

INFORME DE VIGILANCIA TECNOLÓGICA ÚLTIMO TRIMESTRE 2016

***PROTECCIÓN INTEGRAL DE BAJO COSTE PARA
PIEDRA NATURAL BASADA EN ÓXIDO DE
GRAFENO REDUCIDO (PetraGraph)***

Cehegín, Murcia, 7 de noviembre de 2016

ÍNDICE

- BASES DE DATOS DE PATENTES	3
- BASES DE DATOS DE REVISTAS Y ARTÍCULOS CIENTÍFICOS	4
- OBJETIVO DEL INFORME	3
- OFERTAS Y DEMANDAS TECNOLÓGICAS	4
- PERFIL DE BÚSQUEDA.....	3
- PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN.....	4
- RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	5

En Cehegín, Murcia, a 7 de noviembre de 2016

1. OBJETIVO DEL INFORME

El presente informe tiene como finalidad informar a las empresas del sector del mármol, piedra y materiales de las últimas novedades científico-tecnológicas que han sido desarrolladas en el ámbito temático de la **PROTECCIÓN INTEGRAL DE BAJO COSTE PARA PIEDRA NATURAL BASADA EN ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO**. De esta forma, se logra una reducción del consumo de materias primas y de recursos por parte del sector de la piedra natural, mediante el desarrollo de un tratamiento de protección integral basado en óxido de grafeno reducido (RGO).

2. PERFIL DE BÚSQUEDA

- BASES DE DATOS DE PATENTES

INVENES: base de datos de invenciones en español de la Oficina Española de Patentes y Marcas (OEPM). Con el objetivo de difundir la información tecnológica contenida en los documentos de patentes y una cobertura nacional, INVENES contiene información sobre patentes y modelos de utilidad españoles y latinoamericanos así como sobre diseños industriales españoles.

ESPACENET: Base de datos de la Oficina Europea de Patentes que proporciona acceso gratuito a más de 80 millones de documentos de patente (solicitudes, patentes concedidas, traducciones, modelos de utilidad, etc.) publicados desde 1836, en más de 90 países.

- 3 de 9 -

- BASES DE DATOS DE REVISTAS Y ARTÍCULOS CIENTÍFICOS

ScienceDirect: Science Direct es una colección multidisciplinar que ofrece acceso al texto completo de más de 12 millones de artículos y a más de 59 millones de resúmenes de artículos de todos los campos de la ciencia.

ICYT: base de datos del CSIC que recoge la literatura científica contenida en publicaciones españolas de ciencia y tecnología.

- PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN

TESEO: tesis doctorales leídas en las universidades españolas.

Tesis en Red: tesis doctorales de treinta universidades españolas a texto completo.

Biblioteca Virtual Miguel de Cervantes: ofrece acceso a aquellas tesis o sobre lenguas hispánicas defendidas con éxito en cualquier país del mundo.

DART-Europe: acceso global a las tesis doctorales europeas.

OPENTHESIS

OATD: open access theses and dissertations.

CDTI: <https://www.cdti.es/index.asp?MP=7&MS=25&MN=3&IDR>

CORDIS: constituye el principal portal y repositorio público de la Comisión Europea para difundir información sobre todos los proyectos de investigación financiados por la Unión Europea y sus resultados de toda clase.

- OFERTAS Y DEMANDAS TECNOLÓGICAS

SEIMED: es la parte de la Red Enterprise Europe Network que ofrece sus servicios a las pequeñas y medianas empresas de la Comunidad Valenciana y la Región de Murcia.

Su objetivo es ayudar a las PYME a desarrollar su pleno potencial y su capacidad innovadora a través de la internacionalización, la transferencia de tecnología y el acceso a financiación.

- **RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN**

Hasta el momento, las soluciones disponibles en el mercado para la protección de la piedra natural y materiales empleados en edificación, están limitadas a la protección frente a agentes de origen líquido de distinta naturaleza y a gases, pero siempre por separado. Es decir, a día de hoy no es posible proteger de forma integral en un único producto a la piedra natural frente a la acción diversos agentes externos de distinta naturaleza. El motivo es que los tratamientos disponibles no se pueden superponer debido a incompatibilidades entre los productos. Su uso simultáneo provoca alteraciones sobre los efectos estéticos (cambios de color) y propiedades tecnológicas de la piedra natural.

Los recubrimientos superhidrofóbicos presentan asombrosas propiedades de protección frente al agua y la humedad. Estos productos modifican la rugosidad de los materiales a escala nano y micrométrica, simulando el comportamiento de la propia naturaleza. De esta manera los materiales tratados con este tipo de recubrimientos establecen ángulos de contacto superiores a 150° , lo que dota a las superficies de propiedades auto-limpiantes.

Por otro lado, para la protección frente a líquidos de naturaleza orgánica, existen desde hace tiempo diferentes productos, entre los que se incluyen los conocidos como tratamientos antigrafiti. Las soluciones para prevenir los daños de las pintadas urbanas han evolucionado durante los últimos años, haciendo que haya disponibles productos que contienen nanopartículas en su composición con prestaciones muy interesantes.

Con respecto a la protección frente a los gases para evitar manchas producidas por la acción de la contaminación sobre los edificios, que en zonas donde la actividad industrial y humana es intensiva es relevante (ya que envejece de manera prematura los materiales y produce daños estéticos visibles), las soluciones se centran en el uso de óxido de titanio (TiO_2). El TiO_2 , principalmente en su forma de anatasa y rutilo, presenta un comportamiento fotocatalítico bajo la acción de radiación UV (incluida en el espectro del Sol). Esta propiedad de este compuesto ha sido aprovechada para el desarrollo de materiales de construcción capaces de mantenerse limpios y generar atmósferas saludables gracias a la eliminación de

gases. Principalmente se utiliza para SOx, NOx y COVs (compuestos orgánicos volátiles).

Sin embargo, aunque los recubrimientos que contienen nanopartículas de TiO₂ doten de propiedades autolimpiantes a las superficies sobre las que son aplicadas, este compuesto es hidrofílico. Se conoce desde hace mucho que la acción del agua produce daños tecnológicos en la piedra natural por procesos de eflorescencia y oxidación. Asimismo, en zonas climáticas en las que la piedra está expuesta a procesos de hielo y deshielo, la superficie se encuentra permanentemente estresada. En vista de esto se puede decir que el agua y la humedad no son el mejor aliado de la piedra natural, ni en general de los materiales de construcción. Además, si como apuntamos es necesaria la presencia de radiación UV para que el proceso fotocatalítico tenga lugar, esto no juega tampoco a nuestro favor, ya que en piedras como un mármol o una caliza hace que pierdan su brillo volviéndose mate.

Por tanto, en el caso concreto de la piedra natural, los recubrimientos basados en TiO₂ no resultan ser una buena solución para prevenir daños, ya que más tarde o más temprano tendremos que proceder a curar al material mediante tratamientos químicos.

Desde un punto de vista más tradicional, dejando de lado los productos basados en nanotecnología, en el mercado existen una serie de impregnantes que permiten proteger la piedra frente al agua y la suciedad, el aceite, la grasa y sustancias orgánicas, intensificar el color y pueden tener base solvente o base acuosa. Sin embargo, estas soluciones no pueden ser empleadas de manera simultánea. Es decir, debemos elegir frente a qué queremos proteger la piedra y frente a qué la queremos dejar expuesta, por lo que al final, por uno u otro motivo la piedra tiene riesgos de que pueda verse alterada.

Por todo lo comentado, existe la necesidad de que un único producto pueda proteger de manera integral a la piedra frente a todos los agentes que la pueden deteriorar, incluyéndose además los agentes biológicos que provocan el crecimiento de algas y musgo sobre la superficie del material y para cuya eliminación se emplean limpiadores alcalinos basados en componentes con cloro activo.

El grafeno es un nanomaterial bidimensional que ha demostrado tener unas extraordinarias propiedades barreras derivadas de su estructura. PetraGraph pretende emplear estas excelentes propiedades barrera para desarrollar un

producto económico y sostenible, que suponga una protección integral para la piedra natural, protegiéndola al mismo tiempo frente a la acción de todo tipo de líquidos y agentes químicos agresivos, gases, corrosión, agentes biológicos, así como aprovechar otras propiedades inherentes al grafeno para mejorar el confort térmico del edificio y aportar un valor añadido al material.

El nuevo producto propone un único tratamiento integral de protección de la barrera natural basada en óxido de grafeno reducido contra la mayoría de los agentes agresivos que afectan a su durabilidad y además confiera nuevas propiedades de protección frente a radiaciones y de aislamiento térmico, que los productos existentes en el mercado no le confieren.

Un estudio preliminar acerca de la aplicación del grafeno en los productos de construcción, indica una introducción tímida de soluciones que incorporan este nanomaterial en el mercado de la construcción y casi nula en el caso de la piedra natural. Este hecho puede estar motivado muy probablemente por cuestiones económicas y de manipulación del grafeno. El primer punto ha sido siempre considerado a la hora de estudiar la viabilidad de PetraGraph, buscando vías que permitan una alternativa de bajo coste a la fabricación de grafeno. Con respecto al segundo punto cabe destacar que los avances de la nanociencia con respecto a la manipulación y posibles aplicaciones del grafeno son importantísimos, por lo que resulta clave contar con la colaboración de grupos científicos expertos en estos ámbitos para el desarrollo de productos industriales basados en grafeno. En muchas ocasiones, este tipo de colaboraciones no se establecen lo que lleva al fracaso del producto que se busca desarrollar. En nuestro caso, gracias a la cooperación de un equipo multidisciplinar se encontró una ruta fácilmente escalable hacia la industria basada en el óxido de grafeno y su posterior reducción mediante el uso de nuevos agentes que minimizan los defectos estructurales y garantizan la sostenibilidad del proceso.

Recientemente se han comenzado a comercializar los primeros productos basados en grafeno. La mayoría de ellos consisten en pinturas anticorrosión que permiten proteger acero y otros metales. Desde el punto de vista del proyecto que se propone, sólo tienen relevancia el producto Graphenstone (www.graphenstone.com) y Gurafem (www.gurafem.es). Ambos productos son pinturas tradicionales de base ecológica que contienen grafeno en su composición. Así ofrecen una serie de pinturas sostenibles de diferentes colores y alta durabilidad. Llama la atención que el producto Graphenstone, según informa en su página web contiene grafeno en fibras. El grafeno es un nanomaterial bidimensional por lo que la manera en la que mejor se pueden aprovechar sus propiedades

barrera es en forma de films y no de fibras. Por otro lado, ambos fabricantes ofrecen pinturas de apantallamiento basándose en que el grafeno es un superconductor y mencionan protección frente a radiaciones.

Cómo es conocido el grafeno no es un superconductor (no existen de momento materiales que exhiben esta propiedad a temperatura ambiente) aunque sí es un excelente conductor de la electricidad, con un régimen de transporte balístico. Muy recientemente (septiembre de 2015), un grupo de la Universidad de Columbia Británica de Canadá ha encontrado superconductividad en un grafeno monocapa cubierto de litio. Para que el grafeno monocapa pase al estado de superconducción necesita una temperatura de 5,9 grados Kelvin, es decir $-272.15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lo que sería correcto, y es lo que haremos en nuestro caso, es de hablar como hemos mencionado, de que el grafeno presenta un transporte balístico lo que evita la dispersión de electrones y permite circular a la corriente sin apenas resistencia. Este régimen de transporte eléctrico depende en gran medida de los defectos estructurales, aumentando la resistencia del nanomaterial con el número de defectos.

Con respecto al apantallamiento frente a las radiaciones de estos productos, se sabe que el grafeno sin defectos estructurales puede absorber radiaciones electromagnéticas, pero todavía es algo temprano para afirmar que una pintura que contiene grafeno protege toda la envolvente del edificio frente a las mismas. Habría que revisar de manera global las condiciones estructurales del grafeno introducido para probar que no presenta defectos que alteren sus posibles aplicaciones para absorber dichas radiaciones electromagnéticas en ciertos puntos del edificio. Este punto se tratará en este proyecto con el fin de evaluar la capacidad de PetraGraph y su comportamiento como barrera frente a radiaciones electromagnéticas.

También existen desarrollos que se encuentran en fase de laboratorio basados en el uso de grafeno como aditivo para hormigones y morteros. Como es de esperar, los primeros resultados indican que la introducción del grafeno mejora las propiedades mecánicas y de impermeabilidad frente al agua de estos materiales de construcción. Sin embargo, estas soluciones además de ser caras no garantizan la calidad estructural del grafeno ni su correcta dispersión en el seno del material. Esto plantea dificultades para su escalado industrial, y por tanto para la puesta en mercado del producto.

Mediante las técnicas de producción de grafeno actuales, no es posible obtener films de áreas grandes de grafeno con pocos defectos estructurales. En este sentido, el uso de films de óxido de grafeno reducido producidos mediante el

procedimiento que se plantea en el proyecto PetraGraph, resulta ser una buena alternativa, ya que además de reducir en gran medida los costes y simplificar la manipulación, se han comprobado las buenas propiedades de impermeabilidad de este material. Por esto y por todo lo anterior, si bien es cierto que existen en el mercado soluciones para materiales de construcción basadas en grafeno (p.e. como aditivo para hormigones y morteros), estas resultan ser caras y ninguna de ellas aprovecha las propiedades como barrera de protección integral para piedra natural que se proponen en el contexto de este proyecto.

Por otro lado, una de las principales preocupaciones del proyecto es el desarrollo de una herramienta que permita aumentar la sostenibilidad y disminuir el impacto medioambiental del sector de la piedra natural. Es por ello por lo que no podemos emplear metodologías caras y/o que tengan por otro lado un impacto medioambiental durante su producción. Para el desarrollo de PetraGraph emplearemos un procedimiento económicamente viable y acorde con nuestra visión sostenible, basado en el desarrollo de films de óxido de grafeno reducido obtenido a través de una técnica que, bajo nuevas condiciones de oxidación y reducción, así como empleando condiciones suaves y agentes sostenibles, permite la obtención de óxido de grafeno reducido de buena calidad, desde el punto de vista estructural.

Además de lo anterior el hecho de emplear como nanomaterial de partida óxido de grafeno ofrece numerosas ventajas desde diversos puntos de vista. El óxido de grafeno (GOx) es soluble en agua, lo que es muy relevante a la hora de plantear el desarrollo del recubrimiento a escala industrial. Además de esto, el hecho de partir de GOx permite controlar el tamaño tanto en grosor como en extensión, controlar el grado de oxidación/reducción, controlar la funcionalización, el disolvente en el que es dispersado y así como controlar la concentración del GOx en ese disolvente.

Por todo lo comentado y gracias a la multidisciplinaridad y diversidad de sectores industriales involucrados en el consorcio del proyecto, creemos firmemente en la posibilidad de desarrollar un producto innovador mediante una nueva metodología sencilla y sostenible, que permita minimizar los costes derivados de la obtención de productos basados grafeno.