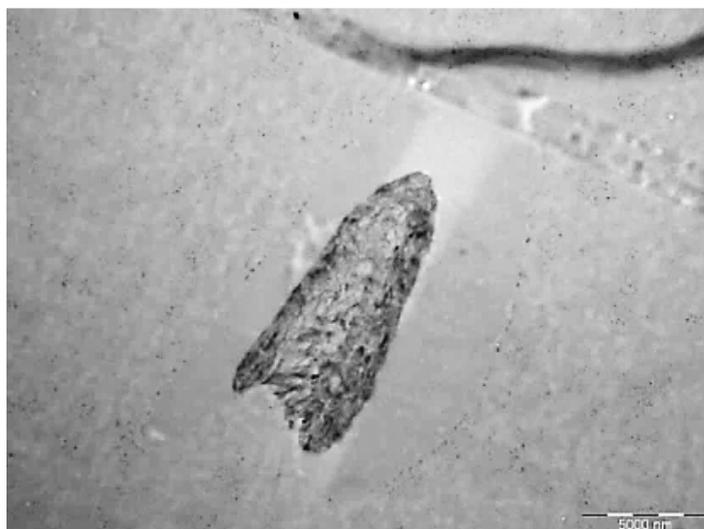
Conforme aumenta la concentración se aprecia que las nanopartículas tienden a agruparse y, aunque el tamaño de las partículas sigue siendo nanométrico, presentan un cierto grado de aglomeración que afecta a su eficacia como barrera frente a la radiación UV. La tendencia a agruparse de las nanopartículas, que aumenta al aumentar la concentración de aditivo añadida, podría deberse tanto a una mayor afinidad por una de las dos resinas utilizadas en las mezclas, probablemente por la resina minoritaria, así como a las fuerzas de atracción entre las nanopartículas debido a su elevada energía superficial que, aunque en este caso no llegan a provocar la formación de agregados, tal vez porque la aplicación es inmediata tras la mezcla, sí que podrían favorecer la formación de las agrupaciones observadas, sin dejar de lado la posible influencia del resto de aditivos presentes en la formulación.

Para verificar si existía diferencia de afinidad entre las nanopartículas y las dos resinas utilizadas en la formulación base, se prepararon mezclas de cada una de las nanopartículas con el aditivo de  $\text{CeO}_2$  al 16% en ambos casos, Figura 4.81 y Figura 4.82, observándose una distribución más homogénea así como una menor tendencia a agruparse en la resina 2, minoritaria en el formulado base, que en la 1.

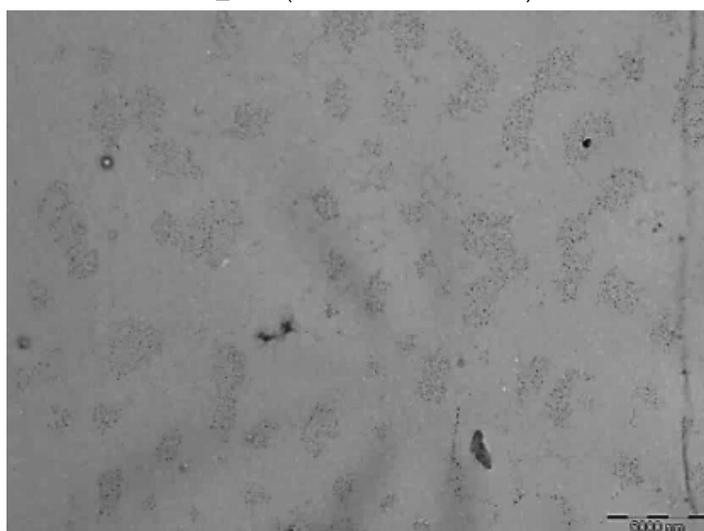
En base a los resultados obtenidos en las prueba de concentraciones y de tiempos de procesado, se decide seguir trabajando con las concentraciones de partida utilizando las condiciones de procesado PR1, en este caso por cuestiones de productividad, puesto que el aumentar los tiempos de las diferentes etapas no aporta ninguna mejora.



A1\_8% (barra escala 5.000nm)

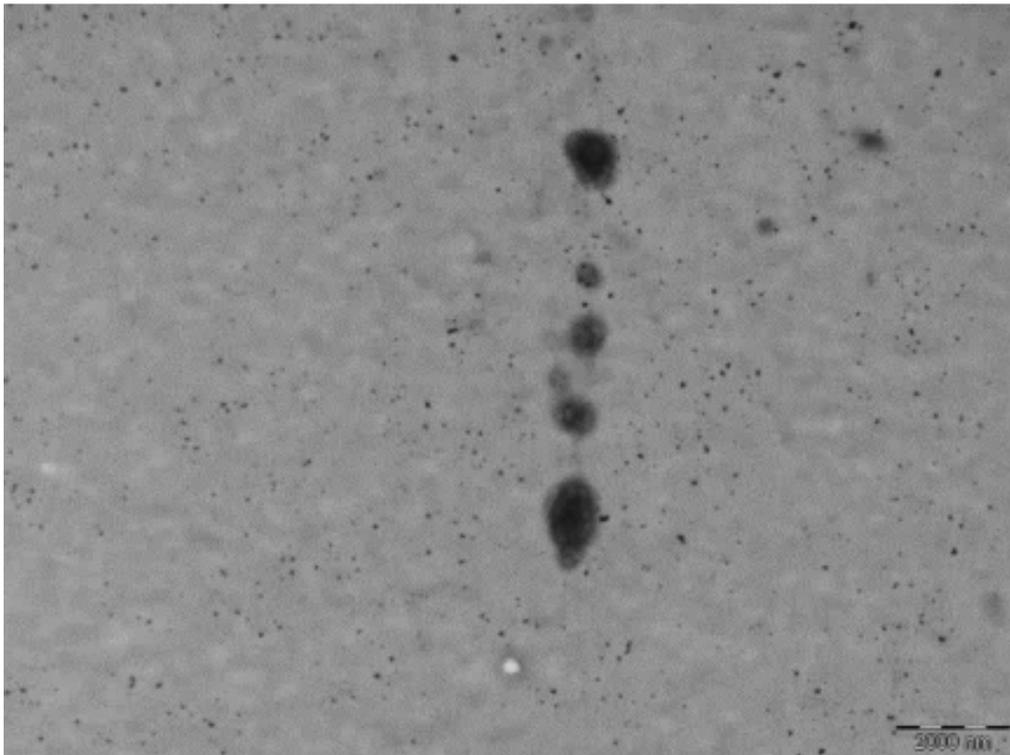


A1\_16% (barra escala 5.000nm)

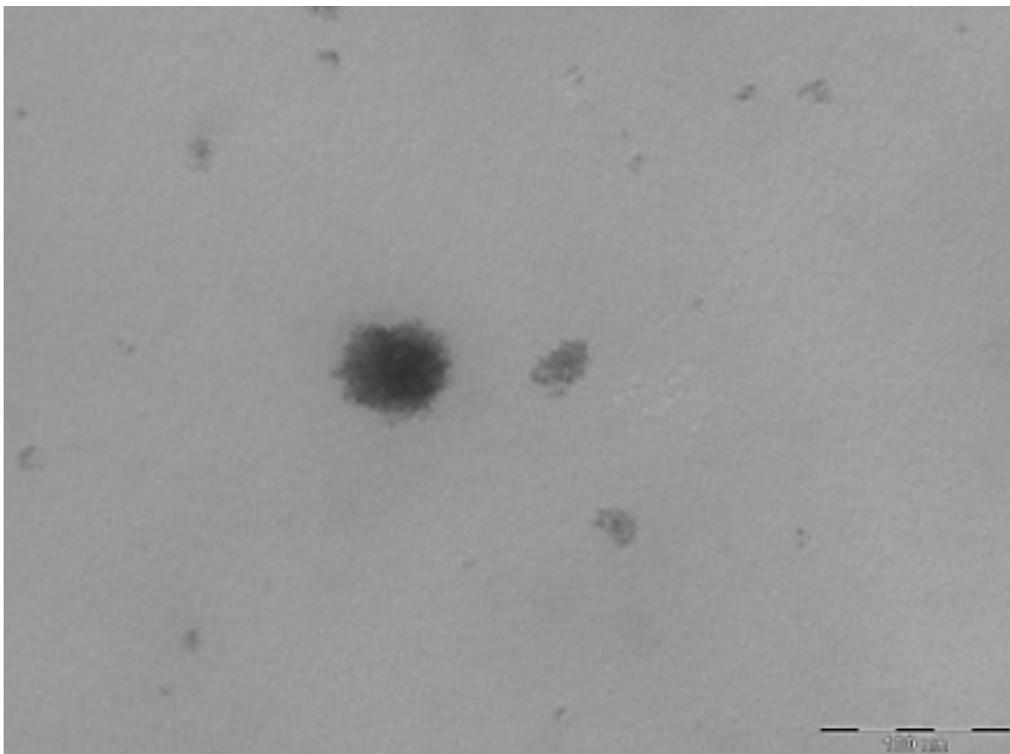


A1\_40% (barra escala 5.000nm)

Figura 4.77. Imágenes TEM a diferentes aumentos, muestras A1 8% - 16% -40%.

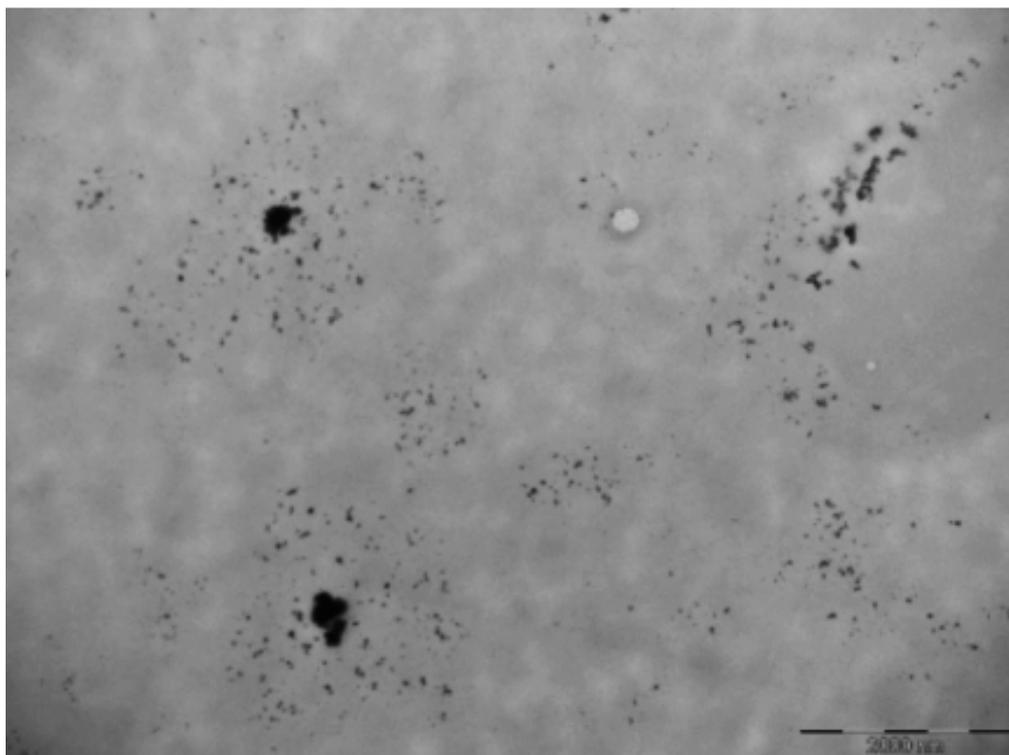


A1\_8% (barra escala 2.000nm)

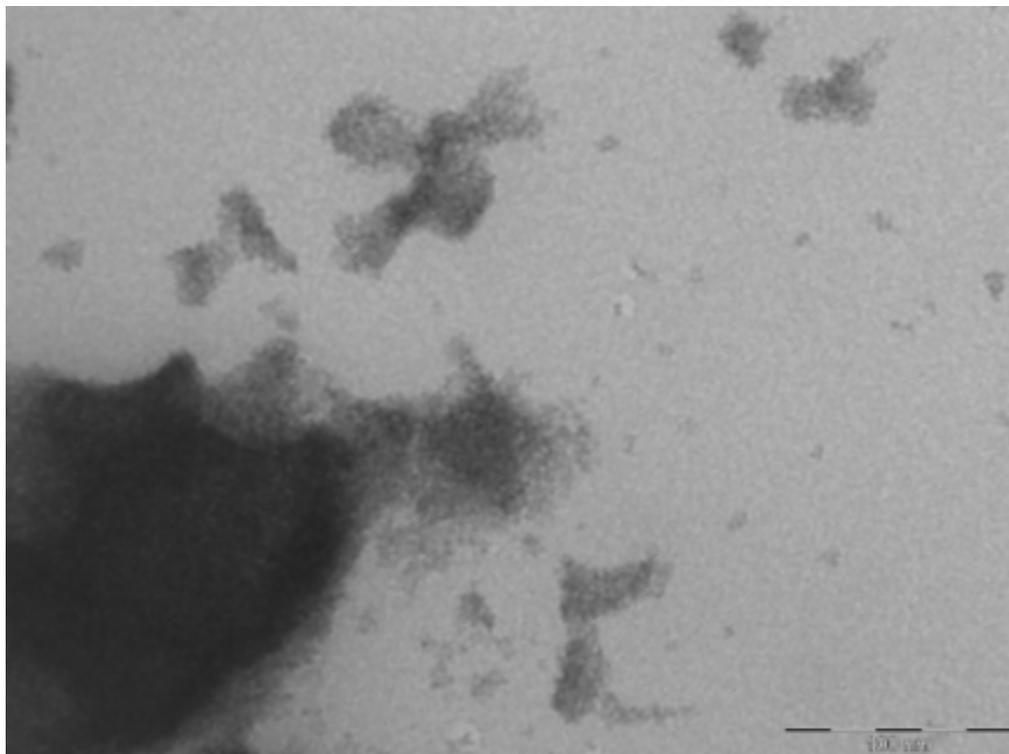


A1\_8% (barra escala 100nm)

*Figura 4.78. Imágenes TEM a diferentes aumentos, muestras A1 8%.*

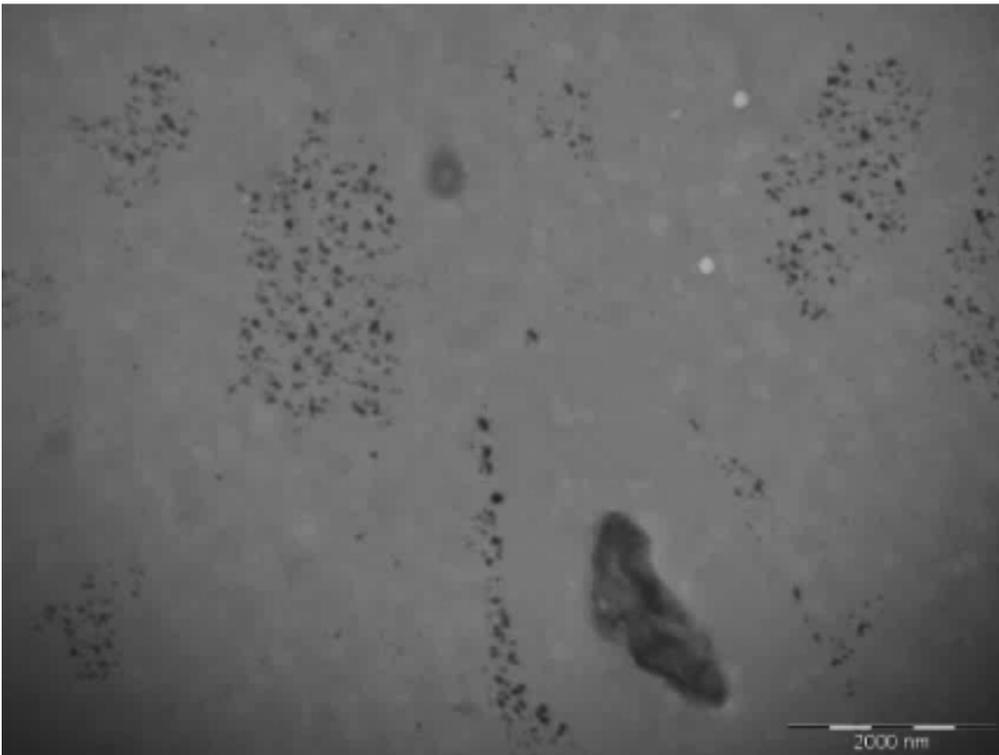


A1\_16% (barra escala 2.000nm)

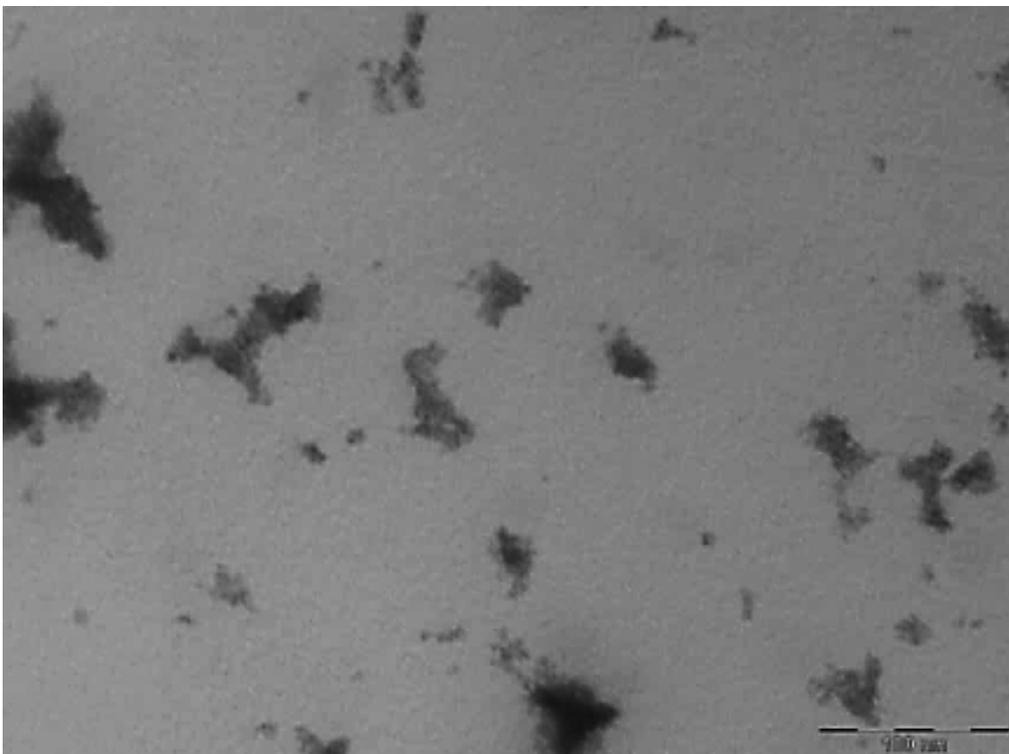


A1\_16% (barra escala 100nm)

*Figura 4.79. Imágenes TEM a diferentes aumentos, muestras A1 16%.*



A1\_40% (barra escala 2.000nm)



A1\_40% (barra escala 100nm)

*Figura 4.80. Imágenes TEM a diferentes aumentos, muestras A1 40%.*

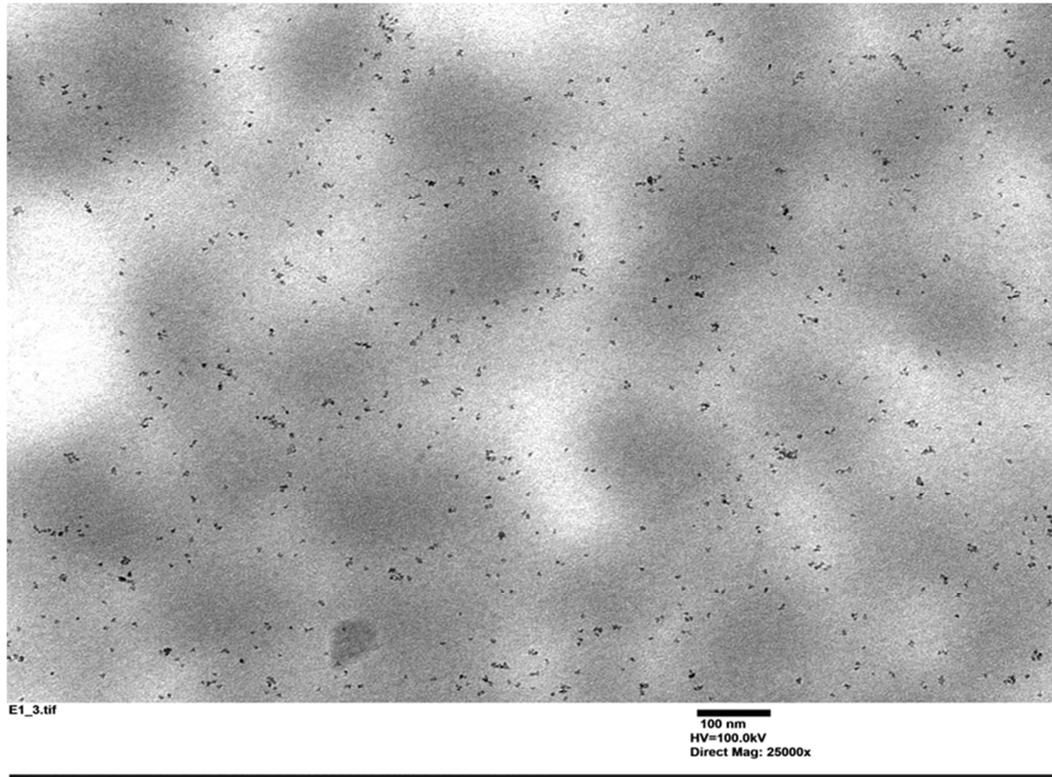


Figura 4.81. Imagen TEM de la mezcla de la resina 1 con el aditivo de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ .

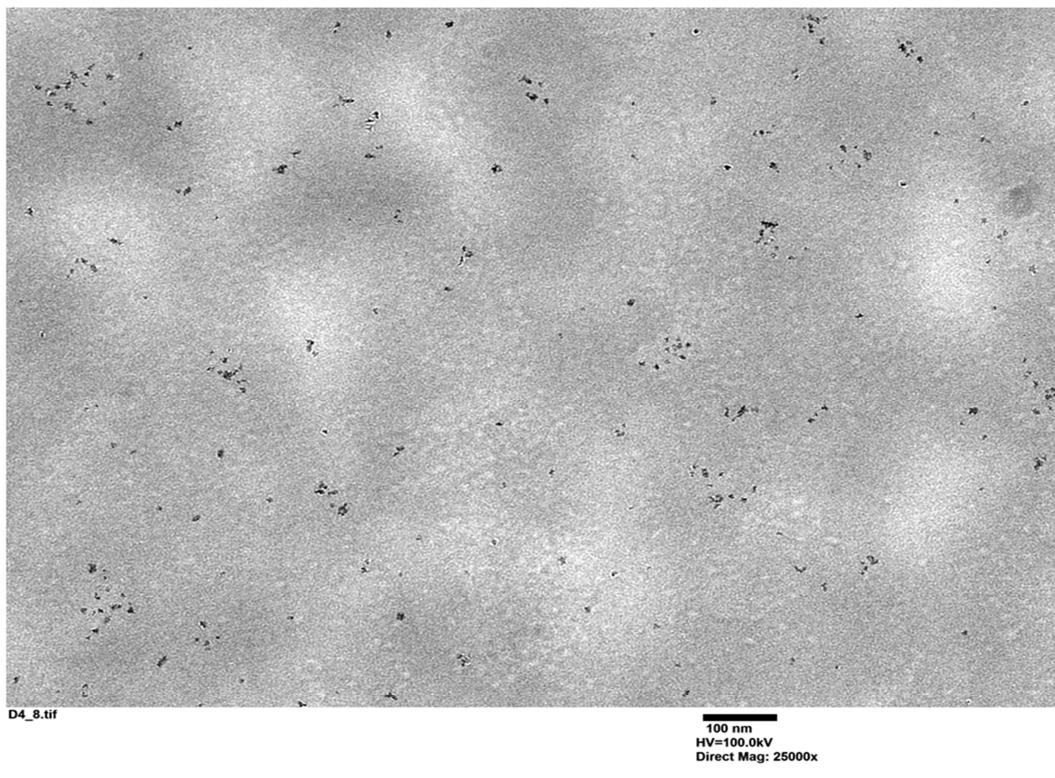


Figura 4.82. Imagen TEM de la mezcla de la resina 2 con el aditivo de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ .

### 4.2.3.- Envejecimiento artificial con lámparas de xenon.

Con las pruebas anteriores de resistencia a la radiación en seco se evalúa únicamente el efecto de la radiación sobre las muestras, mientras que con la prueba de envejecimiento artificial se evalúa el efecto de la radiación y el agua combinadas, al tiempo que se provocan choques térmicos.

Para esta prueba, así como para otras de caracterización previa, se seleccionaron probetas de madera de pino silvestre por ser el sustrato de referencia de las normas de envejecimiento de recubrimientos para madera de exterior, normas de la serie UNE EN 927.

Se prepararon mezclas con las formulaciones de partida, Tabla 4.4, aplicándolas sobre probetas de pino según el procedimiento descrito en el apartado 3.2 y se sometieron a 1000 horas de envejecimiento artificial, con lámpara de xenon y pulverización según las condiciones descritas en el apartado 3.4.2.7.

Se realizaron seguimientos intermedios evaluando el aspecto, brillo, color y caracterizando mediante espectroscopía FTIR.

#### ➤ Evaluación de aspecto.

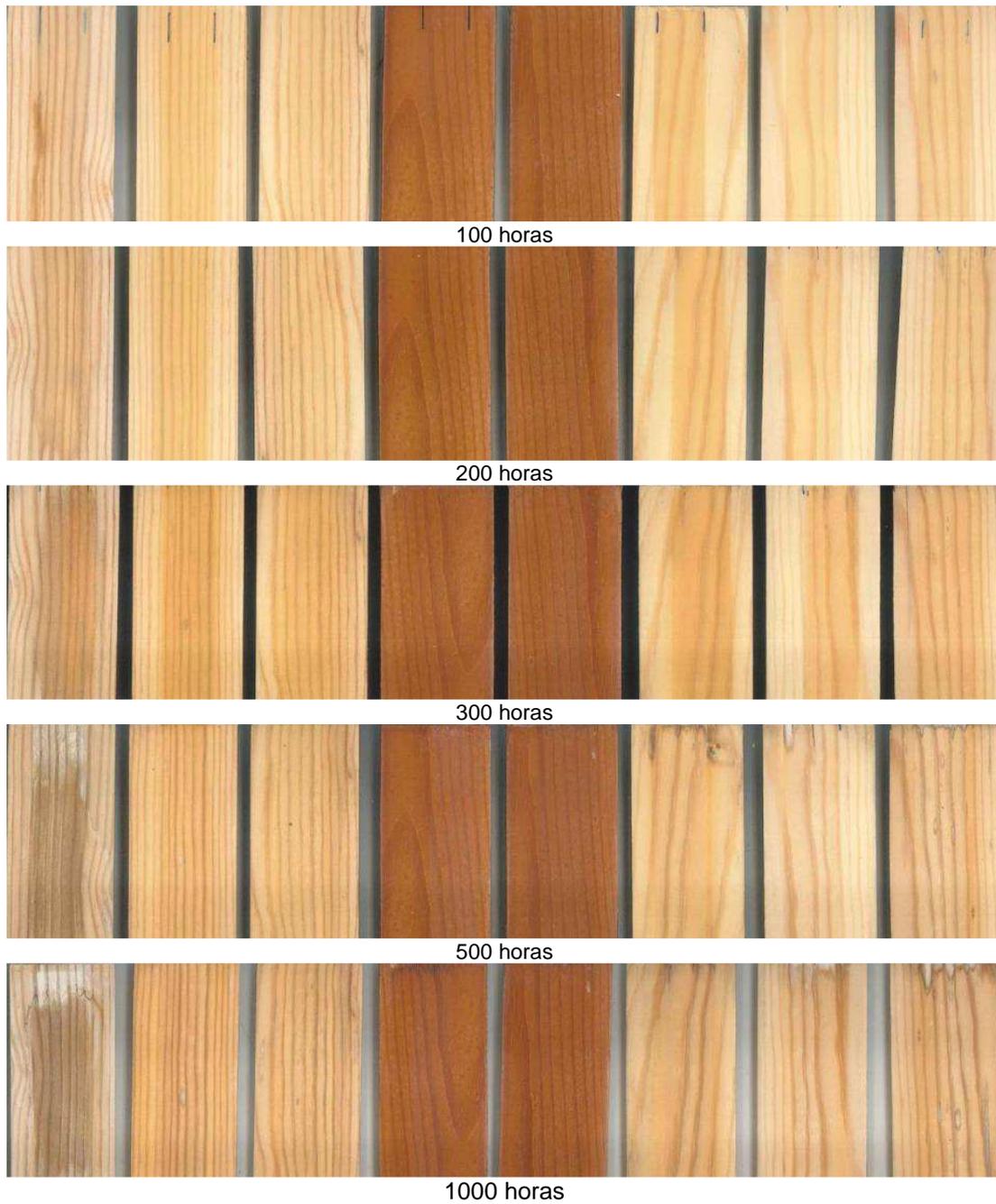
En la Figura 4.83, se puede apreciar el comportamiento de los distintos formulados aplicados sobre pino a distintos periodos del envejecimiento artificial.

El deterioro más significativo, en cuanto a variación de color, concretamente amarilleamiento, se produce durante las 100 primeras horas de envejecimiento, al igual que ocurría en las pruebas sin pulverización. En este periodo:

- en conjunto, el mejor comportamiento se observa en las muestras pigmentadas
- en las muestras incoloras, en general, se observa amarilleamiento en todos los casos, pero el mejor comportamiento se observa en la muestra B, con filtro orgánico, mientras que las muestras con nanopartículas presentan mayor grado de amarilleamiento.

Hasta las 300h la tendencia de comportamiento es la misma que se ha observado en las 100 primeras horas, pero a partir de ahí, el amarilleamiento disminuye, posiblemente por el arrastre por el agua de los compuestos con carbonilos cromóforos responsables del amarilleamiento formados por la fotooxidación de la lignina, produciéndose una estabilización en el cambio de color a partir de 500 horas que podría estar relacionada con el arrastre o deslavado de las sustancias cromóforas formadas.

A partir de las 300 horas de exposición empieza a apreciarse deterioro en los extremos, por entrada de humedad a través de las testas de las probetas, que no están recubiertas ni selladas. Finalmente, y tras 1000 horas de exposición, exceptuando en las testas por falta de sellado, la película de acabado está en buen estado, excepto en el caso de la muestra A3 en la que empiezan a detectarse puntos de inicio de deterioro en zonas centrales.



*Figura 4.83. Muestras aplicadas sobre pino a distintos periodos de exposición de envejecimiento artificial con lámparas de xenon y pulverización. De izquierda a derecha, sin recubrimiento, A, B, C, D, A1, A2, A3.*

### ➤ Medidas de color.

En la Figura 4.84 se resumen los resultados obtenidos para la diferencia de color,  $\Delta E$ , en el seguimiento del envejecimiento de las muestras. En general, en los compuestos pigmentados el cambio de color es mucho menos significativo que en los incoloros, a corto y largo plazo, por el efecto de barrera frente a la radiación UV de los pigmentos inorgánicos. Al comparar las dos muestras pigmentadas, se observa que la diferencia de color es similar en ambas hasta las 200 horas de exposición, pero que a partir de ahí la diferencia de color es menor en la muestra pigmentada con filtro orgánico y HALS, muestra D.

En todos los casos, la mayor diferencia de color se da durante las 100 primeras horas.

En todas las muestras incoloras, se observa un aumento de la diferencia de color a medida que aumenta el tiempo de exposición hasta llegar a las 300 horas, pero a partir de ahí hay un punto de inflexión,  $\Delta E$  disminuye, volviendo a incrementarse a medida que continua la exposición, lo que coincide con lo valorado visualmente y que como se ha comentado podría deberse al arrastre por el agua de las sustancias colorantes formadas por fotooxidación de la lignina.

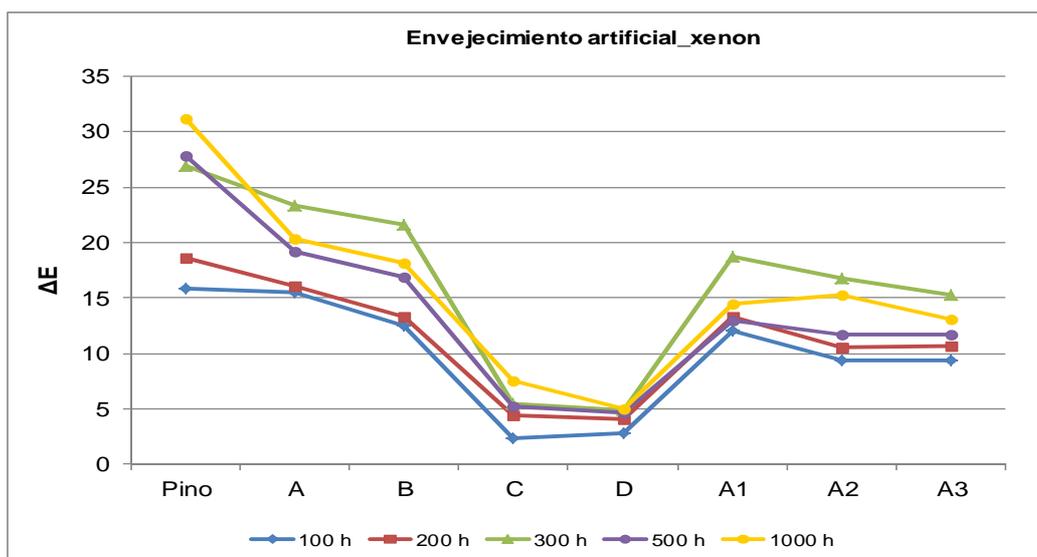


Figura 4.84. Variación de la diferencia de color total en función de las horas de exposición.

En las muestras incoloras, tanto la utilización de aditivos convencionales como de nanopartículas mejora el comportamiento del producto base, lasur A. A corto plazo, las muestras con filtros convencionales, muestra B, y con nanopartículas de óxido de Cerio, A1, se comportan de forma similar entre ellas y peor que las muestras con nanopartículas de ZnO, A2, y con mezcla de ZnO y CeO<sub>2</sub>, A3. A medio plazo, de 300 a 500 horas, se detecta una inversión de comportamiento en la variación de  $\Delta E$  que coincide con lo detectado en la valoración visual. A tiempos de exposición mayores, en valores de  $\Delta E$ , los dos tipos de nanopartículas, así como su mezcla, serían más eficaces que los filtros convencionales, muestra B, acentuándose la diferencia entre

ambos tipos de aditivos a partir de 300h de exposición, pero en cambio no coincide con la percepción visual.

Si comparamos las tres muestras que contienen nanopartículas, a corto plazo las nanopartículas de ZnO parecen resultar más eficaces que las de CeO<sub>2</sub>. A largo plazo, la diferencia entre la muestra con nanopartículas de CeO<sub>2</sub> y la que contiene ZnO no es significativa, y la mezcla de los dos tipos de nanopartículas, mejora ligeramente el comportamiento de las nanopartículas por separado, si bien, la diferencia, tras 1000h de exposición es poco significativa, de solo 2 puntos.

En esta prueba, las tres coordenadas cromáticas, Figura 4.85, Figura 4.86 y Figura 4.87, tienen una contribución importante en la variación de color total,  $\Delta E$ , y es en las coordenadas a\*, tonalidad roja, y b\*, tonalidad amarilla, donde más marcada es la inversión de comportamiento a partir de 300 horas, como consecuencia del deslavado de las sustancias cromóforas.

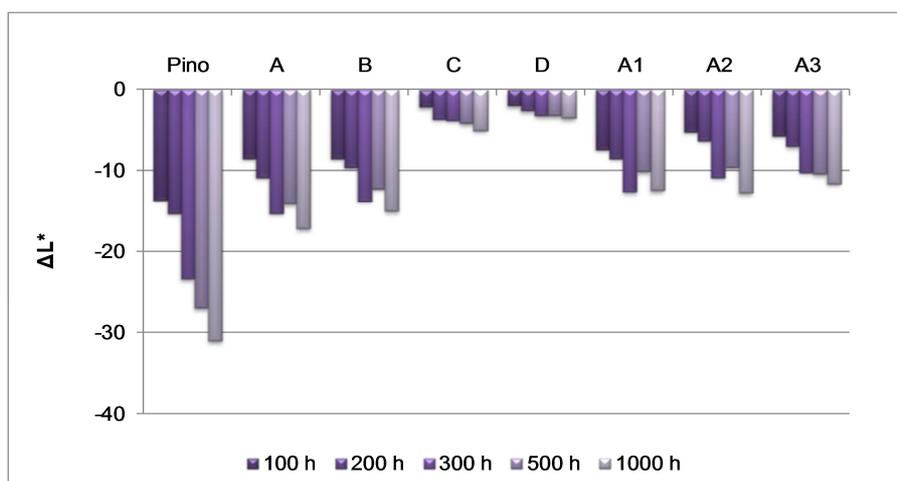


Figura 4.85. Variación de la coordenada cromática de luminosidad en función de las horas de exposición.

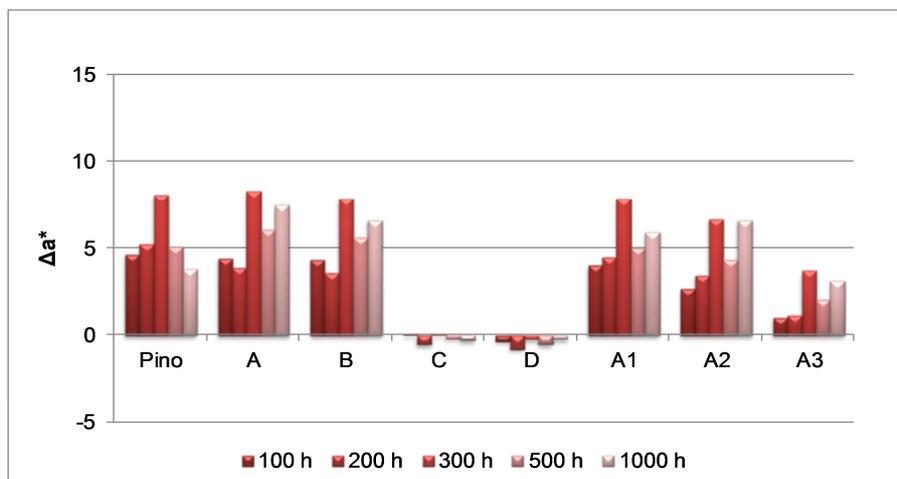


Figura 4.86. Variación de la coordenada cromática rojo-verde en función de las horas de exposición.

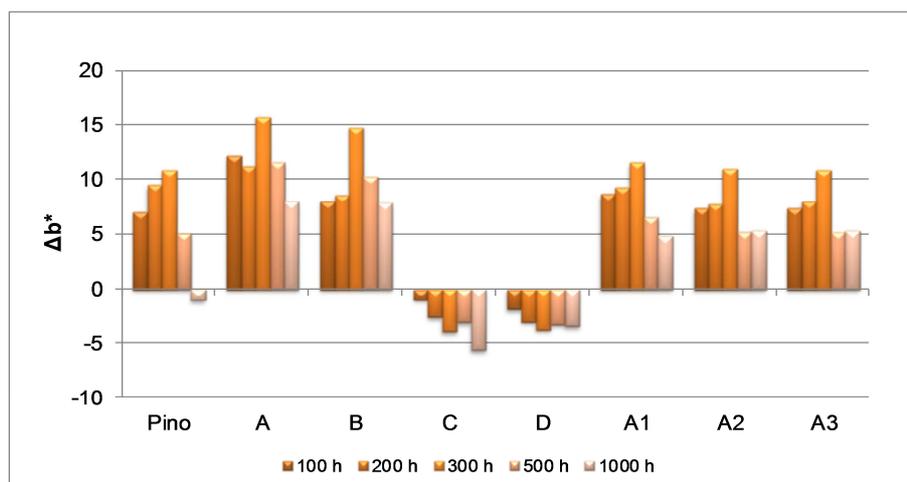


Figura 4.87. Variación de la coordenada cromática amarillo-azul en función de las horas de exposición.

#### ➤ Medidas de brillo.

Durante las 100 primeras horas de exposición, Figura 4.88, todos los productos experimentan una variación de brillo muy significativa, a excepción del incoloro que contiene filtros UV y HALS convencionales, muestra B, que no experimenta cambio significativo hasta las 200 horas.

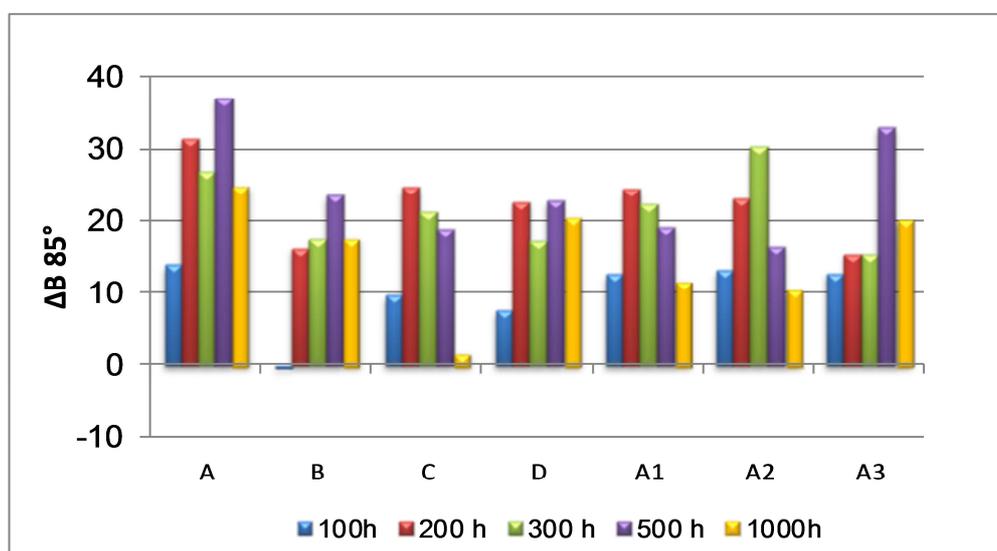
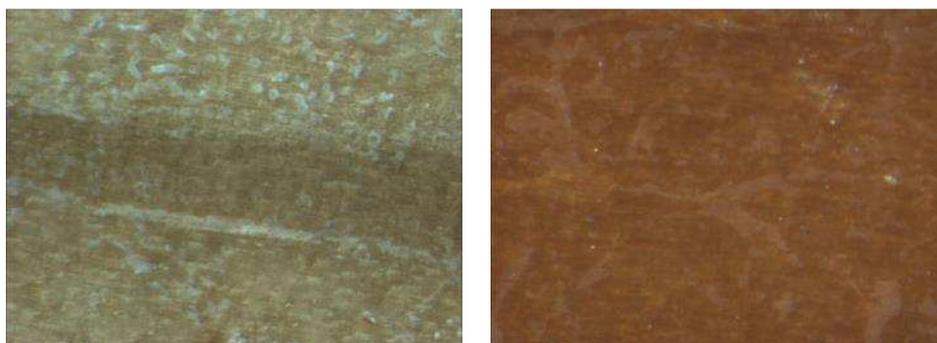


Figura 4.88. Variación del brillo a 85° en función de las horas de envejecimiento artificial.

El producto base, muestra A, y los aditivados con nanopartículas experimentan cambios del mismo orden, mientras que las muestras pigmentadas experimentan mayor variación que la muestra B incolora pero menor que el resto de incoloros. En todos los casos la variación es positiva, lo que implica un aumento de brillo como consecuencia de la exposición, lo que puede deberse al deterioro de la cera mateante presente en la formulación, que tiende a situarse en la superficie de la película, tal y

como ocurría en la prueba sin pulverización, si bien en este caso la variación de brillo es más importante, posiblemente por el efecto de erosión y arrastre por el agua.

La diferencia de brillo sigue aumentando de forma significativa hasta las 200 horas de ensayo, a partir de las cuales se estabiliza hasta 500 horas, cuando se observa una inversión de comportamiento, produciéndose una disminución de brillo que podría deberse al inicio de deterioro de la resina, pero parece más probable que se deba a las incrustaciones de cal que se detectaron en la valoración visual y que, a pesar de retirarse manualmente lo visible, en el examen con lupa se aprecia que parte de la cal se queda en la película, Figura 4.89.



*Figura 4.89. Ejemplo de depósitos de cal en la superficie de las películas tras limpieza con ácido acético. Muestras B y D tras 500 horas, imagen a 16x. Ocurre lo mismo en todas las muestras.*

A largo plazo, tras 1000 horas de exposición, se observa que todas las muestras, excepto la que contiene nanopartículas de óxido de Zn, se comportan mejor que el producto base, siendo el mejor comportamiento el de la muestra con nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ .

### **4.2.3.1.- Espectroscopía FT-IR.**

Tanto en el envejecimiento por radiación en seco como en el combinado con pulverización se ha hecho un seguimiento mediante espectroscopia FTIR, además de con la evaluación de aspecto y las medidas de brillo y color, a los diferentes tiempos de exposición, para estudiar la posible degradación del recubrimiento. Como ya hemos comentado anteriormente, apartado 4.2.2.1.1, esta técnica analiza la composición química en superficie, y por lo tanto, en nuestras muestras sin envejecer, lo que analiza es la composición química de las diferentes formulaciones aplicadas. Como en este caso todas esas formulaciones parten de un producto base con resina acrílica, que es el componente mayoritario, no se aprecian diferencias entre los diferentes formulados, que se diferencian en aditivos que se añaden en porcentajes muy pequeños, y sus bandas de absorción características quedan apantalladas por las bandas de absorción de la resina.

Cuando las muestras se envejecen, mientras siga quedando recubrimiento las bandas principales seguirán siendo las de la resina, pero dependiendo del mecanismo de

envejecimiento de los formulados podríamos ver desplazamientos de bandas, desaparición de bandas existentes o aparición de bandas nuevas.

Si la degradación del recubrimiento llega a tal extensión que va desapareciendo, y queda madera al descubierto en superficie, el análisis detectará también las bandas de absorción de la madera, que tiene una composición química diferente a la de los recubrimientos.

Tomamos primero como referencia el formulado base, muestra A, para estudiar los cambios en las bandas de absorción, haciendo un seguimiento a diferentes periodos de exposición, Figura 4.90.

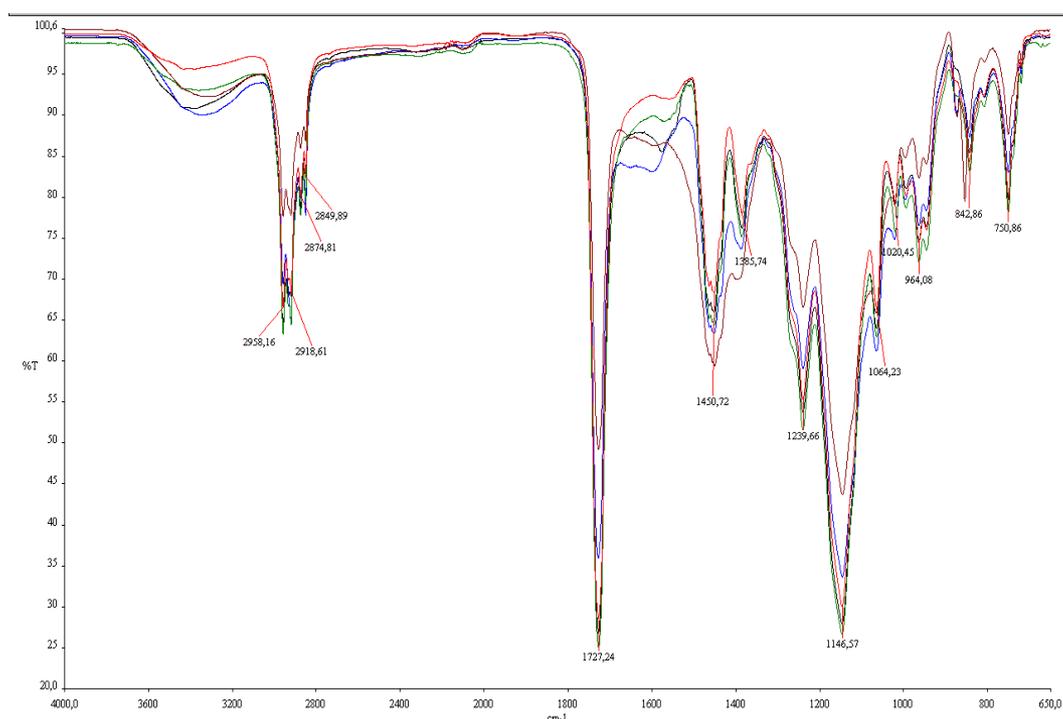


Figura 4.90. Espectros FTIR superpuestos de la formulación base G0\_A a diferentes tiempos de exposición (0-200-300-500-1000 horas) en envejecimiento artificial con lámparas de xenon y pulverización.

Empiezan a detectarse pequeños cambios a partir de las 500 horas de exposición, viéndose más claramente tras las 1000 horas de exposición, Figura 4.91.

En general se aprecian los mismos cambios que hemos visto en el envejecimiento solo con radiación, apartado 4.2.2.1, pero con una intensidad un poco mayor, posiblemente debido al efecto combinado del agua y la radiación<sup>1, 2, 6, 7, 24, 25</sup>.

- Aumento de la banda  $\text{-OH}$  ( $3500 \text{ cm}^{-1}$ ) conforme aumenta el tiempo de exposición debido a la formación de hidroperóxidos.
- Cambios más importantes en las intensidades de las bandas  $\text{-CH}_3$  ( $2950 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{-CH}_2$ - ( $2850 \text{ cm}^{-1}$ ) por rotura de uniones  $\text{CH}_2$  de la cadena polimérica que en el envejecimiento sin pulverización, Figura 4.93.

- Ligero ensanchamiento en la base de la banda de carbonilos, pero en este caso hacia  $1700\text{ cm}^{-1}$  que podría indicar formación de cetonas, a diferencia de lo observado en el envejecimiento solo con radiación, donde se veía un hombro hacia  $1750\text{ cm}^{-1}$  y que, según la bibliografía consultada, podría atribuirse a la formación de lactona.
- Disminución más acusada que en envejecimiento solo con radiación de la intensidad de la banda de absorción de carbonilos a  $1720\text{ cm}^{-1}$ , que podría deberse a rupturas de grupos éster laterales por fotólisis cuando la resina es expuesta a la radiación UV.
- Aumento y ensanchamiento progresivo con el tiempo de exposición de las bandas a  $1460\text{ cm}^{-1}$  y  $1385\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a vibraciones de deformación de  $\text{-C-H}$  asimétrico y simétrico de  $\text{-CH}_2$  y  $\text{-CH}_3$ , como consecuencia de la rotura de cadenas poliméricas, en mayor extensión que en solidez a la luz en seco, Figura 4.94.
- Ligera variación de la banda de absorción a  $1065\text{ cm}^{-1}$ , que es una banda de tensión simétrica C-O-C.
- Ligero cambio en la proporción de las bandas a  $1020\text{ cm}^{-1}$  y  $960\text{ cm}^{-1}$ , que podrían ser tanto de los enlaces C-O de los grupos hidroxilos, como de dobles enlaces C=C.
- A diferencia de lo que ocurría en envejecimiento solo con radiación, en este caso se produce un aumento de la banda a  $840\text{ cm}^{-1}$ , de dobles enlaces C=C, y aparición de una pequeña banda a  $875\text{ cm}^{-1}$  que podría deberse a la formación de fragmentos de cadena corta que se cree que se forman mediante procesos de transferencia intramolecular que introducen insaturaciones C=C terminales, Figura 4.95. En la Figura 4.92, se ve más claramente, la aparición de una nueva banda de absorción a  $1640\text{ cm}^{-1}$  que también se relacionaba con la formación de fragmentos de cadena corta, y que también se había detectado en el envejecimiento solo con radiación.

En la Figura 4.92, en la que se compara la formulación base A con las aditivadas con nanopartículas de cerio y de zinc, A1 – A2 – A3 tras 1000 horas de envejecimiento artificial con lámparas de xenon y pulverización, por una parte se observa una mayor degradación del producto base A comparado con los formulados aditivados con nanopartículas, y por otra parte también se observan ligeras diferencias entre productos que podrían indicar que a partir de un periodo de tiempo determinado de exposición sí que puede haber diferencias poco significativas en el mecanismo de degradación dependiendo del tipo de nanopartículas.

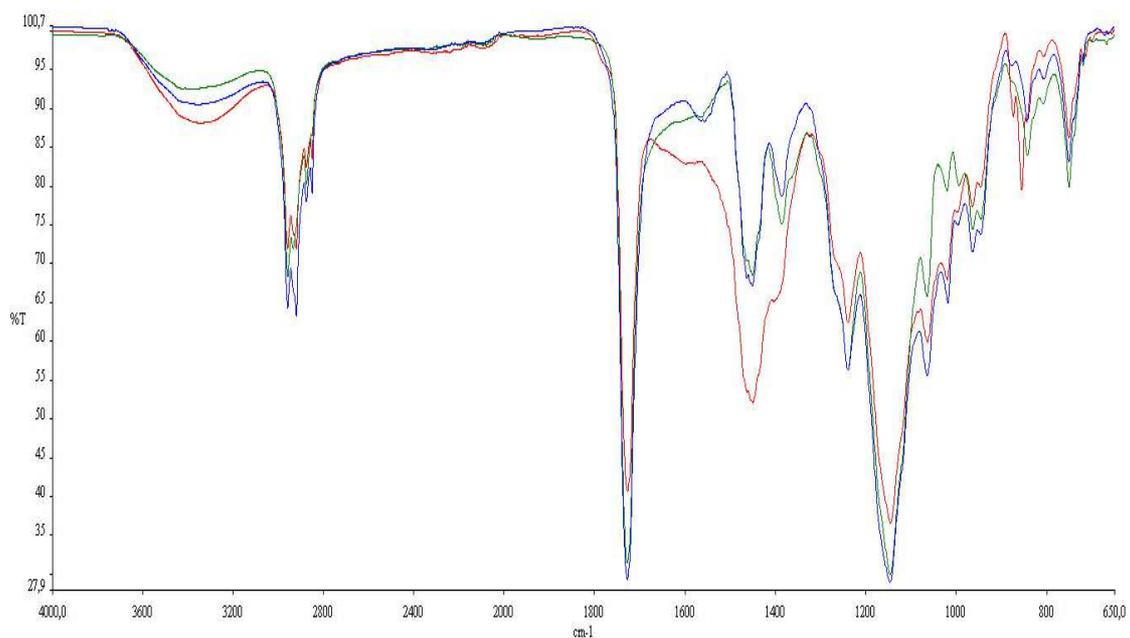


Figura 4.91. Espectros FTIR de la formulación G0\_A1 con nanopartículas de CeO<sub>2</sub> antes de la exposición, 0 h (---), tras 500h (---) y tras 1000 horas (---) de exposición en envejecimiento artificial con lámparas de xenon y pulverización.

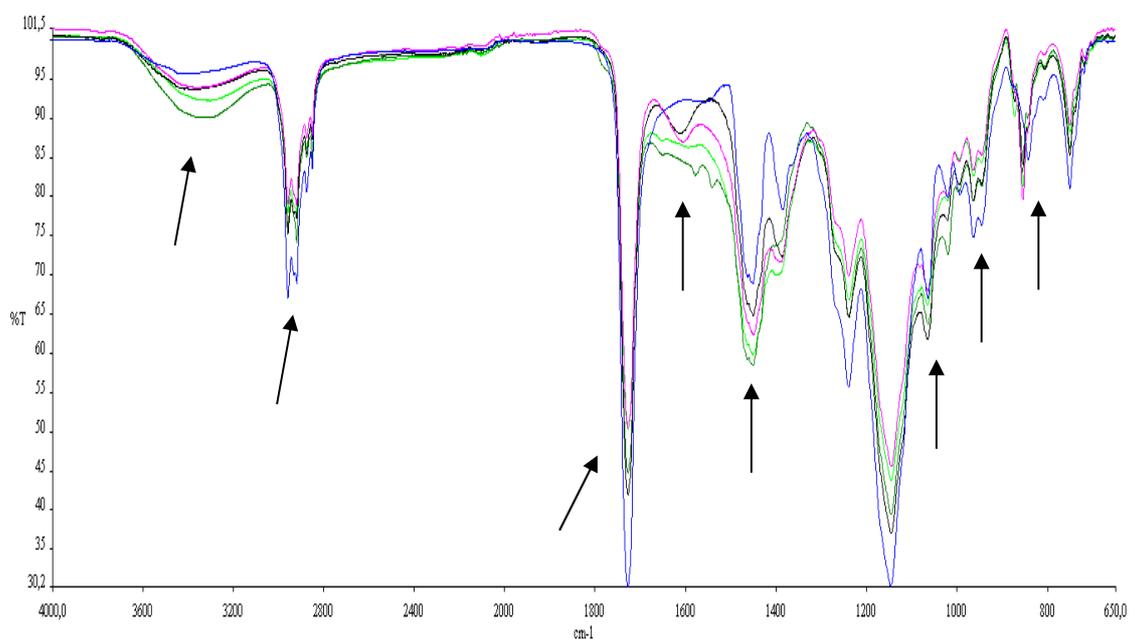


Figura 4.92. Espectros FTIR de la formulación base A inicial (---) y tras 1000 horas (---), comparada con las aditivadas con nanopartículas de cerio y de zinc, A1 (---) / A2 (---) / A3 (---), tras 1000 horas de envejecimiento artificial con lámparas de xenon y pulverización.

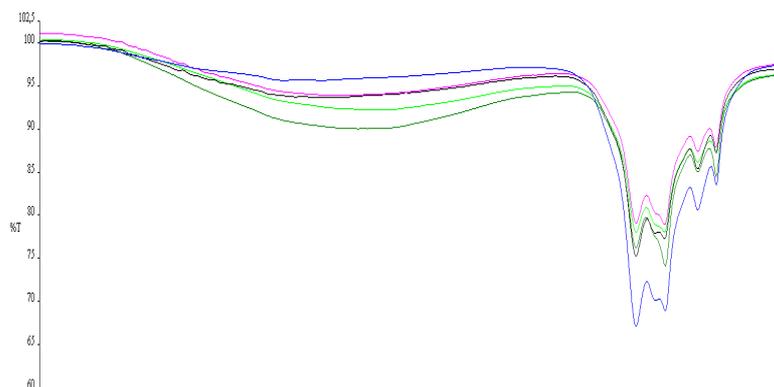


Figura 4.93. Zoom del espectro de la Figura 4.92, formulación base A inicial (---) y tras 1000 horas (---), comparada con las aditivadas con nanopartículas de cerio y de zinc, A1 (---) / A2 (---) / A3 (---). Cambio en las bandas  $-CH_3$  ( $2950\text{ cm}^{-1}$ ) y  $-CH_2-$  ( $2850\text{ cm}^{-1}$ )

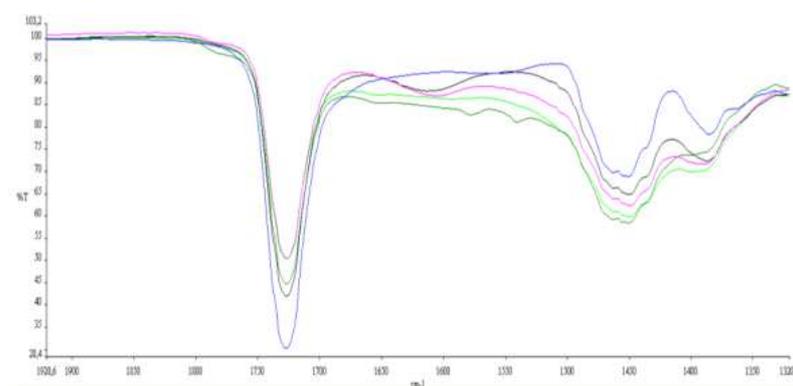


Figura 4.94. Zoom del espectro de la Figura 4.92, formulación base A inicial (---) y tras 1000 horas (---), comparada con las aditivadas con nanopartículas de cerio y de zinc, A1 (---) / A2 (---) / A3 (---). Cambio en las bandas a  $1730\text{ cm}^{-1}$ ,  $1640\text{ cm}^{-1}$ ,  $1460\text{ cm}^{-1}$  y  $1385\text{ cm}^{-1}$ .

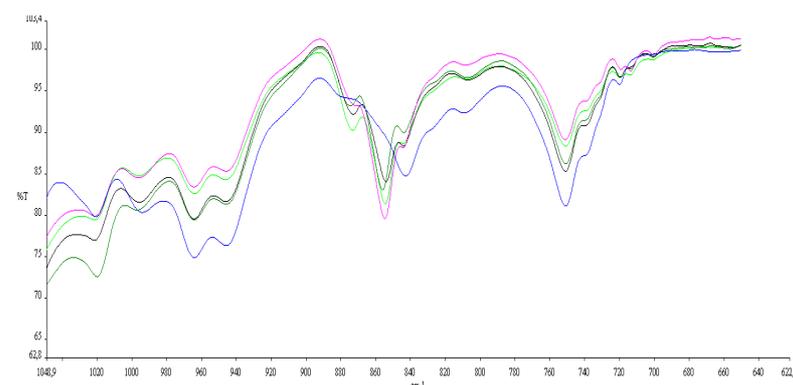


Figura 4.95. Zoom del espectro de la Figura 4.92, formulación base A inicial (---) y tras 1000 horas (---), comparada con las aditivadas con nanopartículas de cerio y de zinc, A1 (---) / A2 (---) / A3 (---). Cambio en las bandas a  $1020\text{ cm}^{-1}$ ,  $960\text{ cm}^{-1}$ ,  $875\text{ cm}^{-1}$  y  $840\text{ cm}^{-1}$ .

Por otra parte, al igual que en el análisis FT-IR con las muestras de solidez a la luz en seco, con las muestras tras envejecimiento artificial en húmedo se concluye que:

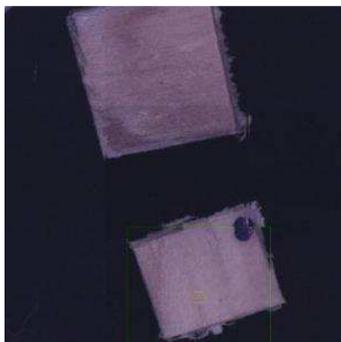
- los resultados son los mismos en pino que en iroko, porque incluso a 1000 horas, el recubrimiento sigue siendo el que da las señales de absorción, no detectándose señales propias de la madera, debido a que la película ha empezado a deteriorarse pero no a romperse ni soltarse, resultado que se considera muy positivo. Y la diferencia de comportamiento entre ambas especies, que se aprecia visualmente, se debe a un diferente mecanismo de envejecimiento entre las dos especies de madera y no del recubrimiento.
- las diferencias que se detectan en el envejecimiento de los diferentes formulados mediante FT-IR son mínimas, y están más relacionadas con un mayor o menor deterioro que con un mecanismo de degradación diferente, aunque con las pruebas de caracterización de los apartados anteriores, queda claro que se comportan de manera diferente a la hora de filtrar la luz.
- a diferentes tiempos de exposición se van haciendo más evidentes los cambios detectados en las bandas de absorción, pero aun así el proceso de degradación del recubrimiento es muy lento, y por lo tanto resulta adecuado para nuestros propósitos, si bien el apartamiento de radiación UV es insuficiente puesto que sí que se ve afectado el color del soporte.

Finalmente, se observa que la degradación en el envejecimiento artificial con el mismo tipo de lámpara pero con pulverización de agua, es más pronunciada que en solidez a la luz en seco, lo que coincide con la valoración visual de las muestras.

#### **4.2.3.2.- Microscopía electrónica de barrido, SEM.**

Otra técnica de análisis instrumental utilizada, para comparar las muestras antes y después del envejecimiento, ha sido microscopía electrónica de barrido, SEM, en equipo de baja resolución.

A modo de ejemplo de los resultados obtenidos, a continuación se muestran con más detalle, parte de los obtenidos para la muestra G0\_A1 tras el envejecimiento con lámparas de xenon y pulverización con agua durante 1000 horas.



*Figura 4.96. Muestras de partida colocadas en el portaprobetas del equipo. Extracto de la muestra no envejecida o patrón (muestra marcada con un punto) y de una réplica envejecida. Imagen óptica 24x.*

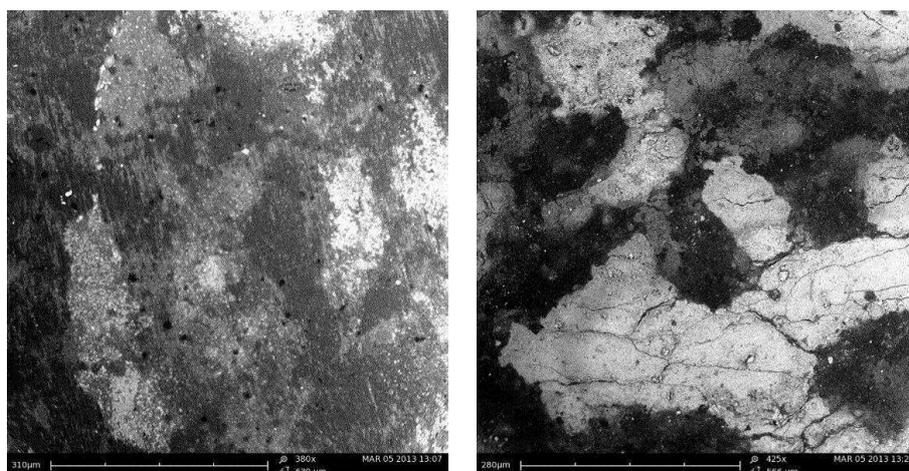


Figura 4.97. Izquierda, imagen de la superficie de la muestra A1 no envejecida (barra escala 310  $\mu\text{m}$ ). Derecha, imagen de la superficie de la muestra A1 envejecida (barra escala 280  $\mu\text{m}$ ).

En la Figura 4.97 comparamos la superficie envejecida y la no envejecida de extractos de la muestra A1. Lo que observamos es que tras, 1000 horas de exposición, sí que hay un cambio en la topografía de la superficie. En vista de la morfología de las diferentes zonas, posiblemente las zonas claras con textura pulverulenta corresponderían a la parte inorgánica.

Al analizar las imágenes de distintos puntos de la superficie deducimos que posiblemente se dan dos efectos, por una parte se produce una erosión de la resina en superficie que provoca que destaquen las cargas, sin que queden al descubierto porque entonces se apreciaría en la valoración visual y en la espectroscopia FT-IR, pero además, dado que se detectan depósitos de cal en la superficie de la película, pensamos que en aquellas zonas con alta concentración de cargas minerales lo que estamos viendo son esos depósitos de cal.

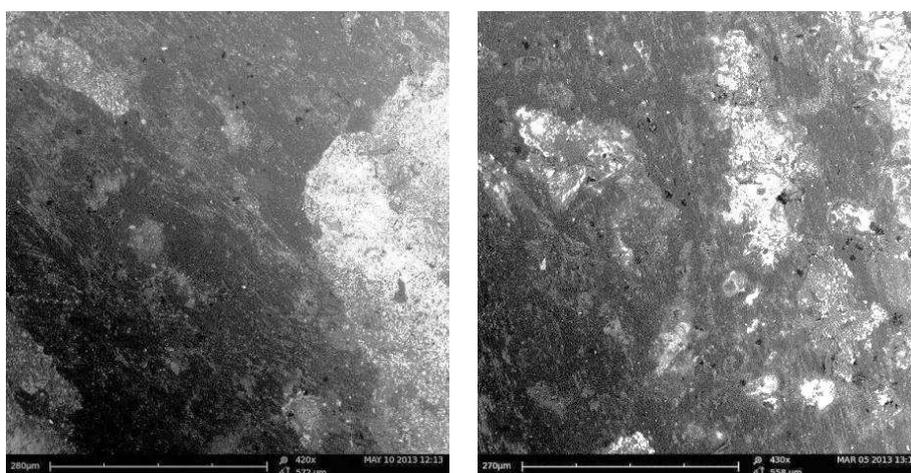


Figura 4.98. Imágenes de diferentes puntos de la superficie, distintos de la Figura 4.97, de la muestra A1 no envejecida, barra escala 280  $\mu\text{m}$ .

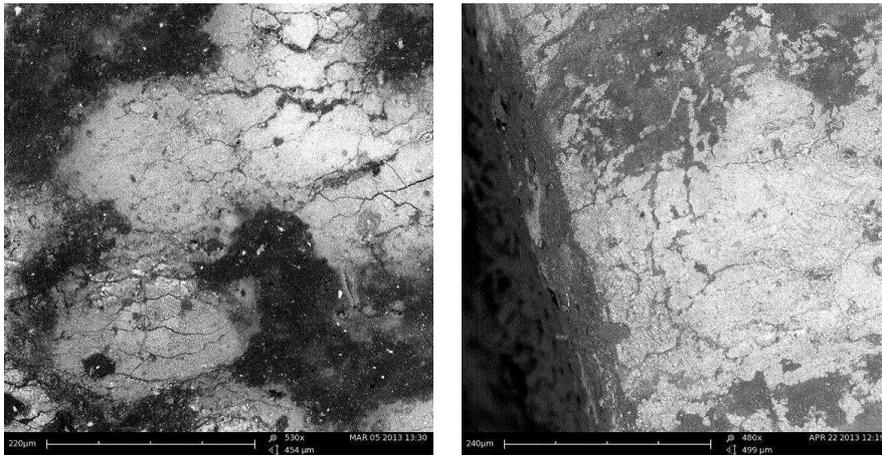


Figura 4.99. Imágenes de diferentes puntos de la superficie, distintos de la Figura 4.97, de la muestra A1 envejecida, barra escala 280  $\mu\text{m}$ .

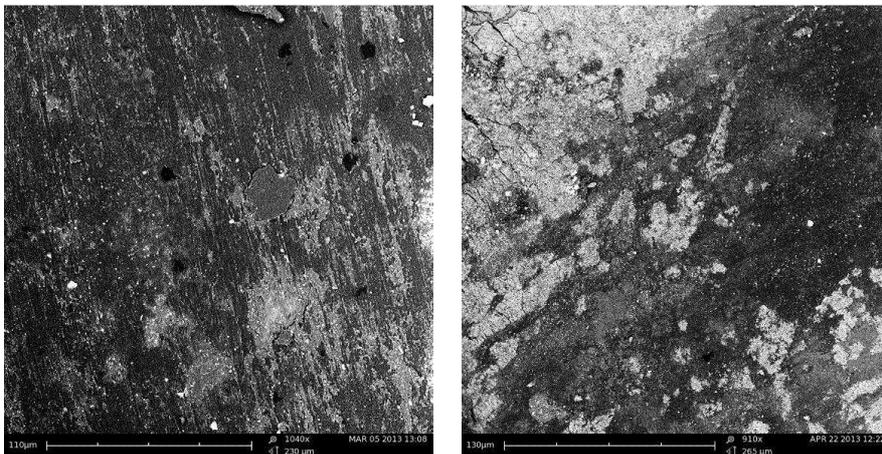


Figura 4.100. Izquierda, imagen de la superficie de la muestra A1 no envejecida, barra escala 130  $\mu\text{m}$ . Derecha, imagen de la superficie de la muestra A1 envejecida, barra escala 130  $\mu\text{m}$ .

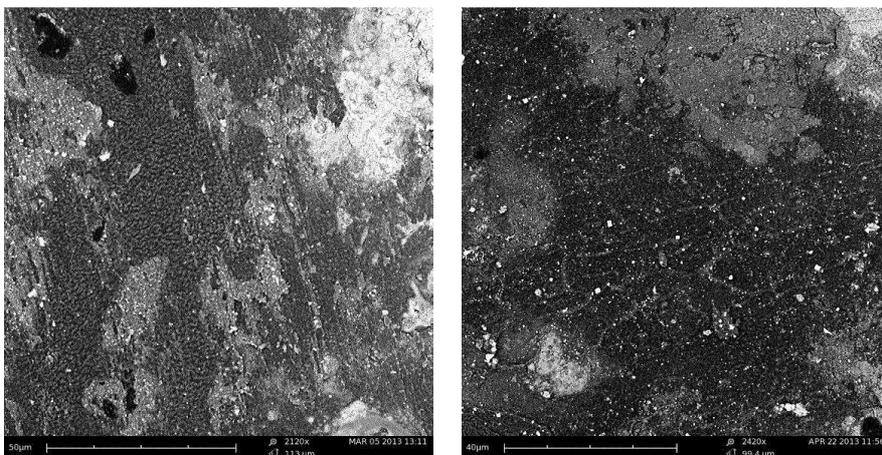


Figura 4.101. Izquierda, superficie de la muestra A1 no envejecida, barra escala 50  $\mu\text{m}$ . Derecha, superficie de la muestra A1 envejecida, barra escala 40  $\mu\text{m}$ .

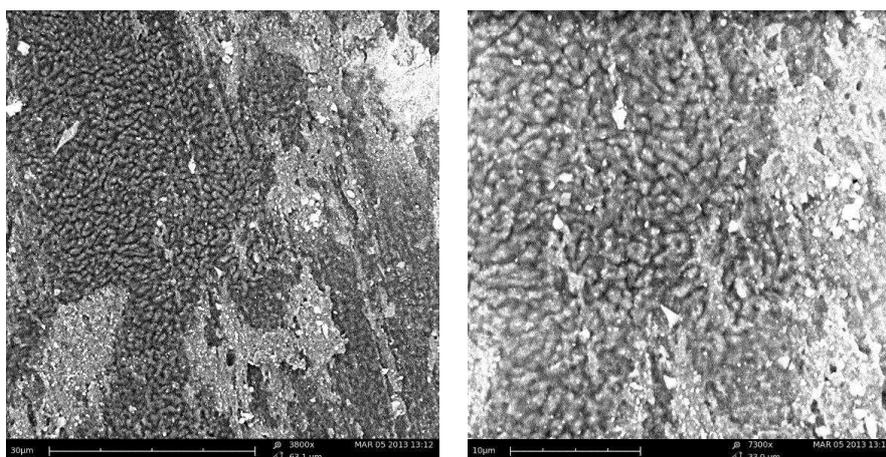


Figura 4.102. Imágenes de diferentes puntos de la superficie, distintos de las anteriores, de la muestra A1 no envejecida, izquierda barra escala 30 µm, derecha barra escala 10 µm. Destaca la microrugosidad de la resina.

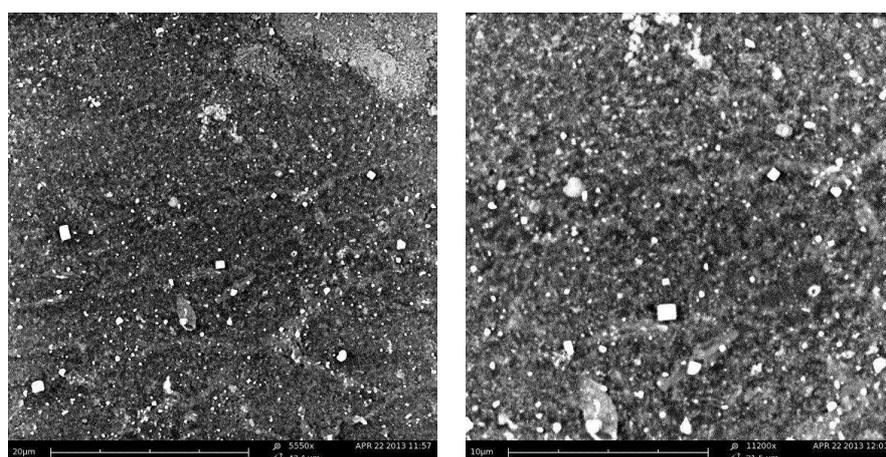


Figura 4.103. Imágenes SEM de diferentes puntos de la superficie, distintos de las anteriores, de la muestra A1 envejecida, izquierda barra escala 20 µm, derecha barra escala 10 µm. Confirmación de que el componente mayoritario sigue siendo la resina y de que la microrugosidad no es tan evidente como en la muestra no envejecida.

En el resto de muestras hemos observado el mismo comportamiento que en la muestra A1 al comparar la superficie envejecida y la no envejecida, lo que observamos es que, tras 1000 horas de exposición con radiación de lámparas xenon y pulverización con agua, sí que hay un cambio en la topografía de la superficie, que parece consistir, por una parte en una erosión de la resina que provoca que destaquen las cargas, aunque la resina sigue siendo el componente mayoritario, como también lo confirman la valoración visual y la espectroscopía FT-IR, y por otra parte, zonas con depósitos de cal.

#### 4.2.4.- Envejecimiento artificial con lámparas UV.

Se preparan muestras de las diferentes formulaciones, Tabla 4.4, y se aplican siguiendo el procedimiento indicado en el apartado 3.2 sobre soportes de pino silvestre, iroko y fibrocemento, este último como soporte inerte frente a la radiación a diferencia de la madera, siendo, además, dimensionalmente estable frente a cambios climáticos.

Estas muestras se acondicionan, sellan y ensayan según el procedimiento descrito en el apartado 3.4.2.8.

En este tipo de envejecimiento, las muestras son sometidas a una fase larga inicial de condensación de vapor de agua, seguida por intervalos relativamente cortos de radiación UV y pulverización de agua. De esta manera, por un lado se provocan un gran número de cambios de corta duración en la superficie expuesta y, por otra parte, se consigue que la humedad penetre en el interior de la madera al tiempo que se provocan frecuentes choques térmicos.

##### 4.2.4.1.- Formulaciones iniciales.

###### 4.2.4.1.1.- Valoración inicial de aspecto.

En todos los casos se obtiene un aspecto homogéneo y uniforme sin defectos superficiales, solo en el caso de la muestra C sobre fibrocemento, el aspecto no es homogéneo, posiblemente por una mala humectación del soporte, Figura 4.104 .

Tabla 4.18. Valoración de aspecto de las muestras aplicadas sobre probetas de PINO, IROKO, y FIBROCEMENTO (Escala de valoración de aspecto 1 (adecuado) – 3 (no adecuado)).

Muestra	Valoración PINO	Valoración IROKO	Valoración FIBROCEMENTO
G0_A	1	1	1
G0_B	1	1	1
G0_C	1	1	3
G0_D	1	1	1
G0_A1	1	1	1
G0_A2	1	1	1
G0_A3	1	1	1



Figura 4.104. Formulaciones aplicadas sobre *pino*, *iroko* y *fibrocemento*. De izquierda a derecha, muestras A - B - C - D - A1- A2 - A3.

#### 4.2.4.1.2.- Valoración a distintos periodos de exposición.

##### ➤ Valoración de aspecto.

En la Figura 4.105, muestras tras 500 horas de exposición a la radiación y al agua, se puede apreciar que en todos los casos, tal y como estaba ocurriendo en todas las pruebas realizadas, las muestras pigmentadas son las que mejor se comportan, mientras que en las incoloras se observa algunas diferencias de comportamiento dependiendo del sustrato y del tipo de filtro UV utilizado como aditivo.

En el caso de las muestras incoloras aplicadas sobre pino se aprecia ya un fuerte amarilleamiento en la zona expuesta, siendo las muestras con nanopartículas las que peor se comportan, pero la película está en buen estado y solo en la muestra A, sin filtros de ningún tipo, se puede apreciar inicio de ataque del recubrimiento, apareciendo una microgrieta por la que ha penetrado agua y empieza a dañar la fibra. Como ocurría en las muestras anteriores, el amarilleamiento se debe a los compuestos con carbonilos cromóforos que se forman por la fotooxidación de la lignina.

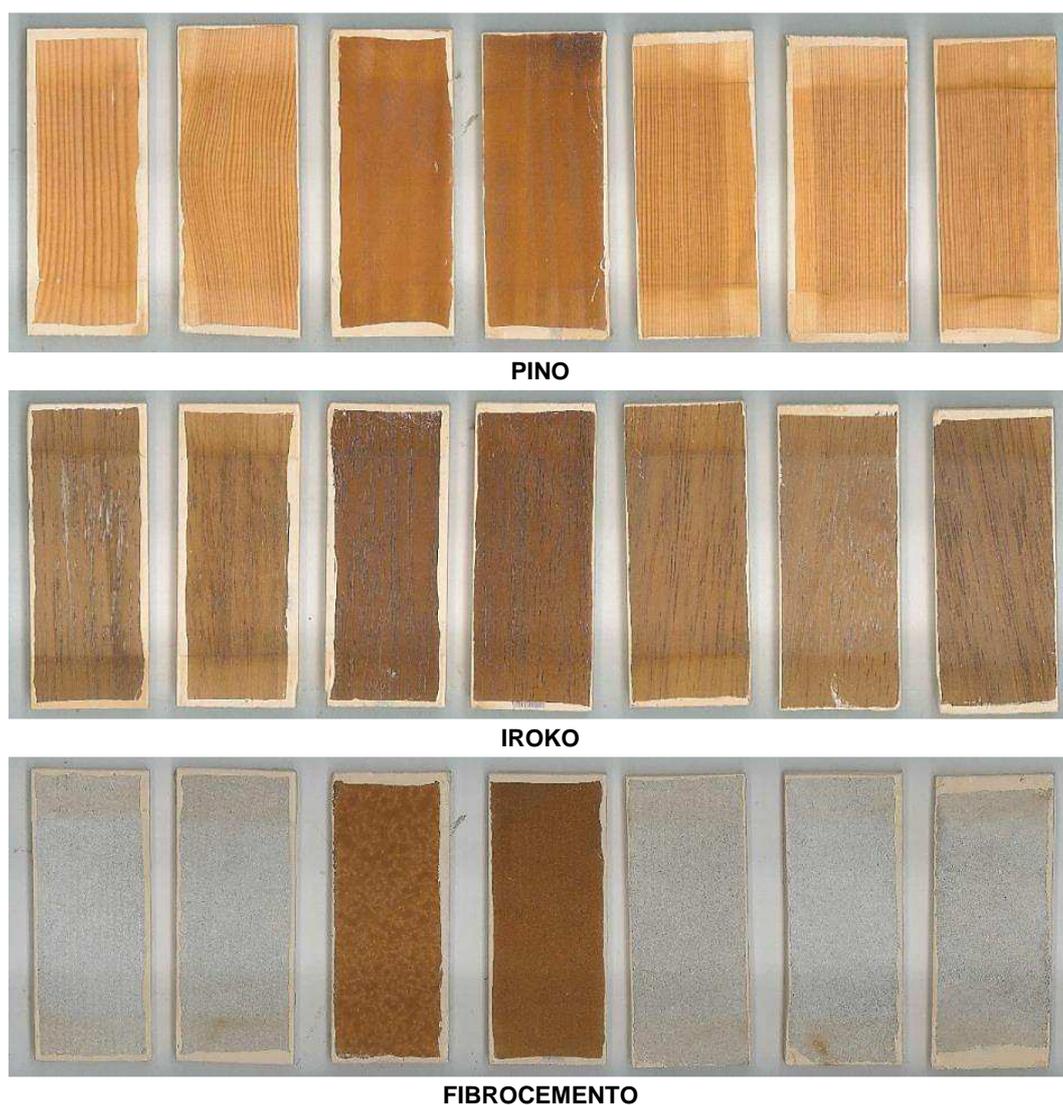


Figura 4.105. Muestras tras 500 horas de ensayo. De izquierda a derecha, muestras A - B - C - D - A1 - A2 - A3.

En las muestras incoloras aplicadas sobre iroko, en cuanto a cambio de color se refiere, se observan comportamientos diferentes, oscurecimiento o decoloración, según la muestra, mientras que en las pruebas anteriores se observaba en todos los casos una decoloración. El que prevalezca un efecto u otro depende del tipo de extractos en la probeta, produciéndose una competición entre la fotooxidación de la lignina por la radiación ultravioleta, que provoca amarilleamiento de la superficie, y la degradación de extractos sensibles a la radiación visible presentes en el iroko que provocan decoloración. Por otra parte, mientras que en las muestras A y A2 se observa inicio de deterioro de película, mayor que en pino por agrietamiento y blanqueamiento alrededor de los poros, en el resto de muestras la película de acabado está en buen estado.

En las muestras aplicadas sobre fibrocemento no se observa cambio de color significativo ni deterioro de la película de acabado, lo que confirma que los cambios de color se deben a los soportes de madera y no a los recubrimientos.

Tras 2016 horas de exposición, Figura 4.106, el comportamiento final nada tiene que ver con lo observado en las caracterizaciones previas ni en los seguimientos durante periodos de exposición inferiores en estas mismas muestras. En la Figura 4.107 a Figura 4.109 se muestran detalles de los defectos.



Figura 4.106. Muestras tras 2016 horas de ensayo. De izquierda a derecha, muestras A - B - C - D - A1 - A2 - A3. De arriba abajo, fibrocemento, pino, iroko.

En las muestras incoloras aplicadas sobre pino e iroko, a diferencia de lo observado en las caracterizaciones previas, se aprecian cambios de color significativos y deterioros importantes de la película y del sustrato. Por el contrario, los recubrimientos pigmentados, puesto que presentan cambios de color pero no deterioros en la película de recubrimiento, se considerarían aptos según esta prueba dado que satisfacen los requisitos de la norma UNE EN 927-2, que únicamente marca valores límite para los defectos pero no para los cambios de color, aun así el cambio de color detectado, mayor en pino que en iroko, es desmesurado teniendo en cuenta los valores hasta 500 horas, comparando con las pruebas anteriores, y con el comportamiento habitual de este tipo de acabados cuando se parte de una base con calidad, como es el caso, lo que nos lleva a pensar que puede haber ocurrido algún problema de desajuste de los parámetros del equipo, concretamente de las lámparas.

En las muestras incoloras aplicadas sobre pino, aunque en todos los casos hay deterioros significativos de la película, el peor comportamiento lo presentan las aditivadas con nanopartículas de ZnO, muestras A2 y A3, en las que no solo hay desprendimiento importante del recubrimiento, ver Figura 4.108, sino que además ya se ha erosionado toda la fibra de madera de la superficie por despolimerización de la lignina que actúa como aglomerante de la celulosa y con posible inicio de la degradación de la celulosa y de la estructura celular.

En las muestras incoloras aplicadas sobre iroko, la A2 sigue siendo la que peor se comporta, mientras que la A1, con nanopartículas de CeO<sub>2</sub>, es la que mejor se comporta, estando el recubrimiento en mucho mejor estado que en el resto, lo que difiere de lo observado en pruebas anteriores, en las que la muestra A1 se comportaba peor o, en el mejor de los casos, igual que la muestra B con filtros orgánicos convencionales. La diferencia entre esta prueba y la anterior con pulverización, apartado 4.2.3, a parte del tipo de lámpara, es que en esta los choques térmicos son más continuos, pero además en este caso se ha llegado a 2016 horas, mientras que en la prueba de envejecimiento artificial con xenon se llegó hasta 1000 horas.

Es importante señalar que esta prueba es muy agresiva, por lo que en muchos casos procesos de acabado incoloros que son capaces de soportar un año de exposición natural, no lo son de superar este ensayo, especialmente en el caso de lasures, siendo el comportamiento observado peor cuanto menor es el gramaje aplicado.

Los formulados aplicados sobre fibrocemento presentan mejor comportamiento que cuando se aplican sobre madera. La película está en buen estado a simple vista y presenta solo un ligero amarilleamiento, más visible en las muestras A1 y A3, ambas con CeO<sub>2</sub>. En algunas muestras se detectan manchas blancas debido a la entrada de humedad, efecto más intenso en la muestra A3. Al observar las muestras en un equipo de análisis de imagen a 200x, en la muestra A sin filtros de ningún tipo, se detectan grietas, Figura 4.107, mientras que en el resto de muestras no. En general la diferencia respecto de los mismos productos aplicados sobre madera confirmaría que los cambios de color y la aparición de defectos se deben a los soportes de madera y no a los recubrimientos.

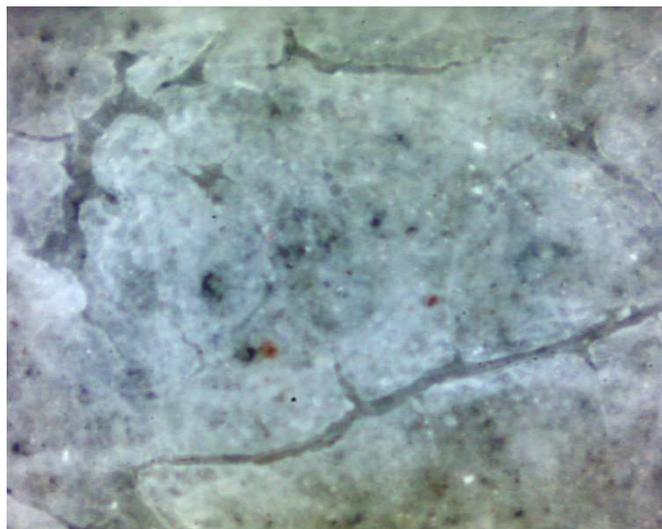


Figura 4.107. Muestra A sobre fibrocemento tras 2016 horas de envejecimiento artificial en QUV, imagen a 200x.

En la Tabla 4.19 se resume la valoración de las muestras tras 2016 horas de exposición, teniendo en cuenta únicamente la presencia de defectos, y en caso de diferencias marcadas entre réplicas se dan valores medios. En este caso la escala de valoración es la de la norma UNE EN ISO 4628-1 para la valoración de la cantidad de defectos superficiales (ampollas, grietas, descamación,..), desde 0 para la no existencia de defectos a 5 para una gran cantidad de defectos en toda la superficie.

Tabla 4.19. Valoración de aspecto de las muestras aplicadas sobre probetas de PINO, IROKO y fibrocemento, (Escala de valoración de defectos 0 (sin defectos) – 5 (gran cantidad de defectos en toda la superficie)).

Muestra	Valoración PINO	Valoración IROKO	Valoración FIBROCEMENTO
G0_A	4,5	5	4
G0_B	3,5	4	1
G0_C	1	1	0
G0_D	1	1	0
G0_A1	3,5	3	1
G0_A2	5	5	1
G0_A3	3,5	2	1

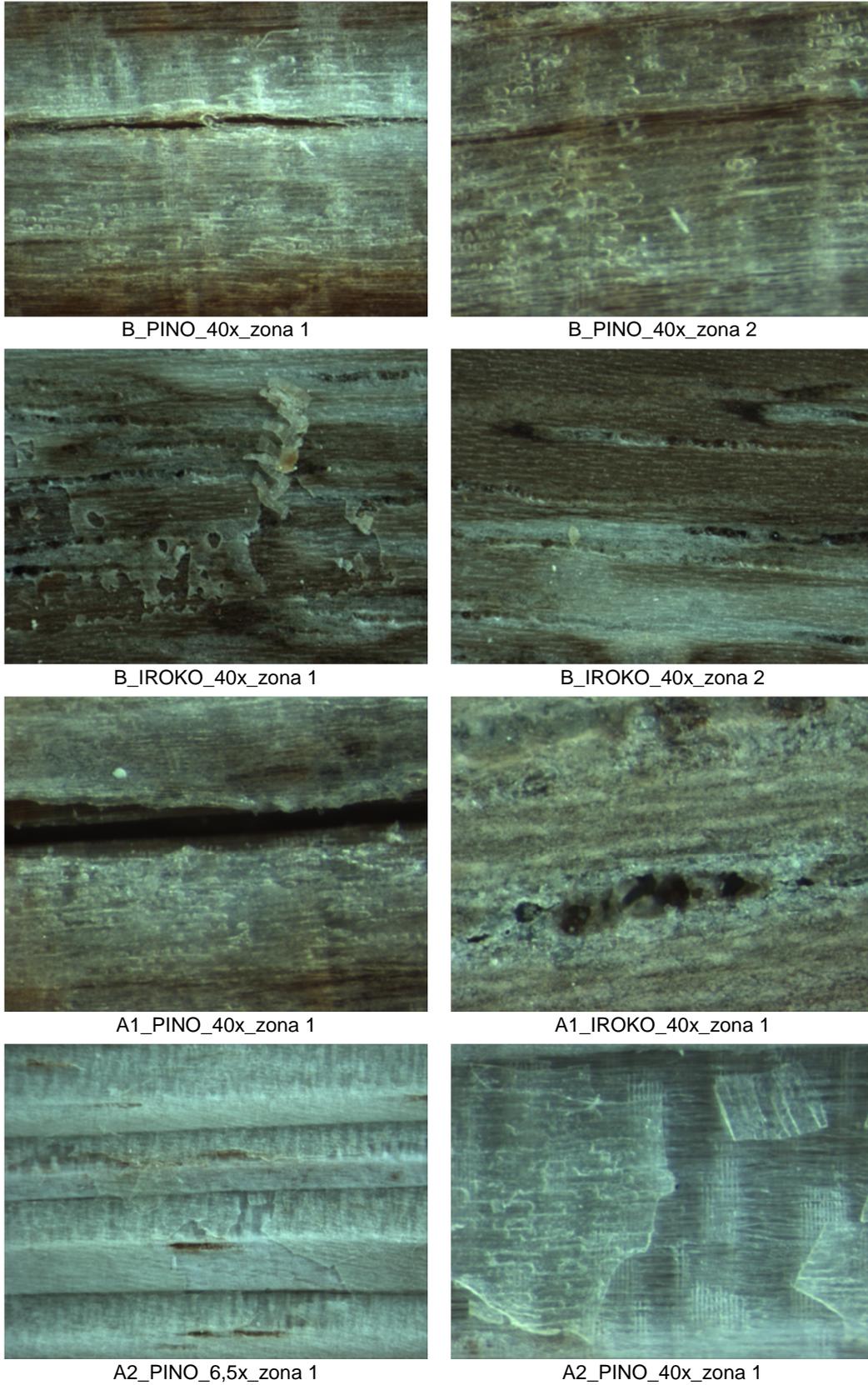


Figura 4.108. Detalle, con lupa de aumentos, del deterioro de algunas de las muestras de la Figura 4.106.

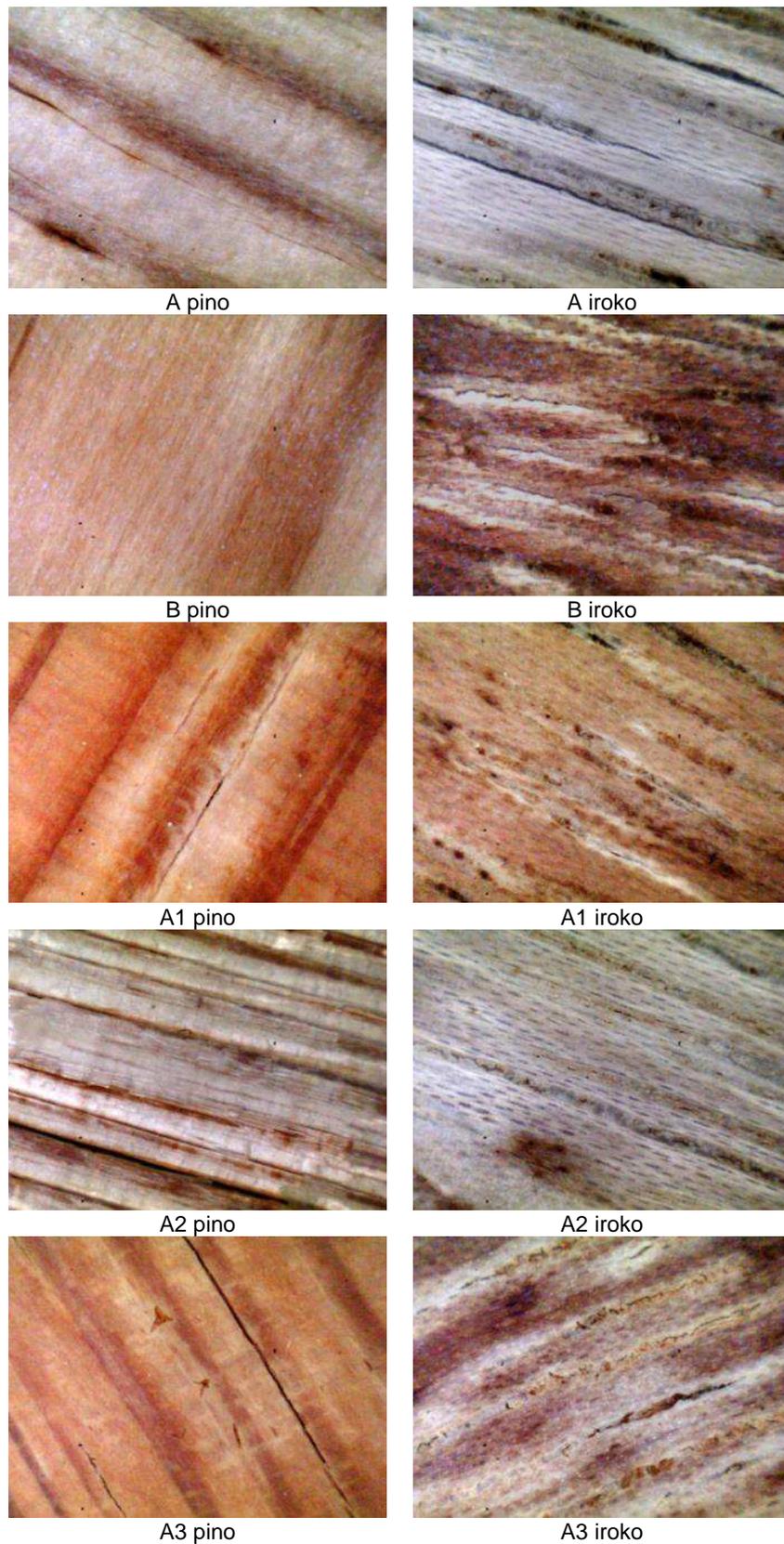


Figura 4.109. Detalle, con lupa de aumentos PROSCOPE HR, del deterioro de algunas de las muestras de la Figura 4.106.

➤ **Valoración de color.**

En las siguientes gráficas, Figura 4.110, Figura 4.111 y Figura 4.112, se representan las variaciones de color,  $\Delta E$ , a distintos tiempos de exposición, de las diferentes formulaciones aplicadas sobre los tres sustratos estudiados en este caso, si bien en las muestras aplicadas sobre pino y sobre iroko, dado el deterioro que presentan, la diferencia de color no es determinante.

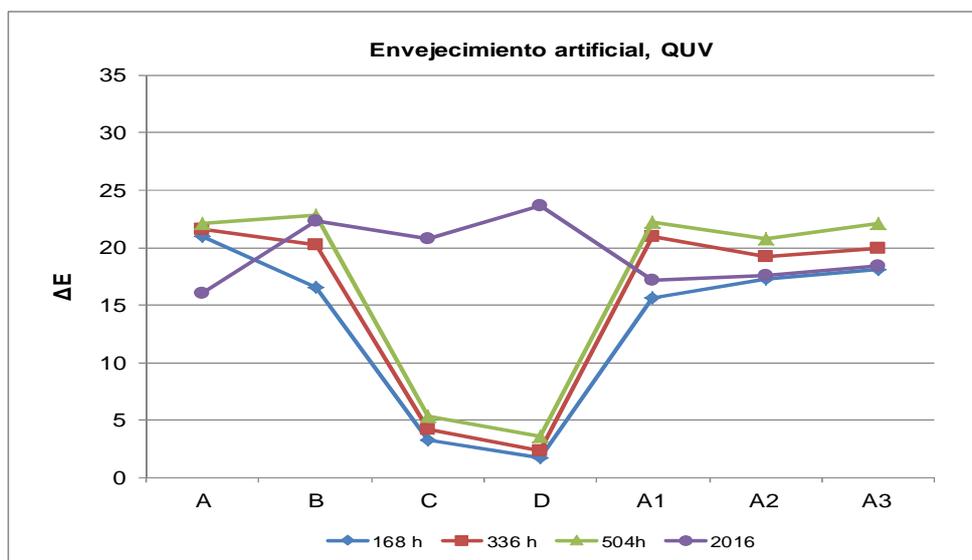


Figura 4.110. Representación de los valores promedio de diferencia de color,  $\Delta E$ , para los diferentes sistemas, a diferentes tiempos de exposición hasta 2016 horas \_ PINO.

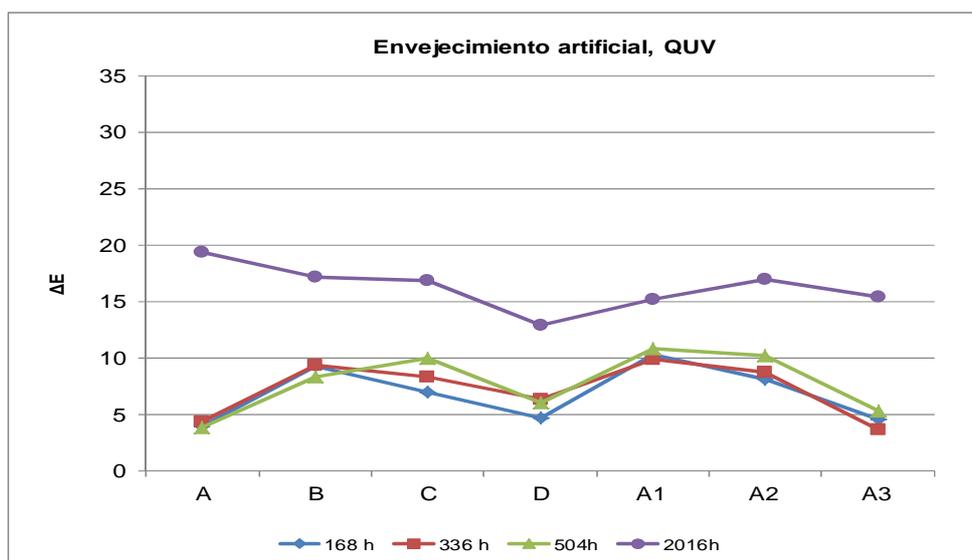


Figura 4.111. Representación de los valores promedio de diferencia de color,  $\Delta E$ , para los diferentes sistemas, a diferentes tiempos de exposición hasta 2016 horas \_ IROKO.

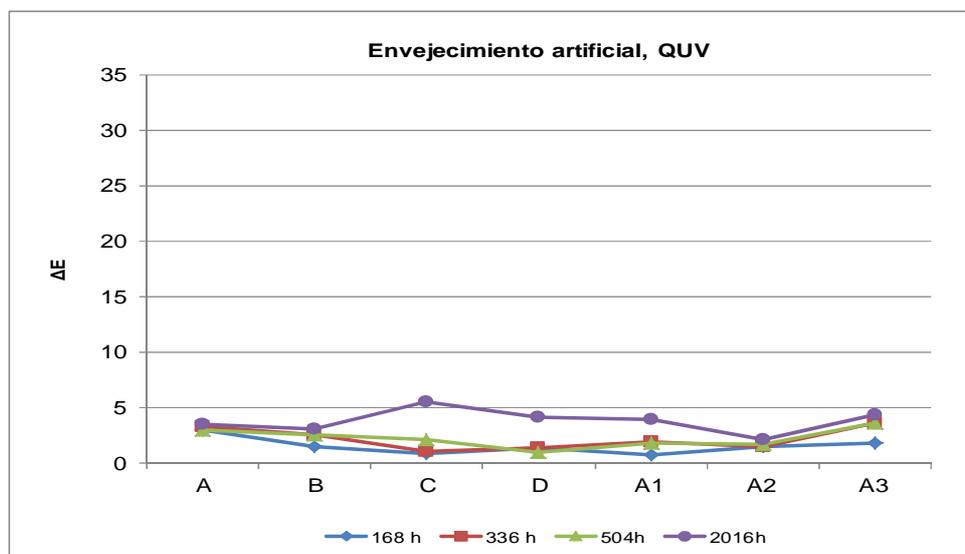


Figura 4.112. Representación de los valores promedio de diferencia de color,  $\Delta E$ , para los diferentes sistemas, a diferentes tiempos de exposición hasta 2016 horas \_ FIBROCEMENTO.

Si nos fijamos únicamente en los valores de diferencia de color total, con estos resultados se confirma, como ya habíamos detectado en pruebas de caracterización previa, que las formulaciones sobre soportes inertes a la radiación se comportan de manera adecuada, sin defectos, ni cambios de color o brillo significativos, pero en cambio cuando se aplican sobre sustratos no inertes los cambios de color son significativos.

La diferencia de color que se registra en las muestras de fibrocemento es la que se debe al envejecimiento de las películas de lasures, por lo que podemos confirmar que las diferencias observadas en los otros soportes se deben a la degradación de la madera. A largo plazo, la mayor diferencia de color se obtiene para los pigmentados, C y D, y el incoloro con nanopartículas de óxido de cerio, muestra A1, pero aun así las diferencias no son significativas si comparamos con las registradas para pino y para iroko.

En las formulaciones aplicadas sobre pino vemos que, a largo plazo, las muestras con nanopartículas presentan menor diferencia de color que los pigmentados o que el incoloro con filtros orgánicos convencionales, pero en todas las probetas las películas están deterioradas. En las muestras sobre iroko, con diferencias de color final inferiores a las del pino pero aun así importantes, las películas de las formulaciones incoloras también presentan deterioros significativos, siendo la muestra con nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  la que presenta un menor deterioro.

#### 4.2.4.1.3.- Espectroscopia FTIR.

Se extrae muestra de los recubrimientos tras las 2016 horas de envejecimiento y se analizan mediante FT-IR.

En general se aprecian los mismos cambios que hemos visto en el envejecimiento anterior con lámpara de xenon y pulverización, apartado 4.2.3.1, aunque el deterioro observado en estas muestras, tras el doble de horas, es mayor. Estos dos envejecimientos con agua provocan cambios con una intensidad un poco mayor que la prueba de solidez a la luz en seco del apartado 4.2.2.1, debido al efecto combinado del agua y la radiación. Estos resultados, junto con que no hay diferencias entre los recubrimientos según la especie de madera, nos indica que el mayor deterioro se produce en el sustrato, y como consecuencia de la degradación de este (humedad, cambios dimensionales, desfibre) acaba rompiendo el recubrimiento que ha empezado a sufrir cambios químicos, que probablemente han llevado a un aumento de la Tg con la consiguiente pérdida de elasticidad, según demuestran varios estudios de recubrimientos de exterior<sup>12, 8, 9, 10</sup>. En la Figura 4.108, especialmente en la muestra A2 se puede apreciar el aspecto más rígido de la película. Esta muestra es la que presenta un mayor deterioro en aspecto y en análisis FT-IR.

Destaca un menor aumento de la banda  $\text{-OH}$  ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ) respecto del observado en las muestras de solidez a la luz en seco, posiblemente por el deslavado de los hidroperóxidos y cambios importantes en las intensidades de las bandas  $\text{-CH}_3$  ( $2950\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{-CH}_2\text{-}$  ( $2850\text{ cm}^{-1}$ ) correspondientes a la rotura de uniones  $\text{CH}_2$  de la cadena polimérica, Figura 4.113. Así como disminución y ensanchamiento de la banda de carbonilos, hacia  $1700\text{ cm}^{-1}$ , posiblemente por formación de cetonas, y en el caso del producto A2 aparición de una banda alrededor de  $1650\text{ cm}^{-1}$  que se relaciona con la formación de fragmentos de cadena corta Figura 4.114, y desplazamiento de la banda de  $840\text{ cm}^{-1}$  a  $820\text{ cm}^{-1}$ , Figura 4.115<sup>1, 2, 6, 7, 24, 25</sup>.

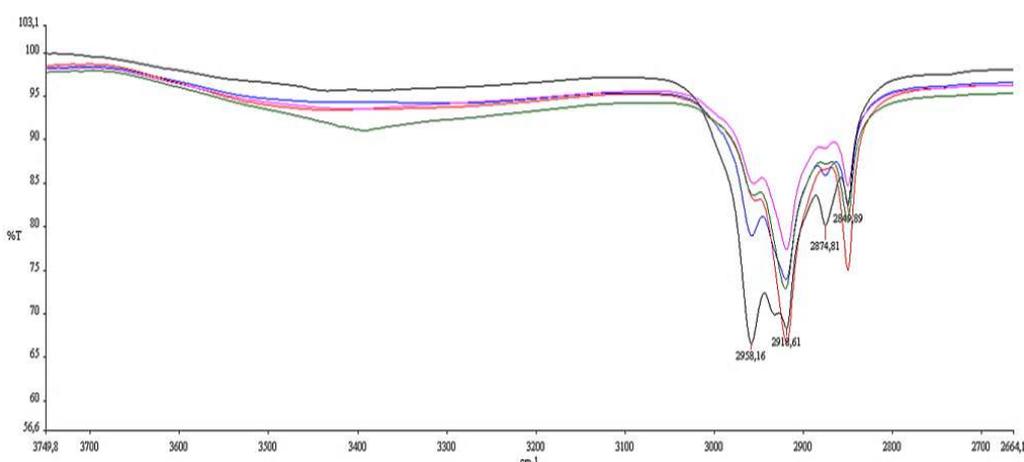


Figura 4.113. Zoom de la zona entre  $3700$  y  $2640\text{ cm}^{-1}$ , formulación base A inicial (---) y tras 2016 horas (---), comparada con las aditivadas con nanopartículas de cerio y de zinc, A1 (---) / A2 (---) / A3 (---) tras envejecimiento.

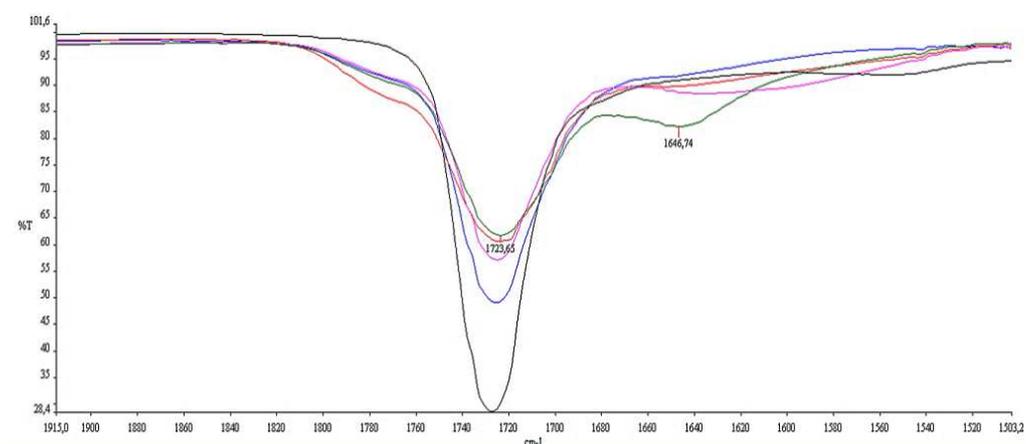


Figura 4.114. Zoom de la zona entre  $1900$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$ , formulación base A inicial (---) y tras 2016 horas (---), comparada con las aditivadas con nanopartículas de cerio y de zinc, A1 (---) / A2 (---) / A3 (---) tras envejecimiento.

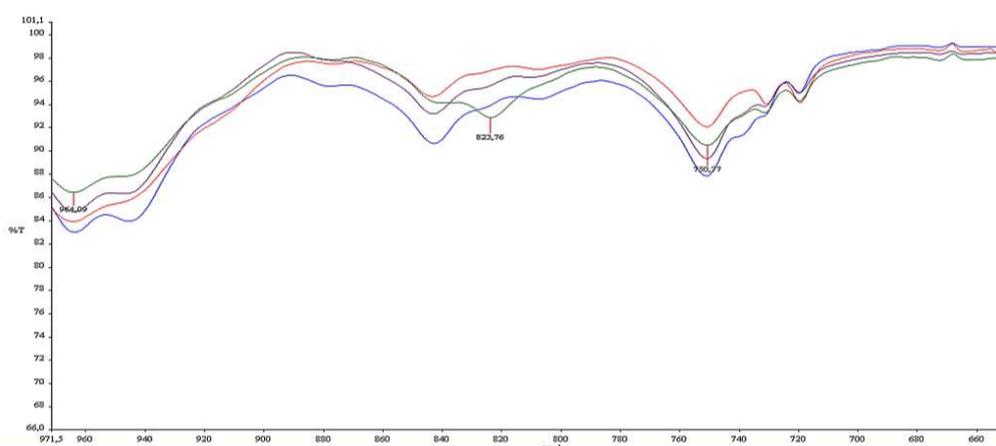


Figura 4.115. Zoom de la zona entre  $970$  y  $650\text{ cm}^{-1}$ , muestras tras 2016 horas de envejecimiento, B (---), A1 (---) / A2 (---) / A3 (---).

#### 4.2.4.1.4.- Caracterización de superficies mediante SEM.

Se han caracterizado las superficies ensayadas de algunas de las muestras mediante SEM de baja resolución para ver si el deterioro de la película era independiente del tipo de filtro UV utilizado.

Si bien por espectroscopía IR no apreciamos cambios químicos importantes debido a que es el sustrato el que sufre el mayor deterioro químico y no el recubrimiento, sin embargo mediante microscopía SEM de baja resolución sí que vemos que existen cambios en la superficie del recubrimiento a nivel microscópico tras el envejecimiento, consistentes en la erosión de la resina, que deja las cargas al descubierto, y presencia de microgrietas.

A continuación se presentan algunas imágenes que ilustran los cambios observados.

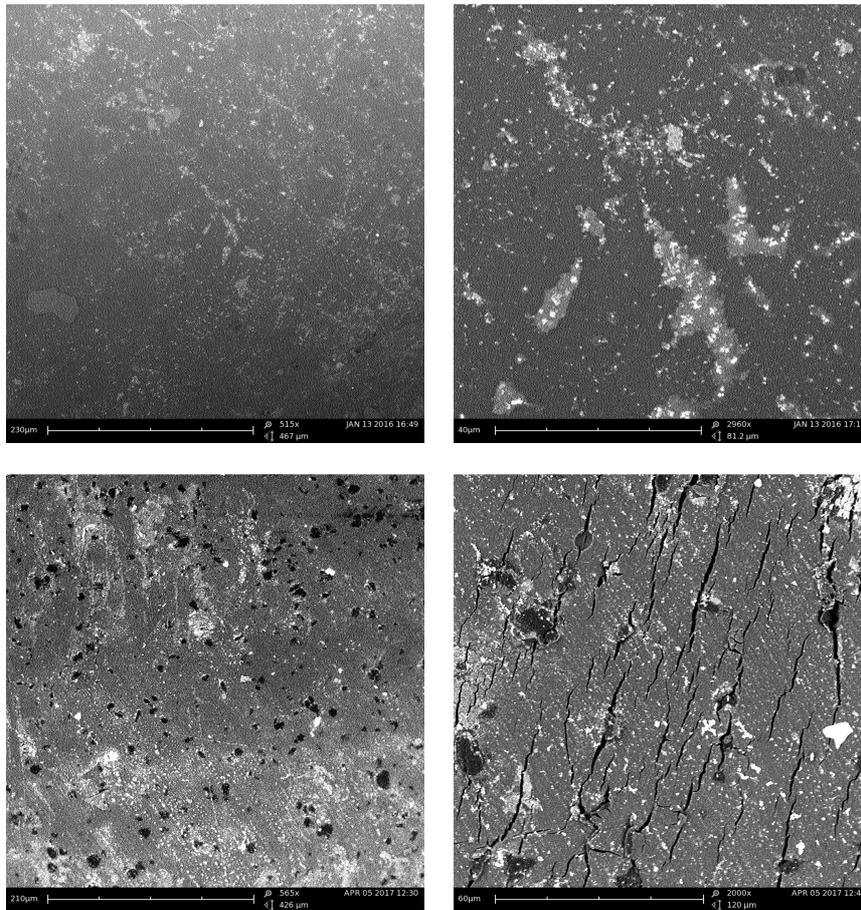


Figura 4.116. Muestra A\_PINO arriba sin envejecimiento (Barra escala, izquierda 230  $\mu\text{m}$ , derecha 40  $\mu\text{m}$ ) y abajo tras envejecimiento en QUV (Barra escala, izquierda 210  $\mu\text{m}$ , derecha 60  $\mu\text{m}$ ).

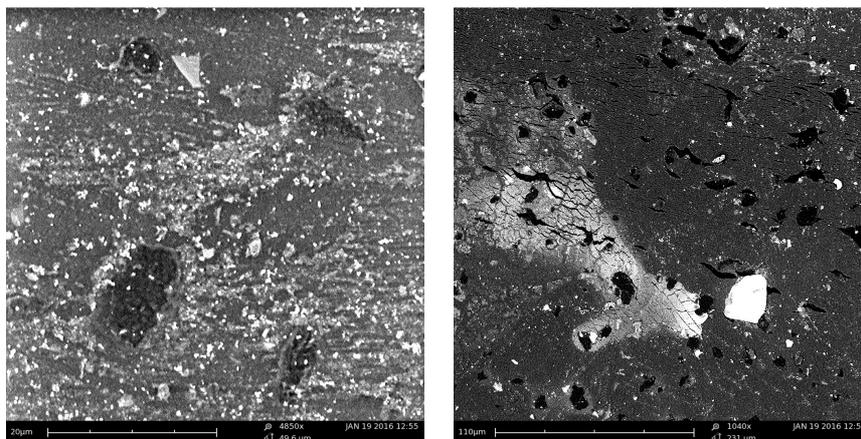


Figura 4.117. Muestra B tras envejecimiento. Izquierda IROKO (barra escala 20  $\mu\text{m}$ ). Derecha PINO, (barra escala 110  $\mu\text{m}$ ).

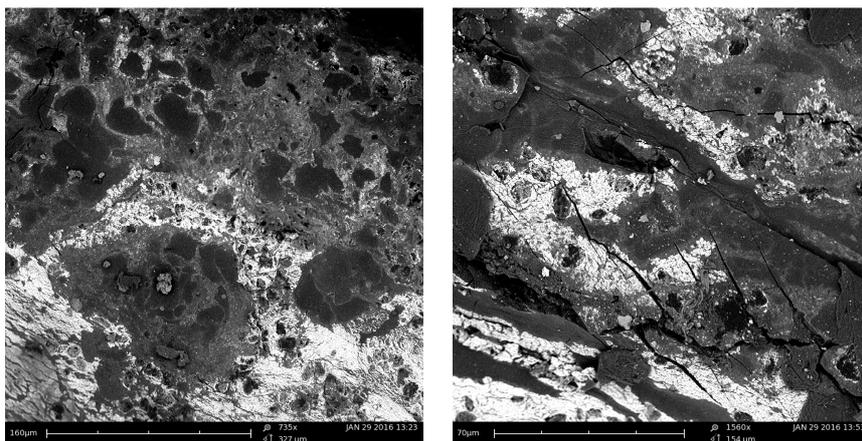


Figura 4.118. Muestra A1 \_PINO la misma zona tras envejecimiento en QUV a diferentes aumentos. Barra escala, izquierda 160 µm, derecha 70 µm.

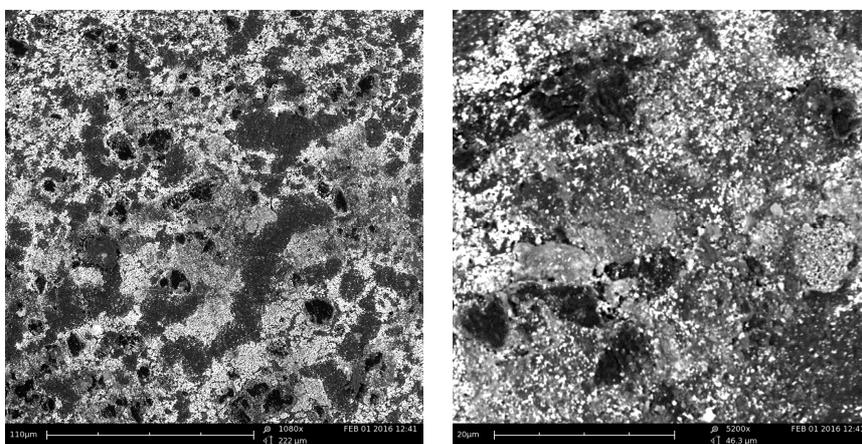


Figura 4.119. Muestra A1 \_IROKO la misma zona tras envejecimiento en QUV a diferentes aumentos. Barra escala, izquierda 110 µm, derecha 20 µm. En general se observa el mismo comportamiento en diferentes zonas de la muestra.

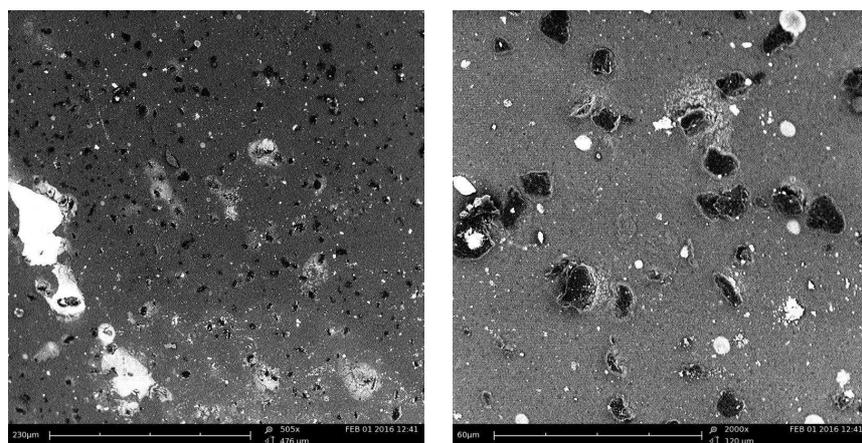


Figura 4.120. Muestra A2 \_PINO tras envejecimiento en QUV. Barra escala, izquierda 230 µm, derecha 60 µm.

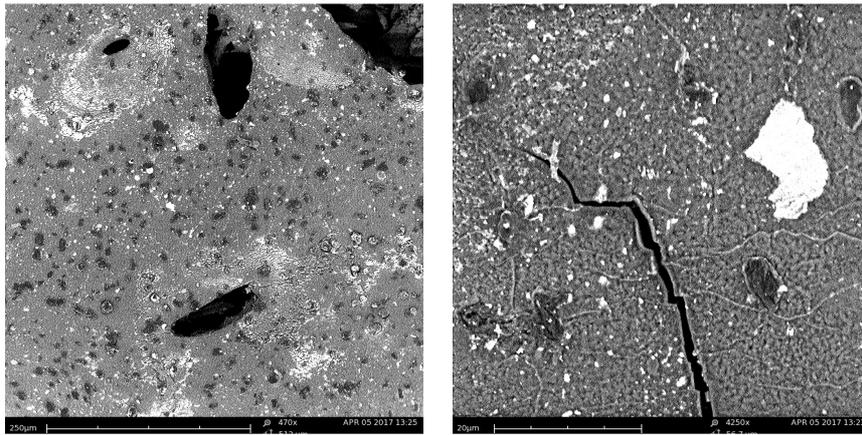


Figura 4.121. Muestra A2\_IROKO tras envejecimiento en QUV. Barra escala, izquierda 250  $\mu\text{m}$ , derecha 20  $\mu\text{m}$ .

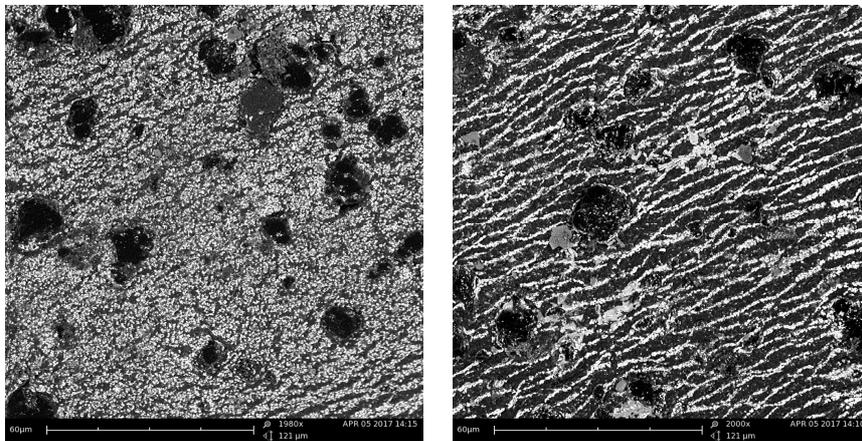


Figura 4.122. Muestra A3\_PINO diferentes zonas tras envejecimiento en QUV. Barra escala 60  $\mu\text{m}$ .

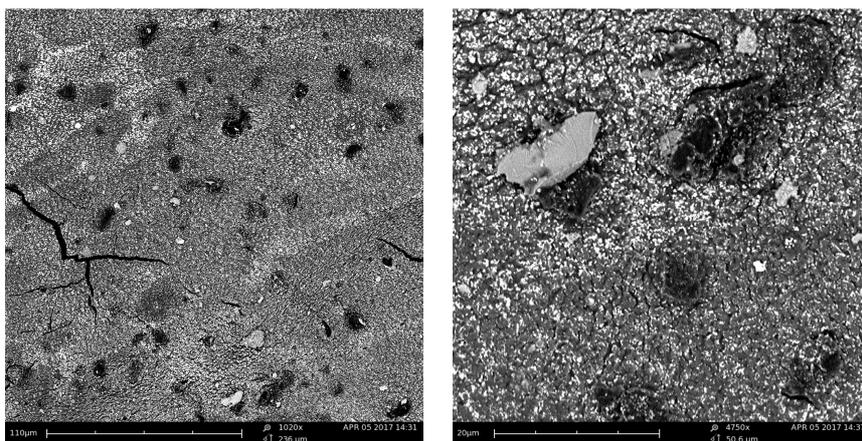


Figura 4.123. Muestra A3\_IROKO tras envejecimiento en QUV. Barra escala, izquierda 120  $\mu\text{m}$ , derecha 20  $\mu\text{m}$ .

En todas las muestras se detecta la presencia de estructuras rugosas que parece que se desprenden de la superficie, Figura 4.124, y que posiblemente son la cera de polietileno que se utiliza en la formulación base para mejorar el blocking, y que, aunque está modificada para mejorar su anclaje a la resina, al deteriorarse la capa superficial polimérica puede provocar su desprendimiento. Cuanto más erosionada está la superficie más destacan estas estructuras.

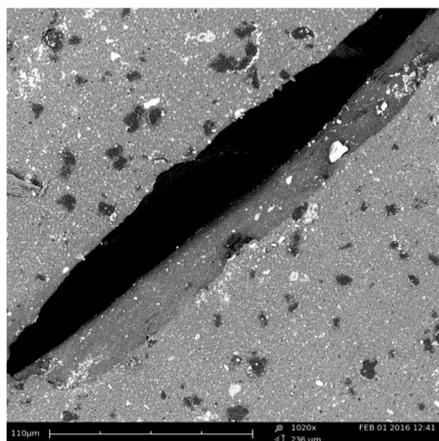


Imagen 1

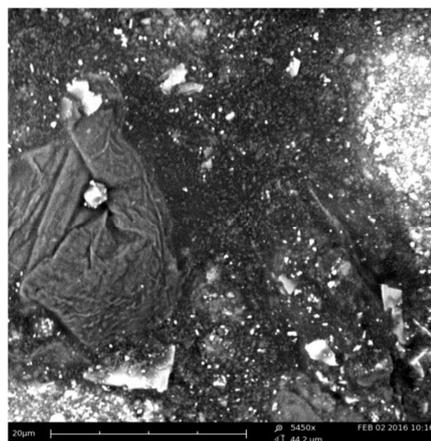


Imagen 2

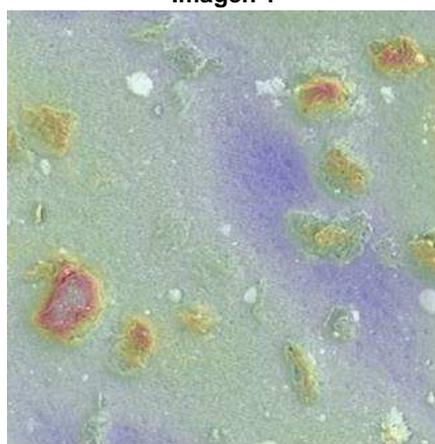


Imagen 3

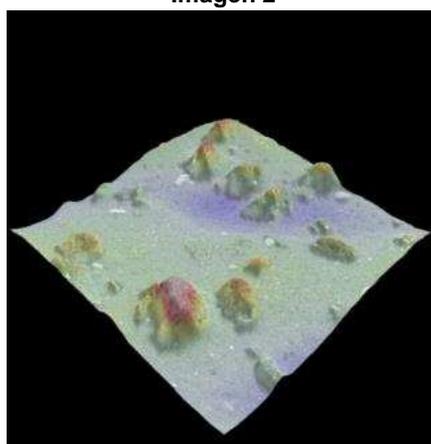


Imagen 4

Figura 4.124. 1 y 2 imágenes SEM de las estructuras rugosas que se detectan en todas las muestras. 3 y 4, imágenes anteriores tratadas con software de reconstrucción 3D del equipo.

#### 4.2.4.2.- Optimización de las formulaciones iniciales.

En base a los resultados obtenidos en las diferentes pruebas realizadas, y con la finalidad de mejorar los resultados, se decide preparar nuevas mezclas incoloras, esta vez partiendo de la muestra B, con filtros UV orgánicos y HALS, en lugar de partir de la muestra A sin protección UV, que se aditiva con las dispersiones de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> y ZnO, Tabla 4.20.

Tabla 4.20. Formulaciones incoloras con las que se trabaja en este apartado.

Código	Descripción	Aditivo (%)
G0_A	Formulación base con resina ACR (incoloro transparente)	-
G0_B	Formulación base con resina ACR + filtro orgánico +HALS (incoloro transparente)	2 + 0,5
G1_B_1	Formulación G0_B + dispersión nanopartículas CeO <sub>2</sub> (incoloro transparente)	8
G1_B_2	Formulación G0_B + dispersión nanopartículas ZnO (incoloro transparente)	6

Por otra parte se hacen pruebas de incorporación de pigmentos de óxidos de hierro transparentes, que actúan como filtros de la radiación UV, pero en muy baja concentración, de manera que el aspecto de la muestras una vez aplicadas sea prácticamente incoloro. Se prepara una formulación, muestra E, a partir de la formulación base, muestra A, a la que se añade una base pigmentada al 0,15%. Partiendo de esta fórmula se preparan otras dos mezclas con las dispersiones de nanopartículas de óxidos de zinc y de cerio, Tabla 4.21.

Tabla 4.21. Productos con mínima concentración de pigmento para mantener el aspecto incoloro.

Código	Descripción	Aditivo (%)
G1_E	Formulación base G0_A + base pigmentada	0,15
G1_E_1	Formulación base G1_E + dispersión de nanopartículas de CeO <sub>2</sub> (prácticamente incoloro transparente)	8
G1_E_2	Formulación base G1_E + dispersión de nanopartículas de ZnO (prácticamente incoloro transparente)	6

Las mezclas, una vez preparadas según el procedimiento de mezcla PR1 descrito en el apartado 3.1.4., se aplican sobre probetas de pino y de iroko, procedimiento indicado en el apartado 3.2. Tras un periodo de 15 días desde la aplicación, se sellan y acondicionan para el ensayo de envejecimiento artificial en QUV, descrito en el apartado 3.4.2.8. En las siguientes imágenes se pueden ver las muestras antes de los ensayos de envejecimiento artificial y a diferentes tiempos de exposición.



Figura 4.125. Muestras aplicadas sobre PINO y sobre IROKO antes del envejecimiento artificial. Se muestran las dos réplicas de cada una de las muestras para cada una de las dos especies.

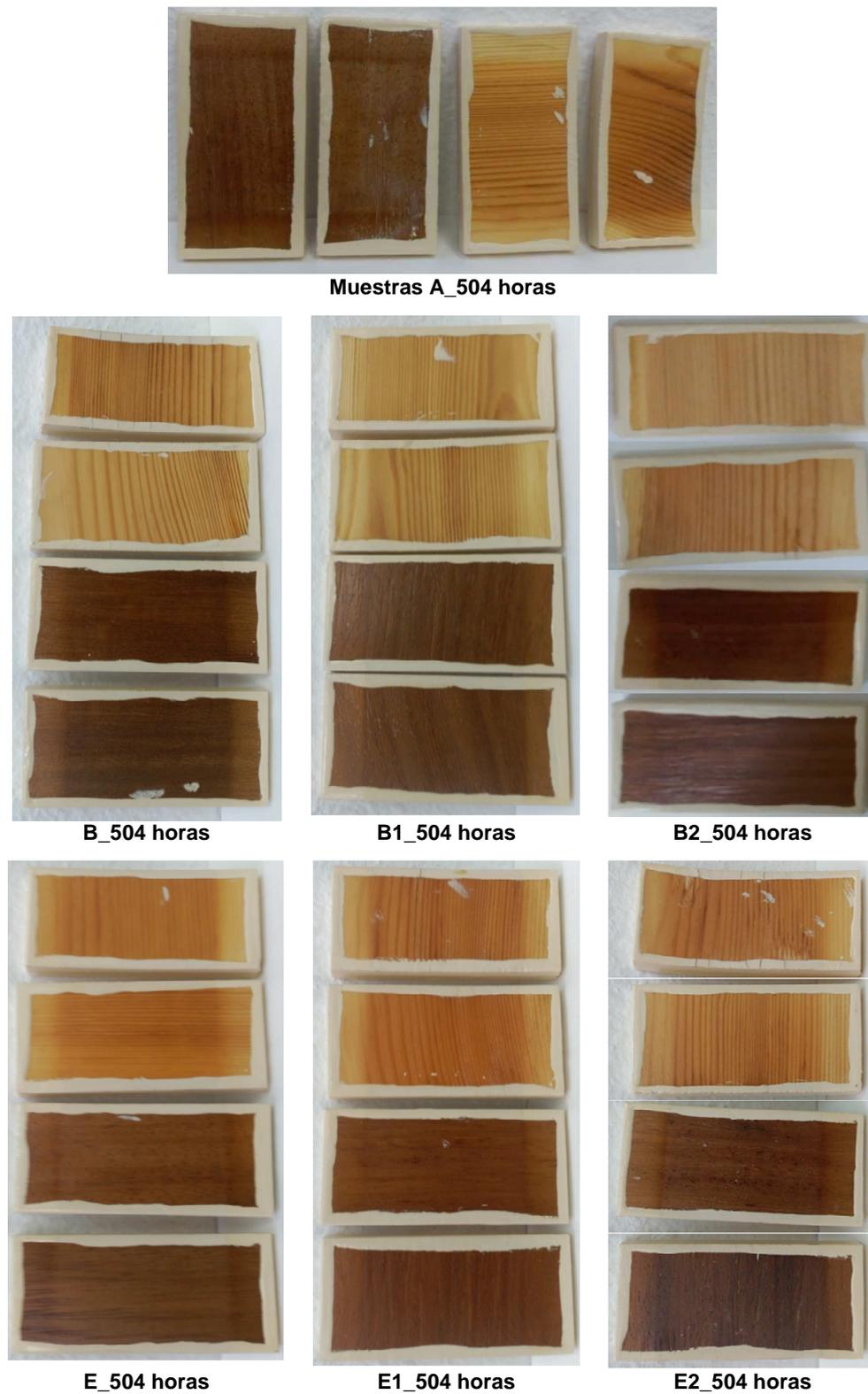


Figura 4.126. Muestras aplicadas sobre PINO y sobre IROKO tras 504 horas del envejecimiento artificial. Se muestran las dos réplicas de cada una de las muestras para cada una de las dos especies.

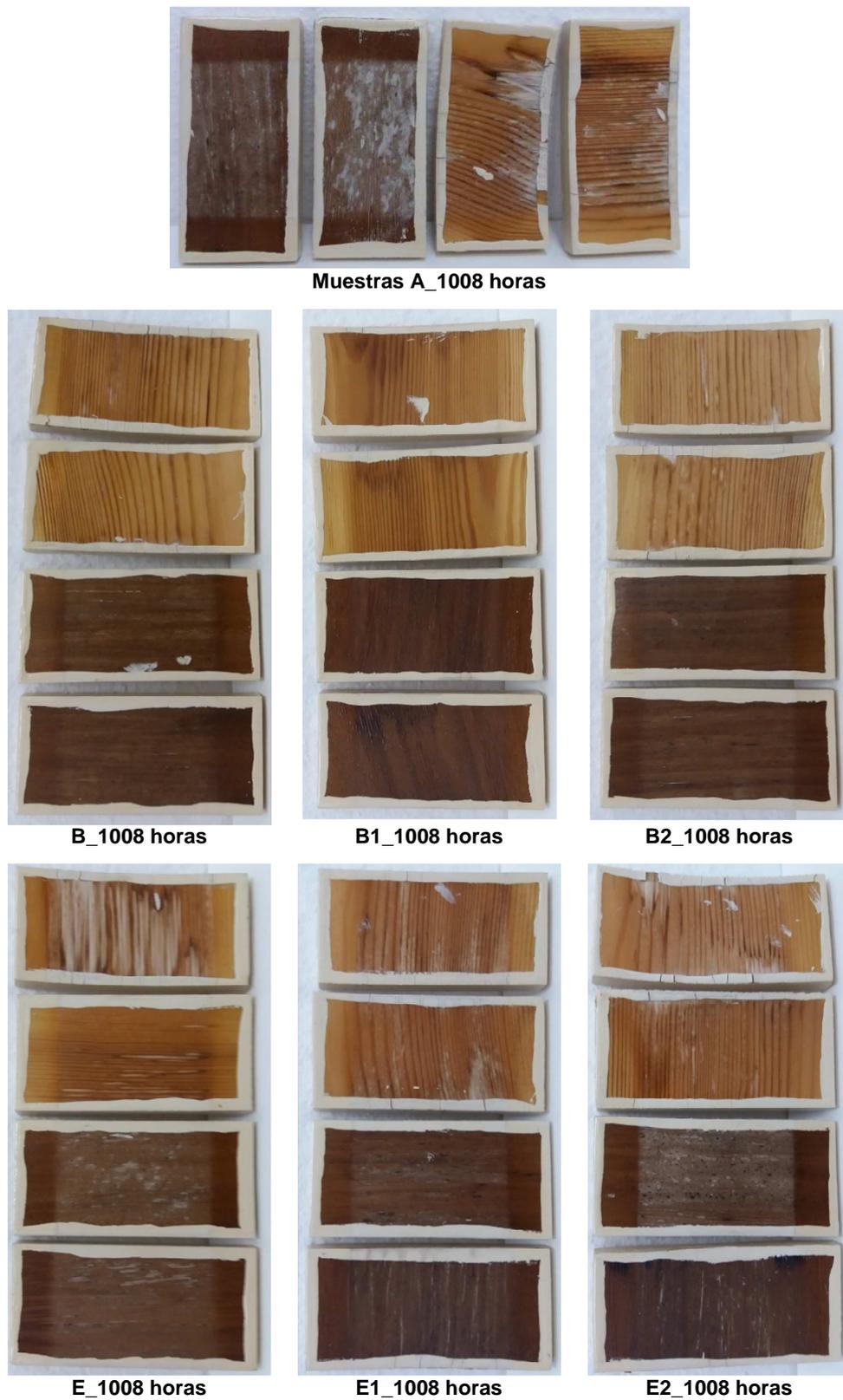


Figura 4.127. Muestras aplicadas sobre PINO y sobre IROKO tras 1008 horas del envejecimiento artificial. Se muestran las dos réplicas de cada una de las muestras para cada una de las dos especies.

**Muestras A\_2016 horas****B\_2016 horas****B1\_2016 horas****B2\_1008 horas****E\_2016 horas****E1\_2016 horas****E2\_2016 horas**

Figura 4.128. Muestras aplicadas sobre PINO y sobre IROKO tras 2016 horas del envejecimiento artificial. Se muestran las dos réplicas de cada una de las muestras para cada una de las dos especies.

Se hace el seguimiento de las muestras a diferentes tiempos de exposición, valorando el aspecto, la formación de posibles defectos, así como registrando las medidas de color.

➤ **Valoración de aspecto.**

En general se observa un comportamiento diferente según la especie de madera y según el formulado y, en algunos casos diferente comportamiento entre réplicas de un mismo recubrimiento sobre un mismo soporte, principalmente en pino y debido a la presencia de alabeo como consecuencia de los movimientos dimensionales por la humedad y temperatura, que acaban provocando grietas en el sustrato y en el recubrimiento. En las muestras sobre iroko, dependiendo del recubrimiento, se observa o decoloración u oscurecimiento y en algún caso inversiones de tendencia.

La formulación A, sin filtros de ningún tipo ni pigmentos, presenta cambios de color importantes en la primera valoración tras 504 horas, decoloración en iroko y amarilleamiento en pino, así como deterioro importante del recubrimiento en los dos sustratos a partir de 1008 horas, siendo el deterioro final del mismo orden que en la prueba de envejecimiento artificial anterior con el mismo método.

La formulación B, incolora con filtros orgánicos, aunque se comporta mejor que la A también presenta cambios importantes de color en la primera valoración, más significativos en iroko, y por oscurecimiento, a diferencia de la muestra A. Pero tras 1008 horas no se detectan defectos tan importantes como en la formulación sin filtros, solo en una de las réplicas de pino se detecta oscurecimiento por entrada de humedad en una zona, posiblemente por la presencia de microgrietas consecuencia del alabeo del soporte que también ha provocado el agrietamiento del sellante. Tras 2016 horas de exposición se detectan algunos puntos de inicio de deterioro en iroko y áreas de deterioro mayores en pino.

La formulación B1, con filtros orgánicos y con nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ , es la que mejor comportamiento presenta, con cambios de color importantes en pino pero apenas significativos en iroko, y sin deterioro del recubrimiento ni del soporte, a excepción de una de las réplicas de pino pero debido al alabeo del soporte, por lo que en este caso sí que se ha conseguido mejora con la optimización de formulaciones. En cambio la formulación B2, con filtros orgánicos y con nanopartículas de  $\text{ZnO}$ , aunque presenta mejor comportamiento que la B hasta las 504 horas de exposición, después empeora, y respecto de B1 el comportamiento es peor. En B2 se detecta inicio de deterioro en las probetas de pino a partir de 1008 horas, aunque el cambio de color no es importante, mientras que las de iroko no presentan defectos pero el cambio de color es más acusado que en pino.

Con la formulación E, sin filtros pero con baja concentración de óxidos de hierro transparentes, no se consigue mejora respecto de las formulaciones iniciales. En la primera valoración el pino presenta un amarilleamiento importante mientras que el iroko solo ligera decoloración. Tras 1008 horas de exposición los cambios de color son importantes en las dos especies de madera, pero además ya hay un importante deterioro del recubrimiento y del soporte, así como diferencia entre réplicas. Lo que nos indica que los pigmentos de óxido de hierro transparentes, si bien ayudan a filtrar

la radiación, en baja concentración por si solos no son suficiente para aumentar la durabilidad del soporte.

Al añadirle nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  a la base E, formulación E1, solo se consigue mejorar el comportamiento a corto plazo en las muestras sobre iroko, pero a medio plazo, 1008 horas de exposición, ya se detectan defectos en el recubrimiento y en el soporte. En la formulación E2, con nanopartículas de  $\text{ZnO}$ , a corto plazo, se observa un efecto contrario al de la E1 con  $\text{CeO}_2$ , siendo el pino el que menos cambio de color presenta, en cambio el iroko oscurece significativamente, pero tras 1008 horas, al igual que en E y en E1, se detectan defectos importantes del recubrimiento y del soporte.

En la Tabla 4.22, se resume la valoración de las muestras tras 2016 horas de exposición.

Tabla 4.22. Valoración de aspecto de las muestras aplicadas sobre probetas de PINO e IROKO, teniendo en cuenta solo los defectos (Escala de valoración de defectos 0 (sin defectos) – 5 (gran cantidad de defectos en toda la superficie)).

Muestra	Valoración PINO	Valoración IROKO
G0_A	4,5	4,5
G0_B	3	3
G1_B1	1,5	1
G1_B2	2,5	3
G1_E	4,5	4,5
G1_E1	4	3,5
G1_E2	4	3,5

La serie B se comporta mejor que la E, por lo que la adición de pigmento inorgánico en mínima cantidad, no solo no mejora el comportamiento sino que lo empeora.

#### ➤ **Medidas de color.**

Las muestras de pino presentan diferencias de color, Figura 4.129, mayores que las de iroko, Figura 4.130.

En la Figura 4.129 se representan las variaciones de color,  $\Delta E$ , para los diferentes periodos de exposición, de las muestras sobre pino. Si solo atendiésemos a la diferencia de color,  $\Delta E$ , a corto plazo, las formulaciones B, B2 y E2 serían las que mejor se comportan, mientras que a largo plazo serían las formulaciones E y E2, pero en cambio en la valoración visual, se han detectado defectos importantes en todas estas muestras. Mientras que la formulación B1 que es la que no presenta defectos, sería la que peor se comporta debido a los cambios de color. El deterioro final de las formulaciones E, E1 y E2 es peor que el de la B con filtros convencionales, y prácticamente del mismo orden que el producto base A sin ningún tipo de protección frente a la radiación.

En algunas muestras se observan cambios de tendencia tras 1008 horas de exposición o poca variación de 1008 a 2016 horas, pero se deben a la aparición de defectos y no a la estabilización del deterioro.

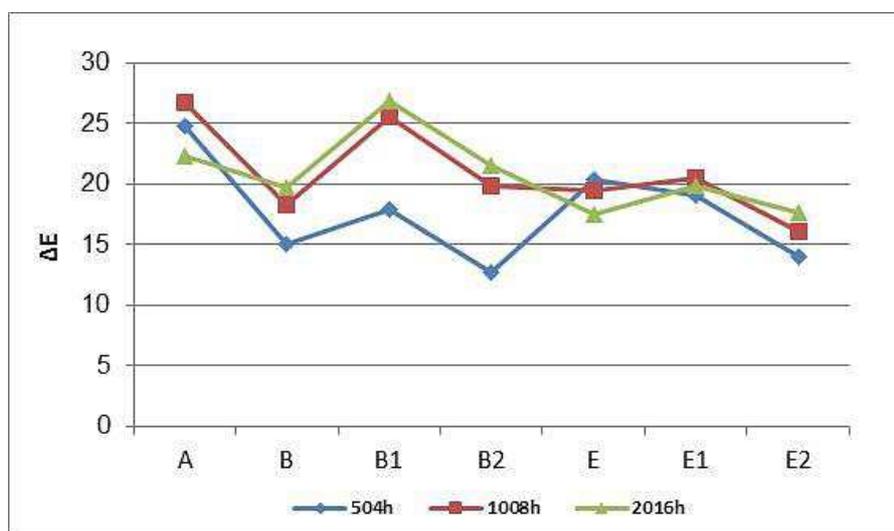


Figura 4.129. Representación de los valores promedio de diferencia de color,  $\Delta E$ , para los diferentes sistemas de acabado aplicados sobre PINO, a distintos tiempos de exposición.

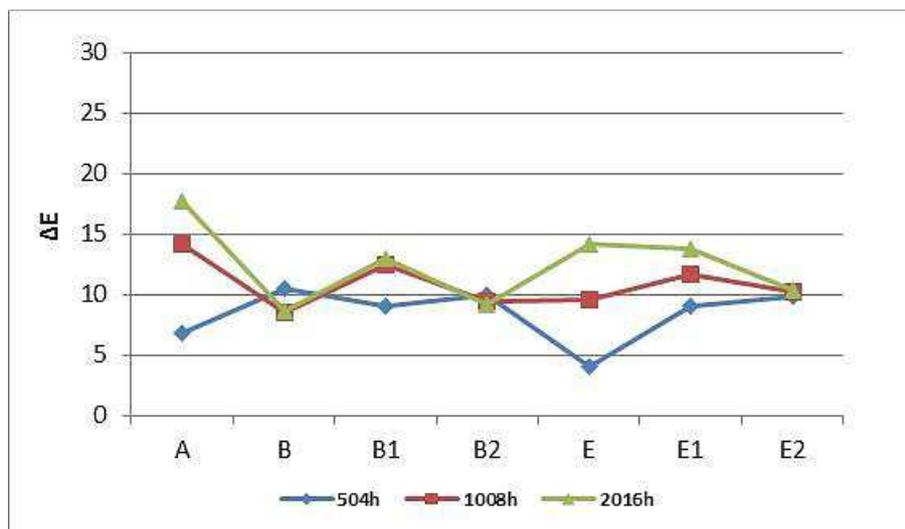


Figura 4.130. Representación de los valores promedio de diferencia de color,  $\Delta E$ , para los diferentes sistemas de acabado aplicados sobre IROKO, a distintos tiempos de exposición.

En las muestras de iroko, Figura 4.130, según  $\Delta E$ , a corto plazo solo la muestra E se comporta mejor que la base A. A medio plazo todas las muestras con filtros orgánicos o con nanopartículas, excepto la E1, presentan inversiones de tendencia, que en algunas muestras se debe a un inicio de deterioro y en otras a un cambio de tendencia en el oscurecimiento/decoloración. En cambio hay muestras en las que también ocurre esto y la diferencia de color es ascendente con el tiempo de exposición, por ejemplo, en las muestras E y E1. A largo plazo las muestras B y B2 serían las que mejor

comportamiento presentarían, con menor  $\Delta E$ , pero en cambio presentan deterioros del recubrimiento y del soporte.

Estos resultados evidencian que la diferencia de color, por sí sola, no refleja el estado de las muestras.

En la Figura 4.131 se presentan las diferencias en las coordenadas cromáticas a distintos tiempos de exposición para los diferentes recubrimientos aplicados sobre los dos soportes.

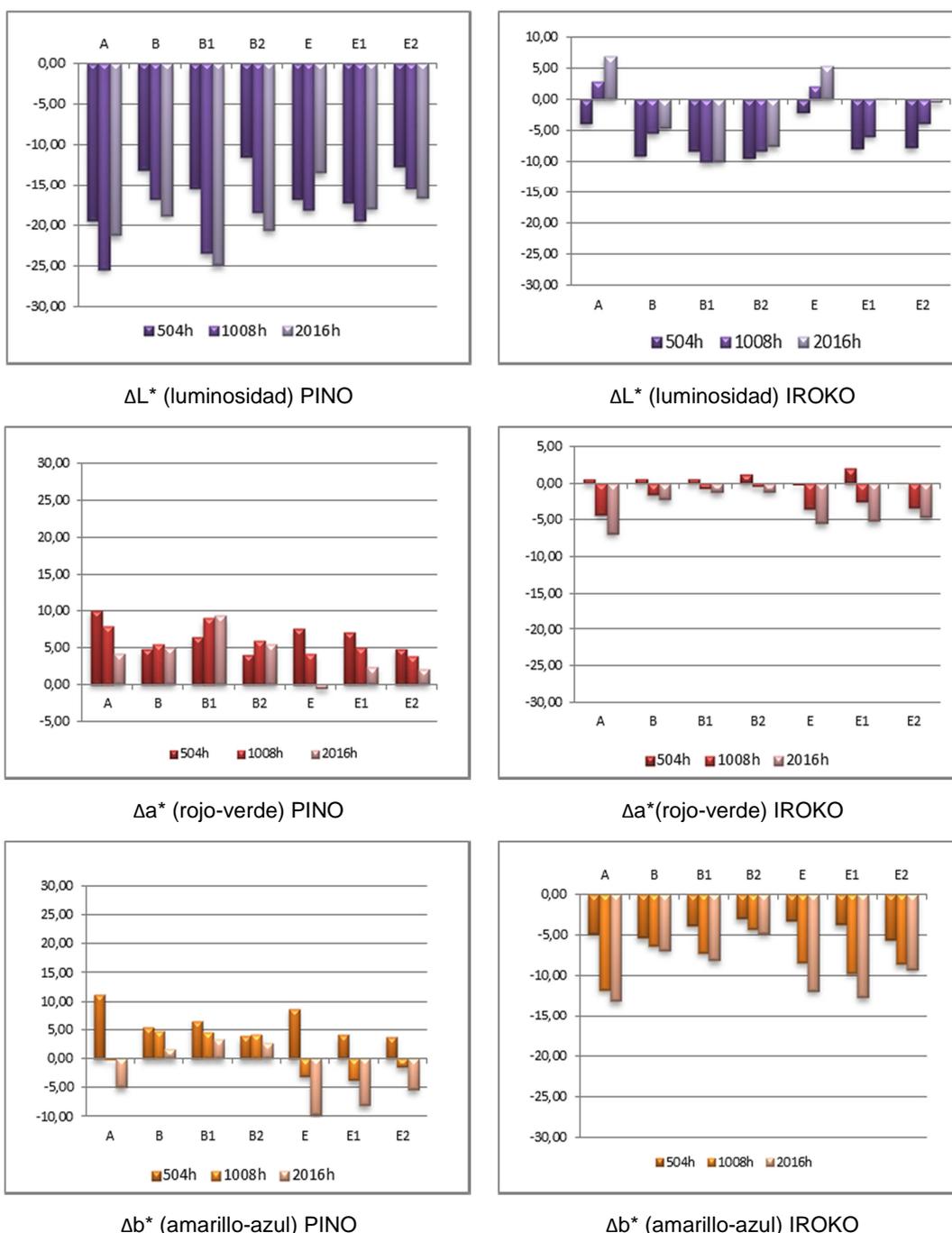


Figura 4.131. Diferencia de las coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , para los diferentes sistemas de acabado, a distintos tiempos de exposición, aplicados sobre PINO, izquierda, y sobre IROKO, derecha.

Se aprecian mayores variaciones en pino que en iroko, y la diferencia de comportamiento entre ambos soportes en cuanto a aumento o disminución de la tonalidad rojiza, coordenada  $a^*$ , y del amarilleamiento, coordenada  $b^*$ . En el caso de la luminosidad,  $L^*$ , los incrementos negativos en ambos casos indican oscurecimiento de las muestras. Las diferencias de  $L^*$  para el pino son más significativas que para el iroko, mientras que en iroko se dan más inversiones de tendencia entre los tiempos de exposición debido a los cambios de oscurecimiento o decoloración durante la exposición, diferentes según muestras, observados en la valoración visual.

Las diferencias en la coordenada  $a^*$ , tonalidad rojiza, son positivas y muy marcadas para las muestras de pino pero negativas y no significativas para las de iroko, debido a que en las muestras de pino el oscurecimiento consiste en un incremento tanto de la tonalidad rojiza, coordenada  $a^*$ , como del amarilleamiento, coordenada  $b^*$ .

En las diferencias de la coordenada  $b^*$ , vemos una inversión de comportamiento dependiendo del sustrato. En el pino tenemos diferencias positivas significativas, debido al amarilleamiento que experimentan las muestras, mientras que en el iroko tenemos diferencias negativas, lo que significa una pérdida de tonalidad amarilla o incluso un cambio hacia la tonalidad azulada. A diferencia de lo que ocurría en la coordenada  $L^*$ , en este caso las inversiones de tendencia aparecen en las muestras de pino, lo que puede deberse tanto al deslavado de los compuestos con grupos carbonilos cromóforos como al deterioro de las muestras.

### **4.2.5.- Envejecimiento natural.**

#### **4.2.5.1.- Formulaciones iniciales.**

Se preparan muestras de las diferentes formulaciones iniciales, Tabla 4.4, y se aplican siguiendo el procedimiento indicado en el apartado 3.2 sobre soportes de pino silvestre, iroko y fibrocemento. Estas probetas se acondicionan, sellan y ensayan según el procedimiento descrito en el apartado 3.4.2.9.

Una vez aplicadas se valora el aspecto para asegurarnos que no hay ningún defecto superficial que pueda interferir en el ensayo, siendo en todos los casos la valoración positiva.

Se realiza el seguimiento de las diferentes formulaciones aplicadas a diferentes tiempos de exposición, valorando el aspecto y posibles defectos y registrando las medidas de color.

#### **➤ Valoración de aspecto.**

En las siguientes imágenes, Figura 4.132 a Figura 4.142, se puede observar el aspecto de las formulaciones aplicadas sobre pino, iroko y fibrocemento, a distintos periodos de exposición. Las imágenes han sido obtenidas mediante escaneo de las probetas, y no con cámara fotográfica, detectándose en la parte superior un oscurecimiento, debido al escáner y no a las probetas, que no influye ni en la

valoración de aspecto ni en la de color ya que estas se hicieron directamente con las probetas y no con las imágenes.

Tras tres meses de exposición, en las formulaciones aplicadas sobre pino, Figura 4.132. el cambio más significativo se da en las muestras A y A1, consistente en un cambio de color por oscurecimiento y amarilleamiento, debido a la fotooxidación de la lignina, pero en ningún caso hay deterioro de la película de acabado. En el resto de formulaciones incoloras se aprecia un inicio de cambio de color, mientras que en las pigmentadas no se observa ningún cambio.

En iroko, Figura 4.133, a diferencia de lo que ocurría en pino, se observa deterioro de la película en las muestras A2 y A3, ambas con nanopartículas de ZnO, por blanqueamiento de poros, debido posiblemente a que son poros más estrechos e irregulares y el recubrimiento o bien no los ha cubierto o ha quedado muy poco gramaje aplicado, lo que ocasiona deterioro de las fibras. Al igual que ocurría en pruebas anteriores, el cambio de color es diferente del observado en el pino, siendo en este caso por decoloración de las muestras debido a la decoloración de extractos fotosensibles, y del mismo orden aproximadamente en todas las formulaciones incoloras.

En las formulaciones aplicadas sobre fibrocemento, Figura 4.134, tras 3 meses de exposición no se observa ni cambios de color ni defectos en la película de acabado, lo que coincide con los resultados de las pruebas de envejecimiento artificial realizadas.



Figura 4.132. Probetas tras **3 meses de exposición**. PINO. Arriba, de izquierda a derecha, muestras A – B – C – D. Abajo, de izquierda a derecha, muestras – A1- A2 – A3.

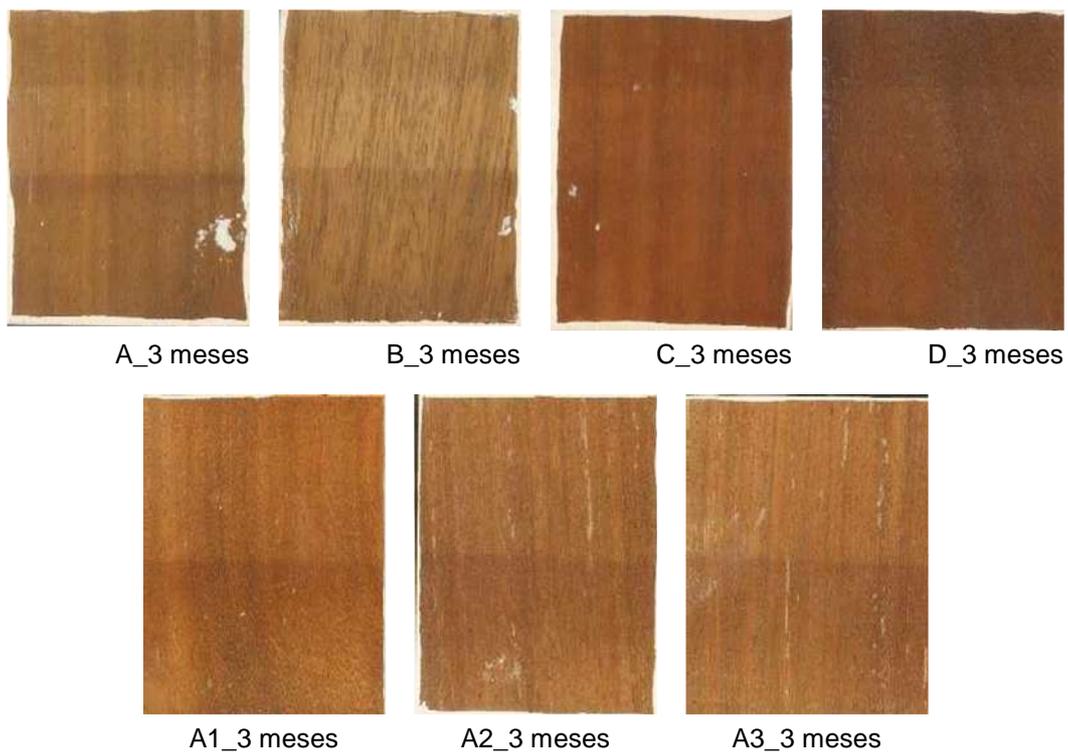


Figura 4.133. Probetas tras **3 meses de exposición**. IROKO. Arriba, de izquierda a derecha, muestras A - B - C - D. Abajo, de izquierda a derecha, muestras - A1- A2 - A3.



Figura 4.134. Probetas tras **3 meses de exposición**. FIBROCEMENTO. Arriba, de izquierda a derecha, muestras A - B - C - D. Abajo, de izquierda a derecha, muestras - A1- A2 - A3.

Tras 6 meses de exposición, Figura 4.135 a Figura 4.137, se aprecia que los cambios de color en las formulaciones incoloras, tanto en pino como en iroko, son más significativos, pero solo se aprecian los defectos superficiales ya observados en las muestras A2 y A3 a los 3 meses de exposición, aunque un poco más acentuados. Mientras que en las formulaciones pigmentadas, solo en las aplicadas sobre iroko empiezan a verse cambios de color claramente apreciables. Y en las aplicadas sobre fibrocemento siguen sin detectarse cambios significativos.

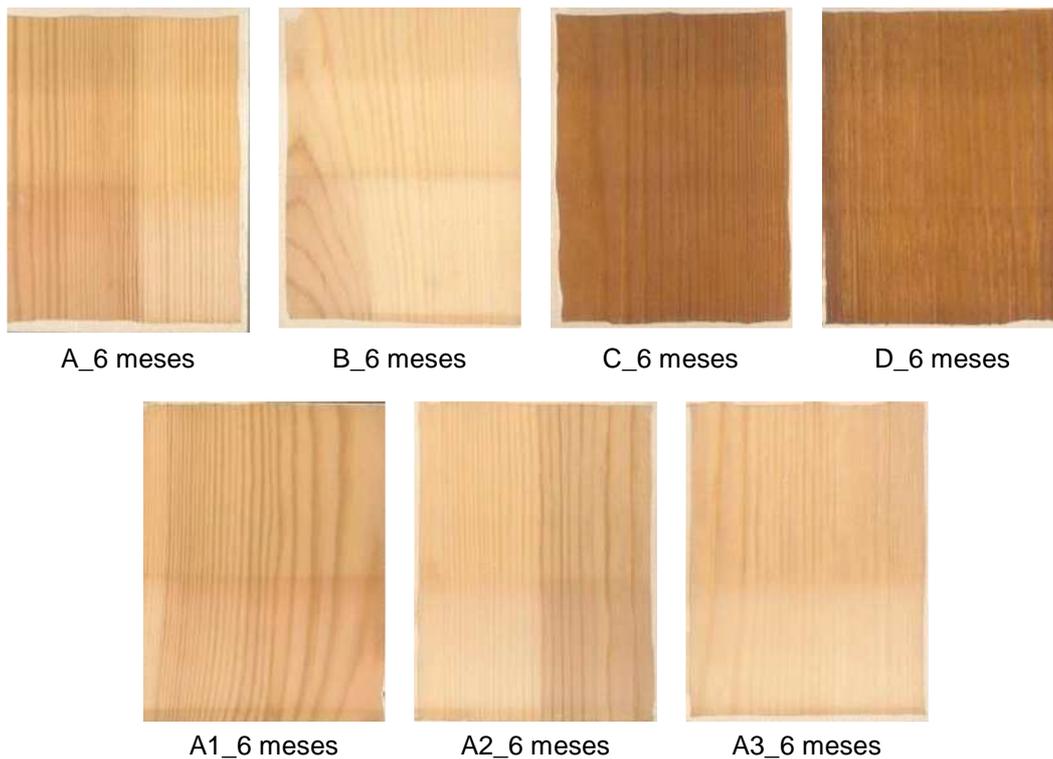


Figura 4.135. Probetas tras 6 meses de exposición. PINO. Arriba, de izquierda a derecha, muestras A - B - C - D. Abajo, de izquierda a derecha, muestras - A1- A2 - A3.

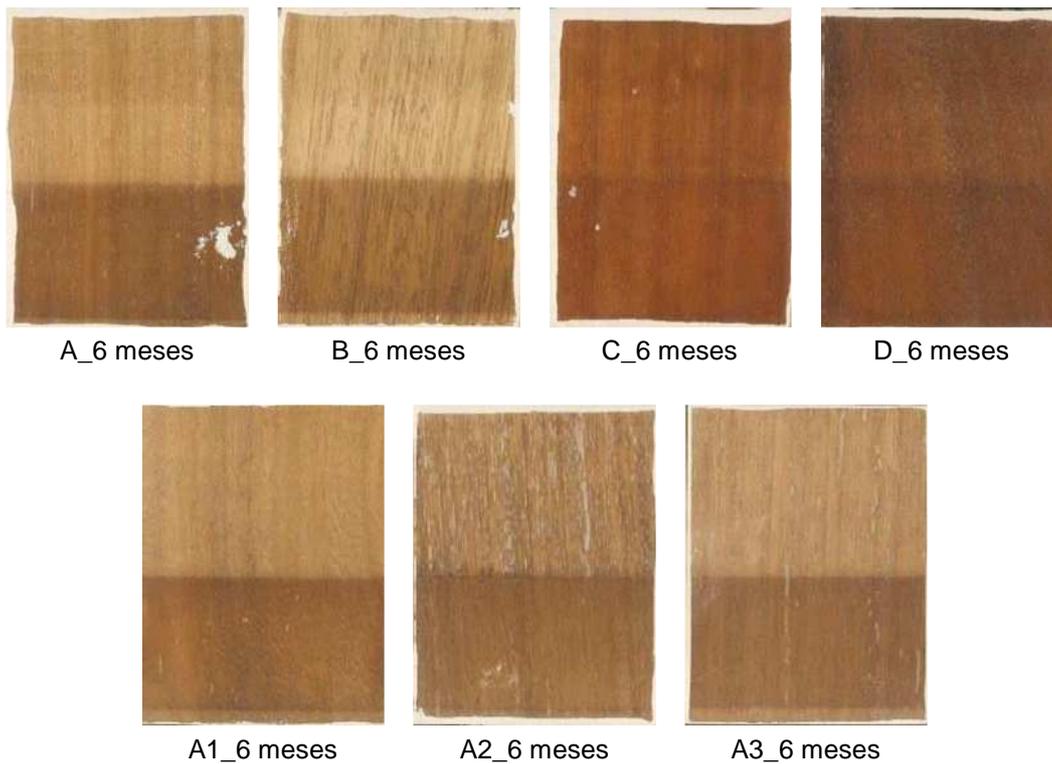


Figura 4.136. Probetas tras 6 meses de exposición. IROKO. Arriba, de izquierda a derecha, muestras A - B - C - D. Abajo, de izquierda a derecha, muestras - A1- A2 - A3.



Figura 4.137. Probetas tras 6 meses de exposición. FIBROCEMENTO. Arriba, de izquierda a derecha, muestras A - B - C - D. Abajo, de izquierda a derecha, muestras - A1- A2 - A3.

Tras 12 meses de exposición, destaca el mejor aspecto en general respecto de los resultados obtenidos tras el ensayo de envejecimiento artificial con pulverización según UNE EN 927-6, lo que indica que este es un ensayo muy agresivo que reproduce condiciones extremas no habituales.

Tras 12 meses de exposición, en las formulaciones aplicadas sobre pino, Figura 4.138, tanto la muestra B con filtros convencionales como la muestra A1 con nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  se comportan mejor que el producto base, A. Aunque se producen cambios de color, son menos marcados que en el producto base sin filtros y la película está en buen estado. Por el contrario, las muestras A2 y A3, aunque con menor cambio de color que la A, presentan deterioro de la película y de la superficie de madera y de la superficie de crecimiento de hongos, Figura 4.139.



Figura 4.138. Probetas tras 12 meses de exposición. PINO. Arriba, de izquierda a derecha, muestras A - B - C - D. Abajo, de izquierda a derecha, muestras - A1- A2 - A3.

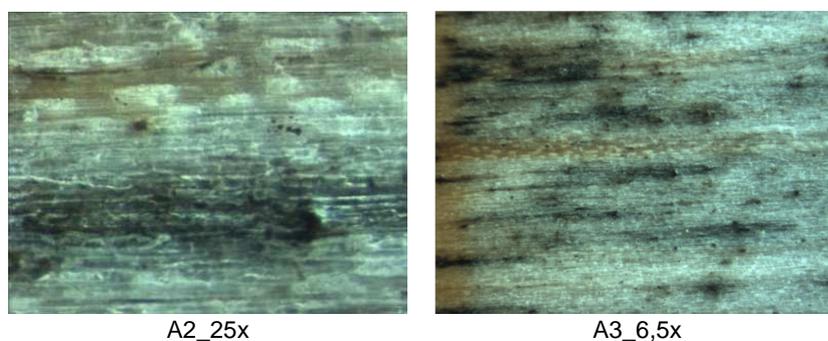


Figura 4.139. Detalle de la superficie en las muestras incoloras con nanopartículas en peor estado, A2 y A3 sobre PINO tras 12 meses de exposición.

En las imágenes de TEM de la formulación A1 observamos que las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  estaban homogéneamente distribuidas en todo el espesor de película y que ni se aglomeraban ni se concentraban o agrupaban, en cambio en la formulación A2, las nanopartículas de  $\text{ZnO}$  no se aglomeraban pero sí que se agrupaban dejando más huecos de película libre. Puede que la mayor concentración de defectos en la muestra A2 se deba a que dichas agrupaciones crean puntos de tensión en el recubrimiento.

En las aplicaciones de productos incoloros sobre iroko, Figura 4.140, tal como veníamos observando en pruebas anteriores, el comportamiento de las muestras incoloras es peor que en pino, siendo tanto los cambios de color como el deterioro de las películas de acabado y del sustrato más pronunciados. En este caso solo la muestra B con filtros convencionales no presenta deterioro de la película de acabado, si bien el cambio de color es muy significativo.



Figura 4.140. Probetas tras 12 meses de exposición. IROKO. Arriba, de izquierda a derecha, muestras A - B - C - D. Abajo, de izquierda a derecha, muestras - A1- A2 - A3.

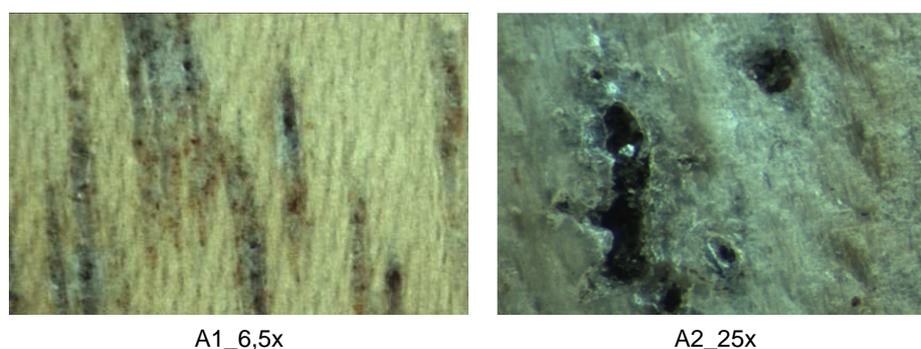


Figura 4.141. Detalle de la superficie en las muestras incoloras con nanopartículas, A1 y A2 sobre IROKO tras 12 meses de exposición.

Los recubrimientos aplicados sobre soporte inerte, Figura 4.142, tras doce meses de exposición natural, coincidiendo con los resultados de las pruebas de envejecimiento artificial anteriores, no sufren deterioros significativos apreciables a simple vista.

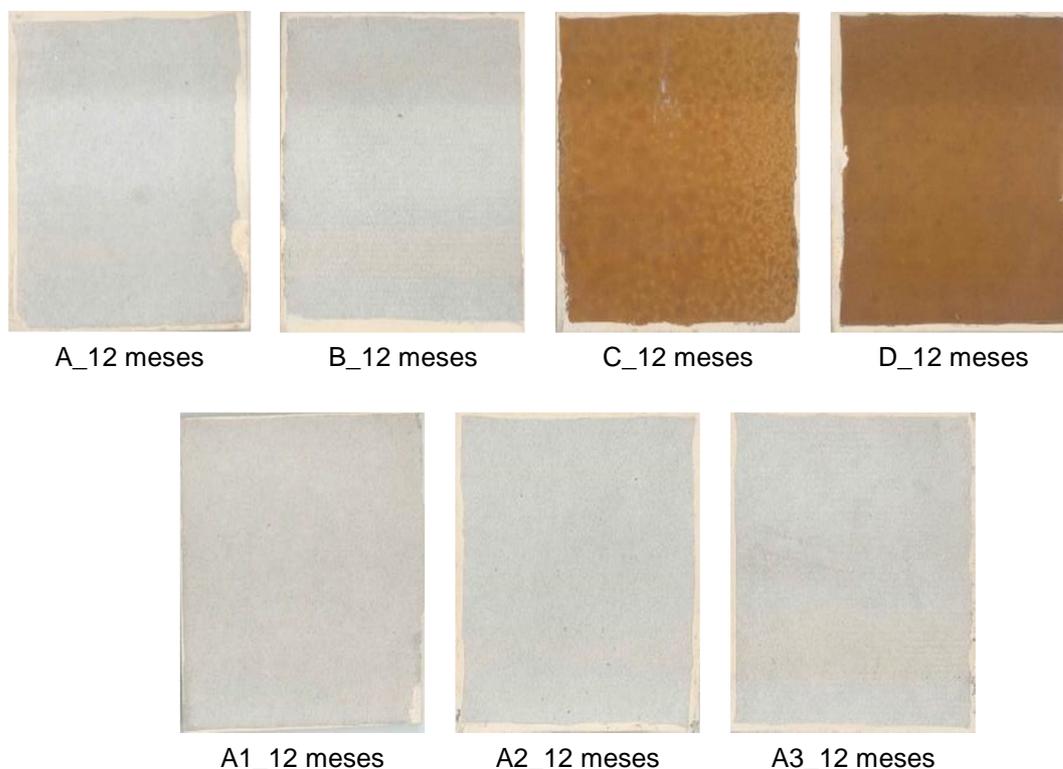


Figura 4.142. Probetas tras 12 meses de exposición. FIBROCEMENTO. Arriba, de izquierda a derecha, muestras A - B - C - D. Abajo, de izquierda a derecha, muestras - A1- A2 - A3.

Los recubrimientos pigmentados, tanto sobre pino como sobre iroko, se considerarían aptos según esta prueba. Mientras que en el caso de los acabados incoloros tenemos diferente comportamiento tanto según la especie de madera como según el aditivo utilizado con la formulación base. Así el producto B se consideraría apto sobre pino y sobre iroko porque no se aprecian defectos, y el producto B1 solo sobre pino, porque sobre iroko existen defectos de agrietamiento del recubrimiento y de agrisado del soporte. El resto no se considerarían adecuados al estar las muestras degradadas.

#### ➤ **Medidas de color.**

En las aplicaciones sobre pino, Figura 4.143, si atendemos solamente a la diferencia de color, los productos que mejor se comportan a corto y largo plazo son los productos aditivados con filtros orgánicos convencionales, muestra D pigmentada, y muestra B incolora. Los productos incoloros aditivados con nanopartículas no se comportan mejor que el producto B. De entre las mezclas con nanopartículas, la que menor diferencia de color presenta a largo plazo es la aditivada con nanopartículas de óxido de zinc, pero en cambio tanto la película como el sustrato se deterioran, lo mismo ocurre con la muestra A3. La A1 es la que peor se comportaría en cuanto a  $\Delta E$ , pero en cambio

visualmente tanto el cambio de color como el deterioro es del mismo orden que A3, ambas mejor que A2.

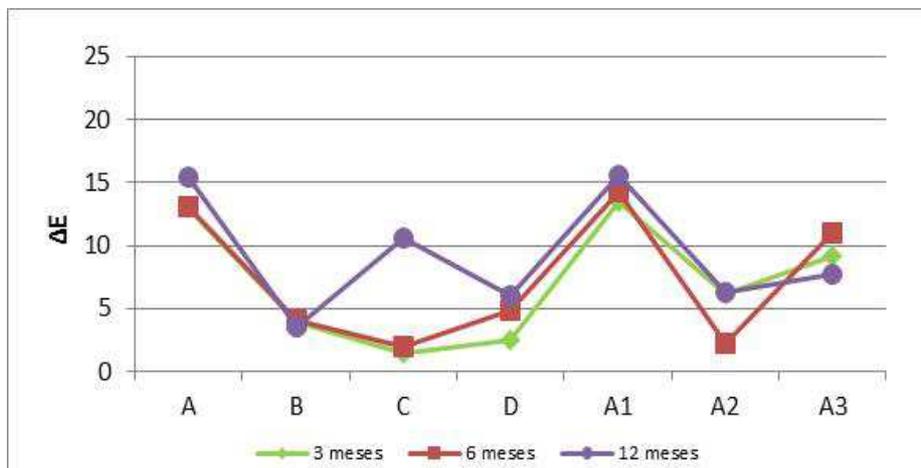


Figura 4.143. Representación de los valores promedio de diferencia de color,  $\Delta E$ , para los diferentes sistemas, a diferentes meses de exposición \_ PINO.

En las aplicaciones sobre iroko, Figura 4.144, los productos que mejor se comportan en cuanto a menor diferencia de color son los dos formulados pigmentados, C y D, y los incoloros con nanopartículas de ZnO, A2 y A3, que se comportan mejor que la muestra B con filtros orgánicos. Sin embargo, las muestras con nanopartículas presentan deterioro superficial mientras que la B no, lo mismo ocurre con la A1, al igual que ocurría con las aplicaciones sobre pino. Por una parte, en las muestras A2 y A3 se detecta inversión de comportamiento a partir de 1008 horas, que provoca que la  $\Delta E$  sea menor de lo esperado, por otra parte, si nos fijamos en las probetas, en la muestra B la decoloración es mayor pero el estado de la película y del soporte es mejor.

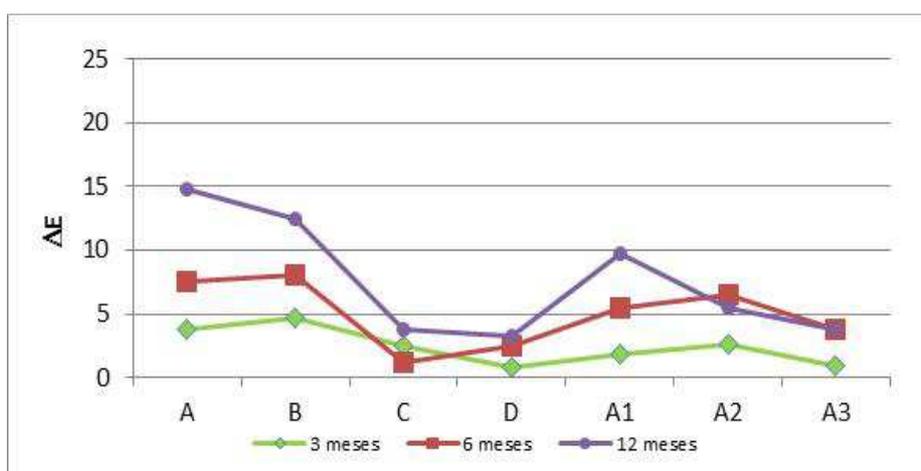


Figura 4.144. Representación de los valores promedio de diferencia de color,  $\Delta E$ , para los diferentes sistemas, a diferentes meses de exposición \_ IROKO.

En fibrocemento, tras 12 meses de exposición, Figura 4.145, sigue sin producirse cambios de color destacables, ni deterioro de la película, lo que confirma nuestra hipótesis de que los recubrimiento por si solos son adecuados pero solo si se aplican sobre soportes inertes. Pero también podemos concluir que las mezclas con nanopartículas no producen mejoras significativas frente a la utilización de filtros convencionales.

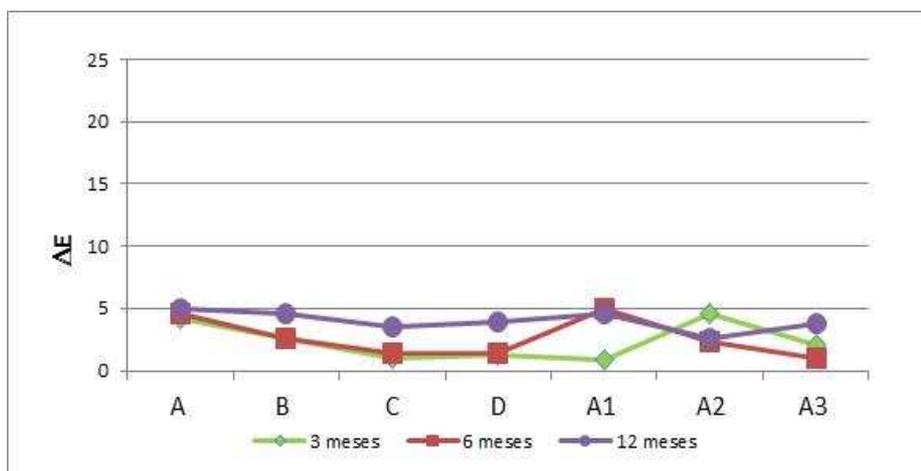


Figura 4.145. Representación de los valores promedio de diferencia de color,  $\Delta E$ , para los diferentes sistemas, a diferentes meses de exposición \_ FIBROCEMENTO.

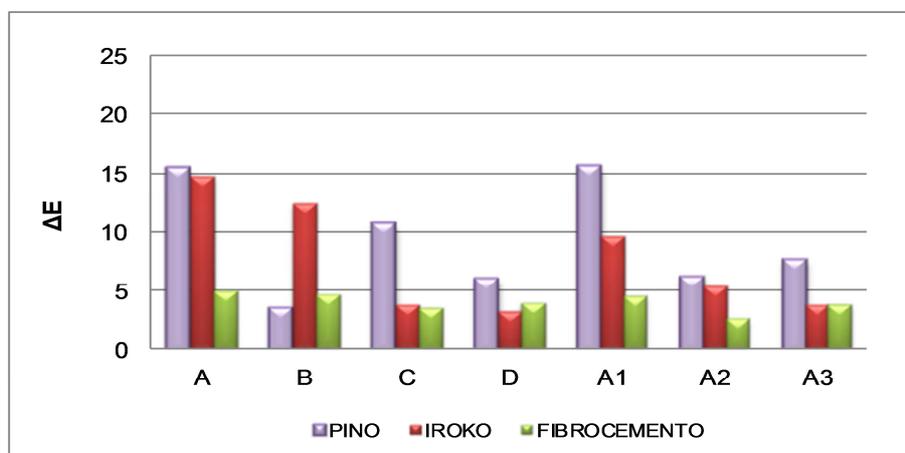


Figura 4.146. Comparativa de los valores promedio de diferencia de color,  $\Delta E$ , para los diferentes sistemas sobre los tres sustratos estudiados tras 12 meses de exposición.

Si comparamos el comportamiento de los diferentes formulados sobre los tres soportes estudiados, Figura 4.146, vemos que, en general, es el pino el que mayor diferencia de color presenta, excepto en el caso de la muestra B, con filtros convencionales, que no sería adecuada para maderas oscuras como el iroko, aunque visualmente es más llamativo el cambio de color en las muestras de iroko que en las de pino por el efecto de decoloración que se produce y que sería menos aceptable por el usuario final que el amarilleamiento que se produce en el pino. Se confirma que todos los sistemas disminuyen la variación del color del producto base sin filtros,

muestra A, y que la diferencia de color por sí sola no es suficiente para la valoración de las muestras.

### **4.2.5.2.- Optimización de formulaciones iniciales.**

Se preparan muestras de las diferentes formulaciones del grupo G1, Tabla 4.20 y Tabla 4.21, y se aplican siguiendo el procedimiento indicado en el apartado 3.2 sobre probetas de pino silvestre, iroko y fibrocemento. Estas se acondicionan, sellan y ensayan según el procedimiento descrito en el apartado 3.4.2.9.

Una vez aplicadas, se valora el aspecto para asegurarnos que no hay ningún defecto superficial que pueda interferir en el ensayo, siendo en todos los casos la valoración positiva.

Se realiza el seguimiento de las muestras a diferentes tiempos de exposición, valorando el aspecto y posibles defectos, y registrando las medidas de color.

#### ➤ **Evaluación de aspecto.**

Después de 3 meses de exposición, Figura 4.147, no se detectan defectos en ninguna de las muestras, solo cambios de color más o menos intensos según el recubrimiento. En pino se observa amarilleamiento intenso en las muestras A, E, E1 y E2, y decoloración en iroko, más pronunciada en B2, E1 y E2. La muestra B con filtros convencionales es la que mejor se comporta en ambas especies de madera, y la adición de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> y de ZnO no solo no mejora su comportamiento sino que empeora la decoloración en iroko.

De 3 a 6 meses de exposición, Figura 4.148, es cuando se produce el cambio de color más significativo en todos los casos, apareciendo en algunas probetas inicio de degradación del recubrimiento y el soporte en algunos puntos. En las formulaciones sobre pino se observa de forma generalizada una decoloración de la parte expuesta, superior, y un amarilleamiento de la zona tapada, inferior. Entendemos que se debe al deslavado de las sustancias amarilleantes que se acumulan en la parte inferior oculta, más que a un efecto de aumento de la temperatura en la zona tapada, que en todo caso podría influir pero no sería el origen.

A partir de los 6 meses se detectan defectos en la muestra A, en pino y en iroko, por inicio de degradación del soporte y del recubrimiento. En la formulación B se observa una decoloración marcada en iroko, del mismo orden que en A, y en cambio sin variación aparente de color en pino. No se aprecian defectos en ninguna de las réplicas. Las formulaciones B1 y B2 se comportan igual que la B. La serie B es la que mejor se comporta sin inicio de degradación del recubrimiento, no existiendo diferencias importantes al utilizar nanopartículas.

Las formulaciones E, E1 y E2, presentan menos decoloración en iroko que las de la serie B pero en E y E2 ya se detecta inicio de deterioro en los poros, mientras que en E1 no.

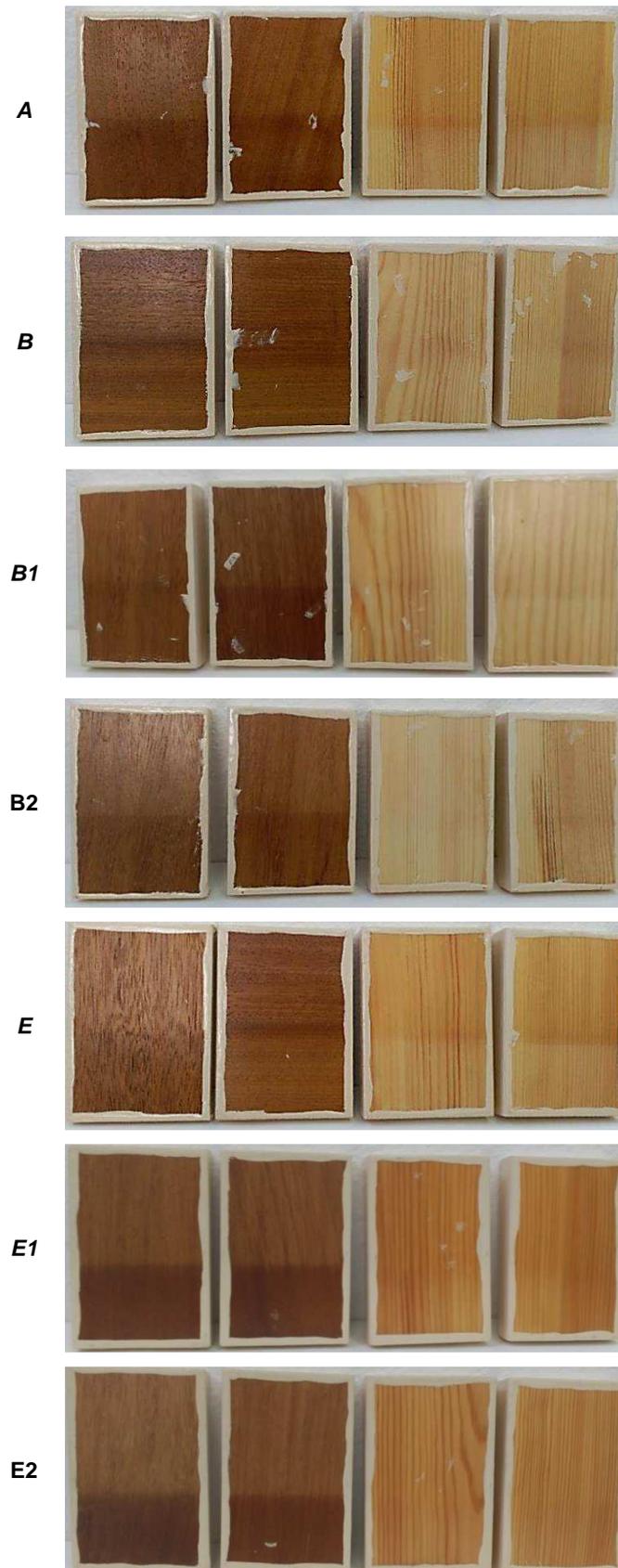


Figura 4.147. Muestras optimización tras 3 meses de exposición en envejecimiento natural.

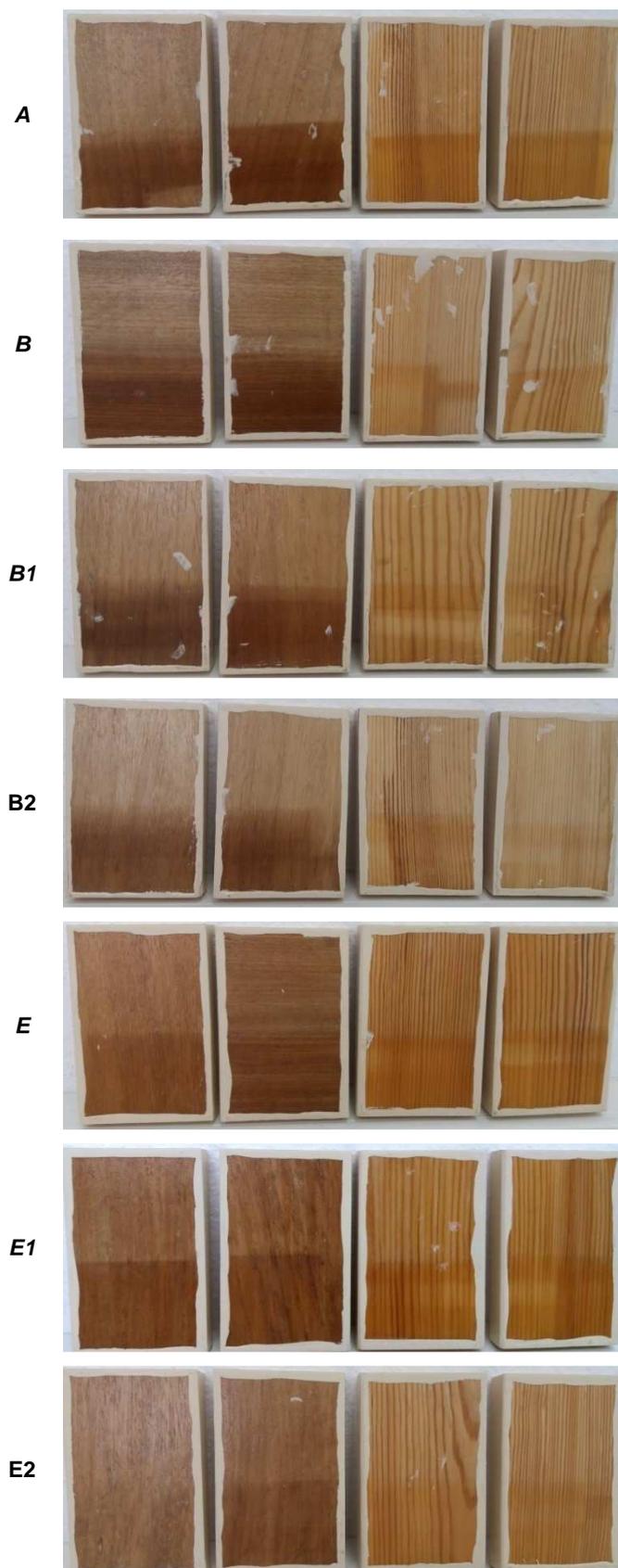


Figura 4.148. Muestras optimización tras 6 meses de exposición en envejecimiento natural.

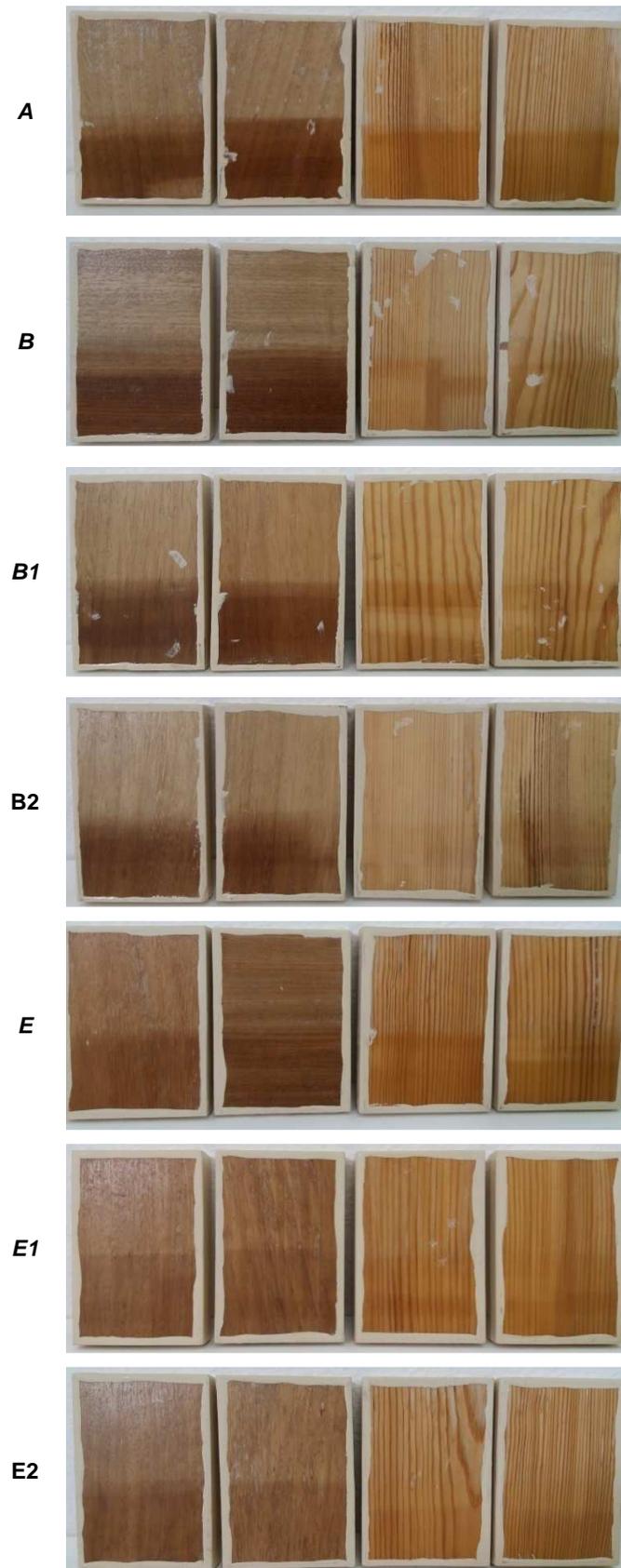
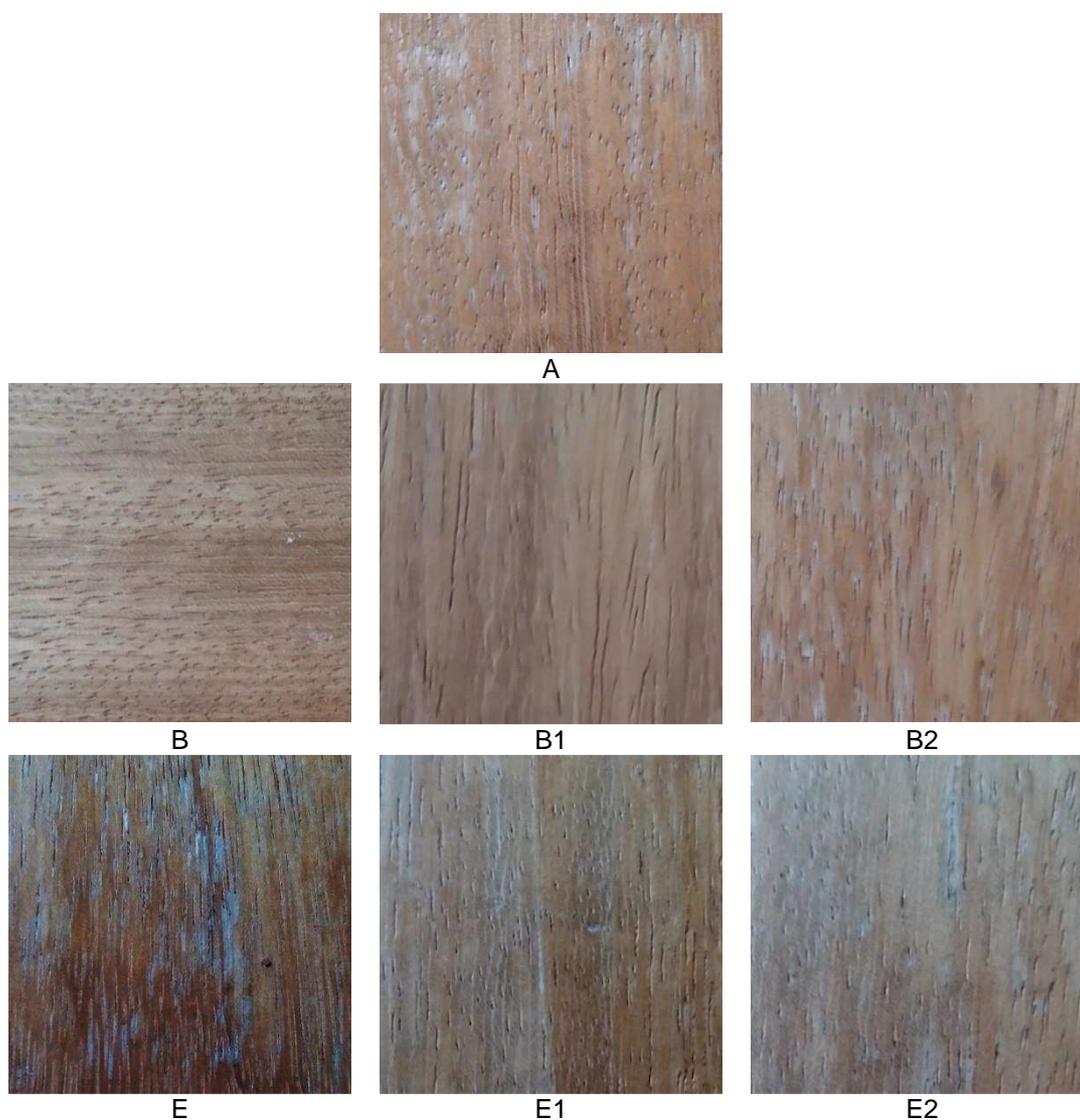


Figura 4.149. Muestras optimización tras 12 meses de exposición en envejecimiento natural.

Tras los 12 meses de exposición, Figura 4.149, las formulaciones B y B1 no presentan defectos en ninguna de las réplicas, ni en pino ni en iroko. La B2 solo presenta inicio de deterioro en una zona en una de las réplicas de pino y en una de las de iroko. Y la formulación E1 solo presenta inicio de deterioro en una de las réplicas de iroko. El resto de formulaciones presentan zonas con defectos, Figura 4.150 y Figura 4.151.

Se puede decir que B1 y B2 se comportan mejor que A1 y A2, formulaciones iniciales, en cuanto a que evitan la aparición de defectos en el recubrimiento y el sustrato. Por otra parte, las formulaciones E1 y E2 se comportan peor que B1 y B2 por presentar inicio de deterioro, pero mejor que A1 y A2, en cuanto a que la extensión y cantidad de defectos es menor. Pero en todos los casos sigue habiendo variación de color mayor que con el producto B.



*Figura 4.150. Detalle de las muestras de optimización tras 12 meses de exposición en envejecimiento natural. IROKO.*

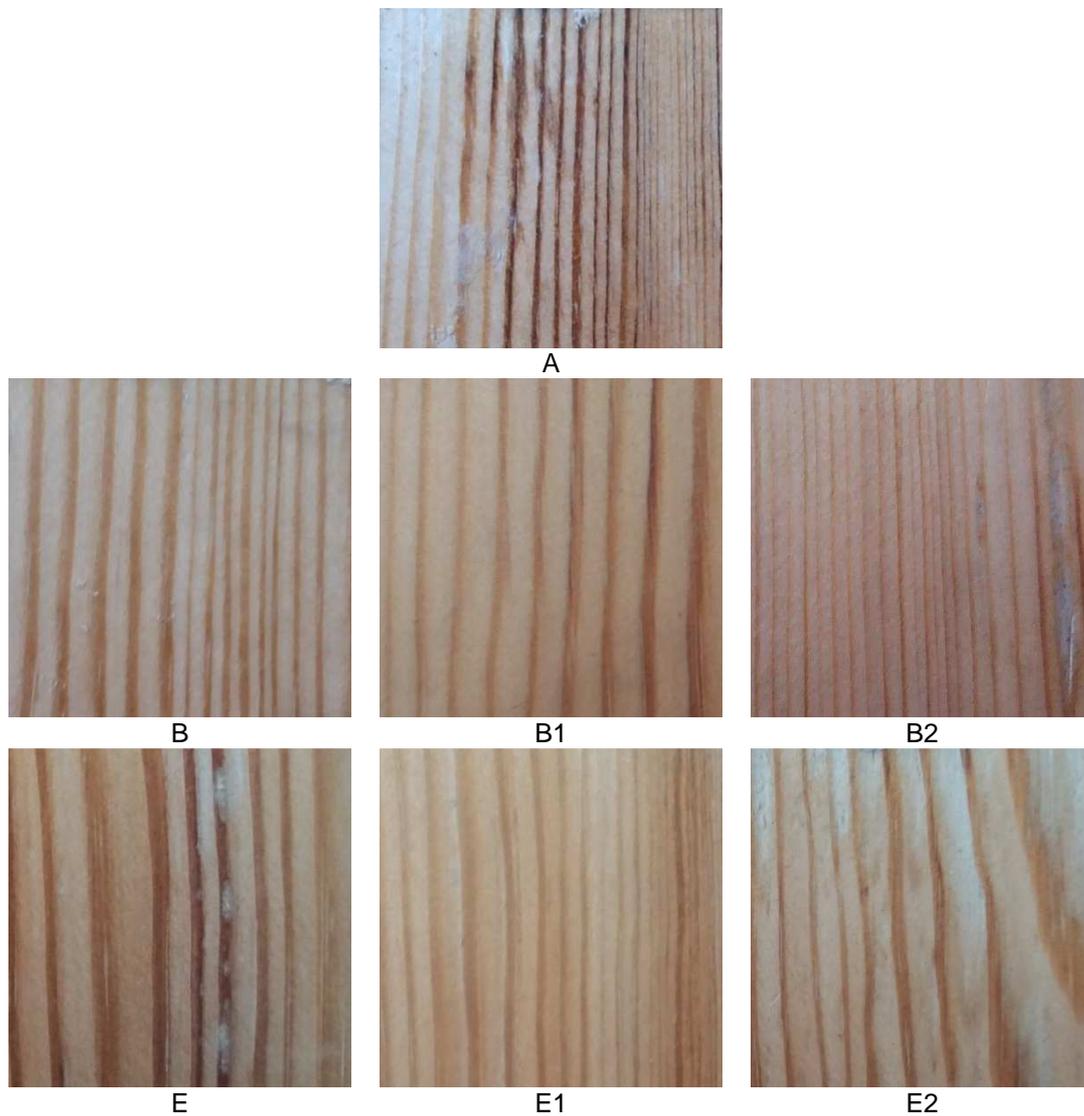


Figura 4.151. Detalle de las muestras de optimización tras 12 meses de exposición en envejecimiento natural. PINO.

Así pues, la combinación de filtros orgánicos convencionales con los filtros con nanopartículas o, de HALS con los filtros con nanopartículas puede ser un punto de inicio de investigaciones futuras. Por otra parte, la combinación de pigmentos con nanopartículas también ha mejorado el comportamiento de las formulaciones iniciales, en esta prueba, pero la mejora es inferior a la conseguida con filtros orgánicos, y aumentar la concentración de pigmento respecto de la utilizada supone pasar a productos pigmentados, fuera del objetivo de este estudio.

➤ **Medidas de color.**

En las siguientes gráficas se representan las variaciones de color obtenidas,  $\Delta E$ , a diferentes tiempos de exposición, en pino, Figura 4.152, y en iroko, Figura 4.153.

Si nos fijamos únicamente en  $\Delta E$ , en pino los valores en cada recubrimiento para diferentes tiempos de exposición son del mismo orden, lo que nos podría llevar a pensar en una estabilización en la fotooxidación de la lignina, pero en realidad se debe a los cambios de tendencia observados de 3 a 6 meses debido al deslavado de las sustancias amarilleantes, lo que provoca un falseamiento de las diferencias de color finales.

En pino, tras los 12 meses de exposición la formulación B es la que presenta menor variación de color respecto del producto base, A, mientras que B2, E1 y E2 presentan solo una ligera diferencia frente a A. Las formulaciones B1 y E presentan variaciones del mismo orden. Pero si tenemos en cuenta la aparición de inicio de deterioro detectada en la valoración visual, solo las muestras B y B1 están libres de defectos en todas las réplicas, por lo que, en ningún caso se conseguiría una mejora significativa respecto del producto base con aditivos convencionales, muestra B.

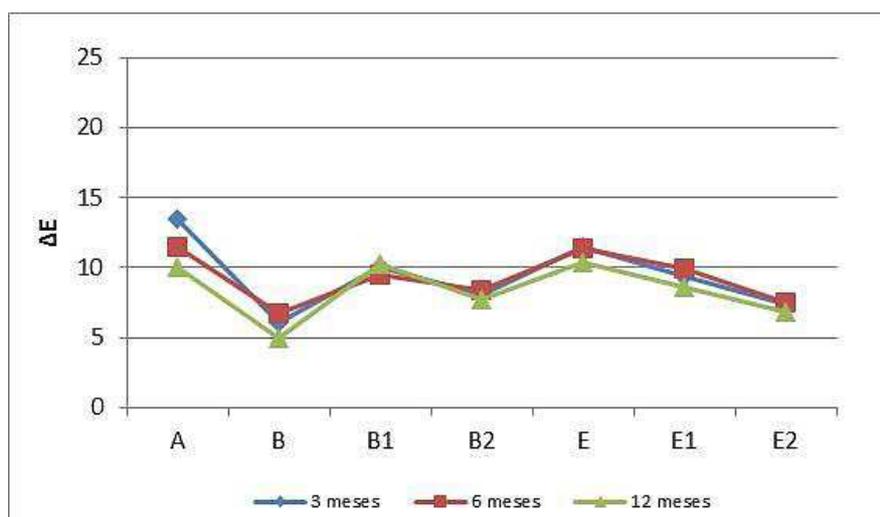


Figura 4.152. Representación de los valores promedio de diferencia de color,  $\Delta E$ , para los diferentes sistemas de acabado, a diferentes tiempos de exposición, aplicados sobre PINO.

En iroko las diferencias de color son mayores que en pino y se producen por decoloración del sustrato, efecto que habíamos observado especialmente en las pruebas de envejecimiento artificial iniciales, y que se atribuye a la combinación del deslavado de las sustancias amarilleantes resultantes de la fotodegradación de la lignina y la degradación de extractos fotosensibles presentes en maderas de frondosas.

Según los resultados obtenidos, las formulaciones E, E1 y E2 se comportarían mejor que el resto en cuanto a menor  $\Delta E$ , pero lo que ocurre es que la inversión de tendencia a los 6 meses provoca una disminución de la diferencia de color total, mientras que en el resto de formulados no llegan a invertirse las medidas a diferentes tiempos de

exposición. En la valoración visual, en todas las réplicas de E y E2 se ha detectado inicio de deterioro del sustrato y del recubrimiento, y en E1 solamente en una de las réplicas de iroko.

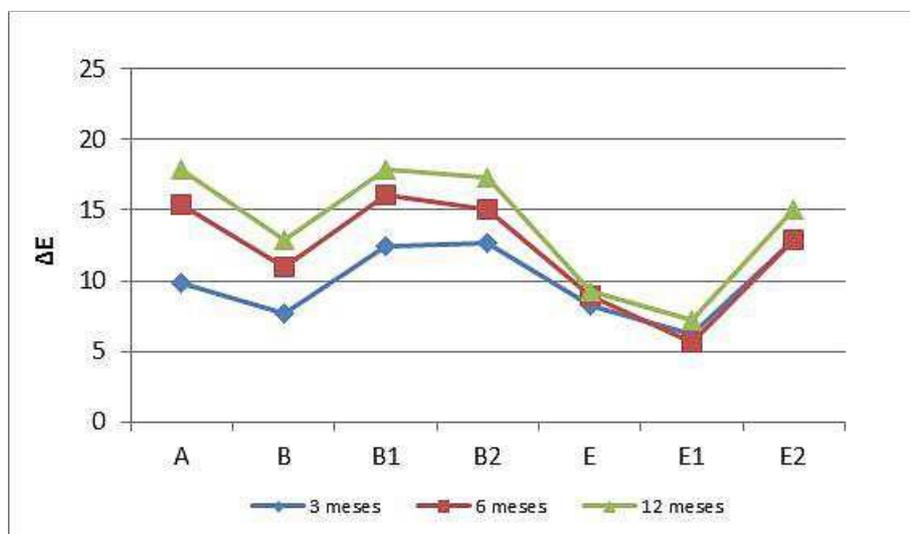


Figura 4.153. Representación de los valores promedio de diferencia de color,  $\Delta E$ , para los diferentes sistemas de acabado, a diferentes tiempos de exposición, aplicados sobre IROKO.

La variación de las coordenadas cromáticas, Figura 4.154, refleja claramente como el comportamiento de los recubrimientos depende de la especie de madera llegando a mostrar tendencias contrarias. Si bien en ambos casos la mayor contribución a la diferencia de color total es de la coordenada  $L^*$ , por oscurecimiento en el pino con  $\Delta L^* < 0$ , y por decoloración en iroko con  $\Delta L^* > 0$ . Los incrementos positivos de las coordenadas  $a^*$  y  $b^*$  en el pino se deben al amarilleamiento, mientras que en iroko, los incrementos son negativos debido a la pérdida del color original de soporte.

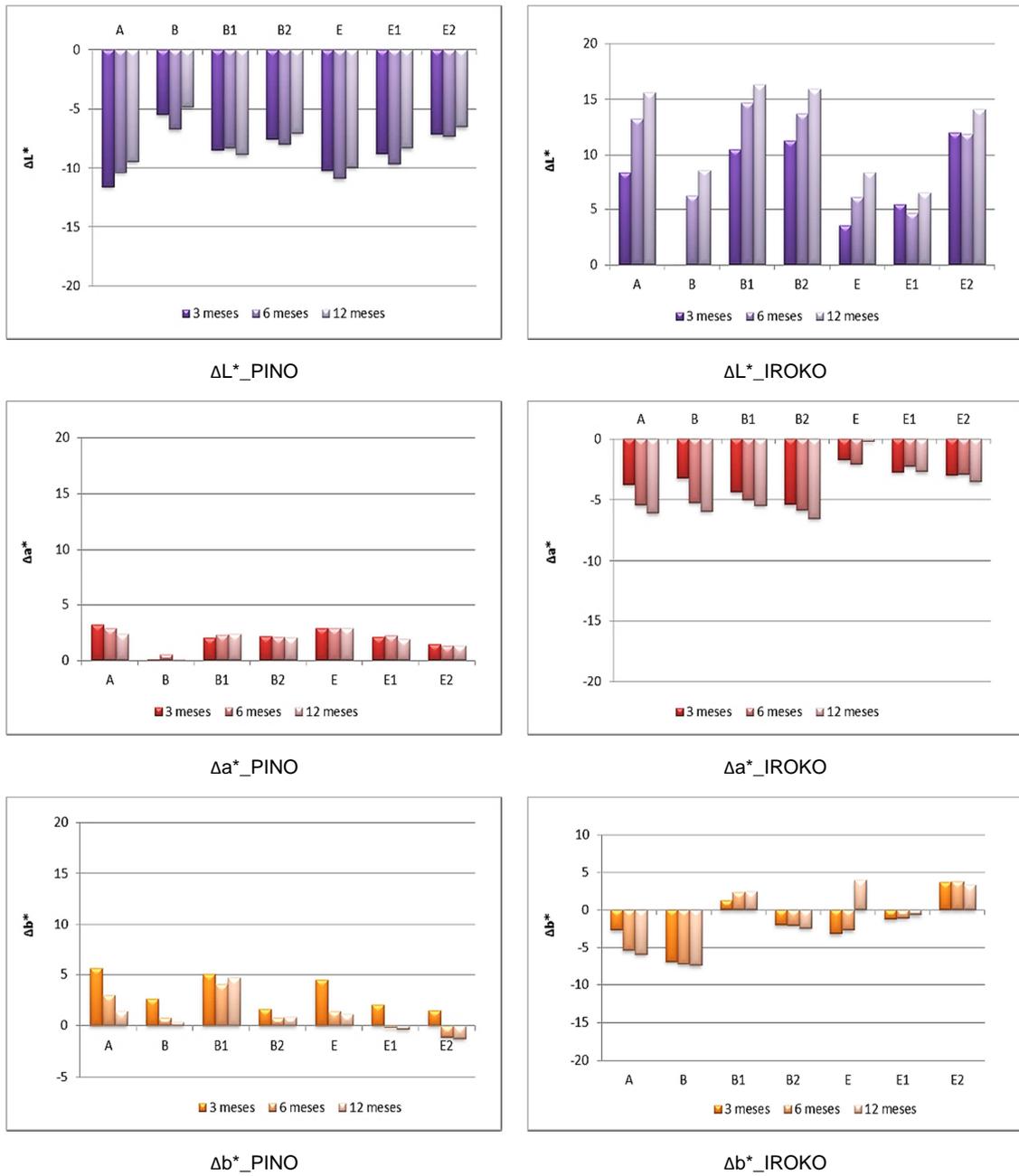


Figura 4.154. Variación de las coordenadas cromáticas a diferentes tiempos de exposición para cada una de las dos especies de madera ensayadas.

### 4.3.- Formulaciones con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

#### 4.3.1.- Descripción y caracterización de productos.

Con el aditivo de nanopartículas de óxido de titanio, TiO<sub>2</sub>, que según la información del fabricante, se puede utilizar bien como aditivo, bien como capa de imprimación, se han preparado muestras utilizándolo de las dos formas, Tabla 4.23.

Tabla 4.23. Procesos estudiados inicialmente utilizando el producto de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

Código	Descripción	Aditivo (%)
I1	Imprimación TiO <sub>2</sub> , producto con TiO <sub>2</sub> aplicado directamente	--
I1 + A	1 capa Imprimación TiO <sub>2</sub> + 1 capa Lasur base A	--
AI0,25	Lasur base + producto TiO <sub>2</sub> como aditivo	0,25
AI0,75	Lasur base + producto TiO <sub>2</sub> como aditivo	0,75

#### 4.3.1.1.- Valoración de aspecto en muestras aplicadas.

Para valorar el aspecto de las diferentes muestras, estas se aplican sobre pino, iroko y fibrocemento. Todos los productos se aplican según el procedimiento descrito en el apartado 3.2, excepto el producto I1 del que se aplica 1 capa con pincel hasta cubrición del soporte.

Una vez secas las capas aplicadas, se valora el aspecto de las mismas, según la escala de valoración de la Tabla 3.10, teniendo en cuenta que el aspecto sea homogéneo (extensibilidad, brillo, color), y que no existan defectos superficiales de ningún tipo apreciables visualmente, Tabla 4.24.

Tabla 4.24. Valoración de aspecto de las muestras aplicadas y secas sobre probetas de madera, iroko y fibrocemento. (Escala de valoración 1 (adecuado) – 3 (no adecuado)).

Muestra	Valoración PINO	Valoración IROKO	Valoración FIBROCEMENTO
I1	3	3	3
I1 + A	3	3	3
AI0,25	1	1	1
AI0,75	1	1	1

En la muestra I1, en la que se ha aplicado directamente el aditivo sobre los soportes y sin ningún acabado posterior, y en la muestra I1+A, con aplicación de lasur base después de la capa de imprimación, el aspecto es poco natural. La baja extensibilidad del producto de imprimación provoca falta de homogeneidad en el acabado y da color al soporte además de disminuir la transparencia. Dicha falta de naturalidad no cumple

con los requisitos estéticos buscados en este proyecto. La coloración se puede apreciar claramente en las aplicaciones realizadas sobre fibrocemento, Figura 4.155.

En las muestras AI 0,25 y AI 0,75, en las que el producto con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se utiliza como aditivo añadiéndolo al lasur base A, sí que se consiguen acabados incolores y transparentes que dejan apreciar el aspecto natural de la madera, Figura 4.156, con lo que a priori, cumplen con los requisitos estéticos buscados.



*Figura 4.155. Izquierda, Muestras I1, producto con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  utilizado como imprimación. Derecha, muestras I+A, producto con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  utilizado como imprimación, aplicado directamente sobre los soportes, protegido con una capa de lasur A. Soportes, de arriba abajo, PINO, IROKO y FIBROCEMENTO.*



*Figura 4.156. Izquierda, Muestras AI0,25%, producto con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  utilizado como aditivo al 0,25% en el lasur A. Derecha, muestras AI0,75%, producto con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  utilizado como aditivo al 0,75% en el lasur A. Soportes, de arriba abajo, PINO, IROKO y FIBROCEMENTO.*

#### 4.3.1.2.- Caracterización de propiedades ópticas.

En la Tabla 4.25 se resumen los valores promedio obtenidos para las mediciones de color de las muestras aplicadas y secas, y en la Figura 4.157, los valores de  $\Delta E$  respecto del producto base A.

Tabla 4.25. Coordenadas cromáticas de muestras aplicadas sobre probetas de PINO, IROKO y FIBROCEMENTO.

PINO			
	L*	a*	b*
I1	69,49	11,15	31,98
I + A	69,42	11,88	36,50
IA0,25	78,18	6,38	28,53
IA0,75	73,93	9,36	27,88
IROKO			
	L*	a*	b*
I1	53,92	7,21	16,34
I + A	53,50	8,91	23,07
IA0,25	47,55	11,99	23,43
IA0,75	50,64	11,85	22,60
FIBROCEMENTO			
	L*	a*	b*
I1	66,27	5,55	29,83
I + A	63,69	8,36	30,92
IA0,25	72,82	0,63	10,13
IA0,75	72,70	0,64	10,64

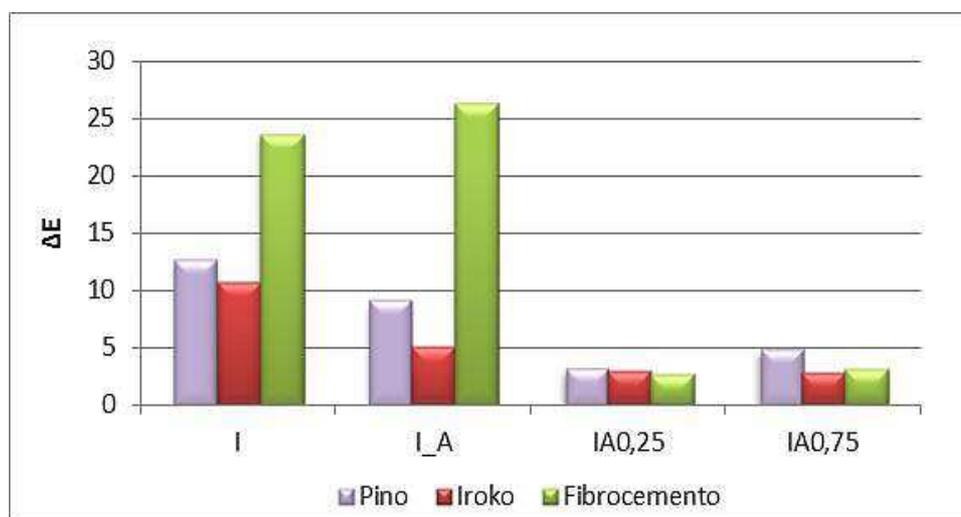


Figura 4.157. Diferencia de color respecto del formulado base, muestra A, calculada como  $\Delta E$ , en muestras con nanopartículas de  $TiO_2$  aplicadas sobre diferentes soportes.

Los cambios más destacados, respecto del lasur base, muestra A, se dan en las muestras en las que se utiliza el aditivo de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> como capa de imprimación, muestras I1 y I+A, apreciándose que cuanto más claro es el soporte base mayor es el cambio de coloración. Esto se debe, a que es un producto con alto contenido en sólidos con coloración amarilla intensa y que no se absorbe ni se extiende bien en el sustrato, lo que provoca la coloración de las muestras. Además por la falta de absorción y de homogenización se obtiene un aspecto final poco natural al que ya se ha hecho mención en la valoración de aspecto.

#### 4.3.1.3.- Caracterización de la adherencia al soporte.

Se valora la adherencia de los recubrimientos al soporte según el procedimiento y escala de valoración descritos en el apartado 3.4.2.4. Los resultados se resumen en la Tabla 4.26

Tabla 4.26. Resultados caracterización básica, adherencia al sustrato. (Escala de valoración 0 (adecuado) – 5 (no adecuado)).

Muestra	Valoración PINO	Valoración IROKO	Valoración FIBROCEMENTO
I1	3	4	5
I+A	3	4	4
AI0,25%	0	0	0
AI0,75	0	0	0

En las muestras en las que se utiliza el aditivo como imprimación sin protección, muestra I1, la adherencia inicial es tanto más baja cuanto menor es la absorción del soporte, mientras que en la muestra con capa de imprimación más capa de protección, muestras I+A, la adherencia tampoco es adecuada, lo que da idea de que durante el envejecimiento podrían originarse problemas de desprendimiento del recubrimiento, en cambio en las muestras en las que se utiliza el producto como aditivo, la adherencia inicial es buena.

#### 4.3.2.- Caracterización instrumental.

##### 4.3.2.1.- Espectroscopía FT-IR.

El espectro de la muestra I1, dispersión de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> aplicada directamente sobre pino, Figura 4.158, presenta bandas de absorción completamente distintas a las de las muestras AI 0,75 y AI 0,25, que son mezclas del formulado base A, al que se le ha añadido 0,75% y 0,25% respectivamente del aditivo de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Las bandas de estas últimas muestras coinciden de forma general con las de los espectros obtenidos para los diferentes formulados de la serie G0\_A, porque todos llevan la misma resina base, y como ya hemos indicado

anteriormente, las bandas de absorción características de la resina, componente mayoritario, apantalla las bandas de absorción de los aditivos.

En cuanto al producto I1, al estar aplicado sobre pino, y ser un producto con tan pocos sólidos y que no forma película, a diferencia de todos los otros formulados, las señales que proporciona son débiles, pero suficientes para comprobar que las bandas de absorción características de este compuesto son completamente diferentes a las de los otros por tener una naturaleza química distinta.

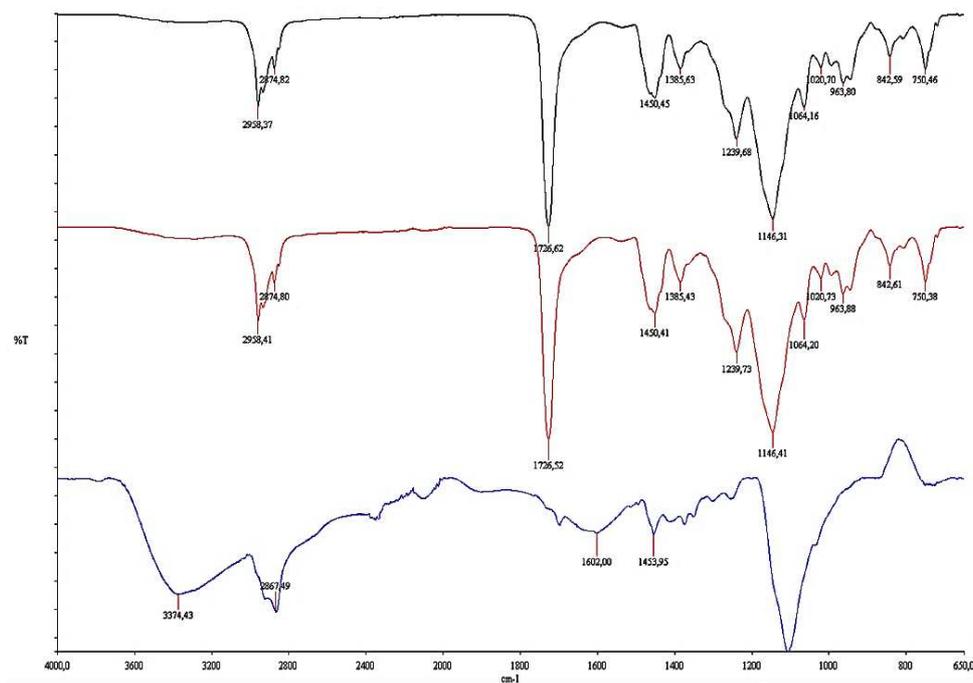


Figura 4.158. Espectros FT-IR para las muestras con nanopartículas de dióxido de titanio (---) muestra I1, (—) muestra A10,25, (-.-) muestra A10,75.

#### 4.3.2.2.- Microscopía electrónica de barrido, SEM.

Se examinó mediante SEM, con equipo de alta resolución, una muestra de película seca formada a partir de la aplicación de la mezcla del aditivo de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con el producto base A. En todos los casos se observa una distribución homogénea de los aditivos, y aparentemente no hay formación de agregados de las nanopartículas, solo de la sílice pirogénica en los casos en que se ha utilizado, ver Figura 4.159 a Figura 4.161. El aspecto de las muestras aplicadas, sin defectos visibles, junto con los resultados de estos análisis nos da cierta seguridad de que no hay agregados de nanopartículas, pero aun así, se han analizado las muestras mediante microscopía de transmisión electrónica para confirmarlo.

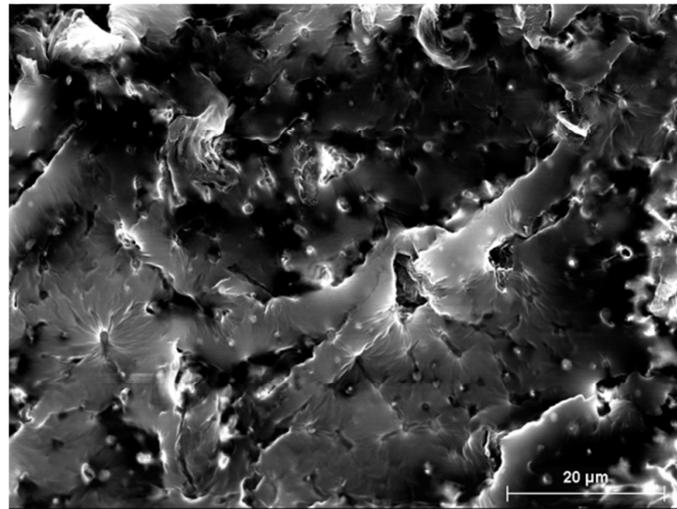


Figura 4.159. Muestra Al<sub>0,75</sub> (lasur base A + aditivo TiO<sub>2</sub>\_0.75%)

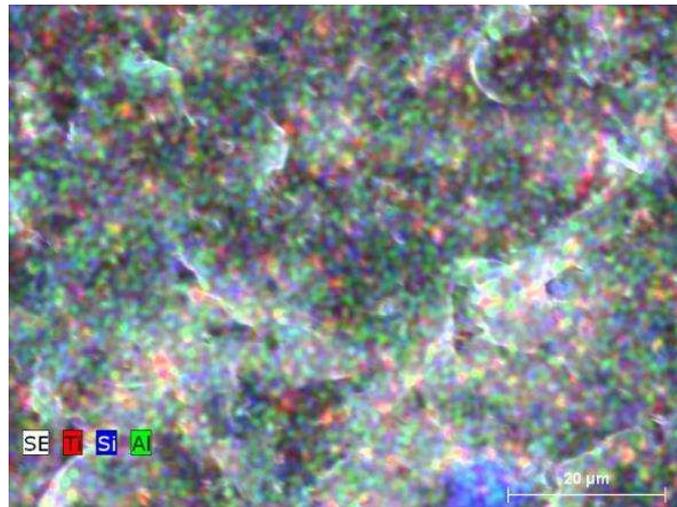


Figura 4.160. Mapping muestra Al<sub>0,75</sub>: Titanio, Silicio y Aluminio

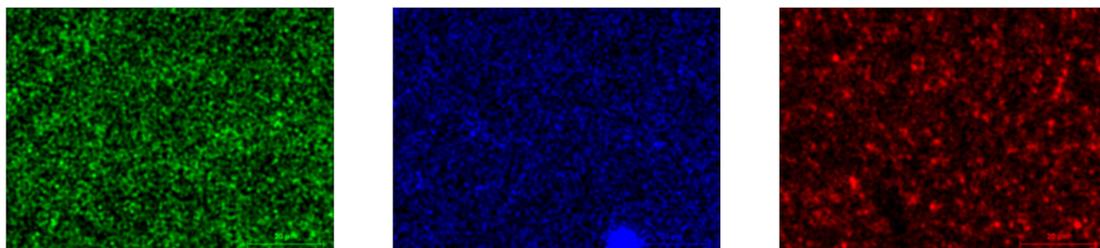


Figura 4.161. Mapping muestra Al<sub>0,75</sub>. De izquierda a derecha: Aluminio, Silicio y Titanio. Barra escala 20 μm.

#### 4.3.2.3.- Microscopía electrónica de transmisión, TEM.

A continuación se presentan algunas de las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica por transmisión para la muestra Al 0,75 por ser la de mayor contenido en nanopartículas y por lo tanto la que más riesgo de aglomeración presenta. El análisis de las imágenes nos confirma que las nanopartículas están dispersas en la película, además en todo su espesor, puesto que lo que estamos observando es un corte lateral de la misma, y no se han detectado agregados importantes. Pero comparando las imágenes sí que vemos que en la película, al igual que ocurría con las nanopartículas de óxido de zinc, muestra A2, quedan huecos libres, y en alguna zona pueden observarse agregados muy pequeños. A la hora de analizar estas muestras, hay que tener en cuenta que, en la formulación, además de la resina y las nanopartículas existen otras sustancias, tanto inorgánicas como orgánicas, con funciones distintas, pero necesarias, como cargas inorgánicas, ceras, surfactantes, etc. Es importante remarcar esto porque podemos ver estructuras que nos hagan pensar que son agregados de nanopartículas.

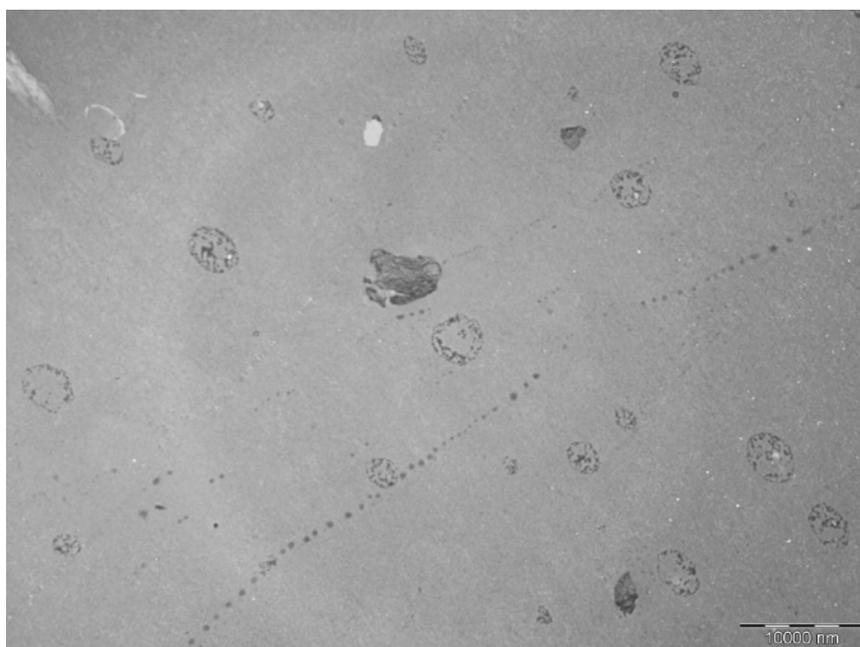
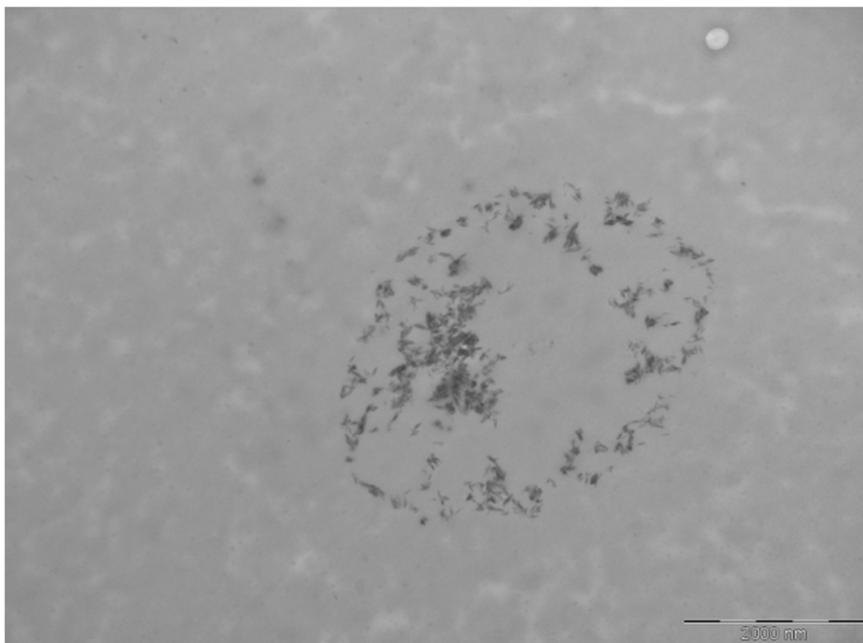


Figura 4.162. Imagen TEM de la muestra Al<sub>0,75</sub> con nanopartículas de óxido de titanio, TiO<sub>2</sub>. Se aprecia como las nanopartículas se concentran en ciertas zonas de la película, sin llegar a formar agregados. Barra escala 10.000nm.

En el caso de la mezcla con el aditivo con nanopartículas de óxido de titanio, como se puede ver en Figura 4.162 y en la Figura 4.163, parece que el efecto es similar al de las nanopartículas de óxido de zinc, aunque están distribuidas en toda la película, y en todo el espesor de esta, parece que se concentran en zonas, dejando muchos huecos libres, por los que puede penetrar la radiación llegando hasta el sustrato y provocar el inicio de las reacciones de fotooxidación de este.



*Figura 4.163. Imagen TEM a 15000x de la muestra Al<sub>0,75</sub> con nanopartículas de óxido de titanio, TiO<sub>2</sub>. Se aprecia como las nanopartículas se concentran en puntos, como en el caso anterior, sin llegar a formar agregados. Barra escala 2.000 nm.*



*Figura 4.164. Imagen TEM a 100000x de la muestra Al<sub>0,75</sub> con nanopartículas de óxido de titanio, TiO<sub>2</sub>. Disposición de las nanopartículas en los puntos donde se concentran. Barra escala 200 nm.*

#### 4.3.2.4.- Calorimetría diferencial de barrido, DSC.

Al igual que en las mezclas del apartado 4.2.1.2.4, se detecta:

- una  $T_f$  alrededor de 127°C que se corresponde con la temperatura de fusión de la cera de polietileno utilizada en la formulación base como agente mateante.
- dos  $T_g$  correspondientes a las dos resinas utilizadas. La  $T_g$  más baja,  $T_{g1}$ , de la resina 1, mayoritaria en la formulación, y una  $T_g$  más alta,  $T_{g2}$ , de la resina 2 minoritaria y utilizada para mejorar la resistencia a la pegajosidad o blocking.
- una disminución en la temperatura de transición vítrea, principalmente de la  $T_{g2}$ , como consecuencia de la aditivación del producto base A, con el aditivo de nanopartículas de  $TiO_2$ , Tabla 4.27, aumentando ligeramente la disminución con el aumento de la concentración.

Tabla 4.27. Tabla resumen resultados DSC, comparación formulados aditivados con nanopartículas de óxido de Titanio,  $TiO_2$ , muestras AI0,25 y AI0,75.

Muestra	$T_{g1}(^{\circ}C)$	$T_{g2}(^{\circ}C)$	$T_f (^{\circ}C)$
A	-18,86	88,06	127,25
AI 0,25	-18,42	53,24	127,69
AI 0,75	-17,84	51,50	127,43

Como se ha comentado en los resultados del apartado 4.2.1.2.4, una disminución de la  $T_g$  implica un aumento en la elasticidad del recubrimiento, lo que resulta positivo para el uso en exterior, pero, puesto que la  $T_g$  que más disminuye es la de la resina utilizada para mejorar la resistencia frente al blocking, podrían darse problemas de pegajosidad a temperaturas de uso superiores a 40°C<sup>10-11, 13</sup>.

La disminución de la  $T_g$  puede deberse a un aumento del volumen libre en la interfase polímero – partículas<sup>8, 9, 11</sup>.

### 4.3.3.- Pruebas de eficacia.

#### 4.3.3.1.- Solidez a la luz. Resistencia a la radiación en seco.

En la prueba de solidez a la luz en seco mediante exposición a una lámpara de xenon sin periodos de pulverización, se decide preparar muestras adicionales, utilizando el aditivo con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , como imprimación, y la posterior aplicación del lasur base A aditivado con las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ , que en las pruebas de TEM habíamos observado que se distribuían dejando menos huecos libres en la película que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y las de  $\text{ZnO}$ , con la finalidad de comprobar si así aumentábamos la protección del sustrato. En la Tabla 4.28 se describen las muestras estudiadas en esta prueba, aplicadas sobre pino silvestre seleccionado como sustrato para caracterizaciones previas al ser el que establece la serie de normas para exterior UNE EN 927.

Tabla 4.28. Muestras con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  estudiadas en la prueba de solidez a la luz en seco.

Código	Descripción	Aditivo (%)
I1	Imprimación $\text{TiO}_2$ , producto con $\text{TiO}_2$ aplicado directamente	--
I1 + A	1 capa Imprimación $\text{TiO}_2$ + 1 capa Lasur base A	--
IA0,25	Lasur base + producto $\text{TiO}_2$ como aditivo	0,25
IA0,75	Lasur base + producto $\text{TiO}_2$ como aditivo	0,75
I1 +A1_8%	1 capa Imprimación $\text{TiO}_2$ + 1 capa (Lasur base A+ $\text{CeO}_2$ 8%)	8
I1 + A1_16%	1 capa Imprimación $\text{TiO}_2$ + 1 capa (Lasur base A+ $\text{CeO}_2$ 16%)	16

En la Figura 4.165 se pueden observar las muestras tras distintos tiempos de exposición.



Figura 4.165. Seguimiento de resultados de la exposición en seco a distintos periodos de exposición con lámpara de xenon en seco.

### ➤ Evaluación de aspecto.

A diferencia de lo que ocurría en las formulaciones con nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  y de  $\text{ZnO}$ , apartado 4.2.2.1, en estas los cambios de color no son apenas significativos. A corto plazo, tras 100 horas de exposición a la radiación en seco, en general los cambios en las muestras en las que se utiliza el producto con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  como imprimación son poco significativos frente a los hallados en exterior en sistemas transparentes, y en menor extensión que cuando se utiliza el producto como aditivo. El inconveniente es que dicha imprimación resta aspecto natural al conjunto, comparado con las muestras sin imprimación.

Se continúa con el envejecimiento con lámpara de xenon en seco hasta 500 horas, ensayando en la misma carga probetas de referencia de la muestra base A aplicada sobre pino, Figura 4.166.

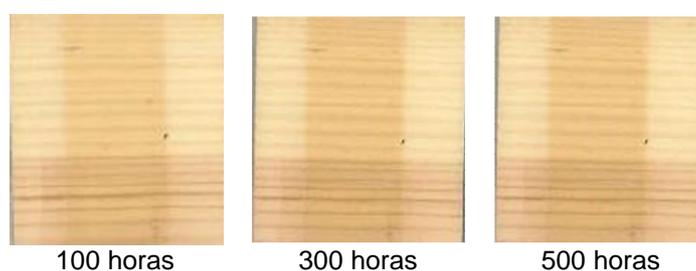


Figura 4.166. Seguimiento de la exposición en seco a distintos periodos de exposición con lámpara de xenon en seco del lasur base A sin filtros aplicado sobre pino. Muestras ensayadas en la misma carga que las de la Figura 4.165.

En la valoración de aspecto visual, se observa como el comportamiento de todas las muestras con nanopartículas de óxido de titanio es en todos los periodos de exposición significativamente mejor que el del producto base A. Además, al comparar el efecto que se produce en el pino, vemos como en A aparece el típico amarilleamiento por formación de sustancias o- y p-quinoides, mientras que en las muestras con  $\text{TiO}_2$ , aunque hay un cambio de color, poco significativo, este consiste en un agrisado-azulado.

Al comparar las mediciones de color, todos los formulados con  $\text{TiO}_2$  presentan una diferencia de color,  $\Delta E$ , tras 500 horas, menor de 5, frente a los 11,35 puntos de la muestra de pino con el producto base A. Se confirma lo que se ha estado verificando en pruebas anteriores, que la mejora es significativa al utilizar el aditivo con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , pero el problema con estas muestras es que el aspecto no acaba de ser satisfactorio al perder el aspecto natural.

### ➤ Medidas de color.

A corto plazo, tras 100 horas de exposición, no se obtienen cambios significativos en la diferencia de color, resultando valores entre 1,5 y 2,8 puntos para la diferencia de color total,  $\Delta E$ , que no son apreciables por la vista. El mejor comportamiento se obtiene al combinar una capa de imprimación de nanopartículas  $\text{TiO}_2$  con una capa de

lasur base aditivado con un 8% de la dispersión de nanopartículas de óxido de cerio, y el peor con la mezcla IA0,25 y al combinar una capa de imprimación de nanopartículas TiO<sub>2</sub> con una capa de lasur base aditivado con un 16% del aditivo de CeO<sub>2</sub>.

En la Figura 4.167 se puede apreciar que el cambio más importante en todos los sistemas se produce durante las 100 primeras horas de exposición, entre 1,8 y 2,5 puntos, mientras que en el resto de periodos de exposición el incremento es de entre 1 y 1,5 puntos.

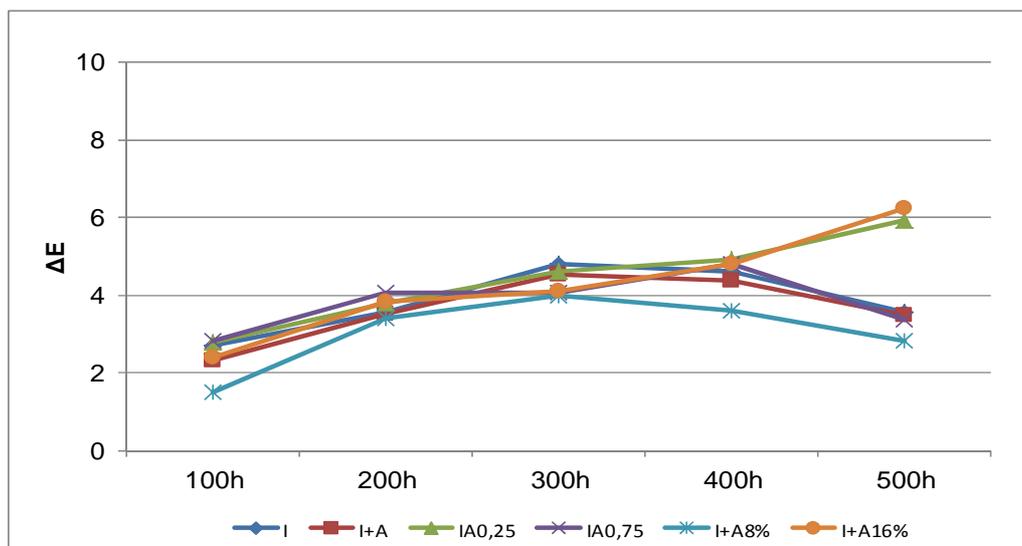


Figura 4.167. Diferencia de color,  $\Delta E$ , para los procesos con dispersión de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> para distintos tiempos de exposición a las lámparas de xenon en seco.

Durante la exposición, todas las muestras, excepto IA0,25 y I+A\_16%, siguen el mismo patrón de comportamiento, estabilizándose el cambio de color a las 300 horas, y produciéndose inversiones de comportamiento a partir de las 400 horas. En cambio las muestras IA0,25 y I+A\_16%, se comportan del mismo modo y la diferencia de color continua aumentando durante toda la exposición.

Aun así, valores de  $\Delta E$  de entre 3,5 y 6 puntos para sistemas de acabado transparentes para exterior se considerarían adecuados, siempre que la película esté en buen estado, como es el caso, teniendo en cuenta los valores habituales entre 5 y 15 puntos que suelen obtenerse en los sistemas incoloros disponibles en el mercado.

En la Figura 4.168, se comparan los sistemas con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> ensayados con el lasur base, muestra A, sin filtros, y el lasur A con filtros orgánicos, muestra B, así como con el lasur base aditivado con nanopartículas de CeO<sub>2</sub>.

En todos los casos en los que se utilizan las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se consigue mejorar ligeramente el comportamiento de la muestra B con filtros orgánicos, excepto en la muestra IA0,25 que se comporta igual que la B, y la muestra I+A1\_16% que se comporta peor que la muestra B.

Si nos centramos en las muestras con acabado con nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ , en las que previamente se ha aplicado imprimación con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , disminuye la diferencia de color respecto de las que no llevan dicha capa, si bien estos sistemas tienen el problema del aspecto poco natural que les confiere el aditivo de  $\text{TiO}_2$ , así como de una adherencia inicial baja.



Figura 4.168. Comparación sistemas con aditivo de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , con el lasur base A y el lasur B con filtros orgánicos. Prueba solidez a la luz en seco.

De los sistemas ensayados en esta prueba, atendiendo a los requisitos estéticos del mercado y a los cambios de color tras la exposición, la muestra más adecuada sería la AI0,75.

En el seguimiento de la exposición mediante espectroscopia FT-IR no se han detectado cambios destacables entre los espectros de las muestras antes y después de la exposición, lo que era de esperar dados los pocos cambios que se aprecian en la valoración visual, y que en todo caso se deben a cambios en el sustrato más que en el recubrimiento. A modo de ejemplo se presentan los espectros superpuestos, antes y después de la exposición, de la muestra I, Figura 4.169, y de la muestra IA0,75, Figura 4.170.

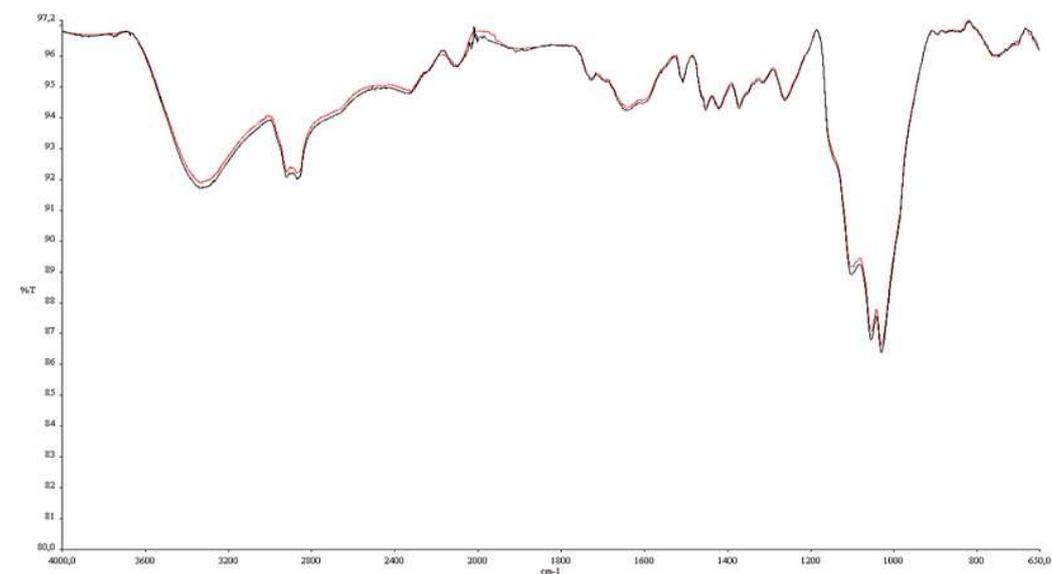


Figura 4.169. Espectros FTIR superpuestos del producto I aplicado sobre pino antes y después de 500 horas de envejecimiento artificial con lámparas de xenon en seco. No se aprecia ningún cambio en la naturaleza química del producto.

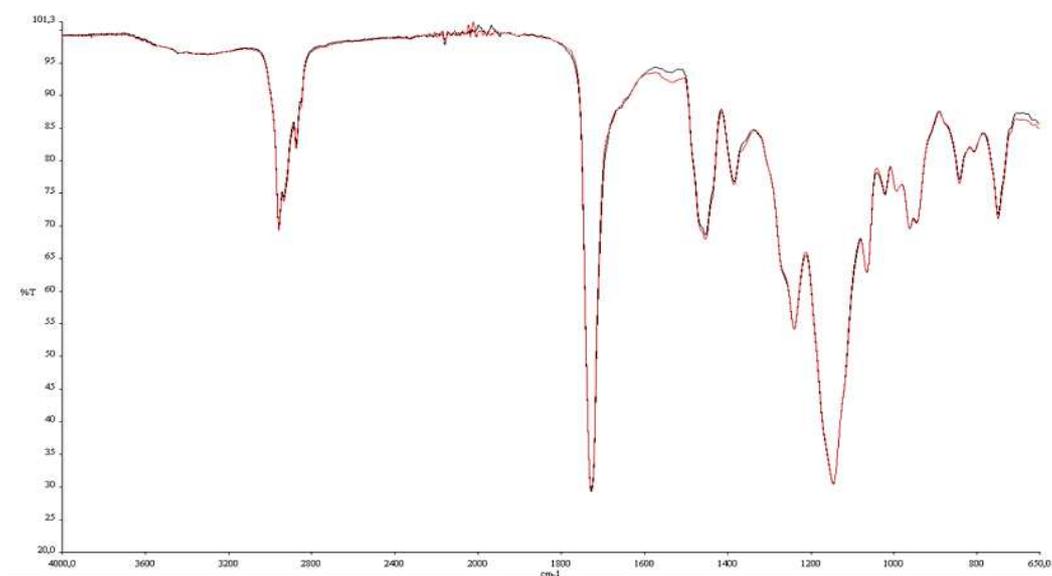


Figura 4.170. Espectros FTIR superpuestos del producto Al0,75 aplicado sobre pino antes de envejecimiento artificial con lámparas de xenon en seco (---) y tras 500 horas de exposición (---)

**4.3.3.2- Envejecimiento artificial con lámparas UV y pulverización.**

Para la prueba de envejecimiento artificial con ciclos de condensación - radiación - pulverización se descartaron las muestras con recubrimiento superior aditivado con nanopartículas de óxido de cerio porque, aunque los resultados parecían prometedores, por aspecto, no tendrían cabida en el mercado y se seleccionaron las muestras de la Tabla 4.29, incluyendo las muestras con el aditivo de TiO<sub>2</sub> como imprimación para verificar si se producían problemas por adherencia inicial baja. Se aplicaron sobre pino, iroko, y fibrocemento, Figura 4.171.

Tabla 4.29. Muestras expuestas 504 horas a ciclos de envejecimiento artificial en equipo QUV.

Código	Descripción	Aditivo (%)
I1	Imprimación nanopartículas TiO <sub>2</sub>	--
I + A	1 capa de imprimación nanopartículas TiO <sub>2</sub> + 1 capa lasur base A	--
IA0,25	1 capa mezcla lasur base A y aditivo de nanopartículas de TiO <sub>2</sub>	0,25
IA0,75	1 capa mezcla lasur base A y aditivo de nanopartículas de TiO <sub>2</sub>	0,75



Figura 4.171. Muestras aplicadas y selladas sobre, IROKO, PINO y FIBROCEMENTO, antes del envejecimiento, 0 horas.

Se sometieron a la prueba de envejecimiento artificial con lámparas UV-A340, en lugar de xenon, y combinando ciclos de condensación – radiación – pulverización, en equipo QUV, según norma UNE EN 927-6, realizando un ensayo previo durante solo 3 ciclos de 168 horas cada uno para simular un comportamiento a corto plazo.

### ➤ **Medidas de color**

En las siguientes gráficas se representan las variaciones de color total,  $\Delta E$ , para las diferentes muestras tras los tres ciclos de exposición, aplicadas sobre tres sustratos distintos.

Atendiendo únicamente a los valores de diferencia de color,  $\Delta E$ , se confirma de nuevo que el problema es más por la baja resistencia de los soportes de madera que por la eficacia de los acabados, Figura 4.172. Los valores más altos se obtienen con las muestras de pino, seguidas de las de iroko, y las diferencias más pequeñas se registran en las muestras de fibrocemento, a excepción de la muestra I, porque la imprimación no tiene bastante adhesión sobre el soporte y se va desprendiendo dejando el soporte al descubierto, Figura 4.176.

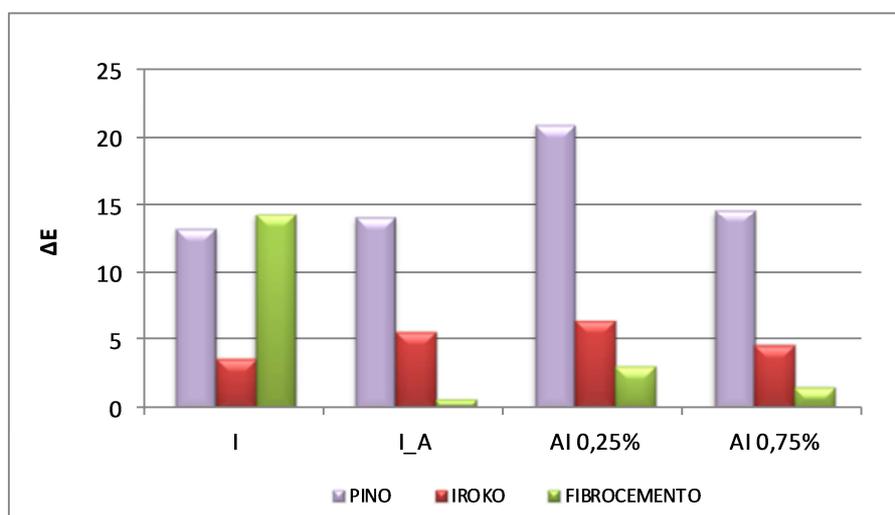


Figura 4.172. Diferencia de color,  $\Delta E$ , tras los tres ciclos realizados de envejecimiento artificial, para los procesos de acabado con dispersión de nanopartículas de  $TiO_2$  sobre los tres sustratos estudiados.

En las muestras de pino, Figura 4.173, el cambio más significativo se produce durante las primeras 168 horas y a partir de ahí la tendencia se mantiene, aumentando gradualmente con el tiempo de exposición. La menor diferencia de color se obtiene con las muestra I, aditivo directamente aplicado sobre el soporte y sin recubrimiento protector, y la muestra I+A, con el aditivo aplicado sobre el soporte más una capa de recubrimiento del producto base A. Mientras que en la muestra AI0,25, el cambio de color aumenta con las horas de exposición durante los tres ciclos de ensayo, en la muestra AI,75, se produce una estabilización a partir del segundo ciclo.

En las muestras de iroko, Figura 4.174, el cambio más significativo se produce durante las primeras 168 horas, pero no hay una tendencia clara y si una inversión de comportamiento con el tiempo de exposición en el caso de la muestra AI0,75, aunque la diferencia es solo de 1 punto por lo que se podría decir que está dentro del error del ensayo, y que el color se mantiene. La menor diferencia de color se obtiene también con las muestra I, aditivo directamente aplicado sobre el soporte y sin recubrimiento

protector, en cambio en esta especie de madera la muestra I+A, con el aditivo aplicado sobre el soporte más una capa de recubrimiento del producto base A, se comporta peor que el resto a medio plazo. Tras 504 horas de exposición, las diferencias de color menores se obtienen para las muestras I y IA0,75, mientras que visualmente sería la muestra IA0,75 la que mejor se comportaría.

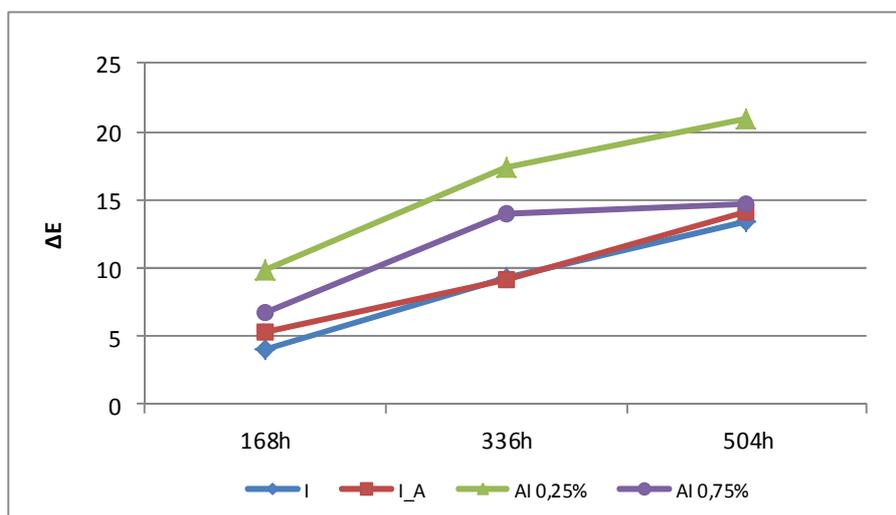


Figura 4.173. Diferencia de color,  $\Delta E$ , tras los diferentes ciclos realizados de envejecimiento artificial, para los procesos de acabado con dispersión de nanopartículas de  $TiO_2$  sobre PINO.

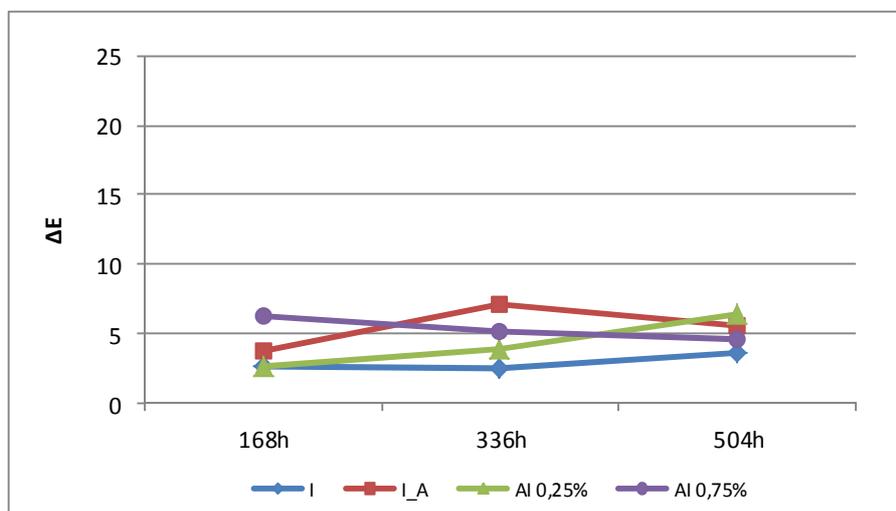


Figura 4.174. Diferencia de color,  $\Delta E$ , tras los diferentes ciclos realizados de envejecimiento artificial, para los procesos con dispersión de nanopartículas de  $TiO_2$  sobre IROKO.

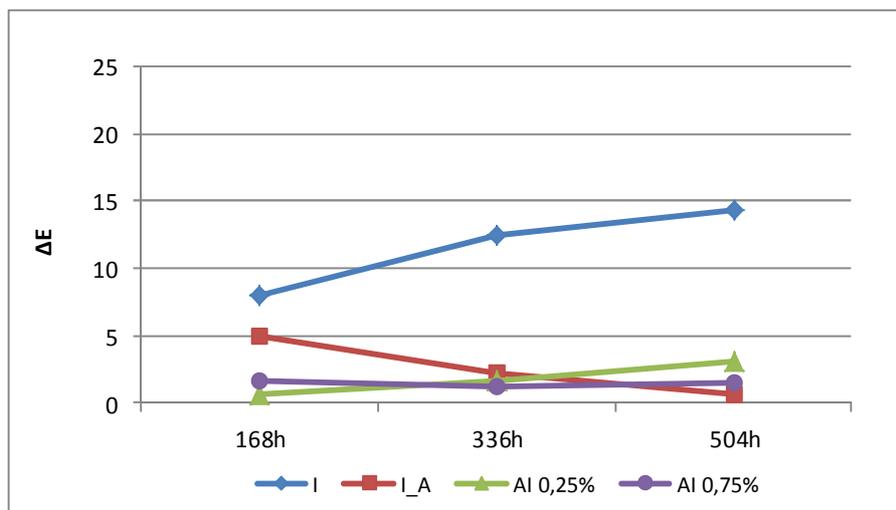


Figura 4.175. Diferencia de color,  $\Delta E$ , para los procesos de acabado con dispersión de nanopartículas de  $TiO_2$  sobre FIBROCEMENTO.

En el caso del fibrocemento, Figura 4.175, se obtienen los valores más bajos, al tratarse de un soporte inerte frente a la radiación, y nos sirve como referencia para ver la influencia del sustrato en el comportamiento final de las muestras, pero además para discriminar entre formulados, atendiendo únicamente a su comportamiento. En este soporte, a diferencia de los otros, la muestra I1 es la que peor se comporta, con valores excesivamente altos comparado con el resto de las muestras, pero la explicación la encontramos al valorar la muestra visualmente, Figura 4.176, y es que existe una degradación del recubrimiento debido a que, al tratarse de un soporte poco o nada poroso, el aditivo se ha quedado en superficie y sin agarre, por lo que, por el efecto combinado de la condensación – radiación –pulverización, ha acabado cuarteando y soltándose.



Figura 4.176. Detalle del defecto en la muestra I1 aplicada sobre FIBROCEMENTO tras 168 horas de exposición.

#### ➤ Valoración de aspecto.

En la valoración visual de las muestras, verificamos que basarse sólo en la diferencia de color puede llevar a conclusiones erróneas. En las muestras sobre fibrocemento, a corto plazo, aparte del defecto ya comentado de la muestra I1, en la muestra I+A, Figura 4.177, hay una zona con cambio de color, pero no por la radiación sino por

entrada de humedad. En cambio en las dos muestras con mezcla, Al<sub>0,25</sub> y Al<sub>0,75</sub>, que son incoloras, no se observa ni cambio de color o brillo, ni aparición de ningún tipo de defecto.

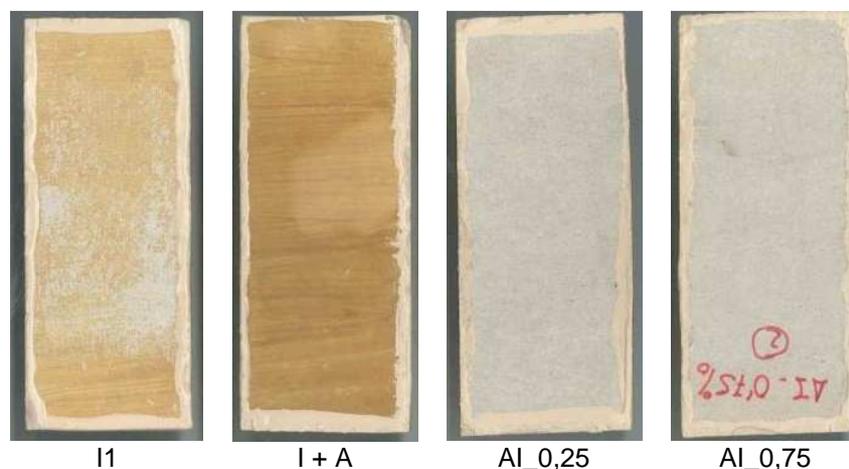


Figura 4.177. Muestras aplicadas sobre FIBROCEMENTO tras 168 horas de exposición.

En las muestras aplicadas sobre pino, a corto plazo en el producto I1 se observa un comportamiento homogéneo, con cambio de color pero sin defectos superficiales debidos a la humedad, ni cuarteamientos, porque está absorbido en la madera, Figura 4.180. En general, las diferencias de color no son significativas si comparamos por ejemplo con los amarilleamientos que se obtenían en la serie de productos con nanopartículas de CeO<sub>2</sub> y ZnO con filtros convencionales y con mezcla de nanopartículas de óxido de cerio y de zinc, si bien el problema de estas muestras con nanopartículas de óxido de titanio, comparado con las otras, es que en estas últimas, como ya se ha comentado, el aspecto no acaba de convencer pues resta naturalidad. El cambio de color más significativo se observa en las muestras con mezcla, Al<sub>0,25</sub> y Al<sub>0,75</sub>, y se debe al amarilleamiento del soporte por fotodegradación de la lignina, mientras que la película de acabado está en buen estado, Figura 4.178.

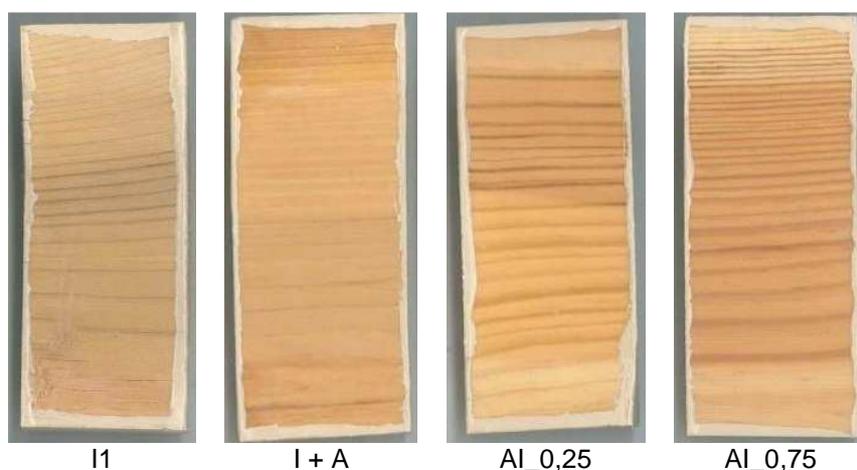


Figura 4.178. Muestras aplicadas sobre PINO tras 168 horas de exposición.

En las muestras aplicadas sobre iroko, Figura 4.179, la que peor aspecto presenta es la muestra I1, porque, aparte de cambio de color, hay como una especie de erosión de la zona expuesta, probablemente porque el aditivo tiene menos agarre aquí que en el pino al ser una especie de madera con menor absorción y mayor probabilidad de exudados, y se va soltando, aunque más lentamente que en el fibrocemento. Por otra parte, el aspecto que presenta la muestra I+A, Figura 4.180, nos indica entrada y retención de humedad, con diferente decoloración de la fibra de madera.

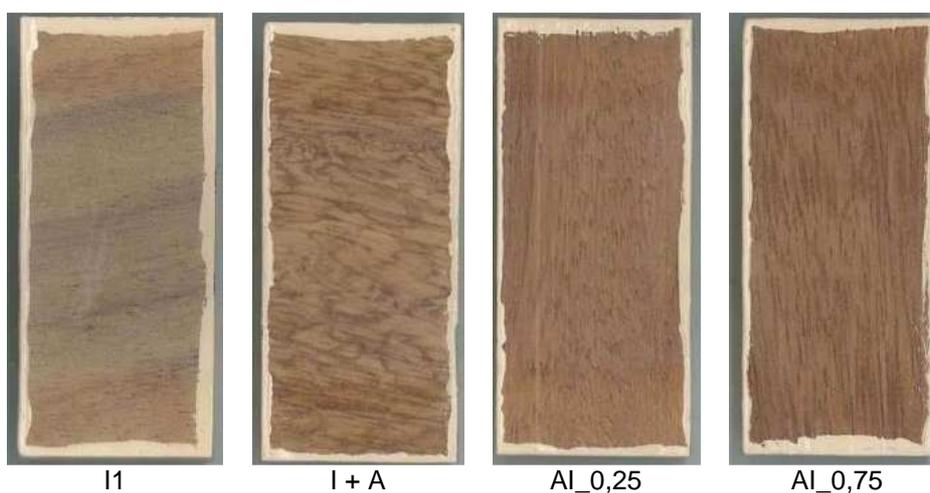


Figura 4.179. Muestras aplicadas sobre IROKO tras 168 horas de exposición.

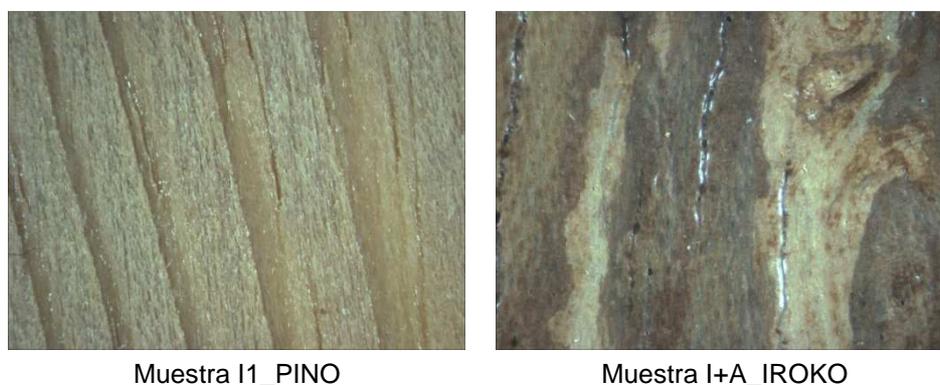


Figura 4.180. Detalle de las muestra I1 sobre pino y la muestra I+A sobre iroko. Imágenes tomadas con equipo de análisis de imagen a 40x, tras 168 horas de envejecimiento.

En la Figura 4.181, se pueden ver las muestras tras el segundo ciclo de exposición, 336 horas. A medio plazo, se van acentuando los efectos debidos a la entrada de humedad observados tras el primer ciclo de envejecimiento.



Figura 4.181. Muestras aplicadas sobre FIBROCEMENTO, PINO e IROKO tras 336h horas de exposición. De izquierda a derecha: muestra I1, muestra I+A, muestra AI 0,25, muestra AI0,75.

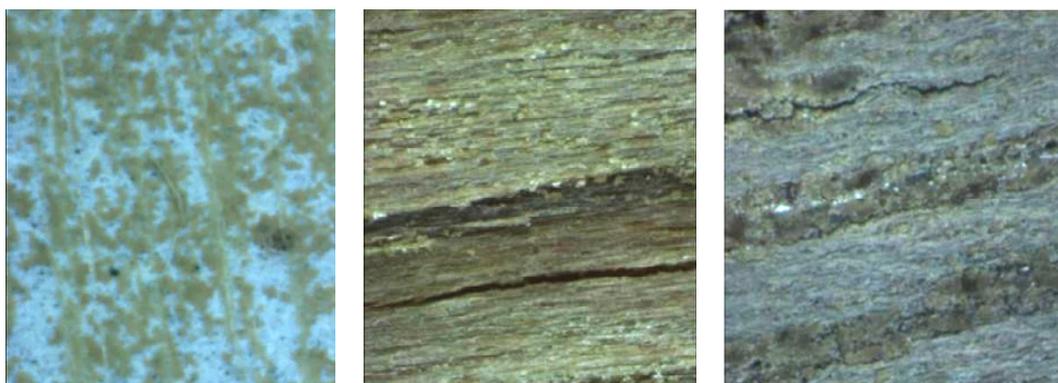


Figura 4.182. Detalle de las muestras I1, sobre fibrocemento, pino e iroko. Imágenes tomadas con equipo de análisis de imagen a 40x, tras 336 horas de envejecimiento.

En la Figura 4.182 se observa cómo el mismo defecto que se había observado en el fibrocemento con la muestra I1 aparece también en los otros soportes, lo que ocurre es que en las maderas tiene más adherencia. Se pueden observar también las grietas en los soportes, debidas a la falta de protección. Este efecto solo se observaba claramente en las medidas de color con la muestra de fibrocemento, no siendo claro en la valoración a simple vista.

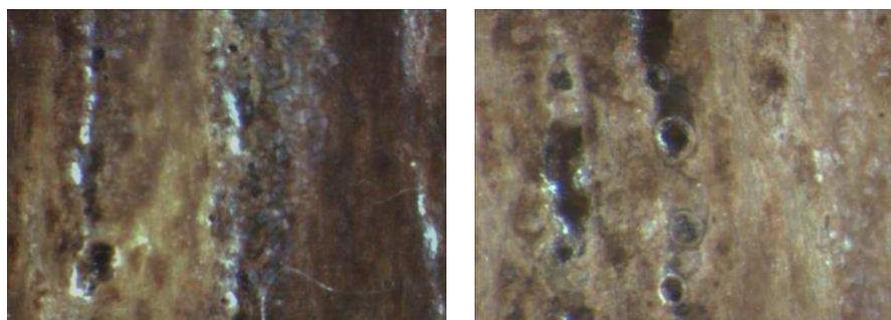


Figura 4.183. Detalle del defecto observado en la muestra I+A, sobre iroko. Imágenes tomadas con equipo de análisis de imagen a 40x, tras 336 horas de envejecimiento.

En la Figura 4.183 se puede apreciar la entrada de humedad que queda retenida formando velados, distribuidos de manera no homogénea sobre la superficie, debido a la formación de microburbujas en los poros irregulares del soporte de iroko durante la aplicación de la capa de producto A.

Tras 504 horas de exposición, Figura 4.184, las muestras I y I+A, son las que peor están al verse afectado el recubrimiento y el sustrato, mientras que en las muestras A10,25 y A10,75 tanto la película de acabado como el sustrato se encuentran en buen estado, si bien las muestras de madera, pino e iroko, sí que presentan cambio de coloración, más destacable en las muestras de iroko debido a que la protección frente a la radiación no es suficiente para frenar el proceso de fotodegradación de la lignina en la madera, lo que se confirma al no presentar las muestras de fibrocemento cambio de color. En la Figura 4.185 a Figura 4.188, se puede ver el estado de las muestras con más detalle



Figura 4.184. Muestras aplicadas sobre FIBROCEMENTO, PINO e IROKO tras 504h horas de exposición. De izquierda a derecha: muestra I1, muestra I+A, muestra AI 0,25, muestra AI0,75.



Figura 4.185. Muestra I, en pino e iroko, tras 504 horas de exposición. Detalle a 50x. Aparición de grietas en los soportes.

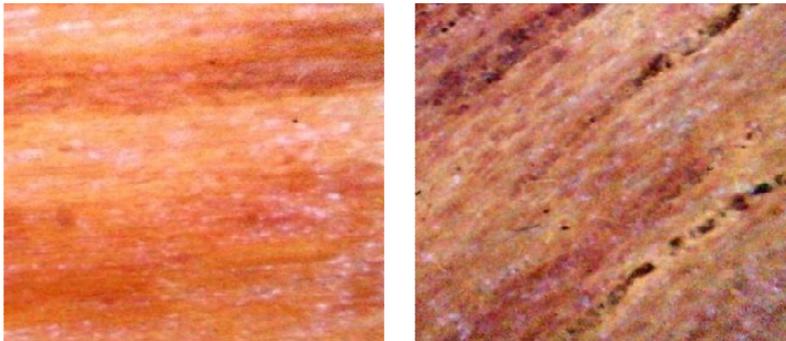


Figura 4.186. Muestra I+A, en pino e iroko, tras 504 horas de envejecimiento. Detalle a 50x. Oscurecimiento de fibras por entrada de humedad en las muestra de pino. Agrietamiento del soporte en la zona con poros en la muestra de iroko.

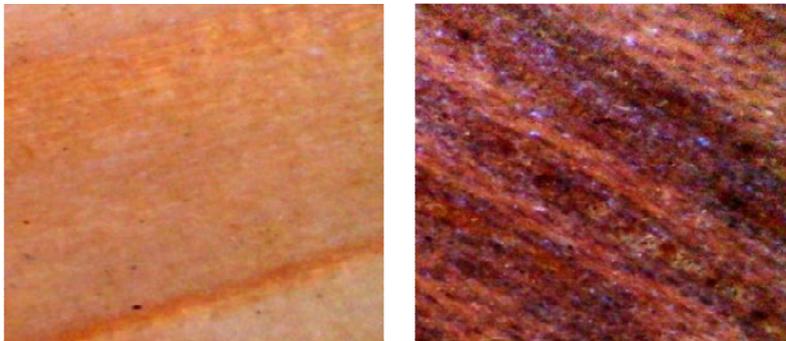


Figura 4.187. Muestra A10,25, en pino e iroko, tras 504 horas de envejecimiento. Detalle a 50x. Película en buen estado.

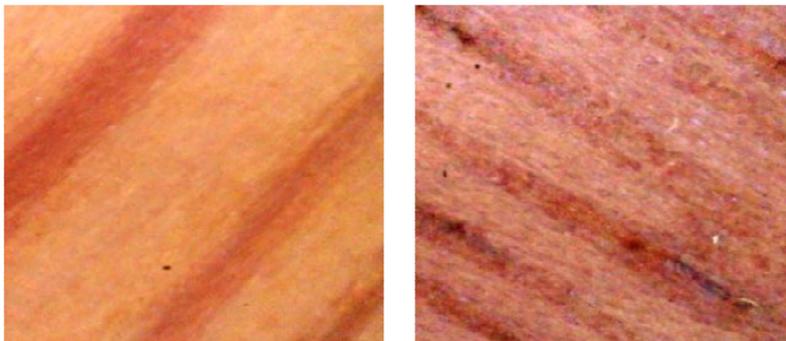


Figura 4.188. Muestra A10,25, en pino e iroko, tras 504 horas de envejecimiento. Detalle a 50x. Película en buen estado.

Los resultados obtenidos en conjunto para las diferentes muestras y pruebas con el aditivo de nanopartículas de óxido de titanio, indican que las muestras con mezcla, AI0,25 y AI0,75, son las únicas que garantizan una durabilidad del recubrimiento con mayor protección del soporte frente a la humedad, si bien no se frenan los cambios de color como consecuencia de la fotodegradación de la lignina, comportándose mejor en este sentido la muestra AI0,75, con la que se decide seguir trabajando. Por otra parte se realizan nuevas aplicaciones de la muestra I+A, ya que los defectos que se han detectado pensamos que podrían deberse a un problema del proceso de aplicación, y, si funcionase, sería un proceso más práctico a nivel de uso final al evitarse procesos de mezcla.

#### 4.3.3.3.- Envejecimiento natural.

Para el estudio de envejecimiento natural se seleccionan la muestra I+A, con el producto de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> como imprimación más la capa de lasur base A como acabado, para confirmar si se reproducen los mismos resultados que en la prueba de envejecimiento artificial, y la muestra AI0,75, en la que el producto se utiliza como aditivo, por ser para la que mejores resultados en conjunto se han obtenido, Tabla 4.30.

Tabla 4.30. Procesos aplicados para el estudio de envejecimiento natural utilizando el aditivo con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

Código	Descripción
I1 + A	1 capa aditivo nanopartículas TiO <sub>2</sub> como imprimación + 1 capa lasur base A
IA0,75	Fórmula base con resina ACR + dispersión nanopartículas TiO <sub>2</sub> (0,75%)

Se valoran las muestras aplicadas antes de la exposición natural, Figura 4.189. En el caso de las muestras I+A, el aspecto sobre las muestras de pino no es el aceptado en el mercado por falta de naturalidad, pero en el caso de las muestras de iroko se considera defectuoso y descartable directamente debido a una falta de homogeneidad y de transparencia, además del aspecto poco natural. Posiblemente la capa de lasur ha disuelto la capa de imprimación, lo que no ha ocurrido en pino aplicada de la misma manera, ni era evidente en las pruebas anteriores. Además se observa una gran diferencia entre réplicas debido a la falta de homogenización de la capa de imprimación como consecuencia de la difícil extensibilidad y la mala absorción del producto con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

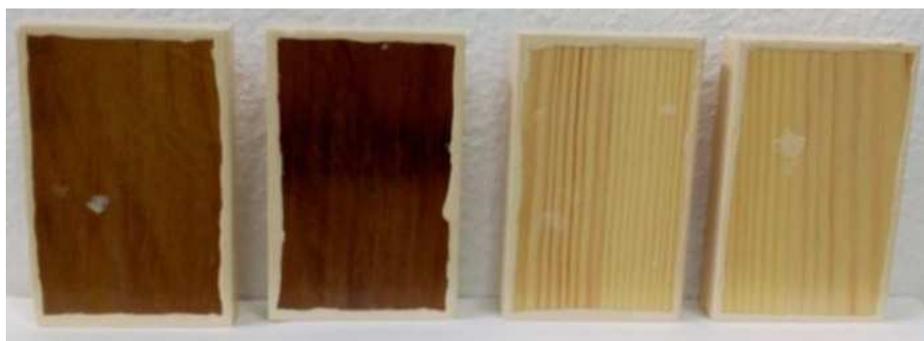
En cambio, en la muestra AI0,75 el aspecto es adecuado y no se detectan diferencias entre réplicas como consecuencia del proceso de acabado.

Tabla 4.31. Valoración de aspecto de las muestras utilizando el aditivo con nanopartículas de  $TiO_2$  aplicadas sobre probetas de PINO e IROKO, (Escala de valoración 1 (adecuado) – 3 (no adecuado)).

Muestra	Valoración PINO	Valoración IROKO
I1 + A	3	3
IA0,75	1	1



I+A, iroko y pino



IA0,75, iroko y pino

Figura 4.189. Aspecto de las muestras una vez aplicadas y secas, sin envejecimiento.

Dados los resultados de la valoración de aspecto, junto con los resultados del ensayo de envejecimiento artificial para las muestras de iroko con nanopartículas de  $TiO_2$  como imprimación, se descarta continuar con la muestra I+A aplicada sobre iroko.

Se realiza el seguimiento del envejecimiento natural con valoración de aspecto y medidas de color a diferentes tiempos de exposición, Figura 4.190.

En la muestra I+A sobre pino no se aprecia cambio de color hasta los 6 meses, cuando se detectan grietas de forma generalizada en toda la superficie expuesta, y tras 12 meses empieza a desprenderse el recubrimiento, Figura 4.191.

La muestra IA 0,75 se comporta de forma diferente en iroko, decoloración del sustrato, y pino, amarilleamiento inicial por formación de compuestos carbonilos cromóforos, apreciándose cambios de color visibles en el primer mes de exposición. En el iroko la decoloración aumenta de forma progresiva con el tiempo de exposición, mientras que en las réplicas de pino se observa amarilleamiento hasta los 3 meses y disminución de

la coloración amarilla en la zona expuesta a partir de 6 meses, posiblemente por el deslavado de las sustancias cromóforas que se forman, y amarilleamiento de la zona no expuesta, lo que entendemos se debe al deslavado de las sustancias amarilleantes que se acumulan en la parte inferior oculta, más que a un efecto de aumento de la temperatura en la zona tapada, que en todo caso podría influir pero no sería el origen. En una de las réplicas sobre iroko se aprecia inicio de degradación de la película y el soporte en pequeños puntos, coincidiendo con poros, a partir de los 6 meses, Figura 4.191, mientras que en pino no se detectan defectos.

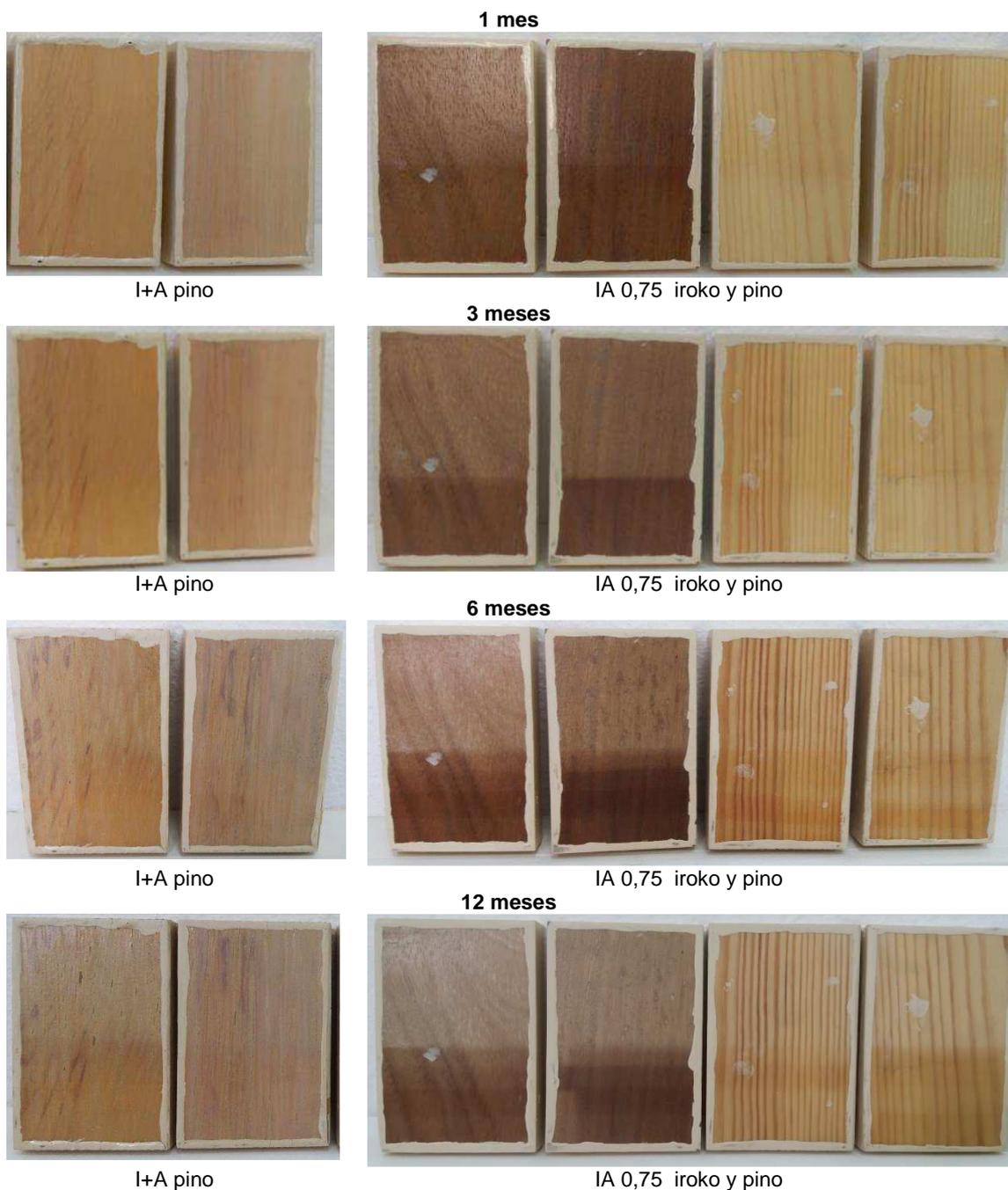


Figura 4.190. Muestras con aditivo con nanopartículas de  $TiO_2$  a diferentes tiempos de exposición. Dos réplicas de cada. De izquierda a derecha, I+A sobre pino, y IA0,75 sobre iroko y sobre pino.



Figura 4.191. Detalle de las superficies en la muestra I+A sobre pino, izquierda, y de una de las réplicas IA 0,75 sobre iroko.

En las siguientes gráficas se representan las variaciones en las coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , así como la diferencia de color total, calculadas a partir de las medidas realizadas para cada periodo de exposición.

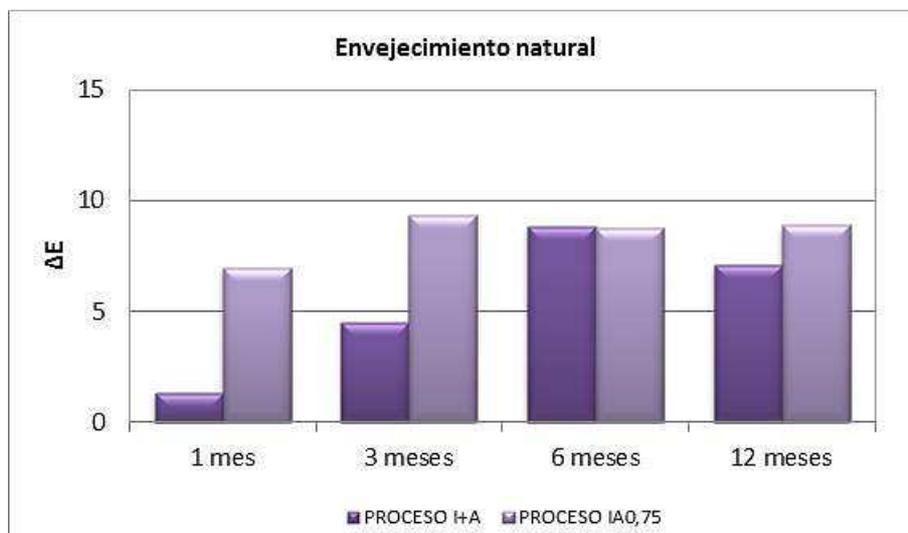


Figura 4.192. Diferencia de color total,  $\Delta E$ , a distintos periodos de la exposición en envejecimiento natural, de los procesos I+A y IA0,75 aplicados sobre PINO.

En las muestras de pino, Figura 4.192, en lo que a variación de color se refiere, el proceso I+A, se comporta mejor que el IA0,75 a corto plazo, pero las diferencias de color tienden a igualarse a medio plazo. En I+A además de no cumplir los requisitos de aspecto del mercado, aparecen defectos, mientras que en IA 0,75 sobre pino no. En I+A, la coordenada cromática que más contribuye a la diferencia de color total es la  $b^*$ , con un incremento negativo que indica disminución de la tonalidad amarilla que presenta la muestra originalmente, Figura 4.193, mientras que en IA 0,75, la mayor variación se da en la coordenada  $L^*$ , con incremento negativo debido al oscurecimiento de la muestra, Figura 4.194. En la muestra IA0,75, la variación de la coordenada  $b^*$ , refleja el comportamiento valorado visualmente, en cuanto a un

incremento positivo, al aparecer amarilleamiento, que aumenta hasta los 6 meses, y a partir de ahí disminuye por el deslavado de las sustancias cromóforas, coincidiendo con la valoración visual.

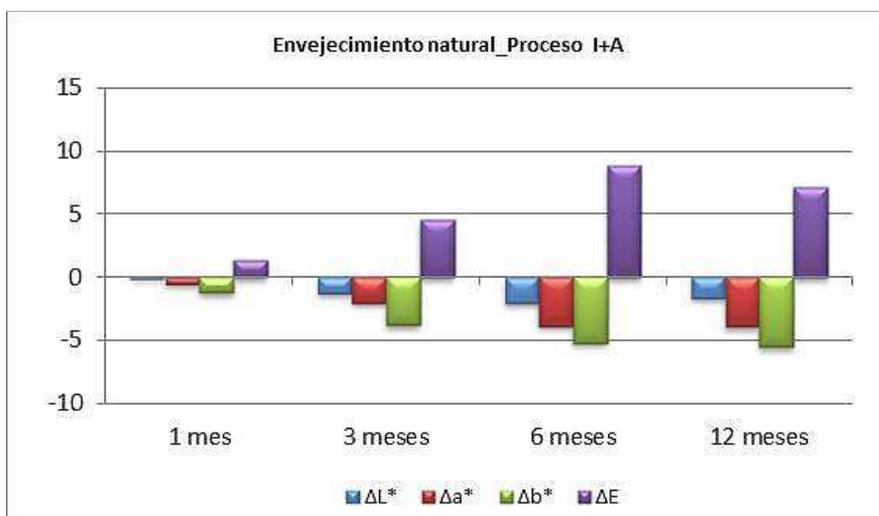


Figura 4.193. Variación de las coordenadas cromáticas y de la diferencia de color total en las muestras del proceso I+A aplicado sobre PINO.

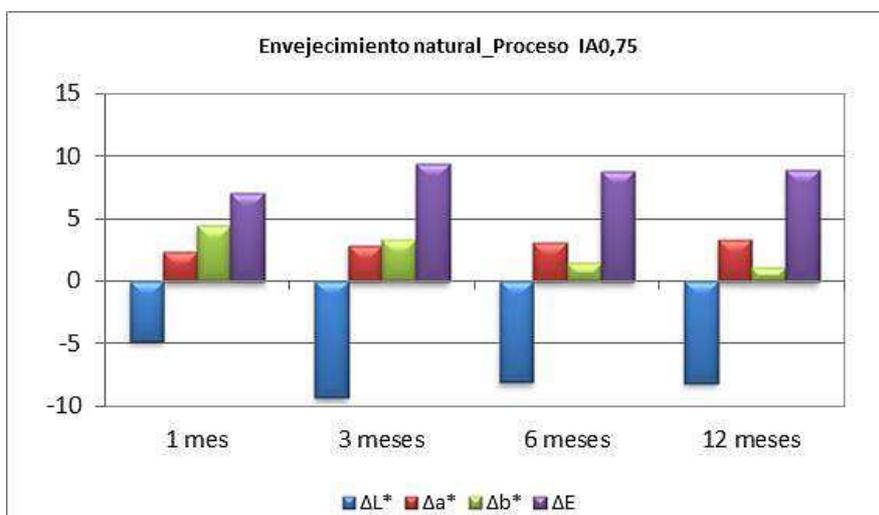


Figura 4.194. Variación de las coordenadas cromáticas y de la diferencia de color total en las muestras del proceso IA0,75 aplicado sobre PINO.

La diferencia de color,  $\Delta E$ , es mayor en pino que en iroko a partir de los 3 meses de exposición, coincidiendo con la valoración visual. En la muestra IA0,75 sobre iroko, Figura 4.195, al igual que en pino, la coordenada cromática que más contribuye a la diferencia de color es la  $L^*$ , por variación de la luminosidad de la muestra, pero en este caso el incremento es positivo debido a la decoloración de la muestra, lo que también coincide con la valoración visual.

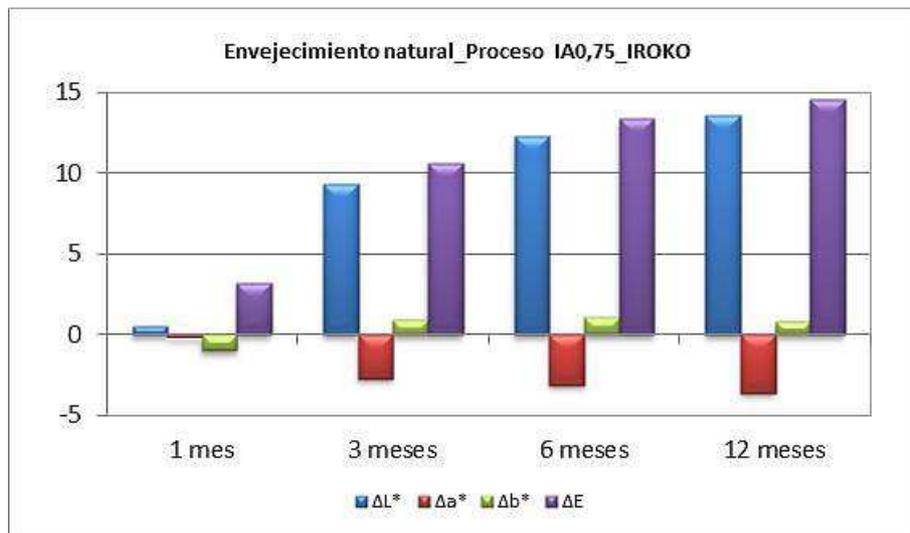


Figura 4.195. Variación de las coordenadas cromáticas y de la diferencia de color total en las muestras del proceso IA0,75 aplicado sobre IROKO.

Tras 12 meses de exposición la muestra IA0,75, con nanopartículas de  $TiO_2$  muestra un comportamiento similar a la muestra B1 con nanopartículas de  $CeO_2$ , presentando en los dos casos mayor variación de color en iroko por decoloración que en pino, y sin defectos visibles, aunque la muestra IA0,75 presenta puntos de inicio de deterioro en los poros en una de las réplicas de iroko.

#### 4.4.- Referencias Bibliográficas.

1. Landry, V.; Blanchet, P., *Weathering resistance of opaque PVDF-acrylic coatings applied on wood substrates. Progress in Organic Coatings* **2012**, 75 (4), 494-501.
2. Boris Forsthuber, U. M., Alfred Teischinger, Gerhard Grüll, *Chemical and mechanical changes during photooxidation of an acrylic clear wood coat and its prevention using UV absorber and micronized TiO<sub>2</sub>. Polymer Degradation and Stability* **2013**, Volume 98 ( Issue 7), 1329-1338.
3. Goldschmidt, A.; Streitberger, H., *BASF Handbook on Basics of Coating Technology. 2nd ed.; Hannover, Germany, 2007.*
4. Carbonell, J. C., *Pinturas y Barnices. Tecnología Básica. Ediciones Diaz de Santos: 2014.*
5. <http://polymerdatabase.com/index.html>.
6. Vlad Cristea, M.; Riedl, B.; Blanchet, P., *Enhancing the performance of exterior waterborne coatings for wood by inorganic nanosized UV absorbers. Progress in Organic Coatings* **2010**, 69 (4), 432-441.
7. Selamawit Mamo Fufaa, B. P. J., Per Jostein Hovdea, Per Martin Rørvikc, *Coated wooden claddings and the influence of nanoparticles on the weathering performance. Progress in Organic Coatings* **2012**, 75, 72- 78.
8. Vlad-Cristea, M.; Riedl, B.; Blanchet, P.; Jimenez-Pique, E., *Nanocharacterization techniques for investigating the durability of wood coatings. European Polymer Journal* **2012**, 48 (3), 441-453.
9. Aloui, F.; Ahajji, A.; Irmouli, Y.; George, B.; Charrier, B.; Merlin, A., *Inorganic UV absorbers for the photostabilisation of wood-clearcoating systems: Comparison with organic UV absorbers. Applied Surface Science* **2007**, 253 (8), 3737-3745.
10. Deglise, L. P. A. M. X., *Analysis of the Natural and Artificial Weathering of a Wood Coating by Measurement of the Glass Transition Temperature. Holzforschung. International Journal of the Biology, Chemistry, Physics, and Technology of Wood* **2009**, 50 (3), 282-287.
11. Cristea, M.; Riedl, V. B.; Blanchet, P., *Effect of addition of nanosized UV absorbers on the physico-mechanical and thermal properties of an exterior waterborne stain for wood,. Progress in Organic Coatings* **December 2011**, 72 (4), 755-762.
12. Podgorski, L., *Analysis of the wood coating ageing and prediction of the durability through calorimetric investigations In COST E 18 Final seminar 2004.*
13. Bulian F, M. C., Tirelli P, *The effects of ageing on mechanical and spectroscopic properties of free films of exterior wood varnishes. In 4th international woodcoatings congress., PRA, Hampton, 2004.*
14. Pandey, K. K., *Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood. Polymer Degradation and Stability* **2005**, 90 (1), 9-20.
15. Williams, R. S., *Weathering of wood. In Handbook of wood chemistry and wood composites, Rowell, R. M., Ed. CRC Press: Boca Raton, 2005; pp 139-185.*
16. Müller, U.; Rätzsch, M.; Schwanninger, M.; Steiner, M.; Zöbl, H., *Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **2003**, 69 (2), 97-105.
17. R.P. Singh\*, N. S. T., S.Veera Bhadraiah, *Photo-oxidation studies on polyurethane coating: effect of additives on yellowing of polyurethane. Polymer Degradation and Stability* **2001**, 73 443-446.

18. Shang-Tzen Chang\*, P.-L. C., *Photo-discoloration of UV-curable acrylic coatings and the underlying wood. Polymer Degradation and Stability* **1999**, 63 435 - 439.
19. Forsthuber, B.; Schaller, C.; Grüll, G., *Evaluation of the photo stabilising efficiency of clear coatings comprising organic UV absorbers and mineral UV screeners on wood surfaces. Wood Science and Technology* **2013**, 47 (2), 281-297.
20. Pandey, K. K., *A note on the influence of extractives on the photo-discoloration and photo-degradation of wood. Polymer Degradation and Stability* **2005**, 87 (2), 375-379.
21. Timar, M. C.; Varodi, A. M.; Gurău, L., *Comparative study of photodegradation of six wood species after short-time UV exposure. Wood Science and Technology* **2016**, 50 (1), 135-163.
22. Yutaka Kataoka, M. K., R. Sam Williams and Philip D. Evans, *Violet light causes photodegradation of wood beyond the zone affected by ultraviolet radiation. Holzforschung* **2007**, Vol. 61, pp. 23-27,.
23. Rogez, D., Schaller, C., *Aqueous stabilizer dispersions for light and heat protection of furniture and furniture coatings. In European Coatings Conference. Furniture Coatings, Network, V., Ed. Berlín, 2010.*
24. Allen, N. S.; Parker, M. J.; Regan, C. J.; McIntyre, R. B.; Dunk, W. A. E., *The durability of water-borne acrylic coatings. Polymer Degradation and Stability* **1995**, 47 (1), 117-127.
25. O. Chiantore\*, L. T., M. Lazzari, *Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers. Polymer* **2000**, 41 1657-1668.
26. Núria Domínguez, J. L. M., Rosa M<sup>a</sup> Pérez., *Investigación del Uso del Tratamiento de los Soportes Mediante Plasma Atmosférico para la Mejora del Comportamiento en el Exterior de las Piezas Aplicadas con Lasur al Agua. In EUROCOAT 2012., AETEP: Barcelona, 2012.*
27. Martínez, M. A., Jiménez, M. C. L. de, Castellano, E. E., Piro, O. E., & Aymonino, P. J., *Two isostructural complexes of Co(II) and Zn(II) with lapacholate, dimethylformamide and water, [M(Lap)<sub>2</sub>(DMF)(H<sub>2</sub>O)]. . Anales de la Asociación Química Argentina* **2005**, 93 ((4-6)), 183-193.
28. FR. A. Farfán, J. A. E., M. I. Gomez, et al., *Structural and Spectroscopic Properties of Two New Isostructural Complexes of Lapacholate with Cobalt and Copper. International Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, 2012, 6.
29. Hernández-Molina, R.; Kalinina, I.; Esparza, P.; Sokolov, M.; Gonzalez-Platas, J.; Estévez-Braun, A.; Pérez-Sacau, E., *Complexes of Co(II), Ni(II) and Cu(II) with lapachol. Polyhedron* **2007**, 26 (17), 4860-4864.
30. Farfán, R. A.; Molina, J. R.; Ottavianelli, E.; Espíndola, J. A., *Asignación de Bandas de Infrarrojo del Lapachol mediante Estudios Comparativos Teóricos y Experimentales. Información tecnológica* **2006**, 17, 63-66.

## **5.- CONCLUSIONES**

---

## 5.- CONCLUSIONES.

El objetivo principal de este trabajo era encontrar formulaciones de “lasur” en base agua, incoloras y totalmente transparentes, de elevada durabilidad, que, aplicadas en una única capa y sin necesidad de aplicar otros productos previos para la preparación y sellado del soporte, permitiesen proteger a la madera de la radiación UV, por ser esta el factor desencadenante de la degradación de la madera en exterior.

La hipótesis planteada era que la utilización de nanopartículas capaces de actuar como filtros UV pudiera ser más eficaz, debido a su elevada área específica y a su mayor fotoestabilidad, que la utilización de filtros orgánicos convencionales, en los que se ha visto que, además de no ser capaces de frenar los cambios de color de la madera expuesta a la radiación en acabados incoloros, tienen una durabilidad limitada por su propia naturaleza orgánica, perdiéndose tanto por degradación fotoquímica de la propia molécula orgánica, como por pérdida física por evaporación, lixiviado o migración.

Las principales barreras técnicas a superar para la incorporación de nanopartículas en recubrimientos son:

- la compatibilidad química de los aditivos con nanopartículas seleccionados y la matriz
- la buena dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica
- la eficacia en sistemas monocapa, mínimo cambio de color del soporte, y sin degradación del mismo
- la durabilidad del recubrimiento final

Para elevar la tasa de éxito, así como minimizar el número de variables que pudiesen interferir en los resultados finales, se parte de una formulación base de elevada calidad, con combinación de resinas acrílicas puras seleccionada a partir de los mejores resultados obtenidos previamente en el proyecto de investigación de AIDIMA que sirve de base a este estudio. Y, puesto que se quiere mejorar los sistemas transparentes existentes en el mercado, como referencia se utiliza el mismo formulado base con filtros orgánicos derivados de la 2- hidroxifenil-s-triazina, HPT, con coeficientes de extinción altos y elevada fotoestabilidad, combinados con captadores de radicales libres de tipo HALS.

Analizando los resultados obtenidos, todas las mezclas realizadas son correctas en cuanto a compatibilidad química entre producto base y aditivos con nanopartículas, no apareciendo defectos habituales en este tipo de mezclas tales como gelificación, grumos, precipitaciones, etc, lo que unido a la transparencia de las películas aplicadas, indica que no se forman aglomerados de nanopartículas en las mezclas con el formulado base. Este hecho se confirma con el análisis de las mezclas mediante TEM, si bien, también se observa que la distribución de las nanopartículas no es del todo homogénea, especialmente en las mezclas con nanopartículas de ZnO y TiO<sub>2</sub>. La causa es que estas nanopartículas tienden a agruparse sin llegar a formar aglomerados, lo que por una parte genera huecos de película libres por los que puede

pasar la radiación UV, lo que explicaría la menor eficacia en protección frente a la radiación de las mezclas con ZnO y TiO<sub>2</sub> respecto de la mezcla con CeO<sub>2</sub>. Por otra parte, estas agrupaciones pueden generar tensiones internas en los recubrimientos que favorezcan la aparición de las grietas observadas en las muestras con ZnO y TiO<sub>2</sub> en los envejecimientos a largo plazo. La tendencia a agruparse de las nanopartículas podría deberse tanto a una mayor afinidad por una de las dos resinas utilizadas en las mezclas, probablemente por la resina mayoritaria, así como a las fuerzas de atracción entre las nanopartículas debido a su elevada energía superficial que, aunque en este caso no llegan a provocar la formación de agregados, tal vez porque la aplicación es inmediata tras la mezcla, sí que podrían favorecer la formación de las agrupaciones observadas, sin dejar de lado la posible influencia del resto de aditivos presentes en la formulación.

En todos los casos, el aspecto de las muestras aplicadas cumple con los requisitos estéticos buscados de transparencia y naturalidad, excepto las muestras en las que se utiliza el aditivo de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> como imprimación, I1 y I+A, debido a la coloración y baja extensibilidad del propio aditivo.

El aumento de la concentración de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> y de ZnO no influye en el aspecto, pero sí que se observa una disminución en la eficacia como filtros frente a la radiación UV, que, en base a los resultados de TEM, probablemente se debe a que conforme aumenta la concentración aumenta el grado de agrupamiento, lo que afecta a su capacidad para actuar como barrera frente a la radiación UV. En el caso de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, no se han llegado a ensayar concentraciones superiores a las utilizadas porque disminuía considerablemente la transparencia y la naturalidad del recubrimiento, no cumpliendo con los requisitos de aspecto buscados.

El aumento de los tiempos de ultrasonidos y/o agitación mecánica en la preparación de las mezclas no varía el comportamiento frente a la radiación, observándose solo diferencias en el caso de concentraciones altas, 40%, en los resultados de solidez a la luz en seco, siendo mejores con ultrasonidos, pero peores que si se utilizan concentraciones inferiores. Las imágenes de TEM muestran que, incluso con más tiempo de ultrasonidos, no se consigue la completa dispersión y homogenización de las nanopartículas en la matriz polimérica debido a la tendencia a agruparse y concentrarse en determinadas regiones de la matriz.

La elasticidad de los sistemas es adecuada de acuerdo con los resultados de DSC y de la prueba de choques térmicos, cold-check.

Todos los formulados aditivados preparados muestran un excelente comportamiento frente a la radiación cuando se utilizan con un soporte inerte, no observándose deterioro del recubrimiento, o cambios de color del recubrimiento o del soporte. En cambio, cuando se utilizan sobre madera la eficacia no es óptima dado que se producen cambios de color debido a la fotodegradación del soporte, y, en algunos casos, la degradación del propio soporte lleva al deterioro del recubrimiento. El análisis mediante espectroscopia FT-IR de los recubrimientos envejecidos confirma la baja proporción de los cambios de naturaleza química en los recubrimientos. La valoración visual y con equipo de análisis de imagen de las muestras con defectos indica un deterioro físico, posiblemente causado por la degradación del soporte junto con sus

cambios dimensionales que provocan el agrietamiento del recubrimiento en zonas con deterioro avanzado de la superficie de madera, y los análisis de las superficies mediante SEM de baja resolución parecen indicar un inicio de deterioro microscópico por erosión superficial.

Dependiendo de la especie de madera, los resultados finales son distintos al influir la microestructura y composición química de la misma, llegando a darse incompatibilidades con algunas especies según su composición química, por ejemplo entre el ipe y el Zn. Este problema posiblemente se solucionaría utilizando una imprimación base sellante.

En las diferentes pruebas de envejecimiento realizadas, artificiales y naturales, la reproducibilidad entre réplicas de un mismo recubrimiento sobre una misma especie de madera dentro de una misma prueba es baja, más baja cuanto mayor es la duración y más agresivas las condiciones, principalmente por la propia heterogeneidad de los soportes. No existe una correlación concluyente entre ensayos diferentes de envejecimiento debido a la diferencia en la irradiancia, en las temperaturas que se alcanzan, así como en la cantidad de agua durante la pulverización en los dos envejecimientos artificiales realizados y en la exposición natural, pero reproducen los defectos que se pueden ocasionar en condiciones con diferente severidad. Las medidas de color por sí solas no son suficientes para la valoración de las muestras cuando hay defectos, pero la tendencia de las coordenadas cromáticas sí que coincide con la valoración visual. Las medidas de brillo se desestimaron porque, incluso en muestras sin defectos, no mostraban tendencias de comportamiento claras.

Los resultados muestran que:

- ninguna de las muestras incoloras transparentes alcanza las prestaciones técnicas de las muestras pigmentadas transparentes iniciales.
- en las mezclas con nanopartículas, los mejores resultados se obtienen con las de  $\text{CeO}_2$ , pero aun así se producen cambios de color importantes, en general del mismo orden que los observados en el producto con aditivos convencionales (filtros orgánicos y HALS), muestra B.
- en los recubrimientos con nanopartículas de  $\text{ZnO}$  y  $\text{TiO}_2$  se producen defectos más fácilmente que cuando se utilizan las de  $\text{CeO}_2$ . Esta diferencia de comportamiento posiblemente se debe a los agrupamientos de nanopartículas observadas en las mezclas de  $\text{ZnO}$  y  $\text{TiO}_2$ , que podrían crear tensiones internas en los recubrimientos que los contienen, lo que explicaría la mayor cantidad de defectos en algunas de las muestras de  $\text{ZnO}$  y de  $\text{TiO}_2$ , a diferencia de las muestras con nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  en las que en la mayoría de los casos solo se observa cambio de color. En las muestras con  $\text{TiO}_2$  los defectos se producen en las muestras en las que el aditivo se utiliza como imprimación, siendo la concentración de nanopartículas mayor, lo que generaría más tensiones internas que dan lugar a más defectos, pero además, en este caso la adherencia es baja, lo que explicaría la mayor cantidad de defectos respecto de los observados en las muestras con  $\text{ZnO}$ , en las que la adherencia inicial es buena.

- en las pruebas de optimización se observa que la combinación de aditivos convencionales y nanopartículas mejora el comportamiento respecto de la utilización solo de éstas, si bien incluso en los casos en los que se consigue mayor durabilidad del recubrimiento, no se consigue frenar los cambios de color del soporte, siendo la eficacia del mismo orden que en el recubrimiento solo con filtros orgánicos. Por otra parte, la incorporación de pigmentos en muy baja concentración no solo no aumenta la efectividad del sistema, sino que disminuye la durabilidad del recubrimiento.

La utilización de una capa de imprimación previa a la aplicación de los recubrimientos, así como el aumento de espesor de la capa de acabado aplicada teniendo en cuenta la ley de Lambert-Beer, tal vez mejoraría los resultados obtenidos, pero la utilización de más productos y más capas quedaba fuera de los objetivos de esta tesis, si bien podrían ser puntos de partida en posibles investigaciones futuras.

De los resultados obtenidos en este estudio se deduce la necesidad de investigar determinados aspectos para la obtención de recubrimientos altamente eficaces para la protección ante la radiación UV con una elevada durabilidad:

- a) La afinidad entre los diferentes tipos de nanomateriales con banda prohibida de energía adecuada para actuar como filtro UV y distintas resinas susceptibles de ser utilizadas en la formulación de recubrimientos para madera en exterior.
- b) La influencia del resto de aditivos necesarios en la formulación en la afinidad resina - nanopartículas
- c) La obtención de sistemas poliméricos monofásicos en vez de aleaciones polifásicas, como parece ser la mezcla de resinas utilizadas, para conseguir las Tg necesarias para la correcta formación de la película por coalescencia, a la vez que una baja pegajosidad, evitando que se den problemas de mayor afinidad de las nanopartículas por una de las resinas que provoquen la formación de grupos de nanopartículas en la matriz polimérica disminuyendo la eficacia del formulado.

# **LISTADO DE FIGURAS**

---

## LISTADO DE FIGURAS

Figura 2.1. Izquierda, ejemplo de deterioro en todas las puertas de un claustro. Derecha, detalle del recubrimiento deteriorado con inicio de afectación del sustrato de madera. ....	3
Figura 2.2. Deterioro primero del recubrimiento, y a continuación, afectación de la madera con zonas con erosión superficial del sustrato, con grietas, y otras en las que directamente ya se ha desprendido la madera.....	3
Figura 2.3. Ejemplos de utilización de la madera actuales.....	4
Figura 2.4. Cortes transversales de distintas especies de madera. Las flechas delimitan la zona entre dos anillos de crecimiento cuando están presentes. De A a C, maderas de coníferas. A, sin anillo de crecimiento ( <i>Podocarpus imbricata</i> ). B, transición gradual entre madera temprana y madera tardía ( <i>Picea Glauca</i> ). C, cambio abrupto de madera temprana a madera tardía ( <i>Pseudotsuga mensiezii</i> ). D a F, maderas de frondosas. D, madera con poros difusos, sin transición ( <i>Acer saccharum</i> ). E, madera con poros semicirculares, transición gradual ( <i>Diospyros virginiana</i> ). F, madera de poros circulares, transición abrupta ( <i>Fraxinus americana</i> ). Barra de escala 300 $\mu\text{m}$ <sup>10</sup> .....	8
Figura 2.5. Estructura macroscópica de la madera. Corteza (C), cambium vascular (CV), albura, duramen y médula (P).....	9
Figura 2.6. Secciones transversales de dos especies de madera distintas en las que se diferencia la madera temprana (ew) y la tardía (lw). A, <i>Pinus resinosa</i> , conífera. B, <i>Quercus rubra</i> , frondosa. <sup>9</sup> .....	9
Figura 2.7. Estructura parcial de la cadena de celulosa. <sup>13</sup> .....	11
Figura 2.8. Esquema de las interacciones entre la celulosa y el agua. <sup>3</sup> .....	11
Figura 2.9. Ejemplo de estructura parcial de la hemicelulosa. <sup>8</sup> .....	12
Figura 2.10. Estructura sugerida para la lignina de madera aserrada. <sup>15</sup> .....	12
Figura 2.11. Estructuras químicas de los precursores de la lignina: (1) alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico. <sup>10</sup> .....	13
Figura 2.12. Depósitos de carbonato cálcico en madera de iroko. Izquierda imagen óptica a 25x. Derecha, imagen SEM, barra de escala 50 $\mu\text{m}$ . ....	15
Figura 2.13. Direcciones de corte de la madera. Transversal, X, (sección perpendicular al eje longitudinal del árbol), radial, R, (sección que pasa por el eje longitudinal y engloba uno o varios radios leñosos) y tangencial, T, (sección paralela a un plano tangente al anillo de crecimiento). <sup>3, 20</sup> .....	17
Figura 2.14. Izquierda, agrisado de la madera. Derecha, agrisado, pérdida de fibras y agrietamiento.....	20
Figura 2.15. Espectro de absorción de (a) madera, (b) lignina, (c) celulosa. <sup>27</sup> .....	21
Figura 2.16. Mecanismo de fotodegradación de la madera. <sup>22</sup> .....	21
Figura 2.17. Estructuras de diferentes radicales derivados de la fotodegradación de la lignina: (a) gaidoxilo, (b) fenacilo, (c) cetilo. <sup>22</sup> .....	22
Figura 2.18. Mecanismo de fotooxidación de la lignina. <sup>22</sup> .....	23
Figura 2.19. Esquema de la composición general de pinturas, barnices y lasures. ....	30
Figura 2.20. Mecanismo de formación de película por coalescencia de las partículas poliméricas previa evaporación del agua. <sup>35</sup> .....	32
Figura 2.21. Esquema de partículas poliméricas clásicas, Core-Shell y secuenciales. <sup>45</sup> .....	33

Figura 2.22. Izquierda, poliacrilatos. Derecha, polimetacrilatos. <sup>8</sup> .....	34
Figura 2.23. Defectos de los recubrimientos que pueden aparecer en exposición en exterior..	36
Figura 2.24. Defecto en mobiliario urbano, 24 bancos, tras seis meses de la instalación: fragilidad, agrietamiento y pérdida del recubrimiento. ....	37
Figura 2.25. Fotólisis, autooxidación y quebradadidad de una película de recubrimiento. <sup>51</sup> .....	39
Figura 2.26. De izquierda a derecha, estructura química de un derivado de la benzofenona <sup>8</sup> , de los derivados del 2-(2-hidroxifenil)-benzotriazol, BTZ <sup>59</sup> , de los derivados de la 2- hidroxifenil-s-triazina, HPT <sup>59</sup> .....	41
Figura 2.27. Conversión de la radiación UV en calor mediante tautomerismo ceto-enólico de los absorbentes UV derivados del 2-(2-hidroxifenil) – benzotriazol y 2- hidroxifenil-s-triazina <sup>52</sup> . ....	41
Figura 2.28. Espectro de absorción UV de los diferentes tipos de filtros orgánicos utilizados en recubrimientos. <sup>61</sup> .....	42
Figura 2.29. Estructura química para los derivados de la 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, HALS. <sup>59</sup>	42
Figura 2.30. Ciclo Denisov. Mecanismo de actuación de los HALS. <sup>52</sup> .....	43
Figura 2.31. Comparación del % de transmitancia para dispersiones de nanopartículas comerciales de CeO <sub>2</sub> , ZnO, TiO <sub>2</sub> , para una misma concentración de aditivo, 2%, y un mismo espesor de película seca, 50 µm. <sup>67</sup> .....	45
Figura 2.32. Formación de grietas de red al secarse el recubrimiento con nanopartículas aplicado sobre un soporte de madera. Las nanopartículas se adicionaron mediante post-aditivación a un recubrimiento base que no daba problemas en la aplicación.....	46
Figura 2.33. Ejemplo de efectos por incompatibilidad química entre aditivos de nanopartículas y el formulado base en mezclas de productos de curado UV con nanopartículas de óxido de silicio modificadas. Efecto de gelificación, izquierda, y de floculación con formación de grandes aglomerados, derecha.....	46
Figura 2.34. Perfiles de transmitancia de filtros orgánicos e inorgánicos incorporados en un producto acrílico en base acuosa. Comparación para una misma concentración de aditivo, 0,5% sobre el total de la formulación, y un mismo espesor de película seca, 70 µm. ....	47
Figura 3.1. Tratamiento de la dispersión de nanopartículas mediante ultrasonidos (15'). Equipo de ultrasonidos (JP Selecta 3000617, W=200W). ....	60
Figura 3.2. Incorporación de la dispersión de nanopartículas a la formulación base. Mezcla con agitador mecánico (Heidolph Instruments RZR1) 600rpm / 30min.....	60
Figura 3.3. Aplicación sobre vidrio con extendedor metálico.....	61
Figura 3.4. Aplicación de las muestras con pistola aerográfica en cabina presurizada. Planta piloto de acabados de AIDIMA.....	61
Figura 3.5. Espectrofotómetro FT-IR, Spectrum One de PerkinElmer Instruments. ....	62
Figura 3.6. Equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC Star System 1. ....	63
Figura 3.7. Equipo de microscopía electrónica de sobremesa, Phenom proG1. ....	64
Figura 3.8. Picnómetro metálico.....	65
Figura 3.9. Copa viscosimétrica FORD n <sup>o</sup> 4. ....	66
Figura 3.10. Brillómetro Micro-TRI-gloss y posibles ángulos de medida.....	68
Figura 3.11. Izquierda, diagrama de cromaticidad L*, a*, b*. Derecha, representación del significado de las diferencias en las coordenadas cromáticas. ....	70

Figura 3.12. Cámara climática para ciclos de temperatura, Weiss SB11300.....	72
Figura 3.13. Equipo con lámpara de xenon, Xenotest Alpha HE (ATLAS Ltd).....	73
Figura 3.14. Preparación de las muestras mediante sellado.....	75
Figura 3.15. Equipo QUV/spray. ....	75
Figura 3.16. Expositor para envejecimiento natural.....	77
Figura 4.1. Espectros FTIR de las dos resinas acrílicas utilizadas en la mezcla una vez secas (ATR_4000-650 cm <sup>-1</sup> ) (---) resina 1, (---) resina 2.....	81
Figura 4.2. Agregados de sílice pirogénica en la resina 1, izquierda, y en la resina 2, derecha, utilizadas en la formulación base, a distintos aumentos.....	83
Figura 4.3. Espectro FTIR. Aditivo nanopartículas Óxido de Zinc _ DROPCASTING (Pastilla KBr_4000-450 cm <sup>-1</sup> ). ....	84
Figura 4.4. Espectro FTIR. Aditivo nanopartículas Óxido de Cerio _ DROPCASTING (Pastilla KBr_4000-450 cm <sup>-1</sup> ). ....	85
Figura 4.5. Espectro FTIR. Aditivo Óxido de Titanio _DROPCASTING (Pastilla KBr_4000-450 cm <sup>-1</sup> ). ....	85
Figura 4.6. Espectro FTIR. Aditivo con combinación de filtro orgánico radiación UV y HALS en medio acrílico _ DROPCASTING (ATR_4000-650 cm <sup>-1</sup> ).....	86
Figura 4.7. Nanopartículas CeO <sub>2</sub> . Escala 100nm. ....	87
Figura 4.8. Espectro de microanálisis obtenido mediante la sonda EDX del equipo de SEM para el aditivo de CeO <sub>2</sub> .....	87
Figura 4.9. Nanopartículas ZnO. Escala 300nm. ....	88
Figura 4.10. Espectro de microanálisis obtenido mediante la sonda EDX del equipo de SEM para el aditivo de ZnO. ....	88
Figura 4.11. Aditivo de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> . Escala 300 nm.....	89
Figura 4.12. Espectro de microanálisis obtenido mediante la sonda EDX del equipo de SEM. ....	89
Figura 4.13. Difractograma del aditivo con CeO <sub>2</sub> .....	90
Figura 4.14. Difractograma del aditivo con ZnO. ....	91
Figura 4.15. Difractograma del aditivo con TiO <sub>2</sub> . ....	91
Figura 4.16. Ejemplo de aspecto homogéneo de las mezclas con nanopartículas comparado con el producto base tras 3 meses desde la mezcla después de la agitación. De izquierda a derecha, A2 - A3 -A1 - A. ....	94
Figura 4.17. Mezclas con nanopartículas comparadas con el producto base tras 9 meses desde la mezcla (A - A1 – A2 –A3). ....	94
Figura 4.18. Muestras aplicadas sobre vidrio. ....	96
Figura 4.19. Espectro FTIR de la formulación base G0_A. ....	97
Figura 4.20. Comparativa productos A (---), B (---) y aditivo utilizado como filtro orgánico (---). ....	98
Figura 4.21. Comparativa producto base A (---), y productos pigmentados C (---) y D (---).....	98
Figura 4.22. Comparativa producto base A (---), y productos aditivados con nanopartículas de óxido de cerio, A1 (---) y A3 (---). ....	99

Figura 4.23. Comparativa producto base A (---), y productos aditivados con nanopartículas de óxido de zinc A2 (---) y A3 (---).....	99
Figura 4.24. Imagen superior, SEM lasur base A. Imagen inferior, mapping Silicio lasur base A. ....	100
Figura 4.25. Imagen SEM de la muestra A1, lasur base A aditivado con nanopartículas de CeO <sub>2</sub> al 8%.....	101
Figura 4.26. Muestra A1. Arriba, mapping conjunto de Silicio y de Cerio. Abajo, izquierda, mapping de Cerio y, derecha, mapping de Silicio.....	101
Figura 4.27. Imagen SEM de la muestra A2, lasur base A aditivado con nanopartículas de ZnO al 6%.....	102
Figura 4.28. Muestra A2. Arriba, mapping conjunto de Silicio y de Zinc. Abajo, izquierda, mapping de Zinc y, derecha, mapping de Silicio.....	102
Figura 4.29. Imagen TEM del lasur base, muestra A. Barra escala 5000 nm. ....	103
Figura 4.30. Imagen TEM de la muestra A1 con nanopartículas de CeO <sub>2</sub> . Barra escala 2000nm. ....	104
Figura 4.31. Imagen TEM de la muestra A1 con nanopartículas de CeO <sub>2</sub> . Barra escala 100nm. ....	104
Figura 4.32. Imagen TEM de la muestra A2 con nanopartículas de ZnO. Barra escala 800nm. ....	105
Figura 4.33. Imagen TEM de la muestra A2 con nanopartículas de ZnO. Barra escala 100nm. ....	105
Figura 4.34. Imagen TEM de la muestra A3 con nanopartículas de ZnO y de CeO <sub>2</sub> . Barra escala 100nm. ....	106
Figura 4.35. Muestras aplicadas sobre madera de PINO, IROKO e IPE. En las imágenes de izquierda a derecha: muestra sin recubrimiento – A – B – C – D - A1 - A2 –A3 .....	109
Figura 4.36. Diferencia de color, $\Delta E$ , al aditivar el producto base, según la especie de madera utilizada como soporte. ....	112
Figura 4.37. Diferencia de brillo a 85° al aditivar el producto base, según la especie de madera utilizada como soporte. ....	112
Figura 4.38. Detalle de la superficie de las muestras en iroko y en pino tras el ensayo de cold-check. De arriba abajo, muestras A, B, C, D. ....	115
Figura 4.39. Detalle de la superficie de las muestras en iroko y pino en tras el ensayo de cold-check. De arriba abajo, muestras A1, A2 y A3. ....	116
Figura 4.40. Muestras aplicadas sobre madera de PINO a diferentes periodos de exposición a la radiación de una lámpara de xenon en seco: de izquierda a derecha muestra sin recubrimiento – A – B – C – D - A1 - A2 –A3.....	117
Figura 4.41. Variación de la diferencia de color total con las horas de exposición en las muestras de PINO. Ensayo de solidez a la luz en seco con lámpara de xenon. ....	118
Figura 4.42. Diferencia de color total, $\Delta E$ , tras 500 horas de exposición de las distintas formulaciones aplicadas sobre PINO. Ensayo de solidez a la luz en seco con lámpara de xenon.....	119
Figura 4.43. Solidez a la luz en seco. Variación del brillo a 85° a distintos periodos de exposición en las muestras de PINO. ....	120

Figura 4.44. Muestras aplicadas sobre madera de IROKO a distintos periodos de exposición: muestra sin recubrimiento – A – B – C – D - A1 - A2 –A3. ....	122
Figura 4.45. Probetas de madera en crudo antes y después de la exposición a una la radiación de una lámpara de xenon. Blanqueamiento de las fibras de parénquima esponjosas. ....	123
Figura 4.46. Detalle de probetas de iroko en crudo tras la exposición a la radiación. Izquierda, deterioro de las fibras parénquima esponjosas, 40x. Derecha, migración de sustancias orgánicas oscuras y de sustancias inorgánicas blanquecinas. 40x.....	123
Figura 4.47. Variación de diferencia de color total de las muestras aplicadas sobre IROKO, a diferentes periodos de exposición. Ensayo de solidez a la luz en seco con lámpara de xenon. ....	124
Figura 4.48. Variación del brillo a 85° en las muestras aplicadas sobre IROKO a diferentes periodos de exposición. Ensayo de solidez a la luz en seco con lámpara de xenon. ....	125
Figura 4.49. Espectros FTIR superpuestos de la formulación base G0_A sin envejecer (---) y tras 500 horas de exposición a la acción de lámparas de xenon en seco (---), del producto aplicado sobre iroko. ....	126
Figura 4.50. Esquema de formación de lactonas como consecuencia de la fotodegradación de las resinas acrílicas. El grupo carbonilo en $\delta$ -lactonas normalmente absorbe a 1735 $\text{cm}^{-1}$ , pero la presencia de insaturaciones $\gamma,\delta$ - en el anillo explicaría la absorción a frecuencias más altas <sup>24</sup> . ....	127
Figura 4.51. Esquema propuesto para la ruptura de grupos éster laterales por fotólisis cuando la resina es expuesta a la radiación UV <sup>24</sup> , que podría explicar la disminución de la banda de absorción de grupos carbonilo a 1725 $\text{cm}^{-1}$ . ....	127
Figura 4.52. Esquema de formación de fragmentos de cadena corta que se cree que se forman mediante procesos de transferencia intramolecular que introducen insaturaciones C=C terminales <sup>24</sup> . ....	128
Figura 4.53. Espectros FTIR superpuestos de las diferentes formulaciones iniciales del grupo G0, aplicadas sobre pino, tras 500 horas de exposición a lámparas de xenon en seco comparadas con la formulación base A sin envejecimiento (---). ....	129
Figura 4.54. Muestras aplicadas sobre madera de IPE: de izquierda a derecha: muestra sin recubrimiento – A – B – C – D - A1 - A2 –A3, antes y después de la exposición a la radiación en seco. ....	129
Figura 4.55. De izquierda a derecha detalle de las muestras: A1 con CeO <sub>2</sub> , A2 con ZnO y A3 con mezcla de CeO <sub>2</sub> y ZnO antes de la exposición a la radiación. Las manchas solo aparecen cuando se utiliza zinc. ....	130
Figura 4.56. Muestras A2 y A3, izquierda, antes de la exposición a la radiación, y derecha, después de 100 horas de exposición a las lámparas de xenon. ....	130
Figura 4.57. Detalle (lupa de aumentos, 6,5x); izquierda, manchas rojas en las muestras con lasur con aditivo de nanopartículas de ZnO aplicado sobre IPE, muestras A2 y A3. Derecha, madera de ipe crudo con exudados amarillos de lapachol. ....	131
Figura 4.58. Estructura química del LAPACHOL (2-Hidroxi-3-(3-metil-2-butenil)-1,4-naftoquinona) <sup>29</sup> . ....	131
Figura 4.59. Esquema reacción química entre el Lapachol y el Zinc. ....	131
Figura 4.60. Izquierda: madera de IPE cruda con exudado amarillo de Lapachol. Derecha: madera de IPE cruda libre de exudado amarillo. ....	131

Figura 4.61. Muestras de IPE crudo analizadas mediante FTIR. Izquierda, probeta de madera de IPE en crudo con coloración amarillenta debido a los exudados de Lapachol. Derecha, madera de IPE en crudo, si coloración amarillenta aparente. ....	132
Figura 4.62. Espectros FTIR muestra madera en crudo de Ipe con coloración amarilla (---) y sin coloración amarilla (---). ....	132
Figura 4.63. Prueba manchado de madera de IPE en crudo con aditivo de nanopartículas de ZnO. Coloración rojiza que aparece al depositar una gota del aditivo de nanopartículas de ZnO sobre madera de IPE en crudo. ....	133
Figura 4.64. Variación de la diferencia de color total tras 100 horas de exposición para las tres especies de madera con las diferentes formulaciones estudiadas.....	134
Figura 4.65. Variación de la diferencia de brillo tras 100 horas de exposición para las tres especies de maderas estudiadas.....	135
Figura 4.66. Muestras de algunas de las pruebas de procesado tras 3 meses. Separación de las cargas minerales. ....	137
Figura 4.67. Algunas de las aplicaciones realizadas. Aplicación uniforme y homogénea en todos los casos. Sin grumos, precipitados, irregularidades o velados. ....	137
Figura 4.68. Aplicaciones sobre vidrio de los distintos formulados. No se aprecia diferencia en la transparencia. ....	138
Figura 4.69. De izquierda a derecha muestras PR1 a PR4 tras 100horas de exposición a lámpara de xenon.....	139
Figura 4.70. Diferencia de color y de las coordenadas cromáticas tras 100 horas de exposición. ....	140
Figura 4.71. Muestras PR1, izquierda, y PR2, derecha, a distintos aumentos. ....	141
Figura 4.72. Muestras PR3, izquierda, y PR4, derecha, a distintos aumentos. ....	141
Figura 4.73. Muestras aplicadas sobre pino tras 100 horas de exposición.....	142
Figura 4.74. Variación de las coordenadas cromáticas y de la diferencia de color total tras 100 horas de exposición. ....	143
Figura 4.75. Mapping para las condiciones de procesado, PR1 y PR4.....	145
Figura 4.76. Mapping de Silicio y Cerio en las muestras con distinta concentración de aditivo. Condiciones de procesado PR2.....	145
Figura 4.77. Imágenes TEM a diferentes aumentos, muestras A1 8% - 16% -40%. ....	147
Figura 4.78. Imágenes TEM a diferentes aumentos, muestras A1 8%. ....	148
Figura 4.79. Imágenes TEM a diferentes aumentos, muestras A1 16%. ....	149
Figura 4.80. Imágenes TEM a diferentes aumentos, muestras A1 40%. ....	150
Figura 4.81. Imagen TEM de la mezcla de la resina 1 con el aditivo de nanopartículas de CeO <sub>2</sub> . ....	151
Figura 4.82. Imagen TEM de la mezcla de la resina 2 con el aditivo de nanopartículas de CeO <sub>2</sub> . ....	151
Figura 4.83. Muestras aplicadas sobre pino a distintos periodos de exposición de envejecimiento artificial con lámparas de xenon y pulverización. De izquierda a derecha, sin recubrimiento, A, B, C, D, A1, A2, A3. ....	153
Figura 4.84. Variación de la diferencia de color total en función de las horas de exposición. .	154

Figura 4.85. Variación de la coordenada cromática de luminosidad en función de las horas de exposición.....	155
Figura 4.86. Variación de la coordenada cromática rojo-verde en función de las horas de exposición.....	155
Figura 4.87. Variación de la coordenada cromática amarillo-azul en función de las horas de exposición.....	156
Figura 4.88. Variación del brillo a 85° en función de las horas de envejecimiento artificial. ....	156
Figura 4.89. Ejemplo de depósitos de cal en la superficie de las películas tras limpieza con ácido acético. Muestras B y D tras 500 horas, imagen a 16x. Ocurre lo mismo en todas las muestras.....	157
Figura 4.90. Espectros FTIR superpuestos de la formulación base G0_A a diferentes tiempos de exposición (0-200-300-500-1000 horas) en envejecimiento artificial con lámparas de xenon y pulverización.....	158
Figura 4.91. Espectros FTIR de la formulación G0_A1 con nanopartículas de CeO2 antes de la exposición, 0 h.....	160
Figura 4.92. Espectros FTIR de la formulación base A inicial .....	160
Figura 4.93. Zoom del espectro de la Figura 4.92, formulación base A inicial .....	161
Figura 4.94. Zoom del espectro de la Figura 4.92, formulación base A inicial (---) y tras 1000 horas (---), comparada con las aditivadas con nanopartículas de cerio y de zinc, A1 (---) / A2 (---) / A3 (---). Cambio en las bandas a 1730 cm <sup>-1</sup> , 1640 cm <sup>-1</sup> , 1460 cm <sup>-1</sup> y 1385 cm <sup>-1</sup> .....	161
Figura 4.95. Zoom del espectro de la Figura 4.92, formulación base A inicial (---) y tras 1000 horas (---), comparada con las aditivadas con nanopartículas de cerio y de zinc, A1 (---) / A2 (---) / A3 (---). Cambio en las bandas a 1020 cm <sup>-1</sup> , 960 cm <sup>-1</sup> , 875 cm <sup>-1</sup> y 840 cm <sup>-1</sup> . ....	161
Figura 4.96. Muestras de partida colocadas en el portaprobetas del equipo. Extracto de la muestra no envejecida o patrón (muestra marcada con un punto) y de una réplica envejecida. Imagen óptica 24x. ....	162
Figura 4.97. Izquierda, imagen de la superficie de la muestra A1 no envejecida (barra escala 310 μm). Derecha, imagen de la superficie de la muestra A1 envejecida (barra escala 280 μm). ....	163
Figura 4.98. Imágenes de diferentes puntos de la superficie, distintos de la Figura 4.97, de la muestra A1 no envejecida, barra escala 280 μm.....	163
Figura 4.99. Imágenes de diferentes puntos de la superficie, distintos de la Figura 4.97, de la muestra A1 envejecida, barra escala 280 μm.....	164
Figura 4.100. Izquierda, imagen de la superficie de la muestra A1 no envejecida, barra escala 130 μm. Derecha, imagen de la superficie de la muestra A1 envejecida, barra escala 130 μm. ....	164
Figura 4.101. Izquierda, superficie de la muestra A1 no envejecida, barra escala 50 μm. Derecha, superficie de la muestra A1 envejecida, barra escala 40 μm.....	164
Figura 4.102. Imágenes de diferentes puntos de la superficie, distintos de las anteriores, de la muestra A1 no envejecida, izquierda barra escala 30 μm, derecha barra escala 10 μm. Destaca la microrugosidad de la resina. ....	165
Figura 4.103. Imágenes SEM de diferentes puntos de la superficie, distintos de las anteriores, de la muestra A1 envejecida, izquierda barra escala 20 μm, derecha barra escala 10 μm.	

Confirmación de que el componente mayoritario sigue siendo la resina y de que la microrugosidad no es tan evidente como en la muestra no envejecida. ....	165
Figura 4.104. Formulaciones aplicadas sobre pino, iroko y fibrocemento. De izquierda a derecha, muestras A - B - C - D - A1- A2 - A3. ....	167
Figura 4.105. Muestras tras 500 horas de ensayo. De izquierda a derecha, muestras A - B - C - D - A1 - A2 - A3. ....	168
Figura 4.106. Muestras tras 2016 horas de ensayo. De izquierda a derecha, muestras A - B - C - D - A1 - A2 - A3. De arriba abajo, fibrocemento, pino, iroko. ....	169
Figura 4.107. Muestra A sobre fibrocemento tras 2016 horas de envejecimiento artificial en QUV, imagen a 200x. ....	171
Figura 4.108. Detalle, con lupa de aumentos, del deterioro de algunas de las muestras de la Figura 4.106. ....	172
Figura 4.109. Detalle, con lupa de aumentos PROSCOPE HR, del deterioro de algunas de las muestras de la Figura 4.106.....	173
Figura 4.110. Representación de los valores promedio de diferencia de color, $\Delta E$ , para los diferentes sistemas, a diferentes tiempos de exposición hasta 2016 horas _ PINO.....	174
Figura 4.111. Representación de los valores promedio de diferencia de color, $\Delta E$ , para los diferentes sistemas, a diferentes tiempos de exposición hasta 2016 horas _ IROKO.....	174
Figura 4.112. Representación de los valores promedio de diferencia de color, $\Delta E$ , para los diferentes sistemas, a diferentes tiempos de exposición hasta 2016 horas _ FIBROCEMENTO. ....	175
Figura 4.113. Zoom de la zona entre 3700 y 2640 $\text{cm}^{-1}$ , formulación base A inicial (---) y tras 2016 horas (---), comparada con las aditivadas con nanopartículas de cerio y de zinc, A1 (---) / A2 (---) / A3 (---) tras envejecimiento. ....	176
Figura 4.114. Zoom de la zona entre 1900 y 1500 $\text{cm}^{-1}$ , formulación base A inicial (---) y tras 2016 horas (---), comparada con las aditivadas con nanopartículas de cerio y de zinc, A1 (---) / A2 (---) / A3 (---) tras envejecimiento. ....	177
Figura 4.115. Zoom de la zona entre 970 y 650 $\text{cm}^{-1}$ , muestras tras 2016 horas de envejecimiento, B (---), A1 (---) / A2 (---) / A3 (---).....	177
Figura 4.116. Muestra A_PINO arriba sin envejecimiento (Barra escala, izquierda 230 $\mu\text{m}$ , derecha 40 $\mu\text{m}$ ) y abajo tras envejecimiento en QUV (Barra escala, izquierda 210 $\mu\text{m}$ , derecha 60 $\mu\text{m}$ ). ....	178
Figura 4.117. Muestra B tras envejecimiento. Izquierda IROKO (barra escala 20 $\mu\text{m}$ ). Derecha PINO, (barra escala 110 $\mu\text{m}$ ). ....	178
Figura 4.118. Muestra A1 _PINO la misma zona tras envejecimiento en QUV a diferentes aumentos. Barra escala, izquierda 160 $\mu\text{m}$ , derecha 70 $\mu\text{m}$ . ....	179
Figura 4.119. Muestra A1 _IROKO la misma zona tras envejecimiento en QUV a diferentes aumentos. Barra escala, izquierda 110 $\mu\text{m}$ , derecha 20 $\mu\text{m}$ . En general se observa el mismo comportamiento en diferentes zonas de la muestra. ....	179
Figura 4.120. Muestra A2 _PINO tras envejecimiento en QUV. Barra escala, izquierda 230 $\mu\text{m}$ , derecha 60 $\mu\text{m}$ . ....	179
Figura 4.121. Muestra A2_IROKO tras envejecimiento en QUV. Barra escala, izquierda 250 $\mu\text{m}$ , derecha 20 $\mu\text{m}$ . ....	180

Figura 4.122. Muestra A3_PINO diferentes zonas tras envejecimiento en QUV. Barra escala 60µm.....	180
Figura 4.123. Muestra A3_IROKO tras envejecimiento en QUV. Barra escala, izquierda 120 µm, derecha 20 µm. ....	180
Figura 4.124. 1 y 2 imágenes SEM de las estructuras rugosas que se detectan en todas las muestras. 3 y 4, imágenes anteriores tratadas con software de reconstrucción 3D del equipo. ....	181
Figura 4.125. Muestras aplicadas sobre PINO y sobre IROKO antes del envejecimiento artificial. Se muestran las dos réplicas de cada una de las muestras para cada una de las dos especies. ....	183
Figura 4.126. Muestras aplicadas sobre PINO y sobre IROKO tras 504 horas del envejecimiento artificial. Se muestran las dos réplicas de cada una de las muestras para cada una de las dos especies.....	184
Figura 4.127. Muestras aplicadas sobre PINO y sobre IROKO tras 1008 horas del envejecimiento artificial. Se muestran las dos réplicas de cada una de las muestras para cada una de las dos especies.....	185
Figura 4.128. Muestras aplicadas sobre PINO y sobre IROKO tras 2016 horas del envejecimiento artificial. Se muestran las dos réplicas de cada una de las muestras para cada una de las dos especies.....	186
Figura 4.129. Representación de los valores promedio de diferencia de color, $\Delta E$ , para los diferentes sistemas de acabado aplicados sobre PINO, a distintos tiempos de exposición. ...	189
Figura 4.130. Representación de los valores promedio de diferencia de color, $\Delta E$ , para los diferentes sistemas de acabado aplicados sobre IROKO, a distintos tiempos de exposición. ....	189
Figura 4.131. Diferencia de las coordenadas cromáticas $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ , para los diferentes sistemas de acabado, a distintos tiempos de exposición, aplicados sobre PINO, izquierda, y sobre IROKO, derecha.....	190
Figura 4.132. Probetas tras <b>3 meses de exposición</b> . PINO. Arriba, de izquierda a derecha, muestras A – B – C – D. Abajo, de izquierda a derecha, muestras – A1- A2 – A3.....	192
Figura 4.133. Probetas tras <b>3 meses de exposición</b> . IROKO. Arriba, de izquierda a derecha, muestras A - B – C – D. Abajo, de izquierda a derecha, muestras - A1- A2 - A3. ....	193
Figura 4.134. Probetas tras <b>3 meses de exposición</b> . FIBROCEMENTO. Arriba, de izquierda a derecha, muestras A - B – C – D. Abajo, de izquierda a derecha, muestras - A1- A2 - A3. ....	193
Figura 4.135. Probetas tras 6 meses de exposición. PINO. Arriba, de izquierda a derecha, muestras A - B – C – D. Abajo, de izquierda a derecha, muestras - A1- A2 - A3. ....	194
Figura 4.136. Probetas tras 6 meses de exposición. IROKO. Arriba, de izquierda a derecha, muestras A - B – C – D. Abajo, de izquierda a derecha, muestras - A1- A2 - A3. ....	195
Figura 4.137. Probetas tras 6 meses de exposición. FIBROCEMENTO. Arriba, de izquierda a derecha, muestras A - B – C – D. Abajo, de izquierda a derecha, muestras - A1- A2 - A3. ....	195
Figura 4.138. Probetas tras 12 meses de exposición. PINO. Arriba, de izquierda a derecha, muestras A - B – C – D. Abajo, de izquierda a derecha, muestras - A1- A2 - A3. ....	196
Figura 4.139. Detalle de la superficie en las muestras incoloras con nanopartículas en peor estado, A2 y A3 sobre PINO tras 12 meses de exposición. ....	196
Figura 4.140. Probetas tras 12 meses de exposición. IROKO. Arriba, de izquierda a derecha, muestras A - B – C – D. Abajo, de izquierda a derecha, muestras - A1- A2 - A3. ....	197

Figura 4.141. Detalle de la superficie en las muestras incoloras con nanopartículas, A1 y A2 sobre IROKO tras 12 meses de exposición. ....	197
Figura 4.142. Probetas tras 12 meses de exposición. FIBROCEMENTO. Arriba, de izquierda a derecha, muestras A - B - C - D. Abajo, de izquierda a derecha, muestras - A1- A2 - A3. ....	198
Figura 4.143. Representación de los valores promedio de diferencia de color, $\Delta E$ , para los diferentes sistemas, a diferentes meses de exposición _ PINO. ....	199
Figura 4.144. Representación de los valores promedio de diferencia de color, $\Delta E$ , para los diferentes sistemas, a diferentes meses de exposición _ IROKO. ....	199
Figura 4.145. Representación de los valores promedio de diferencia de color, $\Delta E$ , para los diferentes sistemas, a diferentes meses de exposición _ FIBROCEMENTO. ....	200
Figura 4.146. Comparativa de los valores promedio de diferencia de color, $\Delta E$ , para los diferentes sistemas sobre los tres sustratos estudiados tras 12 meses de exposición. ....	200
Figura 4.147. Muestras optimización tras 3 meses de exposición en envejecimiento natural. ....	202
Figura 4.148. Muestras optimización tras 6 meses de exposición en envejecimiento natural. ....	203
Figura 4.149. Muestras optimización tras 12 meses de exposición en envejecimiento natural. ....	204
Figura 4.150. Detalle de las muestras de optimización tras 12 meses de exposición en envejecimiento natural. IROKO. ....	205
Figura 4.151. Detalle de las muestras de optimización tras 12 meses de exposición en envejecimiento natural. PINO. ....	206
Figura 4.152. Representación de los valores promedio de diferencia de color, $\Delta E$ , para los diferentes sistemas de acabado, a diferentes tiempos de exposición, aplicados sobre PINO. ....	207
Figura 4.153. Representación de los valores promedio de diferencia de color, $\Delta E$ , para los diferentes sistemas de acabado, a diferentes tiempos de exposición, aplicados sobre IROKO. ....	208
Figura 4.154. Variación de las coordenadas cromáticas a diferentes tiempos de exposición para cada una de las dos especies de madera ensayadas. ....	209
Figura 4.155. Izquierda, Muestras I1, producto con nanopartículas de $TiO_2$ utilizado como imprimación. Derecha, muestras I+A, producto con nanopartículas de $TiO_2$ utilizado como imprimación, aplicado directamente sobre los soportes, protegido con una capa de lasur A. Soportes, de arriba abajo, PINO, IROKO y FIBROCEMENTO. ....	211
Figura 4.156. Izquierda, Muestras AI0,25%, producto con nanopartículas de $TiO_2$ utilizado como aditivo al 0,25% en el lasur A. Derecha, muestras AI0,75%, producto con nanopartículas de $TiO_2$ utilizado como aditivo al 0,75% en el lasur A. Soportes, de arriba abajo, PINO, IROKO y FIBROCEMENTO. ....	211
Figura 4.157. Diferencia de color respecto del formulado base, muestra A, calculada como $\Delta E$ , en muestras con nanopartículas de $TiO_2$ aplicadas sobre diferentes soportes. ....	212
Figura 4.158. Espectros FT-IR para las muestras con nanopartículas de dióxido de titanio (---) muestra I1, (---) muestra AI0,25, (---) muestra AI0,75. ....	214
Figura 4.159. Muestra AI0,75 (lasur base A + aditivo $TiO_2$ _0.75%) ....	215
Figura 4.160. Mapping muestra AI0,75: Titanio, Silicio y Aluminio. ....	215
Figura 4.161. Mapping muestra AI0,75. De izquierda a derecha: Aluminio, Silicio y Titanio. Barra escala 20 $\mu m$ . ....	215

Figura 4.162. Imagen TEM de la muestra Al0,75 con nanopartículas de óxido de titanio, TiO <sub>2</sub> . Se aprecia como las nanopartículas se concentran en ciertas zonas de la película, sin llegar a formar agregados. Barra escala 10.000nm.....	216
Figura 4.163. Imagen TEM a 15000x de la muestra Al0,75 con nanopartículas de óxido de titanio, TiO <sub>2</sub> . Se aprecia como las nanopartículas se concentran en puntos, como en el caso anterior, sin llegar a formar agregados. Barra escala 2.000 nm.....	217
Figura 4.164. Imagen TEM a 100000x de la muestra Al0,75 con nanopartículas de óxido de titanio, TiO <sub>2</sub> . Disposición de las nanopartículas en los puntos donde se concentran. Barra escala 200 nm. ....	217
Figura 4.165. Seguimiento de resultados de la exposición en seco a distintos periodos de exposición con lámpara de xenon en seco. ....	220
Figura 4.166. Seguimiento de la exposición en seco a distintos periodos de exposición con lámpara de xenon en seco del lasur base A sin filtros aplicado sobre pino. Muestras ensayadas en la misma carga que las de la Figura 4.165. ....	221
Figura 4.167. Diferencia de color, $\Delta E$ , para los procesos con dispersión de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> para distintos tiempos de exposición a las lámparas de xenon en seco. ....	222
Figura 4.168. Comparación sistemas con aditivo de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> , con el lasur base A y el lasur B con filtros orgánicos. Prueba solidez a la luz en seco. ....	223
Figura 4.169. Espectros FTIR superpuestos del producto I aplicado sobre pino antes y después de 500 horas de envejecimiento artificial con lámparas de xenon en seco. No se aprecia ningún cambio en la naturaleza química del producto.....	224
Figura 4.170. Espectros FTIR superpuestos del producto Al0,75 aplicado sobre pino antes de envejecimiento artificial con lámparas de xenon en seco (---) y tras 500 horas de exposición (---) .....	224
Figura 4.171. Muestras aplicadas y selladas sobre, IROKO, PINO y FIBROCEMENTO, antes del envejecimiento, 0 horas.....	225
Figura 4.172. Diferencia de color, $\Delta E$ , tras los tres ciclos realizados de envejecimiento artificial, para los procesos de acabado con dispersión de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sobre los tres sustratos estudiados. ....	226
Figura 4.173. Diferencia de color, $\Delta E$ , tras los diferentes ciclos realizados de envejecimiento artificial, para los procesos de acabado con dispersión de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sobre PINO. ....	227
Figura 4.174. Diferencia de color, $\Delta E$ , tras los diferentes ciclos realizados de envejecimiento artificial, para los procesos con dispersión de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sobre IROKO.....	227
Figura 4.175. Diferencia de color, $\Delta E$ , para los procesos de acabado con dispersión de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sobre FIBROCEMENTO. ....	228
Figura 4.176. Detalle del defecto en la muestra I1 aplicada sobre FIBROCEMENTO tras 168 horas de exposición. ....	228
Figura 4.177. Muestras aplicadas sobre FIBROCEMENTO tras 168 horas de exposición. ....	229
Figura 4.178. Muestras aplicadas sobre PINO tras 168 horas de exposición.....	229
Figura 4.179. Muestras aplicadas sobre IROKO tras 168 horas de exposición. ....	230
Figura 4.180. Detalle de las muestra I1 sobre pino y la muestra I+A sobre iroko. Imágenes tomadas con equipo de análisis de imagen a 40x, tras 168 horas de envejecimiento.....	230

Figura 4.181. Muestras aplicadas sobre FIBROCEMENTO, PINO e IROKO tras 336h horas de exposición. De izquierda a derecha: muestra I1, muestra I+A, muestra AI 0,25, muestra AI0,75. ....	231
Figura 4.182. Detalle de las muestras I1, sobre fibrocemento, pino e iroko. Imágenes tomadas con equipo de análisis de imagen a 40x, tras 336 horas de envejecimiento.....	232
Figura 4.183. Detalle del defecto observado en la muestra I+A, sobre iroko. Imágenes tomadas con equipo de análisis de imagen a 40x, tras 336 horas de envejecimiento.....	232
Figura 4.184. Muestras aplicadas sobre FIBROCEMENTO, PINO e IROKO tras 504h horas de exposición. De izquierda a derecha: muestra I1, muestra I+A, muestra AI 0,25, muestra AI0,75. ....	233
Figura 4.185. Muestra I, en pino e iroko, tras 504 horas de exposición. Detalle a 50x. Aparición de grietas en los soportes. ....	234
Figura 4.186. Muestra I+A, en pino e iroko, tras 504 horas de envejecimiento. Detalle a 50x. Oscurecimiento de fibras por entrada de humedad en las muestra de pino. Agrietamiento del soporte en la zona con poros en la muestra de iroko. ....	234
Figura 4.187. Muestra AI0,25, en pino e iroko, tras 504 horas de envejecimiento. Detalle a 50x. Película en buen estado. ....	234
Figura 4.188. Muestra AI0,25, en pino e iroko, tras 504 horas de envejecimiento. Detalle a 50x. Película en buen estado. ....	234
Figura 4.189. Aspecto de las muestras una vez aplicadas y secas, sin envejecimiento.....	236
Figura 4.190. Muestras con aditivo con nanopartículas de $TiO_2$ a diferentes tiempos de exposición. Dos réplicas de cada. De izquierda a derecha, I+A sobre pino, y IA0,75 sobre iroko y sobre pino. ....	237
Figura 4.191. Detalle de las superficies en la muestra I+A sobre pino, izquierda, y de una de las réplicas IA 0,75 sobre iroko. ....	238
Figura 4.192. Diferencia de color total, $\Delta E$ , a distintos periodos de la exposición en envejecimiento natural, de los procesos I+A y IA0,75 aplicados sobre PINO. ....	238
Figura 4.193. Variación de las coordenadas cromáticas y de la diferencia de color total en las muestras del proceso I+A aplicado sobre PINO. ....	239
Figura 4.194. Variación de las coordenadas cromáticas y de la diferencia de color total en las muestras del proceso IA0,75 aplicado sobre PINO. ....	239
Figura 4.195. Variación de las coordenadas cromáticas y de la diferencia de color total en las muestras del proceso IA0,75 aplicado sobre IROKO. ....	240

## **LISTADO DE TABLAS**

---

## LISTADO DE TABLAS

Tabla 2.1. Porcentaje de la Irradiancia total del espectro para el rango UV, visible e IR. <sup>22</sup> .....	20
Tabla 2.2. Diferencias de forma general en cuanto a la aplicación de los tres sistemas de protección superficial de la madera. ....	27
Tabla 2.3. Ejemplos reales de procesos de acabado para madera en exterior. <sup>19</sup> .....	28
Tabla 2.4. Ejemplos de aditivos utilizados en la fabricación de pinturas y barnices. <sup>8, 11</sup> .....	31
Tabla 2.5. Ejemplo de la composición general de los lasures en base agua. <sup>3</sup> .....	31
Tabla 2.6. Ejemplo de concentraciones de filtros UV y HALS recomendadas en función de la pigmentación del producto. Los porcentajes indicados son respecto del total del producto. <sup>52</sup> ..	43
Tabla 3.1. Resumen de características de la madera de IROKO.....	55
Tabla 3.2. Resumen de características de la madera de IPE.....	56
Tabla 3.3. Resumen de características de la madera de PINO SILVESTRE.....	57
Tabla 3.4. Lasures. Código y descripción productos de partida. ....	58
Tabla 3.5. Aditivos con nanopartículas como filtros UV.....	59
Tabla 3.6. Propiedades básicas de los aditivos según información de los proveedores.....	59
Tabla 3.7. Escala de valoración de la estabilidad de los productos en estado líquido.....	67
Tabla 3.8. Escala de valoración del aspecto de los productos aplicados sobre vidrio. ....	67
Tabla 3.9. Escala de valoración del aspecto de los productos aplicados sobre madera. ....	68
Tabla 3.10. Escala de valoración para la adherencia al soporte. ....	71
Tabla 3.11. Valoración de aspecto tras el ensayo de cold-check.....	72
Tabla 3.12. Condiciones del ensayo de solidez a la luz en seco.....	72
Tabla 3.13. Condiciones del ensayo de envejecimiento artificial con xenon.....	74
Tabla 3.14. Etapas del ensayo de envejecimiento artificial según UNE EN 927-6 .....	76
Tabla 3.15. Escala de valoración para la designación de la cantidad de defectos. ....	76
Tabla 4.1. Materias primas de partida.....	80
Tabla 4.2. Asignación de bandas de absorción del espectro de la resina acrílica <sup>1,2</sup> .....	81
Tabla 4.3. Temperatura de transición vítrea de las resinas mediante DSC. ....	82
Tabla 4.4. Formulaciones estudiadas inicialmente. ....	92
Tabla 4.5. Características físico-químicas básicas. ....	93
Tabla 4.6. Valoración estabilidad de las muestras(1 (adecuada) – 3 (no adecuada). En todos los casos se considera adecuada. ....	94
Tabla 4.7. Valoración de aspecto de las muestras aplicadas sobre probetas de vidrio. (Escala de valoración 1 (adecuado) – 3 (no adecuado). ....	95
Tabla 4.8. Tabla resumen de resultados para los análisis térmicos de las formulaciones del grupo G0 con y sin nanopartículas. ....	107
Tabla 4.9. Valoración de aspecto de las muestras, formulaciones G0, aplicadas sobre probetas de madera. (Escala de valoración 1 (adecuado) – 3 (no adecuado).....	108

Tabla 4.10. Coordenadas cromáticas de las muestras, formulaciones G2, aplicadas sobre probetas de madera de pino, de iroko y de ipe.....	110
Tabla 4.11. Medidas de brillo en los 3 ángulos posibles de las muestras, formulaciones G0, aplicadas sobre probetas de madera de pino, de iroko y de ipe. ....	111
Tabla 4.12. Resultados caracterización básica, adherencia al sustrato.....	113
Tabla 4.13. Resultados valoración tras ensayo de choque térmico. Escala de valoración: 1 (defectos) a 3 (sin cambios).....	114
Tabla 4.14. Resultados de adherencia del recubrimiento al sustrato antes y después de cold-check. ....	114
Tabla 4.15. Asignación de bandas. Coincidencia con bandas de absorción para el Lapachol en bibliografía <sup>30</sup> . ....	132
Tabla 4.16. Resumen condiciones de procesado en formulaciones G0.....	136
Tabla 4.17. Descripción muestras prueba concentración.....	142
Tabla 4.18. Valoración de aspecto de las muestras aplicadas sobre probetas de PINO, IROKO, y FIBROCEMENTO (Escala de valoración de aspecto 1 (adecuado) – 3 (no adecuado).....	166
Tabla 4.19. Valoración de aspecto de las muestras aplicadas sobre probetas de PINO, IROKO y fibrocemento, (Escala de valoración de defectos 0 (sin defectos) – 5 (gran cantidad de defectos en toda la superficie). ....	171
Tabla 4.20. Formulaciones incoloras con las que se trabaja en este apartado.....	182
Tabla 4.21. Productos con mínima concentración de pigmento para mantener el aspecto incoloro. ....	182
Tabla 4.22. Valoración de aspecto de las muestras aplicadas sobre probetas de PINO e IROKO, teniendo en cuenta solo los defectos. ....	188
Tabla 4.23. Procesos estudiados inicialmente utilizando el producto de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> . ....	210
Tabla 4.24. Valoración de aspecto de las muestras aplicadas y secas sobre probetas de madera, iroko y fibrocemento. (Escala de valoración 1 (adecuado) – 3 (no adecuado). ....	210
Tabla 4.25. Coordenadas cromáticas de muestras aplicadas sobre probetas de PINO, IROKO y FIBROCEMENTO. ....	212
Tabla 4.26. Resultados caracterización básica, adherencia al sustrato. (Escala de valoración 0 (adecuado) – 5 (no adecuado).....	213
Tabla 4.27. Tabla resumen resultados DSC, comparación formulados aditivados con nanopartículas de óxido de Titanio, TiO <sub>2</sub> , muestras Al0,25 y Al0,75. ....	218
Tabla 4.28. Muestras con nanopartículas de TiO <sub>2</sub> estudiadas en la prueba de solidez a la luz en seco. ....	219
Tabla 4.29. Muestras expuestas 504 horas a ciclos de envejecimiento artificial en equipo QUV. ....	225
Tabla 4.30. Procesos aplicados para el estudio de envejecimiento natural utilizando el aditivo con nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	235
Tabla 4.31. Valoración de aspecto de las muestras utilizando el aditivo con nanopartículas de TiO <sub>2</sub> aplicadas sobre probetas de PINO e IROKO, (Escala de valoración 1 (adecuado) – 3 (no adecuado).....	236

# **ACRÓNIMOS**

---

## ACRÓNIMOS

ACR	Acrílicas
antiUV	De protección frente a la radiación UV
BP	Derivados de 2-hidroxibenzofenonas
BTZ	Derivados de 2-(2-hidroxifenil) - benzotriazol
COVs	Compuestos Orgánicos Volátiles
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectrometry
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HALS	Hindered Amine Light Stabilisers
HPT	Derivados de 2- hidroxifenil-s-triazina
NPs	Nanopartículas
PR	Condiciones de procesado
SEM	Scanning Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
T <sub>f</sub>	Temperatura de fusión
T <sub>g</sub>	Temperatura de transición vítrea
TMFF	Temperatura mínima de formación de film
UV	Ultravioleta
UVA	Absorbentes UV