



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Departament d'Enginyeria de Projectes
i de la Construcció

Propuesta metodológica para el estudio de viabilidad e idoneidad en el uso de nanocompuestos para piezas plásticas de automoción

TESIS DOCTORAL

Presentada para obtener el título de Doctor por la Universitat Politècnica de Catalunya

Presentada por:

Xavier Carod de Arriba

Dirigida por:

Dra. Margarita González Benítez

En colaboración con:



Barcelona, noviembre de 2015

RESUMEN

La nanotecnología y en particular los nanomateriales, ofrecen un abanico de oportunidades para la automoción. La mejora de las propiedades físico químicas o el desarrollo de nuevas funcionalidades de los materiales en el vehículo han impulsado un interés creciente en la aplicación de estas nuevas tecnologías en el sector. En este nuevo paradigma, la falta de información y regulación, y la incertidumbre asociada a ciertos aspectos de la nanotecnología, como sus efectos en la salud y el medio ambiente, hacen que sea difícil la evaluación objetiva de alternativas tecnológicas. No obstante es necesario poder evaluar, no solamente la viabilidad, sino también la idoneidad de la aplicación de nanocompuestos en cantidades significativas, dado el gran volumen de mercado que presenta el sector.

En la presente investigación se analiza la aplicación de nanocompuestos para la producción de grandes piezas plásticas del vehículo, con el objetivo de conseguir compuestos con menor densidad que mantengan o mejoren las prestaciones mecánicas reduciendo su peso. Por un lado se aborda el estudio de viabilidad desde un punto de vista experimental mediante la caracterización y la producción de piezas reales, mientras paralelamente se propone una herramienta de ayuda para la toma de decisión que permite valorar la aplicación de alternativas nanotecnológicas.

Como caso de estudio experimental se toma un compuesto de polipropileno modificado que incorpora unas nanofibras inorgánicas en su interior. Se estudian detalladamente las propiedades a impacto y resistencia al rayado y poniendo especial énfasis en el estudio de durabilidad de este nuevo compuesto. Su aplicación resulta viable técnicamente, pero económicamente no es favorable en todos los casos estudiados.

Extrapolando a partir del caso experimental, se desarrolla la herramienta “Análisis de Valor Multicriterio”, que se basa en métodos multicriterio ya existentes para definir y estructurar los criterios funcionales, ambientales y económicos a valorar en la selección de compuestos y nanocompuestos poliméricos para piezas del interior del vehículo.

RESUM

La nanotecnologia i en particular els nanomaterials, ofereixen un ventall de noves oportunitats per a l'automoció. La millora de les propietats fisicoquímiques o el desenvolupament de noves funcionalitats dels materials al vehicle han impulsat un interès creixent en l'aplicació d'aquestes tecnologies en el sector. En aquest nou paradigma, la manca d'informació i regulació, i la incertesa associada a certs aspectes de la nanotecnologia, com els seus efectes en la salut i el medi ambient, fan que sigui difícil l'avaluació objectiva d'alternatives tecnològiques. No obstant això és necessari poder avaluar, no solament la viabilitat, sinó també la idoneïtat de l'aplicació de nanocompostos en quantitats significatives, donat el gran volum de mercat que presenta el sector.

En la present investigació s'analitza l'aplicació de nanocompostos per a la producció de grans peces plàstiques del vehicle, amb l'objectiu d'aconseguir compostos amb menor densitat que mantinguin o millorin les prestacions mecàniques reduint el seu pes. D'una banda s'aborda l'estudi de viabilitat des d'un punt de vista experimental mitjançant la caracterització i la producció de peces reals, mentre paral·lelament es proposa una eina d'ajuda per a la presa de decisió que permet valorar l'aplicació d'alternatives nanotecnològiques.

Com a cas d'estudi experimental s'agafa un compost de polipropilè modificat que incorpora unes nanofibres inorgàniques al seu interior. S'estudien detalladament les propietats a impacte i resistència al ratllat i posant especial èmfasi en l'estudi de durabilitat d'aquest nou compost. La seva aplicació resulta viable tècnicament, però econòmicament no és favorable en tots els casos estudiats.

Extrapolant a partir del cas experimental, es desenvolupa l'eina "Anàlisi de Valor Multicriteri", que es basa en mètodes multicriteri ja existents per definir i estructurar els criteris funcionals, ambientals i econòmics a valorar en la selecció de compostos i nanocompostos polimèrics per a peces de l'interior del vehicle.

ABSTRACT

Nanotechnology and specially nanomaterials, offer a range of opportunities for the automotive industry. The improvement of physical and chemical properties or the development of new functionalities in the vehicle has driven a growing interest in the application of these new technologies. In this new paradigm, lack of information and regulation, and the uncertainty associated with certain aspects of nanotechnology, including their impact on health and the environment, make it difficult to evaluate the technological alternatives objectively. However it is necessary to evaluate not only the viability, but also the suitability of the application of nanocomposites in cars, given the large volume of the sector's market.

This research is focused in the application of nanocomposites for the production of large plastic parts of the vehicle, in order to obtain compounds with lower density maintaining or improving the mechanical performance by reducing its weight. On one hand, the feasibility study is approached from an experimental point of view through the characterization and production of real parts, while simultaneously, on the other hand, a helpful tool for decision making which evaluates the application of nanotechnology alternatives is proposed.

As experimental case study, a modified polypropylene compound with embedded inorganic nanofibers is analysed. Impact properties and scratch resistance are characterized, but also the study of durability of this new compound is conducted with special emphasis. Its application is technically feasible but not economically in all cases studied.

Extrapolating from experimental case, the called "Multi-Criteria Value Analysis" tool is developed. It bases on existing multi-criteria methods for defining and structuring the appropriate functional, environmental and economic criteria for assessing alternatives in the application of compounds and polymeric nanocomposites in interior vehicle parts.

AGRADECIMIENTOS

Agradecer en primer lugar a la Cátedra SEAT UPC por ofrecerme la oportunidad de desarrollar la tesis doctoral en el marco universidad-empresa y por seguir ofreciéndosela a muchos jóvenes investigadores cada año, contribuyendo así a la transferencia de conocimiento y al acercamiento de la universidad a la empresa y viceversa.

Quiero agradecer especialmente a Margarita González, mi tutora y directora de la tesis por su confianza en mí y el apoyo prestado, tanto a nivel técnico como humano, durante toda la investigación. De mismo modo agradecer el apoyo incondicional de Maite, Carolina, Jorge, Abel y el resto de compañeros del Departamento de Proyectos de la UPC.

También agradecer a Ignasi Casanova, codirector de la tesis durante los dos primeros años. Gracias por inculcarme la disciplina científica y por abrirme la puerta a la experimentación en los laboratorios del Centre de Recerca en nanoEnginyeria de la UPC (CRnE). Allí compartí trabajo con Ernest i Eduard y otros compañeros a los que quiero agradecer el conocimiento compartido. Agradecer también a los técnicos del CRnE: Montse, Juan y Triffon por su mayúscula labor en el asesoramiento y en el desarrollo de los ensayos de caracterización.

Por otro lado un enorme agradecimiento para la empresa SEAT, que ha abierto las puertas y ha destinado recursos económicos para el desarrollo de esta tesis. Quiero agradecer a Stefan Ilijevic y al resto de compañeros del departamento de EG1 por acogerme en su equipo y facilitarme el trabajo dentro de la empresa.

Agradezco especialmente a Ramón Docampo, ingeniero de acabados interiores y tutor de la investigación hasta su jubilación en 2014, por todo el conocimiento que me ha transmitido y por ayudarme a impulsar algunos de los proyectos que he desarrollado en el Centro Técnico.

Gracias también a Blanca Grau y al equipo de Calidad de SEAT por su ayuda, por prestarme equipos e instalaciones y por el interés mostrado en esta investigación. Del mismo modo agradecer el apoyo y la compañía que, durante las muchas horas de ensayos de tracción y sobre todo del posterior tratamiento de datos, me han prestado David, Toni y el resto de compañeros del laboratorio de extensimetría.

Todavía dentro de la empresa mencionar y agradecer las reuniones con Mar y las chicas del equipo de Medio Ambiente de Producto, que han compartido su conocimiento, criterio y opinión especialmente en el desarrollo de la herramienta metodológica para la selección de alternativas.

Obviamente quiero agradecer también a Lluç, Javier y los otros doctorandos de la empresa por el trabajo colaborativo y por compartir las inquietudes propias de la labor que realizamos a caballo de SEAT y de la UPC.

Gracias a la empresa Faurecia Interior Systems por facilitar la realización de las pruebas de inyección de piezas reales y también a la empresa Ravago Plásticos por su enorme implicación en la preparación de los compuestos Scolefin® estudiados en esta tesis. Quiero mencionar un agradecimiento especial para Jordi Isach, que desde Ravago ha puesto un interés especial en la presente investigación y me ha transmitido un sinfín de conocimientos y consejos en el trabajo con materiales plásticos.

Por la gran experiencia personal que supone esta etapa de mi carrera, quiero dar las gracias a mis hermanos, mis padres y al resto de mi familia por su apoyo incondicional, del mismo modo agradecer a Mireia, mi pareja, por su apoyo y paciencia en los momentos más complicados.

Agradecer también a Esther i Mireia, doctorandas y compañeras de piso durante la mayor parte de la tesis. Por compartir las alegrías y también las frustraciones propias de la ciencia, y por conseguir sobrellevarlo unidos como una pequeña familia.

Gracias también a Xavi, Anna, Laia, Albert, Núria y muchos otros compañeros de carrera, por las comidas compartidas y los consejos, tanto técnicos como personales, que nos hemos dado mutuamente durante todo este tiempo.

Finalmente, sin una repercusión directa en desarrollo de la presente tesis, pero de vital importancia para mi desarrollo personal, quiero agradecer a todos mis amigos y amigas por estar a mi lado. Por aguantarme, por animarme, por confiar en mí y por hacerme creer en mis capacidades para afrontar el reto de realizar la tesis doctoral.

PRÓLOGO

La presente tesis doctoral se ha realizado dentro del Programa de Doctorado de Ingeniería de Proyectos y Sistemas de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). La investigación se enmarca en un convenio entre la universidad y la empresa automovilística SEAT, S.A., para la formación de jóvenes investigadores y la promoción de doctores dentro de la empresa. Es uno de los compromisos que la Cátedra SEAT/UPC ha tenido desde sus inicios, promoviendo la investigación y la transferencia de conocimiento hacia el sector industrial.

En consecuencia, esta tesis se ha desarrollado en un contexto universidad –empresa, dónde más allá de la generación de nuevo conocimiento, persigue aplicar el método científico en las estrategias de innovación y desarrollo propias de la empresa SEAT. Dentro de este contexto, es obvio que la tesis presenta un marcado carácter de investigación aplicada, y persigue unos objetivos mucho más tangibles que en el caso de la investigación básica, más propia de contextos puramente académicos.

En el caso concreto de la presente investigación, se estudia la aplicación de nanocompuestos en el diseño y producción de piezas plásticas del vehículo, ya que en el momento del inicio de la investigación aquí presentada, la nanotecnología conforma uno de los pilares estratégicos de innovación para la marca automovilística.

El trabajo realizado se ha desarrollado tanto en las instalaciones y laboratorios de la UPC, como en los talleres y oficinas que el Centro Técnico de SEAT y la fábrica SEAT tienen en la ciudad Martorell (Barcelona). De este modo he procurado aprovechar al máximo las capacidades e infraestructuras que ambas instituciones han podido ofrecer durante el transcurso de la investigación reflejada en esta tesis.

Motivaciones de la investigación

Personalmente, experimentar de primera mano las posibilidades que ofrecen los nanocompuestos en el sector y entender los factores de diseño y fabricación que influyen en sus propiedades finales, es uno de los puntos que más me ha motivado a realizar esta investigación. La posibilidad de participar en la caracterización de un nanocompuesto usando distintas técnicas e instrumentos de análisis también supone un buen aliciente. Aprender y combinar dichas técnicas instrumentales y, posteriormente, interpretar los resultados conlleva una constante adquisición de nuevo conocimiento y un desarrollo de las habilidades científicas,

y por lo tanto, favorece la motivación personal durante el proyecto.

Además hay otras motivaciones que han despertado el interés de la investigación desde la perspectiva de la empresa. Existe interés en seguir estudiando el compuesto Scolefin® para su posible validación y aplicación en futuros modelos de la empresa SEAT, pues las propiedades que presenta este material, en relación a su coste, ofrecen sin duda una ventana de oportunidad.

Cabe destacar que es necesario conocer el comportamiento del nanocompuesto al largo plazo, ya que resulta un aspecto crítico en la validación final del material. Éste debe mantener sus propiedades y funcionalidad con el tiempo y esto ha motivado a realizar estudios de envejecimiento acelerado que permiten valorarlo. Asimismo, es de notable interés conocer detalladamente la tasa de reducción de peso que puede obtenerse mediante la aplicación de Scolefin® respecto otros compuestos usados actualmente en la fabricación de piezas y componentes plásticos del vehículo.

Durante la presente investigación he pretendido generar nuevos datos concretos de las propiedades del compuesto estudiado para ponerlas a disposición de ingenieros y diseñadores del sector. Estos nuevos datos podrán ser usados en un futuro para procesos de cálculo técnico en operaciones de diseño y simulación. En este sentido, la posible utilidad real estos nuevos datos generados ha sido también una motivación para el desarrollo de la investigación.

Conocer las implicaciones ambientales y económicas de la aplicación de un nanocompuesto en piezas prototipo nos ayuda a plantear la viabilidad real de su uso en futuros proyectos. El interés de fabricantes y proveedores ha permitido realizar pruebas de inyección de piezas reales para poder analizar empíricamente la viabilidad en estos casos concretos. Pero, ante la posible aplicación de distintas soluciones viables, ¿cómo se pueden valorar las distintas alternativas existentes para determinar la mejor opción?

Valorar las implicaciones económicas de soluciones nanotecnológicas puede resultar difícil y en muchos casos desfavorable al requerir de nuevas inversiones por parte de varios actores en la cadena de valor. Pero... ¿Cómo lo comparamos con los beneficios funcionales que cada alternativa puede aportar? Y además, ¿cómo contrastamos todo esto con los efectos ambientales asociados a la aplicación de cada alternativa?

Estas últimas preguntas, desde una perspectiva más académica, ponen en evidencia la necesidad de trabajar el problema desde un enfoque metodológico, y ver cómo se pueden adaptar las herramientas de ayuda a la toma de decisión en el caso de valorar alternativas

nanotecnológicas.

Tanto empresas como organismos públicos están invirtiendo muchos esfuerzos y recursos en ampliar el conocimiento sobre las implicaciones ambientales de los nanomateriales. Tal y como se argumentará posteriormente en el presente documento, la voluntad (y pronto necesidad) de encontrar herramientas para la valoración de alternativas en el campo de la nanotecnología está en el orden del día de la comunidad científica [1].

Así, en la presente investigación también trataré de dar un paso de lo concreto hacia lo general. Aprovechando el conocimiento y la experiencia adquiridos durante el estudio experimental con el compuesto Scolefin®, propongo las bases de una herramienta para la selección de compuestos poliméricos en aplicaciones de automoción. Dicha herramienta responde a la necesidad de aplicar una perspectiva holística entre los conceptos de funcionalidad, valor y valor ambiental para la selección de alternativas.

Enfoque de la investigación

La investigación presentada tiene un enfoque claramente positivista. Partiendo de los conocimientos existentes y de la experiencia se plantean unas hipótesis que, mediante la experimentación y la observación, son estudiadas (verificadas o desmentidas) para extraer las conclusiones pertinentes a posteriori.

Tal como se puede deducir a partir de las motivaciones descritas, la presente investigación conlleva dos líneas de trabajo de naturaleza complementaria:

- Por un lado el trabajo experimental con un caso de estudio sobre la viabilidad técnica de la aplicación de un nanocompuesto en piezas del interior del habitáculo de un coche.
- Por otro lado, partiendo de las conclusiones del estudio experimental y ante la necesidad de valorar ambiental y económicamente las alternativas nanotecnológicas, se abre una línea de trabajo sobre metodologías de ayuda a la toma de decisión dentro del nuevo paradigma que presentan los nanomateriales.

En el contexto industrial en el que se ha desarrollado la investigación es esencial saber, en primera instancia, las posibilidades técnicas reales de aplicar una solución nanotecnológica. De confirmarse la viabilidad, entonces se considerará dicha solución como una alternativa real. En este punto, es necesario disponer de datos y herramientas que permitan comparar distintas

alternativas para una necesidad concreta, y así elegir la opción más apropiada en cada caso.

En el planteamiento de las hipótesis también se hace evidente este doble enfoque del problema. Así que se planteará una hipótesis experimental y otra metodológica, para tratar de satisfacer las dos inquietudes, ya que ambas han motivado la presente investigación.

Estructura de la investigación

En la primera parte de la tesis se introduce el contexto del estudio y se plantean: el problema a investigar, las hipótesis de trabajo y los objetivos y resultados esperados. Se describen los retos a afrontar, siendo evidente la necesidad de abordar la investigación desde un-doble enfoque experimental y metodológico.

Como se puede apreciar en la figura 0.1, que muestra gráficamente la estructura de la presente investigación, este doble enfoque sugiere recorrer dos caminos complementarios, ya que las metodologías de trabajo planteadas para la caracterización y estudio de durabilidad del compuesto Scolefin® y derivados, son distintas de las metodologías para el desarrollo del modelo de ayuda a la toma de decisión para la selección de alternativas nanotecnológicas. No obstante, son complementarios ya que ante la decisión de aplicar un nanocompuesto en componentes del automóvil hay que conocer tanto la viabilidad de la aplicación como la idoneidad respecto otras posibles alternativas.

De este modo, la tesis queda dividida en cuatro bloques o partes. La parte II y la parte III transcurren en paralelo al avance de la investigación, que finaliza con la parte IV donde se exponen las conclusiones y las futuras líneas de trabajo. Cabe mencionar que esta distinción de cuatro bloques no altera la numeración de los capítulos, que por sí mismos siguen una lógica para la correcta comprensión del documento.

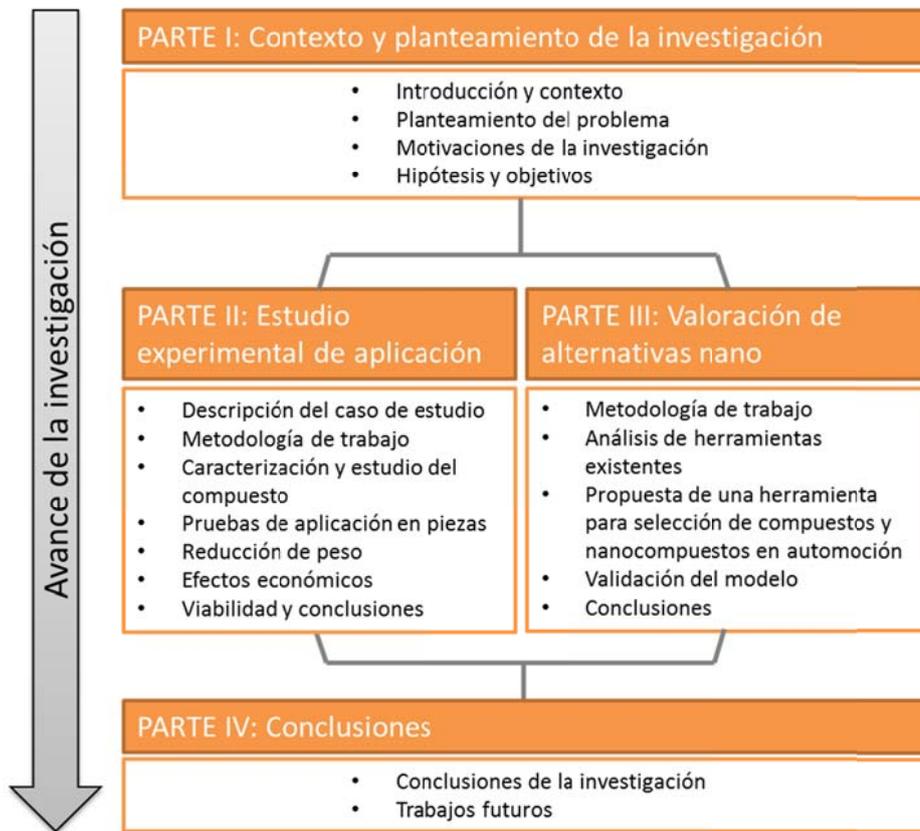


Figura 0.1: Esquema de la estructura de la investigación

Lista de contenidos

PARTE I: ESTADO DEL ARTE Y CONTEXTO DE LA INVESTIGACIÓN

CAPÍTULO 1	La revolución nanotecnológica	3
1.1	Potencial de aplicación de los nanomateriales	4
1.2	Producción y usos en la actualidad	7
1.3	Pronósticos para el mercado nanotecnológico	10
CAPÍTULO 2	Polímeros y plásticos para la automoción	17
2.1	Polímeros, plásticos, compuestos y resinas	18
2.1.1	Características básicas de los polímeros	20
2.1.2	Clasificación de los polímeros	22
2.1.3	Aditivos usados en polímeros	28
2.2	Procesos de fabricación de piezas de plástico	33
2.2.1	Proceso de extrusión	33
2.2.2	Proceso de inyección en molde	35
2.3	Principales compuestos poliméricos usados y sus aplicaciones en automoción	38
2.3.1	El polipropileno	40
CAPÍTULO 3	Nanocompuestos poliméricos en el sector de la automoción	45
3.1	Nanocompuestos termoplásticos y sus propiedades	45
3.1.1	Nanocompuestos de PP con nanopartículas inorgánicas	47
3.1.2	Nanocompuestos de PP en base carbono	47
3.1.3	Nanocompuestos de PP con nanoarcillas	49
3.2	Aplicaciones de nanocompuestos en el automóvil	49
3.2.1	Expectativas de los nanocompuestos	51
3.3	Nanocompuestos y reducción de peso	51
3.4	Retos para la aplicación de nanocompuestos en el automóvil	53
CAPÍTULO 4	Nanomateriales, salud y medio ambiente	57
4.1	Iniciativas internacionales y proyectos desarrollados	57
4.2	Potenciales efectos de las nanopartículas en los seres vivos y el medio ambiente	60

4.2.1	Emisión de nanopartículas al medio ambiente	61
4.2.2	Destino de las nanopartículas en el medio ambiente	62
4.3	Metodologías para el análisis ambiental y el análisis de riesgo	63
4.3.1	Análisis de Ciclo de Vida (ACV) aplicado a nanomateriales.....	64
4.3.2	Análisis del riesgo (AR) aplicado a nanomateriales	68
4.3.3	Nuevas aproximaciones para la evaluación de los nanomateriales y su aplicación sostenible.	71
4.4	Regulación y legislación sobre nanomateriales	73
4.4.1	Regulación del mercado de nanomateriales.....	74
4.4.2	Marco reglamentario y legislación en la UE	76
CAPÍTULO 5	Origen de la investigación	79
5.1	Participación en trabajos previos	79
5.1.1	Compuesto de ABS+CNT para elementos calefactores.....	80
5.1.2	Compuesto de PP _{IMP} + Fibras “MOS” para la reducción de peso	81
5.2	Inquietudes generadas	82
CAPÍTULO 6	Hipótesis y objetivos	85
6.1	Planteamiento de las hipótesis	85
6.2	Objetivos de la investigación.....	85
6.2.1	Objetivos experimentales.....	86
6.2.2	Objetivos metodológicos.....	88
PARTE II: ESTUDIO EXPERIMENTAL: APLICACIÓN DE NANOCOMPUESTOS EN PIEZAS DEL VEHÍCULO		
CAPÍTULO 7	Descripción del estudio experimental	93
7.1	Caso de estudio: PP/PE+TPE con nanofibras tipo MOS.....	94
7.2	Descripción del compuesto objeto de estudio.....	96
7.2.1	Descripción del material.....	96
7.2.2	Propiedades del compuesto.....	98

7.2.3	Preparación del material.....	100
7.3	Metodología de trabajo	101
7.3.1	Estructura y morfología.....	102
7.3.2	Tracción a alta velocidad.....	103
7.3.3	Resistencia al rayado.....	106
7.3.4	Emisiones	107
7.4	Diseño de los experimentos de envejecimiento	108
7.4.1	Envejecimiento térmico a 90°C.....	109
7.4.2	Envejecimiento a 150°C	110
7.4.3	Envejecimiento por exposición a la radiación solar. Xenotest.....	110
7.4.4	Planificación de los ensayos de caracterización.....	111
CAPÍTULO 8 Resultados de la caracterización del compuesto.....		115
8.1	Estructura y morfología.....	115
8.1.1	Observación del compuesto mediante microscopía electrónica SEM.....	115
8.1.2	Caracterización estructural por difracción de rayos X (DRX)	116
8.2	Propiedades y comportamiento térmico	119
8.2.1	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	119
8.2.2	Análisis por Termogravimetría (TGA).....	121
8.3	Comportamiento mecánico bajo tracción a alta velocidad	123
8.3.1	Velocidad de deformación de 250 mm/s.....	124
8.3.2	Velocidad de deformación a 2500mm/s.....	126
8.3.3	Comparación a distintas velocidades. Desde 0,25mm/s hasta 2500 mm/s	131
CAPÍTULO 9 Resultados del envejecimiento acelerado.....		139
9.1	Resultados del envejecimiento por radiación solar	139
9.1.1	Valores iniciales.....	139
9.1.2	Efecto de la radiación solar	140
9.2	Resultados del envejecimiento térmico a 90°C	143
9.2.1	Propiedades mecánicas.....	143

9.2.2	Resistencia al rayado	145
9.2.3	Emisiones.....	147
9.3	Resultados del envejecimiento térmico a 150°C	149
9.3.1	Propiedades mecánicas	149
CAPÍTULO 10 Pruebas de aplicación de Scolefin®		153
10.1	Consideraciones previas.....	153
10.2	Pieza A	154
10.2.1	Detalle de la pieza objeto de estudio.....	155
10.2.2	Necesidad de partida.....	156
10.2.3	Resultados esperados.....	158
10.3	Pieza B	158
10.3.1	Detalle de la pieza objeto de estudio.....	159
10.3.2	Necesidad de partida.....	160
10.3.3	Resultados esperados.....	161
10.4	Resultados de las pruebas.....	161
10.4.1	Piezas obtenidas y su proceso de transformación	161
10.4.2	Resultados económicos y de reducción de peso.....	165
CAPÍTULO 11 Conclusiones de la parte experimental		169
11.1	Conclusiones de la caracterización del compuesto.....	169
11.2	Conclusiones de los ensayos de durabilidad	170
11.3	Conclusiones de las pruebas de inyección de piezas reales.....	172
 PARTE III: VALORACIÓN DE ALTERNATIVAS NANOTECNOLÓGICAS		
CAPÍTULO 12 Métodos específicos de valoración de nanomateriales		179
12.1	Retos a afrontar en la valoración de alternativas nanotecnológicas	179
12.2	Necesidades y requerimientos para la valoración de nanocompuestos aplicados en automoción	180
12.3	Análisis multicriterio aplicado a la nanotecnología.....	181

12.3.1	Análisis bibliográfico	181
12.3.2	Evolución en la aplicación de herramientas multicriterio en el paradigma nanotecnológico.....	185
12.4	Metodología de trabajo para el desarrollo de la herramienta	188
CAPÍTULO 13 Selección del método multicriterio.....		193
13.1	Métodos multicriterio existentes.....	193
13.1.1	Métodos basados en funciones de valor	194
13.1.2	Métodos de sobrevaloración	195
13.1.3	Métodos basados en jerarquías y redes analíticas	197
13.2	Selección del método MCDA base para el desarrollo de la herramienta.	201
CAPÍTULO 14 Definición de la herramienta propuesta: Análisis de Valor Multicriterio (AVM)		203
14.1	Estructuración de criterios	204
14.1.1	El concepto de valor dentro del modelo.....	205
14.2	Definición de los criterios a valorar.....	207
14.2.1	Criterios Ambientales (A)	207
14.2.2	Criterios Económicos (E)	210
14.2.3	Criterios Funcionales (F).....	212
14.3	Valoración de alternativas para cada criterio	215
14.3.1	Criterios Ambientales.....	216
14.3.2	Criterios Económicos.....	218
14.3.3	Criterios Funcionales.....	220
CAPÍTULO 15 Validación de la herramienta		225
15.1	Caso de aplicación.....	225
15.1.1	Presentación técnica del problema de selección de materiales.....	225
15.1.2	Descripción y rol de los actores participantes.	226
15.2	Resultados obtenidos.....	227
CAPÍTULO 16 Conclusiones del bloque metodológico		231
16.1	Sobre la valoración de alternativas nanotecnológicas.....	231

16.2	Sobre la herramienta de Análisis de Valor Multicriterio	232
16.3	Fortalezas y debilidades del modelo AVM	232
16.4	Utilidad del modelo AVM	234

PARTE IV: CONCLUSIONES DE LA INVESTIGACIÓN

CAPÍTULO 17	Conclusiones generales.....	237
CAPÍTULO 18	Futuras líneas de investigación y desarrollo	241
CAPÍTULO 19	Bibliografía	243

ANEXOS

ANEXO 1:	Conceptos básicos sobre nanotecnología y nanomateriales	261
ANEXO 2:	Aplicaciones de cada familia polimérica y sus compuestos	269
ANEXO 3:	Toxicidad y eco-toxicidad de las nanopartículas	277
ANEXO 4:	Reglamentación y legislación europea en materia de nanomateriales	285
ANEXO 5:	Registro de patente ES 2537400	291
ANEXO 6:	Artículo pendiente de publicación	293
ANEXO 7:	Tablas de datos de los ensayos de tracción a alta velocidad	311
ANEXO 8:	Encuesta realizada en la sesión de validación de la herramienta AVM	317
ANEXO 9:	Publicaciones	329

Lista de tablas

Tabla 1.1: Aplicaciones de nanotecnologías y nanomateriales por sector de actividad	6
Tabla 1.2: Principales usos de los nanomateriales en el mercado	10
Tabla 2.1: Propiedades del polipropileno.....	41
Tabla 4.1: Matriz del nivel de riesgo (RL) como función de la severidad y probabilidad.	71
Tabla 7.1: Composición de los distintos materiales ensayados en el estudio.....	97
Tabla 7.2: Propiedades del compuesto objeto de estudio.....	99
Tabla 7.3: Relación de las velocidades de ensayo.	104
Tabla 7.4: Variables del estudio y nivel de análisis en este proyecto.....	108
Tabla 8.1: Parámetros de los picos representativos del polipropileno..	118
Tabla 8.2: Desviación de los valores respecto al promedio para las propiedades calculadas. .	123
Tabla 8.3: Valores de las principales propiedades mecánicas. Ensayos a 250 mm/s.....	125
Tabla 8.4: Valores de las principales propiedades mecánicas. Ensayos a 2500 mm/s.....	127
Tabla 10.1: Cálculos para la estimación de la reducción de peso y el ahorro económico en la sustitución del material para la pieza A.	158
Tabla 10.2: Estimación de la reducción de peso y el sobrecoste económico en la sustitución del compuesto para la pieza B	161
Tabla 10.3: Resultados de reducción de peso y costes económicos por vehículo.	166
Tabla 10.4: Resultados de la extrapolación de las reducciones de peso y los costes económicos para toda la producción prevista.	167
Tabla 12.1: Resultados refinados del análisis bibliográfico	183
Tabla 13.1: Escala fundamental propuesta por Saaty para las comparaciones por pares.....	198
Tabla A. 1: Propiedades de cada compuesto y sus aplicaciones en los vehículos:	269
Tabla A. 2: Datos de los ensayos de tracción a alta velocidad para muestras Scolefin 0% y Scolefin 2% a las distintas velocidades de ensayo.....	311
Tabla A. 3: Datos de los ensayos de tracción a 10 s-1 para todas las muestras envejecidas a 90°C durante 2000 h.	312

Tabla A. 4: Datos de los ensayos de tracción a 100 s ⁻¹ para todas las muestras envejecidas a 90°C durante 2000 h.	313
Tabla A. 5: Datos de los ensayos de tracción a 10 s ⁻¹ para todas las muestras envejecidas a 150°C durante 400 h.	314
Tabla A. 6: Datos de los ensayos de tracción a 100 s ⁻¹ para todas las muestras envejecidas a 150°C durante 400 h.	315

Lista de figuras

Figura 0.1: Esquema de la estructura de la investigación.	x
Figura 1.1: Campos de aplicación de la nanotecnología.	5
Figura 1.2: Empresas dedicadas a la nanotecnología por país.	7
Figura 1.3: Previsiones de evolución del mercado nanotecnológico.	12
Figura 1.4: Evolución de las patentes en relación a la nanotecnología.	13
Figura 1.5: Evolución del mercado de nanocompuestos 2012-2018.	15
Figura 2.1: Características reológicas de los polímeros cristalinos y amorfos en función de la temperatura y la masa molecular media.	20
Figura 2.2: Esquema del modelo de Burger-Kelvin.	21
Figura 2.3: Comportamiento mecánico de los polímeros.	22
Figura 2.4: Clasificación de los plásticos según su relación consumo-precio.	27
Figura 2.5: Esquema de una extrusora.	34
Figura 2.6: Fases del ciclo de inyección.	37
Figura 2.7: Principales consumidores de compuestos poliméricos.	39
Figura 4.1: Estructura del <i>nanoSafety</i> Cluster.	60
Figura 4.2: Deposición en el pulmón en función del diámetro de partículas.	279
Figura 4.3: Esquema de un sistema producto y los distintos escenarios de análisis.	65
Figura 4.4: Fases de un ACV según ISO 14040.	66
Figura 4.5: Marco metodológico de la herramienta de análisis de tecnologías PROSUITE	73
Figura 4.6: Factores que promueven el desorden y la incertidumbre en el paradigma nanotecnológico.	74
Figura 5.1: Calibración y termografía del elemento calefactor de ABS + CNT	81
Figura 7.1: Fotografía de la observación de las fibras en un microscopio electrónico SEM.	97
Figura 7.2: Índices de deformación en un choque y valores alcanzables por el equipo de ensayo servo-hidráulico (derecha).	103
Figura 7.3: Dimensiones de las probetas ensayadas.	104

Figura 7.4: Propiedades mecánicas a tracción consideradas en el estudio.	105
Figura 7.5: Medición de la variación en la percepción del color.	107
Figura 7.6: Distribución de probetas por experimentos.	112
Figura 8.1: Imagen de SEM del compuesto Scolefin.	116
Figura 8.2: Resultados de difracción de rayos X.	117
Figura 8.3: Resultados DSC. Comparación con historia térmica.	120
Figura 8.4: resultados DSC. Enfriamiento controlado a 5°C /min.	121
Figura 8.5: Termogravimetría de las nanofibras y de las muestras del compuesto.	122
Figura 8.6: Curvas tensión - deformación de las 5 probetas homólogas de los valores iniciales del material de referencia Scolefin 0, ensayadas a 250mm/s ($10s^{-1}$).	124
Figura 8.7: Curvas promedio de cada material con distinto porcentaje de nanofibra. Velocidad de ensayo 250mm/s.	125
Figura 8.8: Probetas de los cuatro materiales ensayados.	126
Figura 8.9: Curvas promedio de cada material con distinto porcentaje de nanofibra. Velocidad de ensayo 2500mm/s.	127
Figura 8.10: Comparativa de los materiales con distintos porcentajes de sustitución de carga. Ensayados a 250 mm/s (gris) y 2500 mm/s (naranja).	128
Figura 8.11: Análisis comparativo a 250 mm/s y 2500 mm/s. Datos obtenidos mediante adquisición extensiométrica y mediante análisis del vídeo a alta velocidad.	129
Figura 8.12: Fotogramas a una deformación del 20% en probetas con nanofibras ensayadas a: 250mm/s y 2500mm/s.	130
Figura 8.13: Mecanismo de nucleación de grietas y propagación de fractura.	131
Figura 8.14: Curvas (σ - ϵ) a distintas velocidades de ensayo.	132
Figura 8.15: Comparación de resultados de Scolefin 0 y Scolefin 6 a distintas velocidades de ensayo	133
Figura 8.16: Fotografía de probetas Scolefin 2% ensayadas a distintas velocidades.	134
Figura 8.17: Fenómeno de calentamiento en el punto de propagación de fractura para una muestra de PP+EPDM (5% vol.) ensayada a 10^{-3} m/s.	135

Figura 8.18: Imágenes SEM de las zonas próximas a rotura en función de la velocidad de ensayo para compuestos de PP+EPDM.	136
Figura 8.19: Resultados de los ensayos de DMA para las muestras de Scolefin 6.	137
Figura 9.1: Efecto del grado de sustitución de la carga mineral en el valor de resistencia al rayado.	139
Figura 9.2: Fotografías de los gravados analizados.	140
Figura 9.3: Variación de ΔL en función de los ciclos de exposición lumínica en ensayo de Xenotest para los materiales de panel puerta y tablero	141
Figura 9.4: Variación de ΔL en función de los ciclos de exposición lumínica para los cuatro materiales Scolefin ensayados.	142
Figura 9.5: Variación de las propiedades mecánicas calculadas a partir de los ensayos de tracción a 250 mm/s con las probetas envejecidas a 90°C durante 2000 horas.	143
Figura 9.6: Variación de las propiedades mecánicas calculadas a partir de los ensayos de tracción a 2500 mm/s con las probetas envejecidas a 90°C durante 2000 horas.	144
Figura 9.7: Variación de ΔL con el tiempo de envejecimiento a 90°C. Comparación de los distintos compuestos.	145
Figura 9.8: Fotografía al microscopio óptico de las huellas permanentes de rayado.	146
Figura 9.9: Variación de ΔL con envejecimiento a 90 °C 7días despues del rayado.	147
Figura 9.10: Valores totales de emisiones en $\mu\text{gC/g}$ para las distintas muestras.	148
Figura 9.11: Variación de las propiedades mecánicas calculadas a partir de los ensayos de tracción a 250 mm/s con las probetas envejecidas a 150°C durante 400 horas.	150
Figura 9.12: Variación de las propiedades mecánicas calculadas a partir de los ensayos de tracción a 2500 mm/s con las probetas envejecidas a 150°C durante 400 horas.	151
Figura 10.1: Imágenes CAD de la pieza A.	156
Figura 10.2: Imagen CAD de la pieza B.	159
Figura 10.3: Prototipo montado del conjunto.	162
Figura 10.4: Defectos en la pieza A.	162
Figura 10.5: Defectos en la pieza B.	164
Figura 12.1: Artículos sobre "MCDA y nano*" publicados por año.	184

Figura 12.2: Esquema del marco de trabajo para el desarrollo de la herramienta MCDA.	189
Figura 12.3: Metodología a seguir para el desarrollo de la herramienta MCDA.	191
Figura 14.1: Estructuración de criterios del Análisis de Valor Multicriterio (AVM).	206
Figura 14.2: Escala de preferencias propuesta por T. Saaty para la comparación por pares.	216
Figura 15.1: Resultados de la matriz de priorización del valor.	228
Figura 15.2: Resultados de la ponderación de los criterios de segundo nivel respecto al objetivo principal.	229
Figura 15.3: Resultados de ponderación de los criterios de tercer nivel respecto al objetivo principal.	229
Figura A. 1: Incremento de superficie específica para un mismo volumen	262
Figura A. 2: Clasificación de nanomateriales según ISO TS 80004	265
Figura A. 3: Clasificación de nano-objetos	266
Figura A. 4: Deposición teórica total en el pulmón en función del diámetro de partícula	279

Glosario

ABS	acrilonitrilo - butadieno - estireno	PBT	terftalato de polibutileno
ACV	Análisis de Ciclo de Vida	PC	policarbonato
AHP	Proceso de Jerarquías Analíticas	PE	polietileno
ANP	Proceso de Redes Analíticas	PET	terftalato de polietileno
AR	Análisis de Riesgo	POM	polióxido de metileno
ASA	acrilonitrilo - estireno - acrilonitrilo	POSS	Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes
AVM	Análisis de Valor Multicriterio	PP	polipropileno
BR	goma de butadieno	PP/PE	copolímero polopropileno - polietileno
CE	Comisión Europea	PP _{imp}	PP con modificador de impacto
CLP	reglamento europeo sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas químicas	PS	poliestireno
CNF	nanofibras de carbono	PUR	poliuretano
CNT	nanotubos de carbono	PVC	policloruro de vinilo
CO ₂	dióxido de carbono	REACH	reglamento europeo relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y mezclas químicas
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles	SEAT	Sociedad Española de Automóviles y Turismos
DMA	Análisis Mecánico Dinámico	SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
DRX	Difracción de Rayos X	T	temperatura
DSC	Calorimetría Diferencial de Rastreo	t	tiempo
E	módulo elástico	T _f	temperatura de fusión
ECHA	agencia europea de sustancias químicas	T _g	temperatura de transición vítrea
EICV	Evaluación del Inventario del Ciclo de Vida	TGA	Termogravimetría
EPDM	goma de etilen propileno modificado con dieno	TPE	elastómero termoplástico
F	módulo de flexión	UE	Unión Europea
FP7	7º programa marco de la Unión Europea	U _r	módulo de resiliencia
H2020	programa marco Horizon 2020 de la Unión Europea	UV	radiación ultravioleta
ICV	Inventario del Ciclo de Vida	VFU	Vehículos al Final de su vida Útil
ISO	Organización Internacional de Estandarización	VLA	Valor Límite Ambiental
KET	Key Enabling Technology	VW	Volkswagen
MAUT	Teoría de Utilidad MultiAtributo	WG	Grupo de trabajo
MAVT	Teoría de Valor MultiAtributo	ε _b	deformación a rotura
MCDA	Análisis de Decisión MultiCriterio	ε _y	deformación en límite elástico
MOS	metal oxysulfate	σ _b	tensión a rotura
MWCNT	nanotubos de carbono de pared múltiple	σ _y	límite elástico
nAUTO	Proyectos para la aplicación de nanotecnologías en automoción	ΔL*	variación en la percepción del color (claro-oscuro)
OCDE	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos		
PA	poliamida		

PARTE I:

ESTADO DEL ARTE Y CONTEXTO DE LA INVESTIGACIÓN

CAPÍTULO 1

La revolución nanotecnológica

Todos hemos oído o leído acerca de la nanotecnología, la ciencia del futuro. Desde que empezó el siglo XXI, se comenta que la nanotecnología y los nanomateriales cambiarán nuestras vidas mediante mejoras en la tecnología de consumo, en la salud y el tratamiento de enfermedades, en la calidad de vida, en la seguridad...

Se descubrió que la materia a escala nanométrica no se rige por las leyes de la física clásica, y que las propiedades de un mismo material o compuesto pueden ser radicalmente distintas e incluso opuestas a las que la materia presenta a escala meso o macroscópica. Esto abrió una puerta a lo desconocido, a la vez que empezaban a formularse promesas y predicciones de cómo iba a cambiar el mundo tal y como lo conocemos hoy en día.

Si bien es cierto que se han conseguido grandes avances en este campo y que cada vez más descubrimientos científicos demuestran que la nanotecnología es una fuente potencial de grandes cambios para el futuro, todavía no se ha visto transformado dicho potencial en realidad. Es posible que la crisis económica que estalló en 2008, y que todavía actualmente muestra sus secuelas a escala global, pese sobre el proceso de aplicación de dichos descubrimientos. Pero lo cierto es que la crisis no es el principal motivo del incumplimiento de estas predicciones. Existe mucha incertidumbre alrededor de la nanotecnología y de lo apropiado o no que puede resultar introducirla en los productos cotidianos de la sociedad.

En este sentido, se han cuestionado y se siguen cuestionando aspectos referentes a los efectos sobre la salud humana y el medio ambiente que pueden tener las nanopartículas. También hay sectores preocupados por el impacto de estas nuevas tecnologías sobre los mercados actuales y sobre la sociedad en general. Desde un punto de vista crítico, es bueno que surjan este tipo de debates, ya que demuestran que existe consciencia sobre lo que se ha gestionado mal o de forma insuficiente durante todas estas décadas de desarrollo y crecimiento industrial.

Existe el convencimiento que la implementación de la nanotecnología debe hacerse de forma correcta desde el principio [2]. De este modo se pueden prevenir muchos de los errores que se han cometido en el pasado, a la vez que se trabaja bajo premisas de desarrollo sostenible y mejora de la calidad de vida de la sociedad [3].

Al margen de estos aspectos de índole ética, la introducción de la nanotecnología en el tejido

industrial pasa forzosamente por dos vías. La primera es la creación de nuevas empresas con tecnología avanzada que se dediquen a la fabricación de nanomateriales y/o nanocomponentes. Por otro lado, está la transformación de empresas ya existentes, que se deberán nutrir de la nanotecnología desarrollada por las nuevas “nano-industrias” para aplicarla a los productos de consumo. Dado que la nanotecnología es un medio y no un fin, el papel que juegan y jugarán las empresas dedicadas a la fabricación de productos de consumo es muy importante. Sin demanda de nanotecnología por parte de los fabricantes de productos finales, no habrá oferta de los fabricantes de nanotecnologías. En consecuencia los precios no serán suficientemente competitivos.

El ámbito en que se realiza este estudio es el de la industria automovilística, de modo que estamos delante de un caso de empresa que se deberá transformar y nutrirse de nanomateriales y nanotecnologías para aplicarlas en los vehículos del futuro. Este proceso de cambio implica decisiones, por lo tanto se requerirá de herramientas y métodos que ayuden a la toma de dichas decisiones bajo la nueva y paradigmática realidad que trae consigo la nanotecnología.

Para favorecer la completa y correcta comprensión del estudio, en el Anexo 1 describo algunos de los conceptos generales de la nanotecnología y los nanomateriales. A continuación reviso la evolución del mercado nanotecnológico (capítulo 1) y posteriormente me centraré en el uso de plásticos y compuestos poliméricos en el sector de la automoción detallando el papel actual y futuro que puede jugar la nanotecnología aplicada a esta familia de materiales (capítulos 2 y 3).

Seguiré argumentando los problemas, retos y debilidades de la aplicación de la nanotecnología en los productos de consumo y en especial en el sector de la automoción. También hablaré de la incertidumbre asociada a la nanotecnología, sobre todo en lo que refiere a la salud y el medio ambiente (capítulo 4).

Finalizaré esta primera parte hablando de la motivación y el origen de la presente investigación (capítulo 5), antes de plantear las hipótesis y presentar los objetivos de la misma (capítulo 6).

1.1 Potencial de aplicación de los nanomateriales

En el campo de la nanotecnología, la física y la química se unen para estudiar, crear y aplicar nuevos o mejorados fenómenos que se observan cuando la materia se estructura e

interacciona a escala nanométrica. En la actualidad, la nanotecnología es una de las áreas científicas y tecnológicas de mayor importancia, más versátiles y con más posibilidades de desarrollo de mercado a escala mundial [4]–[6].

Cabe destacar la aparición de nuevas propiedades o la mejora de las existentes a nivel de resistencia mecánica, reactividad química, conductividad eléctrica y propiedades ópticas. Tal como se ilustra en la figura 1.1, las nanotecnologías permiten a la elaboración de materiales cuyas propiedades fundamentales pueden ser modificadas. Ello es aplicable a cualquier gran familia de materiales entre las que se incluyen materiales metálicos, cerámicos, dieléctricos, óxidos magnéticos o polímeros, entre otros.

Se conocen y se proponen aplicaciones de la nanotecnología [6], [7] en sectores muy diversos. De hecho, una de las principales características que se asocia a la nanotecnología es su gran carácter transversal dado su potencial de aplicación en todos o casi todos los productos y procesos industriales. En la tabla 1.1 se resumen algunas de las aplicaciones potenciales y reales en los principales sectores.

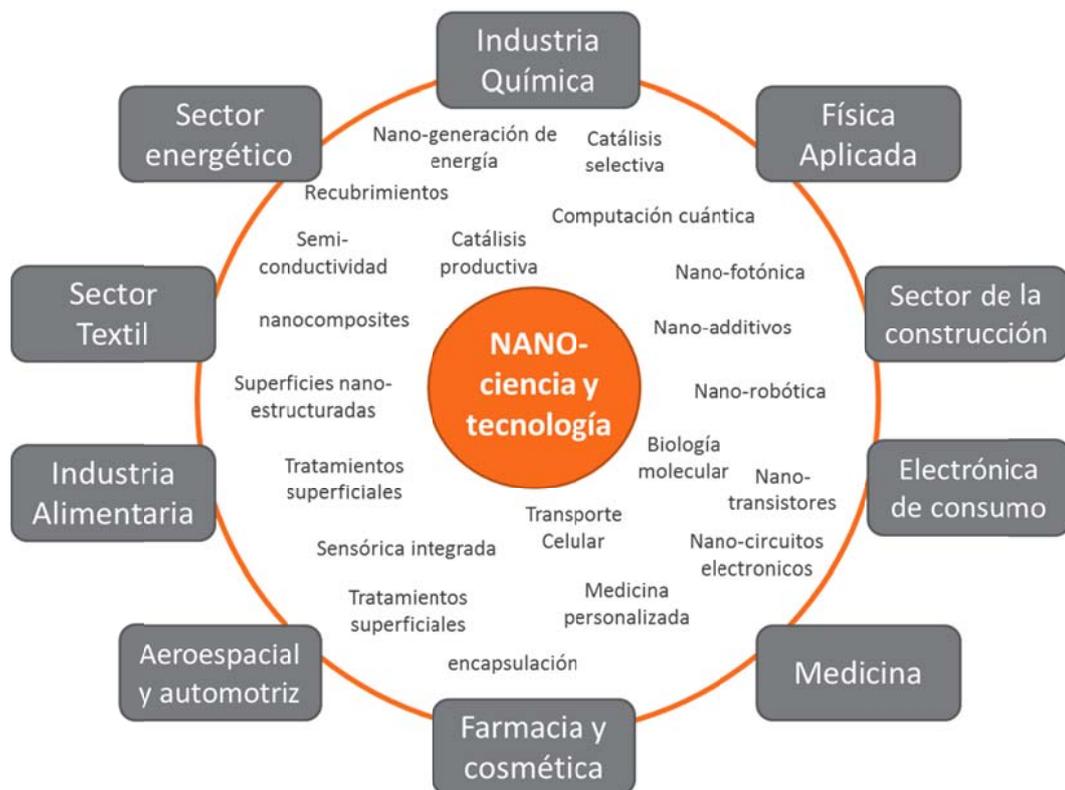


Figura 1.1: Campos de aplicación de la nanotecnología. Elaboración propia basada en W. Luther [7]

Sector	Usos actuales	Usos potenciales
Aeronáutica y Aeroespacial	Materiales ligeros, pinturas y recubrimientos especiales para superficies aerodinámicas, sensores de superficie en aeronaves.	Aerogeles y nanomateriales avanzados, optimización de propulsiones
Automoción y transporte	Pinturas y recubrimientos especiales (color, anti-arañazos, resistencia química), compuestos poliméricos, lubricantes, neumáticos, componentes electrónicos.	Componentes para baterías, pilas de hidrógeno, catalizadores para la generación de hidrógeno "in-situ"
Agroalimentario	Sensores para la optimización de la producción, mejoras en la permeabilidad los plásticos agrícolas. Packaging alimentario	Aditivos y catalizadores de procesado
Construcción	Aislamiento, materiales resistentes (pinturas, barnices, colas, masillas), vidrios autolimpiantes.	Cementos autoreparables y antipolución, materiales funcionales, nanocompuestos
Energía	Generación energía fotovoltaica, almacenamiento en células de combustible y baterías	Mejoras en tecnología solar, nanogeneradores piezoeléctricos, almacenamiento de hidrógeno
Medioambiente	Descontaminación de terrenos y aguas subterráneas, desalación de agua de mar.	Bio-sensores, secuestro de CO ₂ , fertilizantes y pesticidas de nueva generación.
Cosmético	Cremas solares, pastas dentales, cremas faciales, maquillajes	Tratamientos cutáneos
Médico y Sanitario	Liberación controlada de medicamentos, nanocompuestos para prótesis	Biomarcadores, nanoencapsulaciones, medicina personalizada ...
Electrónica de consumo y TIC's (Tecnologías información)	Semiconductores, dispositivos de almacenamiento, pantallas y displays	Mejoras en dispositivos de memoria y procesadores, eficiencia, peso y volumen. Procesadores cuánticos
Seguridad	Sensores de detección de amenazas químicas y biológicas	Materiales ligeros y autoreparables
Téxtil	Ropa de protección, textiles reforzados, fibras ignífugas, textiles autolimpiantes, tejidos antibacterianos	Tejidos conductores, sensorica integrada

Tabla 1.1: Aplicaciones de nanotecnologías y nanomateriales por sector de actividad.[8], [9]

Por lo que refiere al sector de la automoción, casi todas las aplicaciones citadas en la figura 1.1 pueden tener algún interés para el vehículo, exceptuando las que son más de ámbito médico o biotecnológico. Posibles desarrollos podrían ser: la generación de hidrógeno "in-situ", mejoras en los catalizadores, mejoras en la gestión de la energía, mejoras en seguridad, nuevos materiales para la reducción de peso, nuevas vías para la obtención de energía, mejoras en baterías eléctricas, nuevos sistemas de "display" integrados en los cristales, sensorica integrada en tejidos...

Las preguntas que hoy por hoy se plantean los fabricantes de automóviles son: ¿Para cuándo llegarán estos desarrollos al mercado a un precio competitivo? O más importante: ¿Cómo debe ser el proceso de inserción de la nanotecnología en el automóvil?

Para empezar a resolver estas cuestiones, primero es necesario analizar el contexto. Hay que mirar la evolución que ha tenido la nanotecnología a nivel global, para luego poder focalizar

más sobre el sector automovilístico.

1.2 Producción y usos en la actualidad

Distribución geográfica de la producción.

La mayor parte de las actividades relacionadas con la nanotecnología se llevan a cabo en los países desarrollados con un alto grado de industrialización. Pese a que las economías emergentes muestran una rápida progresión en términos de producción y desarrollo, éstas se mantienen en un segundo plano con respecto a las tres principales potencias nanotecnológicas, que son: Estados Unidos, Unión Europea y las regiones del este de Asia (Japon, Korea, China y Taiwan).[10]

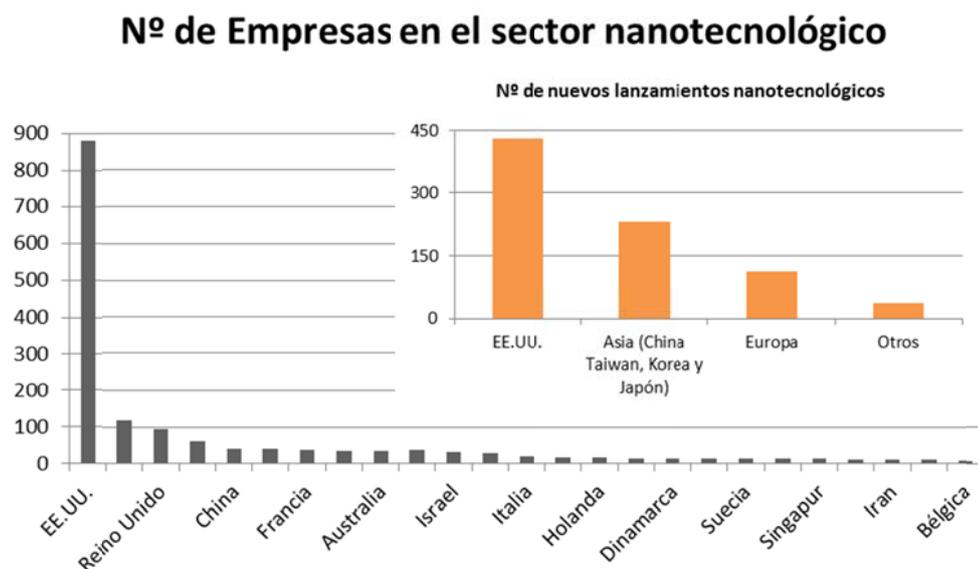


Figura 1.2: Empresas dedicadas a la nanotecnología por país (mínimo 2 empresas).
 Gráfico interior: número de nuevos lanzamientos en el mercado nanotecnológico.
 Reconstrucción a partir de [17] .

En cuanto al número de empresas dedicadas al ámbito nanotecnológico, Estados Unidos se encuentra claramente a la cabeza, tal y como muestra en la figura 1.2. En la misma figura, en la parte superior derecha vemos que también Estados Unidos lidera el lanzamiento de nuevos productos nanotecnológicos, seguido de las potencias asiáticas y posteriormente por Europa.

Principales tipos de nanomateriales en el mercado:

Los nanomateriales, pueden ser de naturalezas muy distintas. En términos de volumen de mercado a día de hoy, las principales categorías incluyen [12]:

- **Nanomateriales inorgánicos y óxidos metálicos:** sílice amorfa sintética, óxidos de aluminio, dióxido de titanio.
- **Nanomateriales basados en carbono:** negro de carbón, nanotubos de carbono, nanofibras, grafeno...
- **Nanopartículas metálicas:** nanoplata, nanoclústers de oro.
- **Nanomateriales orgánicos, macromoleculares o poliméricos:** dendrímeros, biomoléculas, marcadores genéticos, nano-recubrimientos, etc.

En general, los nanomateriales pueden presentarse en una gran variedad de formas, siendo normalmente diseñados específicamente con orientación a usos y propiedades específicas. Es por eso que se puede decir que la industria nanotecnológica vive una fase de expansión continua.

Cabe destacar que existen un interminable número de nanomateriales a describir y explicar, pero no está en el alcance de esta investigación profundizar en todos ellos. Más adelante se explicarán detalladamente algunos nanocompuestos aplicados en automoción, ya que ésta familia de nanomateriales serán el principal sujeto de investigación.

En general, el conocimiento que actualmente se tiene del mercado nanotecnológico es poco profundo y adolece de falta de detalle. El seguimiento en cuanto a aplicaciones y usos de distintas nanotecnologías no puede ser exhaustivo debido a que en la mayoría de países no existe ningún tipo de regulación para este mercado. También para la determinación del impacto industrial y el estudio de la exposición pública a los principales nanomateriales, se precisa de la creación inmediata de un marco regulatorio adecuado. Se hablará de ello en un capítulo concreto sobre legislación y regulación del mercado nanotecnológico.

Existe un gran número de nuevas tipologías de nanomateriales que se encuentran en fase de desarrollo y que su situación a nivel de mercado es todavía embrionaria. A continuación se enumeran dichas nuevas generaciones de nanomateriales. [12]–[15]:

- Nanomateriales de “segunda generación”, como por ejemplo, sistemas de liberación de medicación controlada, actuadores y estructuras adaptativas, entre otros.
- Nanomateriales de “tercera generación”, como por ejemplo, nuevos dispositivos

robóticos o redes tridimensionales.

- Nanomateriales de “cuarta generación”, como son los diseños molécula por molécula, y los nanomateriales obtenidos por autoensamblaje.

Distribución del mercado de los nanomateriales por sector y uso:

Según los estudios de mercado analizados en un documento de trabajo de la Comisión Europea publicado en 2012 [12], la cantidad de nanomateriales comercializados a nivel mundial se encuentra sobre los 11,5 millones de t, con un valor de mercado de aproximadamente 20 mil millones de €. A nivel internacional, existen dos materiales “commodity” con mayor presencia en el mercado, éstos son el negro de carbono (9,6 millones de t) y la sílice amorfa sintética (1,5 millones de t).

Otros nanomateriales de presencia significativa en el mercado incluyen el Óxido de Aluminio (200.000 t), Titanato de Bario (15.000 t), Dióxido de titanio (15.000 t), Óxido de cerio (10.000 t) y Óxido de Zinc (8.000 t). Asimismo, las nanofibras y nantubos de carbono son comercializados en cantidades anuales de varios centenares de toneladas (algunas estimaciones los sitúan en unos pocos millares de toneladas). El mercado de las nanopartículas de plata se estima en alrededor de 20 t anuales. Por último cabe destacar, que existe una gran variedad de nanomateriales cuya comercialización se realiza en menor cantidad, principalmente para su aplicación en el ámbito científico-técnico y en el sector biomédico.

Por lo tanto, los nanomateriales ya están presentes en un gran número de aplicaciones, desde su uso como commodities en productos de gran consumo hasta usos de carácter científico-técnico de bajo volumen. No obstante, la principal aplicación de nanomateriales a nivel industrial es indudablemente el uso de negro de carbón como agente de refuerzo en la fabricación de productos de caucho, especialmente neumáticos de automoción. A continuación, en la tabla 1.2, se indican los usos principales y el valor económico de mercado asociado.

El valor añadido que aportan los nanomateriales al mercado es indudable. Las extraordinarias propiedades de estos materiales tienen como resultado un gran número de beneficios para la sociedad en general. Muestra de ello es, por ejemplo, la gran relevancia que han tenido en los recientes avances médicos, tanto para la curación como para diagnóstico de enfermedades.

USOS PRINCIPALES DE NANOMATERIALES (Estimación Anual)			
Denominación general	Volumen	Principales nanomateriales	Usos específicos
Productos de caucho	15·10 ⁹ €	Negro de humo	Agente reforzante de los cauchos, neumáticos
Aditivos funcionales en plásticos	1,5·10 ⁹ €	Silice amorfa, óxidos metálicos y plata	Refuerzo mecánico, propiedades reológicas, antibacteriológicas,...
Electrónica	1· 10 ⁹ €	Sílice amorfa, titanato de bario, compuestos semiconductores	lodos CMP (abrasión fina de superficie), Capacitadores cerámicos multicapa, electrodos
Cosméticos	100 ·10 ⁶ €	Sílice amorfa, dióxido de titanio, óxido de zinc	Cremas solares, tratamientos dérmicos y capilares.
Aplicaciones biomédicas	60 ·10 ⁶ €	Oro y plata	Diagnóstico médico, textiles y equipamiento hospitalario.

Tabla 1.2: Principales usos de los nanomateriales en el mercado [12]

También está ampliamente estudiado el potencial de las nanopartículas para la reducción del impacto ambiental asociado a productos y procesos a la vez que ofrecen mejoras sustanciales en las funcionalidades de los mismos. La OCDE publicó en 2013 [16], un informe de comité de política científica y tecnológica, donde se establecen las líneas de acción para usar el potencial de la nanotecnología en favor de la ingeniería verde (“Green Innovation”).

1.3 Pronósticos para el mercado nanotecnológico

La nanotecnología es considerada como una de las principales tecnologías clave de futuro. De hecho, es identificada como una KET (del inglés: Key Enabling Technology)[17]. Las grandes posibilidades de desarrollo que ofrece la nanotecnología van mucho más allá de lo que es imaginable con la tecnología actual. El futuro alcance de los posibles desarrollos en este ámbito es desconocido, ya que la nanotecnología se encuentra en constante evolución, y cada día se publican estudios cuyos resultados son cada vez más asombrosos.

El potencial que puede aportar a la sociedad el impulso del sector nanotecnológico es comparado con la revolución industrial en lo que muchos consideran un cambio de paradigma

tecnológico, siendo denominado frecuentemente como la segunda revolución industrial. Se desconoce si el calado de esta industria será suficiente para refrendar estas afirmaciones, pero si nos fijamos en los datos económicos asociados a la actividad nanotecnológica, éstos son muy ilustrativos.

Braun et al. [18], evidenció el crecimiento exponencial que los estudios científicos realizados sobre nanomateriales han experimentado desde la década de los 80. La comprensión creciente de los fenómenos observados en nanoestructuras, que se rigen por la física cuántica y la física de partículas, han dado lugar a nuevas disciplinas como la nanofotónica o la computación cuántica. Además, la capacidad de caracterizar y manipular la materia a esta escala tan pequeña, ya permite el diseño y la síntesis de nanoestructuras funcionales para su posterior ensamblaje en componentes y circuitos nanoelectrónicos.

Hay que sumar todo este potencial al que ya ofrecen las aplicaciones actuales de la nanotecnología a nuestra sociedad. Debemos ser conscientes de que la incorporación de nanomateriales a la tecnosfera ya ha empezado. Estamos delante de una revolución tecnológica que puede alcanzar su esplendor en los próximos años, en un plazo relativamente corto. Una prueba de ello son los pronósticos realizados sobre la evolución del mercado de los nanomateriales.

En la figura 1.3 podemos observar los pronósticos realizados por diferentes organizaciones, tanto públicas como independientes, sobre dicha evolución. Hullmann et al. en 2006 [5], presentaron en un informe de la Unión Europea, ésta recopilación de datos y previsiones publicadas por la comunidad científica para pronosticar con mayor exactitud la evolución del mercado en dos escenarios, uno más pesimista y otro más optimista.

Pese a la diferencia existente entre el pronóstico pesimista y el optimista, la comunidad científica está convencida que en los próximos años se producirá un crecimiento espectacular del mercado asociado al producto nanotecnológico, incrementando la tendencia existente en los primeros años de vida de esta industria emergente.

Estimaciones más actuales indican que, partiendo de un mercado de 200 mil millones de € en 2009, se producirá un crecimiento tal, que en 2015, se alcanzarán los 2 Billones de €.[19] Asimismo, otras previsiones como la publicada por la consultora Lux Research en febrero de 2014, indican que las ventas relacionadas con el sector nanotecnológico (incluyendo todo tipo de productos) ascenderán a 4,4 Billones de € en 2018 [20].

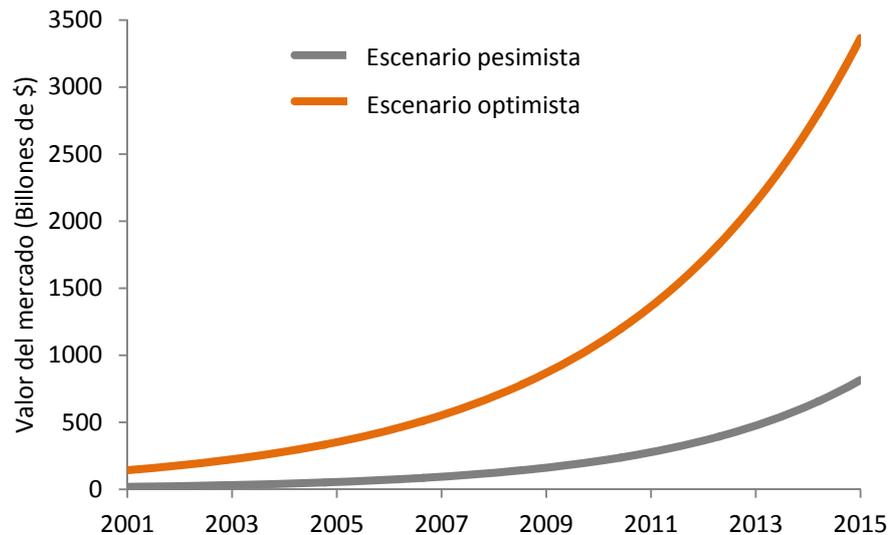


Figura 1.3: Previsiones de evolución del mercado nanotecnológico, en billones de dólares. Adaptado de Hullmann et al. (2006) [5].

Cabe destacar el beneficio a nivel de creación de empleo en el sector. Se estima que en 2015 se habrán generado, en el ámbito europeo, un total de 300.000 a 400.000 empleos directamente relacionados con la nanotecnología [21]. Estos datos, de acuerdo con las previsiones económicas comentadas, plantean una generación de empleo a nivel mundial de alrededor de dos millones de nuevos puestos de trabajo relacionados directamente con el sector, siendo la mayor parte de dichas contrataciones generadas en el seno de pymes.[10]

Por otro lado, asociados a cada uno de estos empleos directos se estima una generación de 2,5 puestos de trabajo indirectos, por lo que las estimaciones a nivel global alcanzan los 5 millones de nuevos puestos de trabajo [10]. Es necesario mencionar, que estas estimaciones también pueden variar significativamente en función del estudio. Un ejemplo de esto es la publicación en 2004 por parte de la empresa Lux Research [22] de una previsión en la que se estimaba una contratación total de 10 millones de empleos a nivel mundial en 2014, cifra que no ha sido alcanzada, aunque en este caso no se preveía el impacto de la crisis financiera sufrida a partir de 2008. Estudios más recientes [20], indican ligeras diferencias en negativo con respecto a las estimaciones anteriores.

No se dispone de información suficiente para evaluar de forma precisa si dichas estimaciones se han ido cumpliendo hasta la fecha. Es una tarea difícil y, tanto el desconocimiento como la poca regulación de éste mercado, hacen que realizar este tipo de estimaciones sea una tarea muy compleja y con un alto grado de imprecisión.

Pero si nos ceñimos a los primeros pronósticos realizados para 2014-2015, podemos comparar

las expectativas iniciales con la situación real actual del mercado nanotecnológico. Según la mayoría de estos pronósticos [4], [5], ya en 2010, la nanotecnología debería haber sido ampliamente utilizada para la producción de fármacos y otros fines biotecnológicos. Se estimó que para 2014 el mercado nanotecnológico adquiriría una cuota del 4% sobre los productos manufacturados en general. Se pronosticó que un 100% de los ordenadores personales se fabricarían con nanotecnología, así como un 85% de la electrónica de consumo, un 23% de los fármacos y un 21% de los automóviles. Esto implicaría la presencia de nanotecnología en el 15% de los productos finales fabricados en todo el mundo.

Es evidente que no se han alcanzado estos pronósticos, realizados la mayoría de ellos entre el 2000 y el 2006. Según explican Schmoch et al., quienes definen estos estudios como expectativas prematuras [23], esto es debido a la naturaleza del propio proceso de desarrollo tecnológico. Para entenderlo, debemos fijarnos en la evolución de las publicaciones y patentes sobre nanotecnología. En la figura 1.4 observamos que, a partir del 2006, la mayoría de potencias mundiales que habían dado prioridad estratégica a la investigación en nanotecnología, han frenado drásticamente, o incluso reducido el número de patentes registradas sobre la materia.

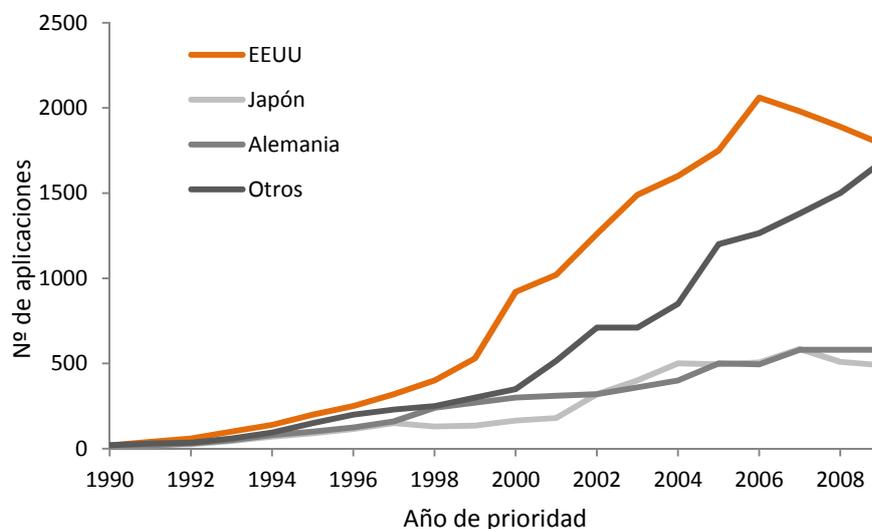


Figura 1.4: Evolución de las patentes registradas por las principales potencias en relación a la nanotecnología.

Científicos como Reiss et al. [24] veían en estos datos el fin del crecimiento o incluso un declive de la nanotecnología. Posteriormente, tanto el propio Reiss como Schmoch [23], atribuyen este estancamiento a un típico cuello de botella intermedio entre un primer “boom” y un segundo “boom”, todavía por llegar. Según los autores, los desarrollos tecnológicos complejos basados en la ciencia, como es el caso de la nanotecnología, son largos y presentan dos etapas

claramente marcadas.

La primera refleja mayoritariamente la exploración científica, y como consecuencia se produce un aumento de las publicaciones y patentes. En el caso de la nanotecnología, esta etapa corresponde al estudio y descubrimiento de los denominados nanomateriales básicos y las nanopartículas, y está comprendida entre 1995 y 2005. El segundo “boom” se corresponde con el desarrollo de aplicaciones específicas para dicha tecnología. En consecuencia, es fácil asociar un primer crecimiento con el “scientific push” y un segundo incremento asociado a un “market pull”. Pero en este caso, en una nueva perspectiva de progreso, sin recaer en los modelos simples de desarrollo lineal.

Hay cierta incertidumbre sobre el tiempo que transcurre entre el primer y el segundo “boom”. En algunos casos de desarrollos basados en la ciencia, como pueden ser los robots industriales o los encimas inmovilizados, la ventana temporal entre las primeras actividades y el máximo crecimiento de publicaciones del primer “boom” fue de 15 años. El segundo “boom” no sucedió hasta 10 años más tarde, con las aplicaciones industriales.

En el sector de la automoción existen otros casos en que se ha observado una primera etapa de crecimiento seguida de un descenso temporal de la actividad científica. Son un ejemplo las células de combustible. Como explica Bertram, B. [25], se puede observar claramente un crecimiento crítico en registros de patentes referidas a las células de combustible, pero los problemas que realmente afectan a una explotación masiva de la tecnología no son precisamente de tipo científico, sino más bien de mercado. Hablamos en este caso de un precio del petróleo todavía moderado y en consecuencia un precio asequible del combustible, que margina la implementación de la nueva tecnología, sumando también los problemas derivados el almacenaje de hidrógeno y la infraestructura para su distribución.

Por lo que concierne a la nanotecnología, se piensa que este período intermedio entre un primer y un segundo crecimiento pueda ser más corto que en otros desarrollos precisamente por el evidente interés de un mercado multisectorial apoyado por gran parte de la comunidad científica. No obstante, debemos prestar atención a los factores que, hoy por hoy, condicionan este cuello de botella y están reteniendo esta “revolución nanotecnológica”. Quizás después de analizarlos entendamos por qué, a pesar de que se quiera ejercer un “market pull”, éste no sea suficiente para promover el crecimiento del mercado nanotecnológico previsto inicialmente. Bien es cierto que cada caso tiene sus peculiaridades, pero hay ciertos aspectos comunes que conciernen la aplicación de la nanotecnología en general, y en especial al sector automoción.

No obstante, un análisis bibliométrico publicado por Z. Cheng en 2011 [26], confirma la tendencia plana en el registro de patentes nanotecnológicas. Posteriormente, numerosos estudios han repetido este ejercicio, y a fecha de 2014 según L. Nicole et al. [27], sigue habiendo un estancamiento en el número de patentes registradas sobre nanotecnología, a pesar del crecimiento continuo de la actividad científica entorno a esta nueva ciencia.

Según la agencia de estudios de mercado *MarketsandMarkets* [28], se estima que el volumen de mercado para los nanocompuestos sea de unos 5.100 millones de dólares en 2020. Por otro lado, la agencia *Transparency Markets Research* [29], en 2013 proyectó unos números similares que se representan en la figura 1.5.

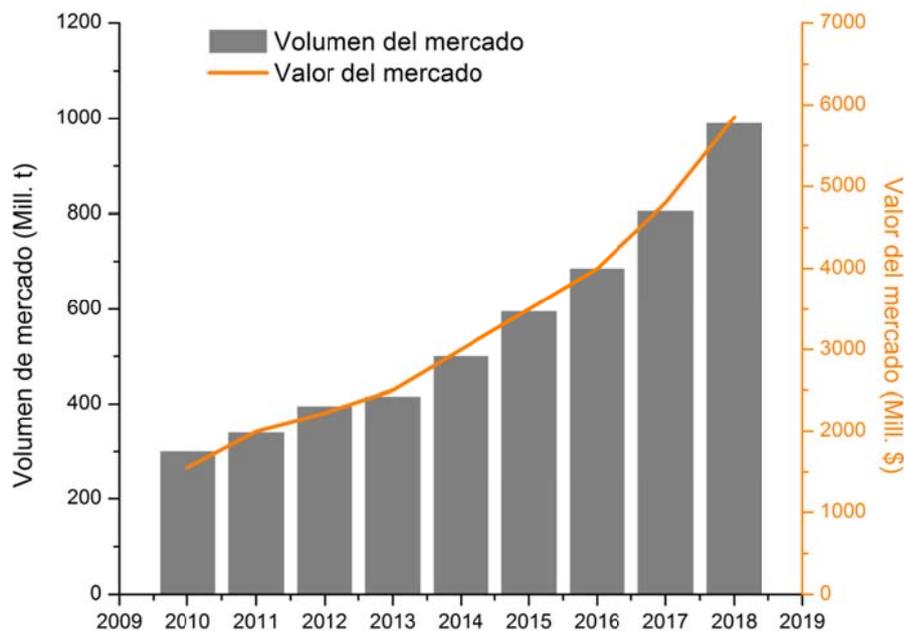


Figura 1.5: Evolución del mercado de nanocompuestos 2012-2018.
Adaptado de Transparency Markets Research (2013) [29].

Por otro lado, si nos fijamos en cuáles son las líneas de la nanotecnología en las que se ha puesto mayor esfuerzo en estos últimos años, vemos que las dos áreas que registran un crecimiento en las publicaciones científicas son la química y los materiales, en detrimento de la biología o la física [5]. Esto justifica en parte, que nos encontramos en un periodo transicional en que se empieza a enfocar la investigación nanotecnológica en una dirección más aplicada.

En este sentido destacar que los denominados nanocompuestos o “nanocomposites” juegan un papel importante en este incremento de la investigación en nanotecnología aplicada a los materiales. Esto es debido a que la dispersión de nanopartículas embebidas en una matriz

polimérica, aporta una mejora sustancial de las propiedades adicionando mucha menos cantidad carga que en los “micro”-compuestos. La mayoría de veces también se reduce la densidad final del compuesto, y por consecuencia, el peso de las piezas o partes que se fabriquen con dicho material.

El mismo estudio publicado por Transparency Markets Research [29] también nos muestra los datos referentes a las aplicaciones finales de los nanocompuestos por sector. En 2011, el 12,8% del mercado ya tenía como uso final la industria de la automoción, y las previsiones apuntan a un crecimiento en el uso de nanocompuestos en este sector.

Hoy por hoy, las grandes inversiones en investigación que son necesarias para conseguir un buen nanocomposite, es lo que más frena a la industria. Pese a la consciencia del potencial que ofrece este tipo de materiales, las inversiones en desarrollo de nuevos nanomateriales son todavía muy superiores a las inversiones para investigar en la aplicación de los mismos. Un informe de la agencia BCC en 2010, pronosticó una tasa de crecimiento anual para el mercado de los nanocomposites en el periodo 2009-2014 del 27% [7]. La agencia Markets&Markets, por su lado, prevé un aumento en el consumo de composites y nanocomposites poliméricos desde los 7,1 millones de toneladas en 2012 hasta 11,3 millones de toneladas en 2018, con una tasa de crecimiento interanual del 8% [30]. Este crecimiento tan marcado, se atribuye a las estrategias, antes comentadas, de reducción de peso en los vehículos, pero también al crecimiento de la producción de automóviles, especialmente en el continente asiático.

En los capítulos siguientes se dan más detalles acerca de los plásticos, compuestos y nanocompuestos para aplicaciones en automoción, dado que la presente tesis doctoral pone el foco sobre este tipo de materiales nanoestructurados con matriz polimérica y su potencial en la industria del automóvil.

CAPÍTULO 2

Polímeros y plásticos para la automoción

Los plásticos son materiales relativamente nuevos. Aunque siempre han existido y se han utilizado polímeros de origen natural, la mayoría de los polímeros sintéticos (producidos a partir del petróleo), han sido desarrollados durante el siglo XX. El interés de la industria en estos materiales ha sido tal que sus aplicaciones han ido por delante de su conocimiento.

La importancia de los plásticos en el sector de la automoción es, a día de hoy, muy evidente. El protagonismo que han tenido, tienen y tendrán en un futuro este tipo de materiales se debe a varios motivos.

Por un lado, es una familia de materiales en continuo crecimiento. Aparecen constantemente nuevos tipos de polímeros y nuevas formulaciones de plásticos que se adaptan a las cambiantes necesidades de la industria automotriz. Por esta razón surgen cada día nuevas aplicaciones para estos materiales en los vehículos.

Por otro lado, cabe destacar el bajo coste (en general) de los plásticos. Este coste, sensiblemente menor al de otros materiales como los metales, se debe en gran parte al bajo consumo de energía, tanto en su obtención como en los procesos de transformación del material en piezas.

Cabe remarcar que los plásticos ofrecen propiedades muy interesantes para el sector, como pueden ser su baja densidad (muy inferior a la de otros materiales), una gran resistencia a la corrosión, o una conductividad eléctrica muy baja (la mayoría de plásticos son aislantes eléctricos). Asimismo, es importante resaltar, que existe una inmensa variedad de materiales plásticos con unas características físicas y químicas muy distintas.

Podemos encontrar todo el abanico de posibilidades, desde los cercanos a la rigidez de un metal, como por ejemplo las polisulfonas, hasta los cercanos a un líquido viscoso como las siliconas. Y este gran abanico no solamente aplica a las propiedades mecánicas, sino también a muchas otras, como: la transparencia, la permeabilidad, la polaridad, la resistividad, la resistencia térmica, etc.

Pero lo que todavía añade más interés a la aplicación de los plásticos es la amplia capacidad de modificar, a su vez, todas estas propiedades y características para cada material; ya sea usando aditivos, sustancias específicas y/o mezclando distintos polímeros en un mismo compuesto. Desde la perspectiva del diseño, se trata entonces de una familia de materiales muy atractiva al ofrecer la posibilidad de integrar varias funciones en un mismo material, y por consecuencia, a una pieza o componente que se fabrique con el mismo.

Conocer la naturaleza química y estructural de estos materiales y su relación con las propiedades finales de una pieza, es esencial para entender el papel que juegan los aditivos y cargas en los compuestos poliméricos. En el presente capítulo se resumen los principales conceptos a tener en cuenta en este sentido, antes de explicar el potencial que ofrece la manipulación de la estructura de estos materiales a la nanoescala, en el capítulo 3.

Este capítulo también pretende describir los distintos compuestos plásticos más usados en automoción, así como las principales aplicaciones de cada material en el vehículo. Los procesos de fabricación y transformación de estos materiales en piezas y componentes también son explicados, ya que las propiedades finales de los plásticos están bastante influenciadas por estos procesos.

La información y datos referentes a esta parte del estado del arte se han obtenido a partir de libros de referencia en el ámbito de los polímeros y sus procesos de transformación [31]–[38].

2.1 Polímeros, plásticos, compuestos y resinas.

Un polímero es un material formado por cadenas más o menos largas y en algunos casos ramificadas y/o entrelazadas, obtenidas como resultado de la unión sucesiva de moléculas llamadas monómeros. Si el polímero está formado por la unión de un único monómero será un homopolímero y si está formada por la unión de más de un tipo de monómero tenemos un copolímero.

Un plástico es el resultado de la combinación de un polímero con una serie de aditivos y cargas que modifican sus propiedades según las necesidades que convengan. Los plásticos se caracterizan por su proceso de transformación. Dicha transformación se realiza normalmente con calor, llevando al material a un estado de fluidez tal que permite moldearlo a la forma deseada y, una vez enfriado, es capaz de mantener la nueva forma indefinidamente. Durante el proceso de transformación no hay modificaciones de la estructura molecular, es decir, no hay reacciones químicas.

Resina es un material obtenido por una reacción de polimerización “in situ” de los monómeros, es decir, su estructura química se modifica durante el proceso de transformación. Si la reacción tiene lugar dentro de un molde, una vez finalizada la polimerización se obtiene una pieza con la forma del molde (moldeo). Si la reacción tiene lugar sobre la superficie de una pieza, la pieza queda recubierta (pintado, plastificado)

Aunque son conceptos distintos y los plásticos suelen corresponderse con los termoplásticos (polimerizan antes del proceso de transformación) y las resinas con los termoestables (polimerizan durante el proceso de transformación). En muchas ocasiones, las dos denominaciones se suelen mezclar y se usan de forma confusa al referirse a esta familia de materiales.

Un compuesto plástico o compuesto polimérico es aquel plástico cuyos aditivos forman otra fase estructural distinta a la del polímero. Hablamos entonces de fase continua o matriz (parte mayoritaria formada por el polímero) y de fase o fases secundarias o de refuerzo (formadas por las estructuras de las cargas y aditivos).

El uso de polímeros sin ningún tipo de carga es poco frecuente en el vehículo, dónde el alto grado de exigencia en propiedades y prestaciones hace necesario el uso de refuerzos y aditivos. En la presente investigación serán estos compuestos plásticos con cargas el objeto de estudio, y me referiré a ellos usando las palabras compuesto o “composite”. En el caso de que el plástico incorpore nanopartículas serán nanocompuestos o “nanocomposites”.

2.1.1 Características básicas de los polímeros

Comportamiento en función de la temperatura y del peso molecular

A medida que aumentamos la temperatura, los polímeros termoplásticos se reblandecen y funden. Las características del sólido antes de fundir y del líquido fundido dependen, además del tipo de polímero, del peso molecular (tamaño de la cadena) de forma que, a más peso molecular, mayor viscosidad. Podemos ver representados en la figura 2.1 los estados reológicos de los polímeros en función de ambas cosas: temperatura y masa molecular.

Para los procesos de transformación donde, en general, interesa una fluidez alta (y por lo tanto viscosidades bajas) como la inyección, conviene utilizar polímeros de peso molecular bajo y poco ramificado (líquido viscoso). Mientras que, para aplicaciones de soplado o de termoconformado, interesa que el material antes de entrar en el molde tenga cierta consistencia para permitir su manipulación. En esos casos hay que pensar en utilizar polímeros de mayor peso molecular y/o con más ramificaciones (sólido gomoso).

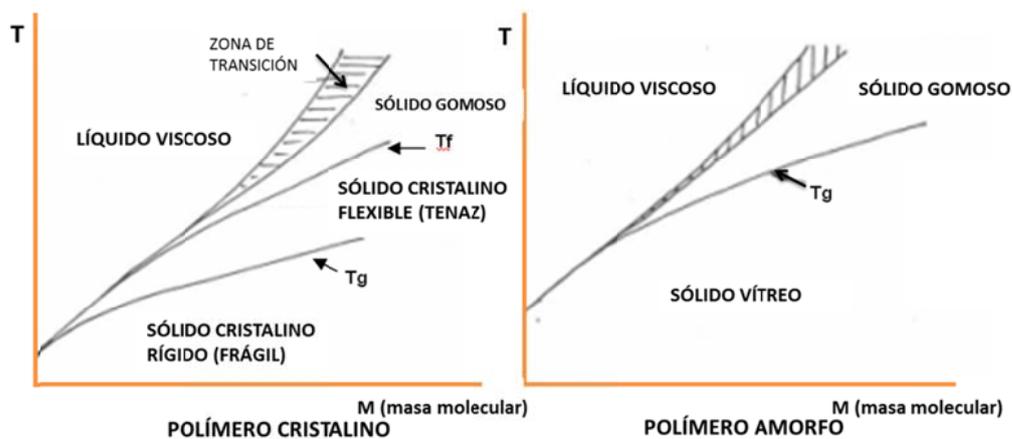


Figura 2.1: Características reológicas de los polímeros cristalinos y amorfos en función de la temperatura y la masa molecular media.

Temperatura de transición vítrea (T_g) y temperatura de fusión (T_f)

Las temperaturas de transición vítrea y temperatura de fusión son dos características térmicas importantes de los polímeros que determinan el comportamiento del mismo a la temperatura de uso.

La temperatura de fusión (T_f) es aquella a partir de la cual el polímero pasa de ser un sólido cristalino a ser un sólido gomoso y posteriormente un líquido. Técnicamente es la temperatura a partir de la cual hay suficiente energía en las cadenas de polímero para que estas se muevan libremente sin ninguna afinidad para ordenarse y formar cristales. Los polímeros amorfos no tienen temperatura de fusión ya que no presentan cristales.

La temperatura de transición vítrea (T_g) es la temperatura por debajo de la cual no hay movilidad entre las cadenas y el polímero se comporta como un sólido vítreo, rígido y frágil. Por encima de la T_g empieza a haber movilidad entre las cadenas y el material pierde rigidez y gana tenacidad. La mayoría de polímeros amorfos se utilizan por debajo de su T_g (interesa rigidez y estabilidad dimensional) y la mayoría de polímeros cristalinos por encima de ella (interesa tenacidad).

La T_g es un parámetro que puede modificarse de forma importante con el uso de aditivos, mientras que la T_f no se ve afectada por ello.

Comportamiento mecánico de los polímeros

Los polímeros, presentan un comportamiento mecánico resultante de la combinación del de un sólido rígido y el un líquido viscoso. De acuerdo con el modelo de Burger-Kelvin (Figura 2.2), la deformación sucede en tres componentes: elástico (ϵ_1), viscoso (ϵ_2) y viscoelástico (ϵ_3).

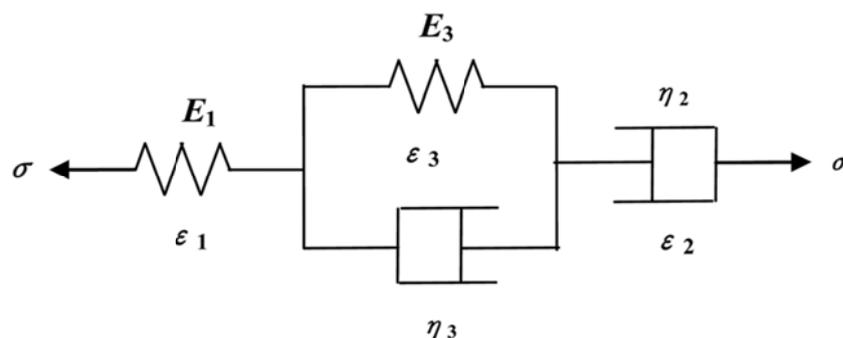


Figura 2.2: Esquema del modelo de Burger-Kelvin. Adaptado de [39].

La posibilidad de movimiento de las moléculas del polímero entre sí, da lugar a lo que se conoce como “fluencia en frío” cuando el polímero está sometido a tensión constante; o relajación de tensiones cuando el polímero trabaja a deformación constante.

Este fenómeno (ilustrado en la figura 2.3), es debido a que la velocidad de deformación no es nula, por la influencia del componente viscoso. Entonces el polímero sufre una deformación plástica con el tiempo a pesar de que soporte una tensión constante. Ejemplo de esto los encontramos en el arqueamiento con el tiempo de las estructuras plásticas estáticas (fluencia en frío), o en la pérdida del par de apriete de los tornillos cuando estos presionan directamente sobre el plástico (relajación de tensiones).

Este fenómeno se da de forma más importante cuando estos trabajan entre T_g y T_f , que es en la mayoría de los casos en un vehículo. Por lo tanto debe ser tenido muy en cuenta en el diseño de las piezas.

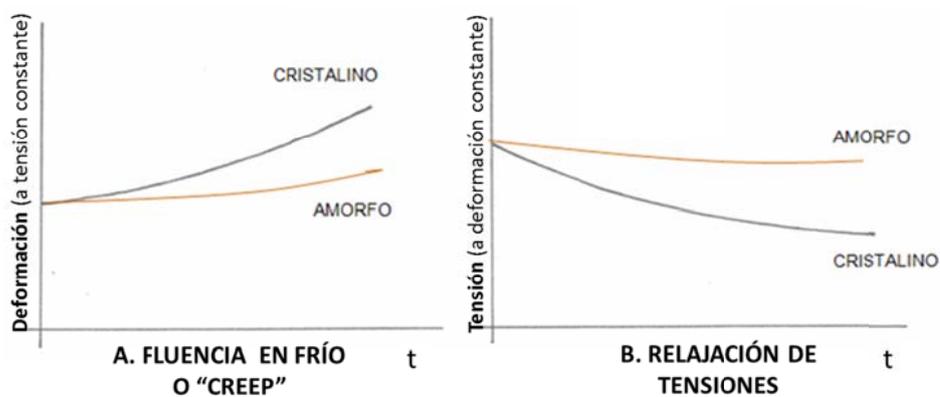


Figura 2.3: Comportamiento mecánico de los polímeros
A: Fluencia en frío. B: Relajación de tensiones.

En ambos casos los polímeros cristalinos presentan el fenómeno en mayor medida debido a una mayor movilidad de las cadenas al presentar una estructura más ordenada.

2.1.2 Clasificación de los polímeros

Clasificación según su estructura

Homopolímeros, copolímeros y mezclas ("blends")

Se entiende por **homopolímero** aquel formado por cadenas obtenidas mediante la polimerización de un único monómero, o cuando la polimerización tiene lugar por reacción de una mezcla de monómeros (comonómeros), pero formando una única unidad funcional.

Se entiende por **copolímero** aquel formado por la reacción de varios monómeros (comonómeros), de forma que a lo largo de la cadena hay más de una unidad funcional. Los copolímeros a su vez se dividen en:

- De bloque: Con los monómeros alternados por segmentos.
- Aleatorios: Con los monómeros dispuestos aleatoriamente sin ningún patrón establecido.

Blends: son mezclas físicas de distintos polímeros. Normalmente se busca una complementación de las propiedades (impacto, resistencia química, resistencia térmica...). En general, si no hay miscibilidad de los distintos componentes, las propiedades básicas de la mezcla resultante las marca el polímero que forma la fase continua (mayoritaria).

Linealidad y tacticidad

También cabe distinguir por su estructura entre:

- **Polímero lineal:** es el que está formado por cadenas más o menos largas sin ramificaciones.
- **Polímero ramificado:** es el que está formado por cadenas ramificadas aunque con la misma estructura molecular. La linealidad o ramificación de la cadena es determinante en las propiedades del polímero.

A nivel estructural, cabe mencionar también la importancia de la **tacticidad** del polímero. En función de la configuración espacial que presenten los grupos funcionales de los distintos monómeros a lo largo de la cadena, podemos diferenciar entre:

- **Isotáctico:** cuando los grupos funcionales siempre se alinean en una misma dirección del espacio.
- **Sindiotáctico:** Cuando los grupos funcionales se sitúan en regiones del espacio de forma alterna y repetitiva a lo largo de la cadena.
- **Atáctico:** Cuando no existe ningún orden en la distribución espacial de los grupos funcionales a lo largo de la cadena.

Esta distribución en el espacio de las moléculas determina algunas de las propiedades macroscópicas del polímero, como el grado de cristalinidad y algunas propiedades mecánicas.

Polímeros cristalinos y polímeros amorfos

Polímero amorfo es aquel en que la movilidad entre sus cadenas viene fijada por la forma de las cadenas (longitud y ramificaciones) y normalmente no existe ningún tipo más de interacción entre ellas cuando el polímero solidifica. Es decir, que las cadenas no se estructuran y ordenan de ninguna forma en particular, simplemente se entrelazan desordenadamente. Las principales características de los polímeros amorfos son:

- Isotropía (propiedades iguales en todas las direcciones)
- Estabilidad dimensional (baja fluencia)
- Posibilidad de transparencia (relacionada con la isotropía)
- Baja fluencia en frío (normalmente la temperatura de uso está por debajo de Tg)
- Baja contracción de moldeo (la ausencia de zonas de cristalización)

Los **polímeros cristalinos** son aquellos en los que, además de las interacciones debidas a la longitud y forma del polímero, hay interacciones debidas a la estructura química (polaridades y/o puentes de hidrógeno). Dichas interacciones son más fuertes que las debidas a la forma y longitud, y producen un ordenamiento entre las moléculas que da lugar a un empaquetamiento cuando el polímero solidifica (cristalización).

No obstante, debido a que se trata de moléculas muy largas, es imposible conseguir un empaquetamiento completo quedando siempre zonas sin ordenar (estructura amorfa). Por lo cual, lo correcto es hablar de polímeros parcialmente cristalinos o semi-cristalinos, con distintos grados de cristalinidad en función de la cantidad de zonas empaquetadas que presenten.

La presencia de cristales poliméricos aumenta la densidad del material, pero también le otorga propiedades muy interesantes como tenacidad, resistencia a fatiga e impacto, y resistencia química. Por contrapartida presentan una mayor tasa de contracción en los procesos de transformación (como en la inyección en molde), aspecto que debe considerarse detalladamente en los proyectos de diseño de piezas.

Clasificación según el comportamiento a la temperatura

Según su comportamiento frente a la temperatura, los polímeros se dividen en termoestables y termoplásticos. Los termoestables son aquellos que, al aumentar la temperatura no reblandecen, llegando a descomponer por pirolisis antes de fundir o reblandecerse. Los termoplásticos son los que, al aumentar la temperatura, llegan a un estado de fluidez suficiente para que se puedan moldear y cambiar de forma.

Estas características están relacionadas con su estructura y composición molecular. Los polímeros están formados por cadenas más o menos largas, con pesos moleculares que pueden ir desde las decenas de miles de unidades de masa atómica hasta varios millones de unidades. La composición, morfología y forma de interacción entre las cadenas son lo que determina el tipo de polímero.

Podemos diferenciar entre:

- **Termoplásticos amorfos:** la interacción entre las cadenas se limita al enredo físico entre ellas debido a la longitud y la ramificación, y no presentan zonas de empaquetamiento. Cuando se aumenta la temperatura en estos polímeros, la rigidez se mantiene hasta alcanzar la **temperatura de transición vítrea (T_g)**. A partir de este punto el aumento de energía favorece la movilidad relativa entre las cadenas, que va aumentando progresivamente hasta alcanzar la fluidez necesaria para ser moldeados. Estos polímeros no presentan temperatura de fusión. Y si se siguen calentando acaban descomponiéndose.
- **Termoplásticos cristalinos:** están formados por cadenas que, además de enredarse, interaccionan entre sí, creando zonas donde las cadenas se ordenan y empaquetan formando cristalitas. Igual que en el caso anterior, la rigidez se mantiene hasta alcanzar la transición vítrea (T_g) y a partir esa temperatura las cadenas aumentan progresivamente su movilidad con el aporte de energía. Las interacciones entre cadenas son de carácter débil y tienen una energía menor que la de los enlaces primarios existentes entre los átomos de la cadena. De modo que si continuamos calentando el polímero, dichas interacciones se rompen disminuyendo bruscamente la viscosidad del material, pasando a un estado de fluidez similar a la de un líquido. Se puede entender como una fusión de la fase cristalina y por eso dicha temperatura es la **temperatura de fusión (T_f)**. Si se sigue aumentando la temperatura finalmente pirolizan las cadenas y se descompone el polímero.

- **Termoestables:** en esta familia de polímeros, sus cadenas también interaccionan entre sí, pero lo hacen formando enlaces covalentes, con una energía similar a los enlaces que forman los átomos en la propia cadena. De hecho se trata de una estructura tridimensional reticulada, sin cadenas definidas, que se forma por polimerización dentro del molde (en el proceso de transformación). Al calentar un termoestable no tiene lugar ningún reblandecimiento y, si seguimos calentando, llegamos a la temperatura de destrucción de los enlaces primarios teniendo lugar la descomposición del polímero por pirolisis.
- **Elastómeros:** es un caso especial de los termoestables, aunque también hay elastómeros termoplásticos. Los elastómeros presentan enlaces primarios que unen las cadenas entre sí de forma que permiten su movilidad con relativa facilidad, pero manteniendo los puntos de unión intactos (acostumbra a ser por la presencia de enlaces insaturados en las cadenas). Así, si actúa una fuerza sobre el material éste se puede deformar, pero una vez ha cesado la fuerza, las cadenas vuelven a su posición original gracias a estos enlaces primarios de reticulación. Si calentamos el polímero aumenta ligeramente la movilidad de las cadenas y, si seguimos aumentando la temperatura, se llega a la rotura de los enlaces y el material piroliza como en el caso de los termoestables.

Clasificación según consumo

Al margen de las propiedades de cada compuesto plástico, que definen en gran parte su aplicación y por lo tanto su uso, hay dos términos interrelacionados entre sí y que son cruciales a la hora de seleccionar un material para una pieza o componente. Estos dos términos son el volumen de uso (también definido como consumo) y el precio del material. La oferta y la demanda regulan este equilibrio

Existen polímeros cuya producción es muy abundante y que presentan un precio de mercado más atractivo para la industria. Por lo contrario, para obtener unas prestaciones muy específicas se precisan compuestos cuya producción es más compleja y su precio más elevado. Estos compuestos presentan un nivel de consumo menor. Estas diferencias, presentadas en la figura 2.4, nos permiten clasificar los plásticos en:

- **“Commodities”**: Son polímeros de bajo precio, entre 1 y 2 €/kg., y normalmente de un elevado consumo. Los principales representantes de este grupo son los PE, PP, PVC, PS y PET. En el automóvil se usan en cantidades importantes todos ellos a excepción del PVC rígido y del PS, llegando a representar del orden del 70% en peso del total de plásticos, sin considerar el grupo de los tejidos, formado básicamente por PET. El ABS se considera un plástico técnico, pero su elevado uso ha optimizado su precio de mercado situándolo en la frontera entre los plásticos técnicos y los “commodities”.
- **Polímeros técnicos**: Son polímeros de precio medio, entre 2 y 5 €/kg. aproximadamente, que se utilizan cuando es necesaria alguna propiedad que o no tienen o no alcanzan los “commodities”. Los principales representantes de este grupo son las PA y PBT (resistencia mecánica), PC y PMMA (transparencia), PC+ABS y PC+ASA (combinación de impacto y estabilidad dimensional), PPO (estabilidad dimensional), PUR (espumas), POM (resistencia a fatiga, resistencia química). En el automóvil el uso de polímeros técnicos viene a representar, aproximadamente, el 30 % restante.
- **Polímeros especiales**: Son polímeros que, como su nombre indica, se utilizan sólo cuando se requieren propiedades especiales, normalmente la combinación muy alta resistencia mecánica, especialmente rigidez, con muy alta resistencia térmica, aunque en ocasiones también se buscan otras propiedades como contracción de moldeo muy baja o transparencia en combinación con alta resistencia térmica. El precio de este grupo de materiales suele estar por encima de los 6 €/kg.

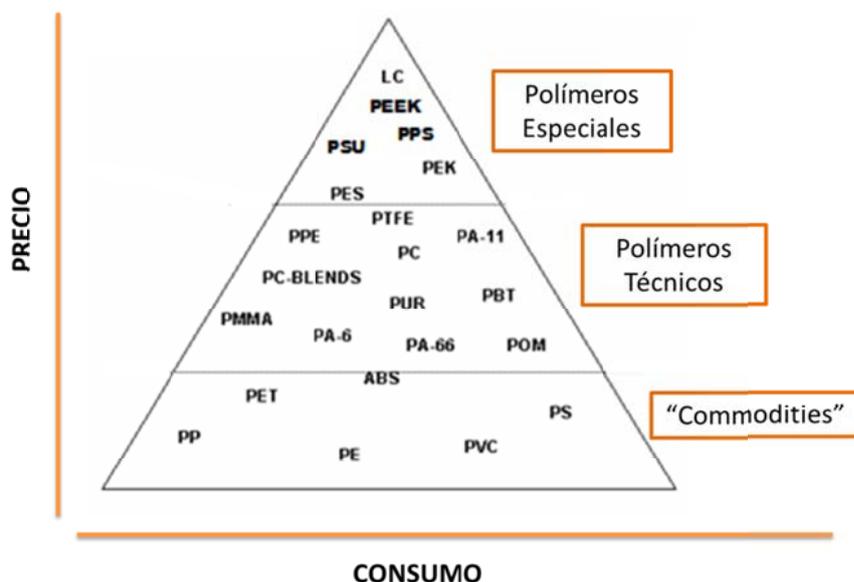


Figura 2.4: Clasificación de los plásticos según su relación consumo-precio.

2.1.3 Aditivos usados en polímeros

Ya se ha mencionado la gran capacidad que presentan los polímeros a la hora de modificar sus propiedades mediante el uso de aditivos. Eso es crucial ya que, normalmente, los polímeros puros son materiales con posibilidades de utilización reducidas debido a las limitaciones que presentan frente a los procesos normales de transformación y en las propiedades mecánicas de las piezas resultantes.

También contribuyen a solucionar deficiencias en las funciones necesarias para su uso, como resistencia a la intemperie, propiedades mecánicas o térmicas, resistencia a impacto. Hay aditivos que incluso permiten modificar el aspecto del polímero, aportando color y otros efectos en la calidad percibida de la pieza final.

Por todo ello, y por las tendencias actuales del mercado, la agencia Markets and Markets estima un crecimiento entre 2014 y 2019 del 5% del volumen de mercado de aditivos para plásticos. El mismo informe [40] afirma que los sectores que contribuirán en mayor parte a este crecimiento serán el “packaging” y la industria de la automoción.

Los principales tipos de aditivos utilizados en la formulación de plásticos se citan a continuación clasificados por la función que realizan. Cabe mencionar que existen aditivos con la formulación concreta para compatibilizar con cada polímero, de modo que no se citan detalladamente los compuestos sino las familias de aditivos.

Antioxidantes

Son compuestos que evitan la degradación de las cadenas del polímero por oxidación, sobre todo cuando el polímero está sometido a temperaturas altas durante la transformación. Es importante prevenir la degradación por oxidación, ya que da lugar a una caída importante de las propiedades mecánicas y de la resistencia al impacto debido a la disminución del peso molecular (longitud de las cadenas) incluso sin que haya modificación del aspecto de la pieza.

Estabilizadores

Se utilizan para evitar la degradación del polímero por efecto de la radiación ultravioleta (UV), que forma parte de la radiación solar. La principal afectación es la decoloración de las piezas, aunque si la dosis de radiación es muy fuerte puede llegar a degradar las capas superficiales del material (rotura de cadenas). Aunque la decoloración afecta principalmente a las piezas exteriores, en piezas de interior, y en función de los pigmentos o colorantes que lleve, también puede ser necesaria su utilización.

Agentes reforzantes

Son aditivos que se utilizan para modificar las propiedades mecánicas, del polímero base, para reducir su precio o ambas. Diferenciamos de 3 tipos:

- **Fibras:** Las más utilizadas son las fibras de vidrio aunque para exigencias especiales se utilizan también la fibra de carbono y el kevlar. Normalmente el objetivo es mejorar las propiedades mecánicas (tracción y rigidez) aunque indirectamente también mejoran la tenacidad, la dureza y la resistencia térmica. Como contrapartida introducen anisotropía al polímero, lo cual se traduce en tensiones, alabeos, reducción de la fluidez, acabados superficiales pobres y problemas de desgaste de máquinas de transformación y moldes. Para que la mejora aportada por la fibra sea eficaz, es importante que esté bien adherida al polímero.
- **Cargas:** Suelen ser partículas de tamaño reducido (polvo) aunque también se utilizan con forma laminar (arcillas o grafito). Las más utilizadas son el talco, la wollastonita, las llamadas “cargas minerales” que suelen ser una mezcla de carbonatos y silicatos, y las bolas de vidrio. Normalmente se utilizan para mejorar la estabilidad dimensional e indirectamente también suelen mejorar la resistencia térmica y la dureza. En este caso, como inconvenientes tenemos: aumento de la fragilidad, disminución de la fluidez y aumento de la sensibilidad al rayado en el caso del talco y de las cargas minerales.
- **Rellenos:** Pueden tener cualquier forma siempre que sea adecuada para aplicación a la que va destinada. Se utilizan para reducir los costes del material y por ello se suele tratar de productos económicos en muchas ocasiones procedentes del reciclaje, como el polvo de madera. En este caso la única aportación es la reducción de precio y, como inconvenientes, acostumbran a presentar una reducción generalizada de las propiedades mecánicas, principalmente tracción e impacto y, en el caso de la madera, un aumento del olor.

Modificadores de impacto

Es muy común modificar la resistencia al impacto de un polímero mediante copolimerización con polímeros más tenaces. No obstante la copolimerización se lleva a cabo durante la síntesis del polímero y es un proceso reactivo, por lo tanto más complejo y costoso. En algunos casos se puede modificar la resistencia al impacto añadiendo otros productos, normalmente elastómeros (gomas) compatibles con el polímero base mediante mezcla física durante procesos posteriores de transformación, como la extrusión. Algunos ejemplos serían EPDM con PP, BR con ABS y PS, PUR con POM.

Es muy importante la compatibilidad entre ambos compuestos ya que sino el resultado es una mezcla inestable con unas propiedades físico-químicas muy pobres. Aun así, el aumento de la resistencia al impacto suele ir asociado a una reducción de las propiedades mecánicas (rigidez, resistencia a tracción, dureza) del compuesto final.

Pigmentos y colorantes

Son aditivos utilizados para colorear el polímero. Los pigmentos son insolubles y suelen emplearse para colorear materiales opacos. En cambio, los colorantes se utilizan para dar color a plásticos translúcidos y transparentes, ya que suelen ser solubles en el polímero. En el caso de los pigmentos insolubles es muy importante la fijación del aditivo, para evitar migraciones a la superficie que puedan alterar el aspecto (manchas, nubes) o incluso manchar por contacto.

Plastificantes

Son aditivos cuyo principal objetivo es reducir la viscosidad del material y en consecuencia el módulo de flexión (rigidez). Indirectamente pueden modificar otras propiedades como la dureza, la resistencia al impacto o la resistencia térmica. En algunos polímeros, como el PVC plastificado, los aditivos pueden llegar a suponer hasta el 66 % del peso del compuesto.

Espumantes

Son aditivos usados para reducir la densidad del producto obtenido. Reaccionan durante el proceso de transformación generando un gas que queda retenido en la matriz polimérica en forma de diminutas burbujas. También se puede mezclar un gas inerte (N_2 o CO_2) de forma física durante el proceso de inyección para obtener un resultado similar.

Ambos procesos reducen las propiedades mecánicas del compuesto resultante y aumentan la dificultad para obtener piezas con un acabado óptimo, por lo que su extensión a partes o piezas visibles resulta todavía anecdótica.

Retardantes de llama e ignifugantes

Se utilizan para modificar las características de combustión del polímero. Por motivos de seguridad, en muchas aplicaciones es necesario disponer de plásticos auto-extinguibles. Eso lo podemos conseguir mediante la adición de agentes ignifugantes. Los retardantes de llama por otro lado, sirven para limitar la velocidad de propagación de la combustión a través del material. Normalmente son productos que sofocan las llamas por desplazamiento del oxígeno al aumentar la temperatura. Es necesario mencionar la necesidad de controlar la toxicidad de estos productos en función de su aplicación final, ya que se trata en muchos casos de compuestos halogenados.

Antiestáticos

Aditivos que sirven para modificar la conductividad eléctrica del polímero y evitar las cargas electrostáticas. La principal utilidad es evitar el ensuciamiento prematuro de las piezas por fijación del polvo debido a la presencia de estas cargas eléctricas. Los hay de dos tipos:

- **Permanentes:** modifican la conductividad de forma permanente en todo el polímero.
- **Temporales:** que aumentan la conductividad de la superficie a base de ir migrando hacia ella.

Otros aditivos

En función de las necesidades de cada aplicación, existen aditivos específicos para conseguir funcionalidades concretas, como por ejemplo:

- **Efecto desinfectante:** Aditivos con propiedades biocidas o antibacterianas para la obtención de piezas y superficies que evitan la procreación de organismos vivos. Resulta interesante en entornos con requerimientos de higiene.
- **Efecto estético:** En algunos casos se añaden partículas para obtener efectos estéticos concretos en los compuestos. Por ejemplo partículas metálicas para conseguir acabados con efecto metalizado.
- **Aumento de la resistencia a la abrasión:** Para aquellas aplicaciones donde se requiera una resistencia superficial al rayado o a la abrasión, existen aditivos que migran a la superficie del compuesto y aumentan ligeramente la dureza y/o la rugosidad de forma local en la zona superficial.
- **Efecto lubricante:** Aditivos que modifican la resistencia a fricción de la superficie para aplicar en piezas que ejercen funciones dinámicas. También existen los lubricantes internos, aditivos que facilitan la movilidad entre las cadenas de polímero.

- **Efecto desodorante o efecto perfume:** Existen aditivos que permiten obtener compuestos plásticos con propiedades de absorción y destrucción del olor, así como aditivos que por el contrario permiten la liberación de aromas que sirven para camuflar otros olores indeseados.
- **Compatibilización de mezclas:** En aquellos compuestos en los que hay presentes más de un polímero o aditivo y cuya miscibilidad con la matriz principal no es apropiada, se le añaden agentes compatibilizantes, que mejoran la miscibilidad para favorecer la dispersión de aditivos y fases minoritarias a lo largo de la matriz polimérica.

Hay que remarcar que normalmente los compuestos plásticos no presentan un solo aditivo, sino una combinación de todos aquellos que sean necesarios para obtener las propiedades deseadas. Las piezas para automoción presentan unos requerimientos muy estrictos en cuanto a sus propiedades y acostumbran a mezclar, como mínimo: agentes reforzantes, colorantes, pigmentos, antioxidantes, estabilizadores UV y retardantes de llama. Y todavía pueden incorporar más aditivos cuando se requieren funcionalidades más concretas, ya sea en su aplicación o en su procesado.

Esta combinación de aditivos provoca en algunos casos incompatibilidades, ya sea porque reaccionen químicamente entre sí (o con la matriz polimérica) o porque interaccionen físicamente formando aglomerados y dificultando la correcta dispersión de los aditivos dentro de la matriz de polímero.

Es crucial para la obtención de un buen compuesto plástico seleccionar correctamente los aditivos según los polímeros con los que estemos trabajando, así como conocer el momento y la manera en que hay que añadir los aditivos durante la preparación del compuesto para que los resultados sean los esperados.

En el siguiente apartado se presentan los procesos industriales para la obtención de compuestos y su posterior transformación en piezas, pero antes me gustaría añadir otro grupo de aditivos, que tienen un papel importante en la presente investigación. Son los llamados nanoaditivos.

Los nanoaditivos no son más que partículas de tamaño nanométrico, como se ha descrito en el capítulo anterior, es otra forma de referirse a las nanopartículas o a los nano-objetos. Este grupo de aditivos no se distingue por aportar una propiedad concreta a los compuestos plásticos, ya que existen nanoaditivos para finalidades muy distintas. En este caso la distinción de este grupo de aditivos es por su tamaño. Al presentar dimensiones en el rango de la nanoescala, la superficie de contacto entre dichas partículas y la matriz polimérica es mucho mayor que en el caso de partículas de tamaño más grande.

Mezclar nanoaditivos en una matriz polimérica da lugar a los denominados nanocompuestos. En el capítulo 3 se exponen con más detenimiento las propiedades que se consiguen con estos nanocompuestos, así como sus aplicaciones en el sector del automóvil.

2.2 Procesos de fabricación de piezas de plástico

Existen numerosos procesos de transformación para los polímeros termoplásticos, en función de las dimensiones de la pieza, su naturaleza geométrica, la calidad técnica requerida, la definición superficial, el volumen de piezas a fabricar y los costes. Pero la mayoría de ellos no conciernen para la presente investigación. Por este motivo, a continuación se explican solamente los procesos de extrusión y de inyección en molde, ya que son los que se han usado posteriormente en los casos de estudio experimentales.

Cabe mencionar que existe además una gran variedad de procesos derivados, e incluso hay proveedores que tienen sus propios procesos de fabricación patentados. El sector automovilístico está demandando tecnologías de transformación que garanticen una gran calidad y variedad superficial, resistencia con peso reducido e integración de variantes en un solo proceso. Todo ello, evidentemente, con un coste lo más reducido posible.

2.2.1 Proceso de extrusión

La extrusión es una operación de transformación que se usa en distintos tipos de materiales, no sólo en polímeros. Consiste en fundir el material y forzarlo a través de una boquilla, para conseguir un producto de sección transversal constante y, en principio, longitud indefinida. Aunque finalmente se corta a la longitud que convenga en cada caso.

El proceso de extrusión de plásticos puede ser en sí mismo un proceso de transformación para la obtención de productos finales, como perfiles, películas o filamentos. No obstante, es un proceso recurrente en la preparación de granzas para los posteriores procesos de inyección en molde. En estos casos, el proceso de extrusión sirve para mezclar debidamente los polímeros con las cargas, colorantes y otros aditivos, y así obtener un producto homogéneo con la formulación deseada que ya es considerado el compuesto final. Los posteriores procesos de inyección simplemente servirán para conformar las piezas con las dimensiones y geometría requeridas.

Las máquinas encargadas del proceso se denominan extrusoras. Existen de varios tipos y configuraciones de los equipos de extrusión según las necesidades de cada proceso concreto, pero siempre con la finalidad de realizar las siguientes funciones:

- Transporte del material sólido hasta la zona de fusión
- Fusión o plastificación del material
- Transporte y presurización del fundido
- Mezclado del propio polímero y del polímero con otros aditivos
- Desgasificación o venteo (si la máquina dispone de orificio para el escape de volátiles)
- Conformado (según la boquilla utilizada)

En la figura 2.5 podemos apreciar los distintos componentes de una extrusora. La tolva se encarga de alimentar los materiales sólidos. El cilindro o cañón sirve para limitar el espacio de avance del flujo y mantener la presión en su interior. Las resistencias eléctricas sirven para calentar el cilindro y fundir el polímero. Normalmente se configuran perfiles crecientes de temperatura en las sucesivas resistencias con el fin de plastificar debidamente el polímero y facilitar el mezclado al aumentar progresivamente la fluidez del material.

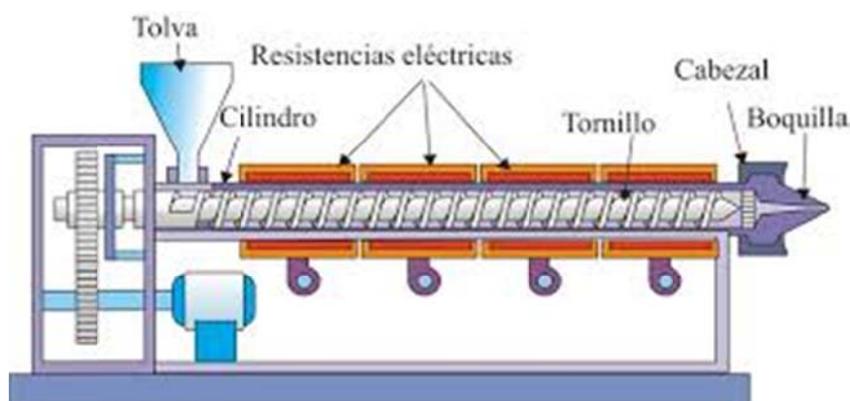


Figura 2.5: Esquema de una extrusora.
Fuente: adaptado de[41].

Otro componente crucial para un correcto mezclado es el tornillo o husillo. Su principal función es el transporte del material (sólido al principio y fundido al final). Tiene un movimiento giratorio, con lo que consigue ejercer presión en el cabezal forzando al material a salir por la boquilla, que confiere el perfil geométrico deseado.

En el caso de producir granza, la boquilla presenta una sección cilíndrica de diámetro reducido (unos pocos milímetros), y se dispone un sistema de refrigeración (aire o agua) en la salida del material de la extrusora. Cuando el hilo cilíndrico se enfría lo suficiente, queda rígido y se puede cortar en trozos pequeños para conseguir la granza del compuesto.

El husillo o tornillo puede tener distintas geometrías, con un mayor o menor ángulo del filete y distintos pasos de rosca. Aspectos como la relación longitud diámetro del tornillo o la relación de compresión (nº de vueltas del filete) influenciarán en la capacidad de mezclado. Existen también las extrusoras multihusillo, siendo las más comunes las de doble husillo. Éstas presentan una mayor capacidad de mezclado y se pueden configurar en giro paralelo, giro contrario y con distintos grados de interpenetración entre sí.

La configuración de husillo, así como otros parámetros del proceso (perfil de temperaturas, velocidad del tornillo,...) se deben ajustar para cada material en función de la reología del mismo y de las necesidades de mezclado. Éste ajuste de parámetros y configuraciones de husillo es lo más complicado del proceso de extrusión y es clave para obtener un compuesto con la homogeneidad y calidad requerida en cada caso.

2.2.2 Proceso de inyección en molde

Este proceso transforma la granza o “pellets” de un compuesto plástico en una pieza cuyas dimensiones y geometría vendrán definidas por un molde. Podemos definir entonces dos partes diferenciadas en el equipo de inyección:

- La inyectora: Es una máquina parecida a la extrusora en cuanto que una de sus funciones es la plastificación del compuesto. Pero en este caso, el husillo se encuentra conectado a un émbolo que permite dosificar una cantidad de material ejerciendo mayor presión en la boquilla de salida.
- El molde: se conecta a la boquilla de la inyectora y su diseño es clave para conseguir el tamaño y geometría deseados en la pieza final. El molde debe abrirse y estar diseñado para poder expulsar la pieza sólida una vez se enfríe el material inyectado.

La granza, debido al calor recibido por conducción a través del cilindro de plastificación y por la fricción del husillo, se transforma en una pasta fluida a la temperatura de fusión (200°C- 280°C para la mayoría de polímeros). La temperatura del cilindro de plastificación se regula mediante resistencias eléctricas de abrazadera. En la zona más cercana a la boquilla, el material ya está plastificado y apto para ser inyectado.

La cantidad de (kg/hora) que es capaz de inyectar la máquina se llama capacidad de plastificación. En cambio la carga de material (gramos o cm³) que es capaz de inyectar la máquina en el molde por acción del émbolo se denomina carga útil o dosificación. El material fundido pasa a través de la boquilla y es introducido en el molde, a una velocidad y presión concretas.

El molde es el encargado de conferir forma a la colada de material fundido, así como también del acabado superficial de la pieza. A la hora de diseñar el molde hay que tener en cuenta un sinfín de parámetros derivados del comportamiento térmico, reológico y dimensional del material, y a los efectos de contracción que éste sufre en enfriarse. Un buen diseño de molde previene la aparición de defectos como líneas de unión de flujos, alabeos, torceduras por diferencias de contracción, brillos superficiales, etc. Así, al aumentar la complejidad de una pieza también aumenta la complejidad en el diseño del molde.

El ciclo de inyección

En la producción en serie de piezas de plástico por inyección en molde, el proceso se realiza de forma continua mediante sucesivas repeticiones del ciclo de inyección, ilustrado en la figura 2.6. Dicho ciclo se compone de seis fases que se describen a continuación:

- **Fase 1: Inyección.** Momento en el que se introduce el material plastificado en el molde a una temperatura, presión y velocidad determinada por la acción del émbolo.
- **Fase 2: Carga + refrigeración.** Una vez inyectada la pieza y realizada la compactación de la misma manteniendo la presión dentro del molde, el husillo retrocede hasta la posición inicial y el material sólido de la tolva entra en el cilindro de plastificación, lo que se conoce como carga. El tiempo de la carga no influye en el tiempo de ciclo de la máquina, ya que queda solapado por el tiempo de refrigeración.

La refrigeración consiste en enfriar el molde (normalmente mediante agua) para favorecer la solidificación del material en el interior de la cavidad. El tiempo de

refrigeración es muy variable en cada caso, y depende de: el espesor de pared de la pieza, temperatura media de molde, temperatura media de desmolde de la pieza y de la conductividad térmica, tanto del metal del molde como del material a inyectar.

- **Fase 3: Apertura de molde.** Una vez que el material plástico de la pieza ha cedido su calor al molde y se ha solidificado, se abre el molde. En moldes complejos que contengan partes móviles como correderas, éstas también se abren para permitir la liberación de la pieza.

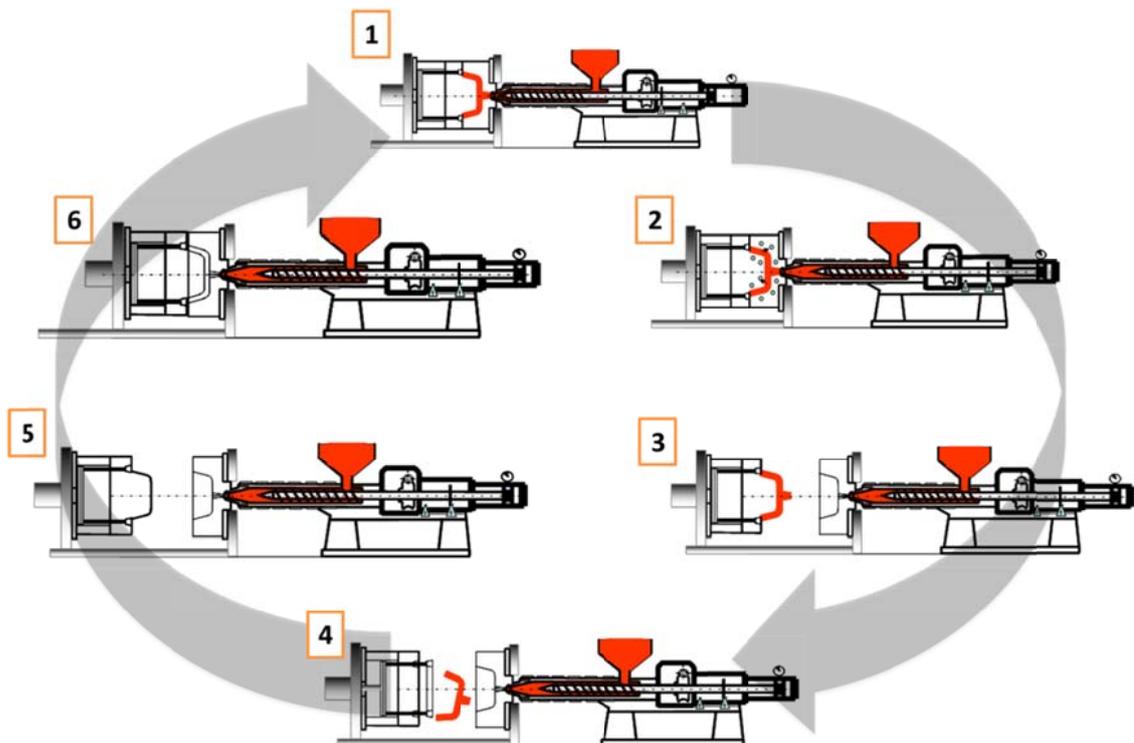


Figura 2.6: Fases del ciclo de inyección

- **Fase 4: Expulsión y extracción de la pieza.** Se extrae la pieza del molde mediante el sistema de expulsión. Para que la pieza no se deforme durante la expulsión, tiene que estar a una temperatura adecuada de aproximadamente 60-100°C; aunque depende de la forma, material de la pieza y del propio sistema de expulsión. Para piezas pequeñas, una vez actuado el sistema de expulsión del molde, éstas caen por gravedad y para piezas grandes, se suele proceder a una extracción manual o con un sistema robotizado.
- **Fase 5: Retroceso + plastificación.** Inmediatamente después de la extracción de la pieza el sistema de expulsión retrocede a su posición inicial. También los elementos

móviles del molde deben volver a su posición inicial en caso que no lo hagan automáticamente en la fase de cierre.

Paralelamente a las fases 3, 4 y 5, el material cargado en el cilindro de plastificación es calentado y fundido a la temperatura de inyección, y se va presurizando cerca de la boquilla, preparado para ser inyectado de en el siguiente ciclo.

- **Fase 6: Cierre de molde.** Se cierra el molde cuando hay seguridad de que la pieza se ha extraído del mismo y que expulsores y partes móviles están en posición correcta. Una vez cerrado el molde se repite el ciclo.

El tiempo total de ciclo es un parámetro determinante en el proceso de inyección. Las distintas fases están ligeramente solapadas con el objetivo de hacer que el tiempo total del ciclo sea mínimo. La fase limitante en el tiempo del ciclo es la refrigeración, ya que es la más larga y depende en gran parte del espesor de la pieza.

Existen fórmulas empíricas para el cálculo del tiempo de ciclo, aunque lo que es realmente importante es el tiempo de ciclo real en la producción en serie de piezas. Se puede intuir fácilmente que el tiempo de ciclo determinará la productividad y en consecuencia el coste del proceso.

2.3 Principales compuestos poliméricos usados y sus aplicaciones en automoción

La automoción es uno de los mercados que más exigencias pide a los plásticos. El uso de “composites” o compuestos para mejorar las propiedades de los principales polímeros es una práctica que ya se usaba en los primeros plásticos incorporados al automóvil. La adición de cargas reforzantes, ya sean partículas, fibras o láminas, permite potenciar algunas propiedades mecánicas de los polímeros.

No obstante, los motivos por los que se empezaron a utilizar estos compuestos poliméricos en la fabricación de vehículos fueron:

- Un mayor control de la estabilidad dimensional de las piezas: La adición de cargas disminuye los efectos de contracción y dilatación que la temperatura pueda provocar sobre el material en servicio. Además disminuye la contracción de las piezas en la etapa de enfriamiento posterior a la transformación.
- Un abaratamiento del precio del material al mezclarlo con cargas minerales más económicas que el polímero. Tradicionalmente el uso de talco y algunas arcillas de origen natural permitían disminuir el precio del compuesto final al reducir la cantidad de polímero. No obstante, con el paso del tiempo y la aparición de polímeros técnicos y las cargas sintéticas, el precio de los polímeros “commodities” ha disminuido drásticamente mientras que el de los aditivos y cargas va aumentando a medida que mejoran sus prestaciones

En cuanto al uso de compuestos poliméricos por sectores industriales, en la figura 2.6 podemos ver cómo el 35% del mercado va destinado a la industria del transporte. Entre la industria automotriz y la aeroespacial se consume más de la mitad de estos compuestos destinados al sector [42].

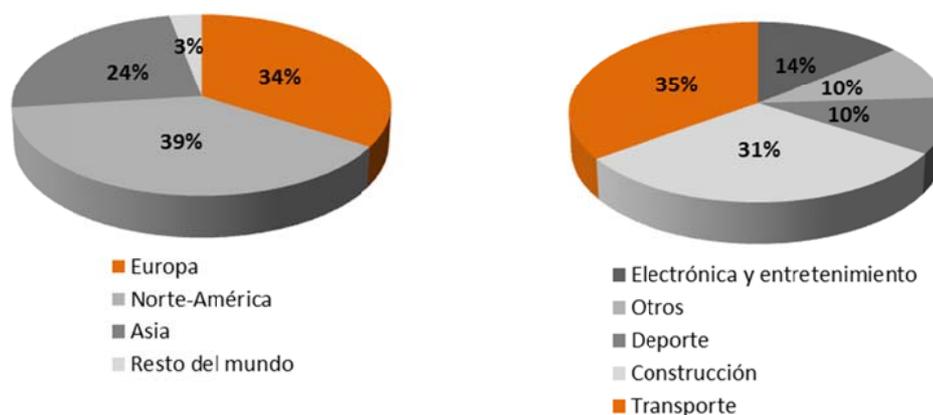


Figura 2.7: Principales consumidores de compuestos poliméricos, por zonas geográficas y por sectores.
Fuente: JEC composites, 2006 [42]

El mercado de materiales plásticos sufrió una caída en 2008 a raíz de la crisis económica, pero ya ha remontado, debido especialmente a la creciente demanda del sector de la automoción. Una demanda motivada en gran parte por el potencial de reducción de peso de los vehículos [43], hecho que repercute directamente sobre el consumo de combustible y sobre las emisiones de CO₂ a la atmósfera.

En el anexo 2 del presente documento se detallan las aplicaciones en el automóvil de cada una de las familias de polímeros y sus compuestos. Por lo que concierne a la investigación, hablaré solamente del polipropileno, ya que es el polímero que se estudiará con mayor detalle en la parte II.

2.3.1 El polipropileno

El procesado de este polímero termoplástico puede realizarse mediante varias tecnologías en función de las necesidades de cada aplicación. Entre ellas destacan: El moldeo por inyección, moldeo por soplado, extrusión, termoformado, rotomoldeo o producción de fibras textiles. En el diseño de piezas y objetos de PP hay que tener en cuenta la alta contracción que sufre el material en el proceso de enfriamiento.

Para los requerimientos del sector de la automoción, el PP homopolímero presenta unas prestaciones limitadas y por tanto sus aplicaciones son reducidas. No obstante, los beneficios de polimerizar el PP en presencia de un pequeño porcentaje de etileno le confiere unas propiedades muy versátiles que permiten usarlo para varias aplicaciones. Es usual que en el sector, se nombre polipropileno al copolímero PP/PE.

En la tabla 2.1 se presentan las propiedades mecánicas y térmicas tanto del PP homopolímero como del PP copolímero, según los datos recopilados por J.W. Nicholson [44]. Los valores se presentan en intervalos ya que dependen del porcentaje de etileno que contenga el copolímero, de la tacticidad que tenga el PP y sobre todo de la masa molecular (longitud de cadena) del polímero.

Desde el punto de vista mecánico, cabe destacar tanto ductilidad, como la resistencia a impacto que presenta el PP copolímero. A nivel térmico, sus propiedades permiten un buen procesado, pero el polímero no es apropiado en aplicaciones que requieran una exposición térmica prolongada. De manera similar, el comportamiento dimensional debido a la naturaleza semicristalina del PP puede ser problemático por la dilatación que presenta con la temperatura.

El PP es el plástico más utilizado en la fabricación de automóviles, sobre todo en vehículos de tamaño pequeño y medio, llegando en estos casos a representar más de un 40 % en peso de la totalidad de plásticos.

Propiedades	PP homopolímero	PP copolímero
Módulo elástico en tracción (GPa)	1,1 a 1,6	0,7 a 1,4
Alargamiento de rotura en tracción (%)	100 a 600	450 a 900
Carga de rotura en tracción (MPa)	31 a 42	28 a 38
Módulo de flexión (GPa)	1,19 a 1,75	0,42 a 1,40
Resistencia al impacto Charpy (kJ/m ²)	4 a 20	9 a 40
Dureza Shore D	72 a 74	67 a 73
Temperatura de transición vítrea (°C)	-10	-20 (dúctil hasta -40°C)
Temperatura de fusión (°C)	160 a 170	130 a 168

Tabla 2.1: Propiedades del polipropileno.

Las principales ventajas están en la buena relación precio vs prestaciones que presenta este material y en su versatilidad para cubrir aplicaciones muy distintas a base de mezclas con otros polímeros y a la utilización de cargas. Las variantes más utilizadas son:

Polipropileno con talco (PP/PE TD)

La adición de talco a un copolímero de polipropileno mejora notablemente su estabilidad dimensional al aumentar la rigidez hasta 2000 MPa o incluso 3000 MPa, en función del porcentaje de talco presente. Las mezclas de polipropileno con talco se utilizan en aquellas aplicaciones donde, siendo necesaria una buena estabilidad dimensional, no es necesaria una buena resistencia al impacto, ya que esta se ve disminuida por la presencia del mineral.

Aplicaciones típicas de este material las tenemos en revestimientos internos en zonas donde no exista riesgo de impacto del ocupante en caso de accidente y en revestimientos y canalizadores en la zona motor donde no sea necesaria una resistencia térmica superior a 110°C. Como inconveniente tenemos el aumento de la sensibilidad al rayado que implica la utilización del talco, sobre todo en materiales con colores oscuros, ya que éste aflora a la superficie mostrando su color blanquecino.

Polipropileno con caucho poliolefínico (PP/PE EPDM)

La adición de EPDM (Etileno-Propileno Modificado con Dieno), que es un caucho con una estructura molecular muy similar a la del polipropileno y por lo tanto compatible con él, permite aumentar enormemente su resistencia a impacto.

Esto lo hace apto para aplicaciones donde, sin ser necesaria una elevada rigidez o una elevada resistencia térmica, sí es necesaria una muy buena resistencia a impacto. Aplicaciones típicas para este tipo de material las tenemos en parachoques, revestimientos en pasos de rueda, canalizadores en zonas bajas expuestos a impactos de piedras.

Polipropileno con talco y EPDM (PP/PE EPDM TD)

La solución a los problemas de falta de rigidez de un PP con EPDM o de poca rigidez al impacto de un PP con talco, se soluciona con la mezcla de los tres compuestos. Así con un PP con EPDM y talco podemos obtener materiales con un módulo de rigidez de hasta 2000 MPa, y con buena resistencia a impacto.

Ejemplos de aplicación de estos materiales son el tablero de instrumentos, donde es necesario mantener una buena rigidez al mismo tiempo que se necesita una buena resistencia al impacto para evitar las roturas con formación de aristas en caso de impacto por accidente, o, por motivos similares, los paneles de puerta.

Otra aplicación importante para este tipo de materiales la tenemos en los parachoques, en este caso ha habido un cambio en la tendencia a utilizar materiales modificados a impacto con la incorporación de EPDM, donde lo único que importaba era una buena resistencia al impacto, por la utilización de materiales con EPDM y talco ya que en estas piezas, cada vez más grandes y más complejas, y con ajustes a carrocería con franquicias menores, es tan importante garantizar un perfecto acoplamiento a la carrocería y estabilidad dimensional como una buena resistencia a impacto.

Polipropileno con wollastonita y EPDM

Es un material con propiedades similares al polipropileno con talco en el que se ha sustituido el talco por wollastonita. La wollastonita es también un silicato que aporta al polímero características similares a las que aporta el talco. Con la wollastonita no se obtiene una rigidez tan alta pero el material tiene una mayor resistencia al rayado. Ejemplos de aplicación los tenemos en zonas bajas de paneles de puerta, cuerpo consola central y, en general, revestimientos internos con riesgo de ser rayados.

Polipropileno con fibra de vidrio (PP GF)

La incorporación de fibra de vidrio al PP aumenta sus propiedades mecánicas y su resistencia térmica. Si además estas fibras han sido tratadas químicamente de forma que el PP se adhiera a su superficie, la mejora de propiedades aumenta considerablemente, pudiéndose llegar a rigideces de hasta 3000 MPa en caso de fibras cortas y de hasta 7000 MPa en caso de fibras largas especiales. Las principales utilidades de estos materiales las tenemos en la sustitución de materiales técnicos más caros (PA, PBT,...) cuando no se requiere un buen acabado superficial, ya que las fibras texturizan la superficie de las piezas inyectadas.

Ejemplos de aplicaciones los tenemos en el front-end, en vasos de expansión, soportes, refuerzos, encapsulados de motor o en la sustitución de piezas de metal en estructuras de asientos.

Polipropileno con harina de madera (PP/PE WD)

Son materiales con módulos de rigidez cercanos a los que se pueden obtener con talco pero que no son transformables por inyección ya que se produce una pirolisis de la madera. Además presentan un acabado superficial de baja calidad, una menor resistencia térmica y estabilidad dimensional. Su principal ventaja es el precio y su principal inconveniente la fragilidad y el ligero olor a madera quemada que presentan las piezas.

Ejemplos de aplicación los tenemos en la bandeja posterior ya que normalmente va forrada con un tejido o moqueta y por lo tanto el problema del aspecto queda resuelto, también se utiliza en la fabricación de revestimientos para maleteros o para la zona de carga en vehículos industriales.

Polipropileno con fibra continua (GMT)

Son materiales con un alto contenido de fibra de vidrio continua, lo cual presenta como ventaja unas muy buenas propiedades mecánicas (módulos hasta por encima de 4000 MPa) pero como inconveniente son materiales que se suministran en placas y que sólo se pueden transformar por termoconformado. En cuanto a aplicaciones las principales las tenemos en la fabricación de piezas grandes planas con geometrías poco complicadas (termoconformado) como por ejemplo encapsulados de motor, carenados, front-ends,...

La ventaja de estos materiales frente a los polipropilenos inyectables con fibra muy larga la tenemos en el menor coste del material y la mayor facilidad de transformación ya que el riesgo de rotura de las fibras durante el procesado no existe. El inconveniente, que para volúmenes altos de producción resultan caros comparados con la inyección ya que, aunque los utillajes de transformación son más baratos, el ciclo de transformación es mayor.

CAPÍTULO 3

Nanocompuestos poliméricos en el sector de la automoción

La adición de nanopartículas y nano-objetos a una matriz polimérica puede producir una mejora considerable en las propiedades mecánicas del material, tales como la rigidez, la resistencia a rotura o la elongación; pero también influyen sobre otras propiedades importantes en las aplicaciones de automoción, como la conductividad térmica y eléctrica, la densidad, la estabilidad dimensional, el efecto barrera o la resistencia a la combustión [45].

El concepto nanocompuesto no está cerrado a los materiales plásticos, de modo que existen nanocompuestos en base a aleaciones metálicas y materiales de naturaleza cerámica. Para estos últimos, ya existen varias aplicaciones incluso dentro del automóvil, como por ejemplo nuevos catalizadores para el tratamiento de los gases de combustión basados en nanoformas de óxidos metálicos [46].

También existen nanocompuestos poliméricos que, en pequeña cantidad, forman parte de algún componente mayor, como es el caso de los sensores basados en nanotecnología [47], las nanodispersiones en líquidos lubricantes y refrigerantes [48], o los nanocompuestos usados en pinturas y recubrimientos [49], que ya hace tiempo que se aplican en el automóvil.

No obstante, lo que concierne a la presente investigación son aquellos nanocompuestos en base a polímeros termoplásticos para la fabricación de piezas plásticas de gran tamaño. De modo que no entraré en detalle de las aplicaciones de nanopartículas en componentes o materiales de otra índole.

3.1 Nanocompuestos termoplásticos y sus propiedades

Debido a que las nanoformas presentan una relación de aspecto mucho mayor que las partículas microscópicas, el volumen de interfase entre el material matriz y los nanoaditivos es también mucho mayor, provocando una mayor interacción y optimizando así el efecto reforzante. Por esta razón, añadiendo en algunos casos cantidades entre el 0,5 y 5 % de nanoaditivos se consiguen las mismas propiedades (o mejores) que añadiendo un 15 -20 % de

cargas de mayor tamaño [50].

Se pueden obtener nanocompuestos poliméricos mediante procesos de polimerización “in-situ”, pero en muchos casos, la ventaja de estos nanomateriales es que también se pueden producir mediante los procesos tradicionales de preparación de compuestos (extrusión e inyección) y se pueden tratar como termoplásticos convencionales. Esto hace que puedan ser procesados a costes bajos, aunque en algunos casos es muy probable que se precise de algún tipo de mejora o modificación en la instrumentación, para:

- Afrontar los problemas de dispersión de las nanocargas, que es un aspecto crítico para la obtención de las propiedades deseadas [51], [52].
- Afrontar las diferencias en los coeficientes de contracción, en general mucho mayores en el caso de los nanocompuestos [53], y que tienen un impacto directo en el diseño de los moldes para la inyección.

Está ampliamente contrastado que algunos aspectos como el tamaño, la geometría, el grado de exfoliación (desaglomeración), y la funcionalización superficial de las nanopartículas son aspectos clave que modifican drásticamente las propiedades del nanocompuesto final [54]. Además, para la correcta interacción de los nano-objetos con la matriz polimérica, en muchos casos es necesario el uso de surfactantes u otros aditivos compatibilizantes, algunos de ellos diseñados especialmente para cada caso.

Para clasificar los nanocompuestos con posible aplicación en automoción es posible optar por dos esquemas:

- **Clasificación según carga:** En función de la nanoforma que contienen (nanopartículas metálicas, nanoformas de carbono, nanofibras, nanoarcillas, nanotubos,...)
- **Clasificación según función:** Clasifica los nanocompuestos según las funciones para las que se utilizan (conductividad eléctrica, aislante electromagnético, mecánica estructural, efectos superficiales, efecto barrera, retardante de llama, ...)

La clasificación por funciones puede resultar complicada debido a que muchas nanopartículas, al ser añadidas a una matriz polimérica, le confieren propiedades múltiples, o dicho de otra manera integran múltiples funciones en el compuesto final. Por esta razón prefiero la clasificación según carga para presentaros algunas de las principales familias de nanocompuestos en base PP con potencial aplicación en grandes plásticos del automóvil dadas sus propiedades mecánicas.

3.1.1 Nanocompuestos de PP con nanopartículas inorgánicas

Dentro de este grupo encontramos aquellos nanocompuestos que incorporan nanopartículas cuya composición química se basa en elementos metálicos. Normalmente son óxidos metálicos, tales como: Óxido de titanio (TiO), Óxido de Zinc (ZnO), Óxido de aluminio (Al_2O_3), entre otros.

Estos nanocompuestos presentan interesantes propiedades dieléctricas y en algunos casos una mejora de las propiedades mecánicas [55]. También existen nanocompuestos con plata, cobre u óxidos de cobre que presentan propiedades bactericidas [56] que abren un nuevo abanico de posibilidades en las aplicaciones de los compuestos poliméricos.

No obstante, no siempre que se añaden nanopartículas metálicas al PP se mejoran sus propiedades mecánicas respecto a los aditivos utilizados actualmente para tal finalidad (talco, fibra de vidrio) [57]. Esto dificulta la aplicación de ese tipo de nanocompuestos en piezas con función estructural debido a su alto precio en comparación con los compuestos actuales.

En este grupo de nanocompuestos también encontramos dos tipos de nanopartículas en base silicio. Por un lado los óxidos de silicio, amorfos o cristalinos, que contribuyen a la mejora de las propiedades mecánicas [58], así como un notable incremento del efecto barrera que mejora la estanqueidad [59]; y por otro lado las nanopartículas tipo POSS (del inglés, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes) también mejoran las propiedades mecánicas y la dureza, pero no contribuyen a favorecer un incremento de la estabilidad térmica del polímero [60].

Por último mencionar las nanopartículas de carbonato cálcico ($CaCO_3$), para las que se ha demostrado que introducen una gran cantidad de tensiones internas en el compuesto polimérico, favoreciendo así la elongación del mismo antes de la rotura y una mayor absorción de energía [61].

3.1.2 Nanocompuestos de PP en base carbono

Dentro de lo que entendemos por nanopartículas en base carbono, cabe diferenciar principalmente entre cuatro estructuras distintas: el fullereno, el grafeno, las nanofibras y los nanotubos. Éstos últimos son huecos en su interior y altamente conocidos por sus excelentes propiedades de conducción eléctrica y térmica y su resistencia mecánica [62].

El fullereno (esfera cerrada con 60 átomos de carbono) es el menos estudiado en su aplicación a

nanocompuestos de PP y no es económicamente rentable para la producción de grandes piezas de plástico. Por otro lado, el grafeno si ha sido objeto de numerosos estudios para la obtención de nanocompuestos con propiedades eléctricas conductoras y unas propiedades mecánicas superiores, sobre todo a flexión [63]–[65].

No obstante, el grafeno de calidad, de solamente un átomo de espesor y con un alto grado de exfoliación, tiene hoy por hoy un precio muy elevado y no es viable su aplicación a gran escala, igual que sucede con el fullereno. Como compuesto intermedio, que consigue unas buenas propiedades mecánicas, aunque no tan buena conductividad eléctrica y térmica tenemos las nanopartículas de grafito exfoliado (XGnP, por sus siglas en inglés) [65].

Los nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés) confieren una mejora de la rigidez del PP ya que limitan la movilidad de las cadenas, aumentan considerablemente la T_g del polímero y potencian la nucleación de sus cristales [66]. A nivel eléctrico, la adición de CNT a un polímero originalmente dieléctrico le otorga propiedades conductoras [67], que pueden ser útiles para ciertas aplicaciones, como el pintado de piezas, el efecto de escudo electromagnético [68], o incluso la disipación de calor por efecto joule [69]. La mejora en la conductividad térmica que se consigue con la adición de CNT al PP también es considerable. Aunque el incremento no es tan drástico como en el caso de la conducción eléctrica, Las características de disipación del calor superficial le otorgan propiedades de retardante de llama [70].

Igual que sucede con el grafeno, el elevado precio de los CNT dificulta su uso en grandes cantidades para la producción de grandes piezas plásticas del vehículo. Una alternativa más económica a los nanotubos es el uso de nanofibras de carbono (CNF). Dichas nanofibras no presentan propiedades térmicas y eléctricas tan mejoradas como los CNT, pero si contribuyen a la mejora de las propiedades mecánicas de los compuestos que las incorporan [71]; así como su estabilidad dimensional frente a la temperatura [72], de una forma parecida a la fibra de vidrio usada actualmente.

Existen innumerables trabajos de caracterización de polipropileno con nano-objetos de carbono, pese a que la compatibilidad de estos nano-objetos de carbono con el PP no es muy buena. Para conseguir un buen nanocompuesto es necesario optar por la polimerización “in situ” [73], por la funcionalización superficial de los nanotubos [74], o bien por la aplicación de ultrasonidos en los procesos de mezcla y extrusión [75]. Por todas estas complejidades, se opta por la aplicación de estos compuestos en otro tipo de termoplásticos, como los compuestos estirénicos o el ABS.

3.1.3 Nanocompuestos de PP con nanoarcillas

Las nanoarcillas se caracterizan por ser nano-objetos con geometría laminar, igual que el grafeno. Normalmente son silicatos y otros derivados minerales, como el talco el caolín o la monmorellonita. Un aspecto clave para la obtención de una mejora en las propiedades mecánicas es la exfoliación de las nanoláminas, ya que presentan mucha tendencia a la aglomeración. Existen métodos de funcionalización y aditivos poliméricos de bajo peso molecular para conseguir separar correctamente las distintas láminas entre si [50].

A nivel mecánico, las nanoarcillas mejoran las propiedades de los compuestos, especialmente a flexión. Sin embargo estas mejoras van en detrimento de otras propiedades como la elongación a rotura y la resistencia a impacto [65], [76], [77]. Una manera de contrarrestar esta pérdida de propiedades no deseables en las aplicaciones de automoción es la formulación de nanocompuestos que contienen dos o más nanopartículas, o bien añadir otros aditivos como elastómeros para mejorar las propiedades de impacto y elongación [78].

Otro aspecto potencialmente negativo de algunos compuestos con nanoarcillas es su baja estabilidad frente a procesos de termo-oxidación y foto-oxidación [79], promovidos por la exposición a los agentes climáticos. Un aspecto muy importante a considerar y mejorar en la aplicación de estos compuestos al vehículo.

Esto hace que el estudio de la durabilidad de estos nuevos nanocompuestos sea un aspecto clave para su exitosa aplicación en el automóvil. Y no solo su durabilidad estructural, sino también la durabilidad de las funciones para las que han sido diseñados.

3.2 Aplicaciones de nanocompuestos en el automóvil

Sin duda, el uso de los nanocompuestos poliméricos puede suponer un gran avance, aportando mejoras o incluso nuevas propiedades a los polímeros comúnmente usados en el automóvil. La aplicación de nanocompuestos en el sector ya es una realidad. No obstante, hoy por hoy se limitan a nichos de mercado muy específicos a la espera de ser la corriente dominante en el mercado global nanotecnológico, según explica David Vink [80] en el reporte de las

conferencias celebradas en el “nanocomposite forum 2008”.

Vivek P. y Mahajan Y., en 2011 [81], presentaron un artículo en la revista de divulgación “*Nanotech Insights*” dónde recopilaban los nanocompuestos usados en piezas y componentes ya comercializados en el sector del automóvil. Los más relevantes que han entrado en el mercado son:

- Nanocompuestos de nylon-6 con nanoarcillas para la cubierta de la correa de distribución. Comercializados en 1991 de la mano de Toyota
- Nanocompuestos de PP con nanoarcillas, También Toyota comercializó a partir de 2002 estos nanocompuestos para su aplicación en parachoques.
- General Motors comercializó, entre 2002 y 2009, distintos nanocompuestos termoplásticos con nanoarcillas para su aplicación en distintas piezas del interior y exterior del vehículo.
- Ya en 2009, Exatec LLC comercializó un nanocompuesto a base de polisiloxano para su aplicación como recubrimiento dada su alta dureza.
- También en 2009 se comercializó, de la mano de Pirelli Tyre S.p.A. una formulación de goma con nanoarcillas y kevlar para la producción de neumáticos con gran resistencia a la abrasión.

Podemos deducir a partir de estos datos, que las nanoarcillas son el sujeto principal de estas primeras aplicaciones comerciales, y es que las nanoarcillas también fueron las primeras nanopartículas que se estudiaron. Muchas son de origen natural, lo que ha facilitado también su extracción y comercialización sin necesidad de un elevado esfuerzo científico, de modo que resultan más económicas (6-8 \$/kg) que otros nano-objetos, como los nanotubos de carbono o las nanopartículas tipo POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes), que pueden costar hasta 20 \$/g en algunos casos.

El abanico de posibilidades que ofrecen las nanopartículas sintéticas es el principal motivo del reciente crecimiento de la actividad científica en el campo de la nanotecnología. De hecho, según publicó la revista de automoción SAE internacional en 2010 [82], los nanocompuestos que contienen nanoarcillas, nanotubos de carbono o grafeno, se espera que sean el sector de mayor y más rápido crecimiento en la industria del plástico para los próximos años.

3.2.1 Expectativas de los nanocompuestos

K.Ostertag [83] en 2008, prevé que, para el 2015, la mayoría de nanomateriales en el automóvil se encuentren en forma de pinturas y recubrimientos (43%). En segundo lugar tendremos las aplicaciones en sustitución de materiales para la reducción de peso, que representarán más de una cuarta parte del total, y donde los nanocompuestos jugarán un papel muy importante. En tercer lugar quedará la aplicación en compuestos de goma para los neumáticos. Las aplicaciones en fluidos y catalizadores representan un 4%, igual que la nanotecnología en sensores.

Dentro de las potenciales aplicaciones de los nanocompuestos en futuros desarrollos encontramos los llamados "*bionanocomposites*". Son nanocompuestos cuya matriz polimérica tiene un origen renovable (a partir de soja, acetato de celulosa, ácido láctico,...), y que por ahora tienen aplicaciones limitadas debido a sus reducidas propiedades fisicoquímicas en comparación con los polímeros tradicionales, pero se está investigando la mejora de estas propiedades mediante la adición de nanopartículas [84].

El uso de nanocompuestos en base polipropileno tiene un futuro prometedor a corto y medio plazo, según afirman Edward Wallner et al. [82]. La sustitución de plásticos técnicos de alto coste o el desarrollo de nano-compuestos moldeados en color para reemplazar PP pintado en aplicaciones interiores pueden ser algunos ejemplos de posibles aplicaciones. Los autores también apuntan al desarrollo de nanocompuestos funcionales, que aportan características hidrófobas, anti-estáticas o de barrera química selectiva.

Incluso señalan que existe un potencial para la aplicación de nanocompuestos en base PP para paneles y grandes piezas de carrocería, en sustitución del acero, aluminio, magnesio u otros materiales con mayor rigidez, aplicaciones para las que los termoplásticos están excluidos actualmente debido a unas capacidades mecánicas insuficientes.

3.3 Nanocompuestos y reducción de peso

El uso de nanocompuestos en el sector puede aportar beneficios en el impacto asociado al ciclo de vida del producto del que forman parte [85], [86]. Dichos beneficios ambientales, normalmente se asocian a la reducción de peso del material, y por tanto, de los impactos en la etapa de uso del vehículo, que siempre es la que tiene mayor contribución en el global de los

impactos del ciclo de vida.

Una reducción en el peso final de los vehículos se traduce directamente en un ahorro del consumo de combustible, y en consecuencia de las emisiones contaminantes que se derivan. En el arranque y circulación a bajas velocidades, la masa del vehículo es la variable que más influye en el consumo de combustible; a diferencia de rodar a mayor velocidad, dónde otros aspectos como la potencia del motor o el coeficiente aerodinámico del vehículo son más relevantes [87].

Si se consigue disminuir la densidad de los compuestos poliméricos utilizados en grandes piezas plásticas del automóvil, además de estos beneficios en el consumo de combustible y reducción de emisiones, se consigue una reducción en la cantidad de material utilizada para la fabricación de cada una de las piezas. Esto puede suponer un ahorro del orden de toneladas de material para la producción anual de una empresa automovilística.

Así pues, en función de la diferencia de precio existente entre los actuales materiales y los nanocompuestos que se quieran incorporar a la producción en serie, Una disminución de la densidad puede conllevar también ahorros económicos.

Lynette Cheah, Christopher Evans, Anup Bandivadekar y John Heywood, del Massachusetts Institute of Technology (MIT), publicaron en octubre de 2007 un informe sobre el impacto de distintas estrategias para la reducción del consumo de combustible y las emisiones contaminantes provocadas por los vehículos [87]. Una de las estrategias contempladas es la reducción de peso, y sobre ello, afirman que una reducción del 35% del peso de los vehículos turismos y camiones ligeros equivaldría a una reducción del 19% en el consumo de combustible. Casi una quinta parte respecto al consumo actual.

Hay que remarcar que no es aceptable reducir peso del material a cualquier precio. Las propiedades mecánicas no pueden verse afectadas, de modo que un buen indicador para comparar materiales entre ellos con la finalidad de la reducción de peso puede ser la relación entre el módulo elástico y la densidad de cada material (E/ρ).

Basándonos en este indicador, hay que decir que la fibra de carbono tiene una relación E/ρ nueve veces mayor que la de una aleación técnica de Aluminio y Magnesio y ocho veces mayor a la de un compuesto de PP con fibra de vidrio [42]. Vistos estos datos será interesante investigar acerca del potencial de aplicación de nanocompuestos para la finalidad de la reducción de peso y determinar si pueden competir, a nivel de prestaciones técnicas, con materiales como la fibra de carbono.

3.4 Retos para la aplicación de nanocompuestos en el automóvil

Sharma y Agarwal (2011) [88] argumentan la existencia de ciertos factores que apuntan a la idoneidad de los nanocompuestos como primera vía de aplicación de la nanotecnología. En el mismo artículo se pronostica que el sector de la automoción será el que genere la demanda más rápida de nanocompuestos si la relación coste – prestaciones es aceptable.

Para promover la aplicación de los nanocompuestos en el sector del automóvil, todo apunta a la necesidad de diseñar soluciones tecnológicas reales y aplicables para problemas, necesidades o desafíos concretos del sector. No partir de las increíbles propiedades que puedan ofrecer los nanocompuestos, sino de la función que pueden aportar dentro del sistema automóvil. Eso es lo que da valor añadido y puede justificar el uso de nanocompuestos frente a otras alternativas para la misma función, si las hay.

Por otro lado, es evidente que los fabricantes de automóviles, como los del resto de sectores industriales, están preocupados por el efecto que puedan tener las nanopartículas sobre la salud de trabajadores y usuarios y sobre el resto del medio ambiente. Éste es, lógicamente, uno de los aspectos generales que más está frenando la entrada de la nanotecnología al mercado. En este sentido, es conveniente monitorear el trabajo que la comunidad internacional está realizando en aspectos de estandarización (de conceptos y métodos) y en aspectos de regulación (normativas y legislación).

Así mismo, es importante analizar el papel que tienen dichas nanopartículas en cada una de las etapas del ciclo de vida de un producto automovilístico que las contenga. Para ello, la herramienta de Análisis de Ciclo de Vida (ACV) ofrece esta visión holística sobre los impactos derivados de un producto o proceso concreto diseñado para una función determinada. El ACV es una herramienta comúnmente usada en el sector de la automoción para la toma de decisiones [89], por lo que convendrá conocer que estudios se han hecho al respecto y cómo los han planteado.

Cabe considerar los numerosos retos que la industria en general deberá afrontar al introducir la nanotecnología. Dichos retos, son básicamente de dos tipos. Por un lado el nivel de conocimiento de los ingenieros, diseñadores y operarios muy probablemente deberá ampliarse y adaptarse a los nuevos conceptos surgidos a partir de estudiar y aplicar la ciencia y la tecnología a escala nanométrica. Por otro lado, se encuentran claramente los retos

económicos. No solamente mencionar que los nanocompuestos y demás nanotecnologías tienen un precio muy elevado hoy por hoy, sino considerar también la inversión necesaria para el trabajo con este tipo de materiales.

En algunos casos se necesitará acondicionar instalaciones, en otros invertir en maquinaria adaptada para el procesado de nanos. Pueden surgir necesidades de nuevos sistemas de control y monitoreo de la calidad del aire, o incluso nuevas y más exigentes necesidades de almacenamiento en condiciones controladas, etc.

Estamos hablando posiblemente de inversiones millonarias. Esto es claramente un factor que frena al sector industrial a la hora de incorporar nanocompuestos y otras nanotecnologías en los productos manufacturados. En este sentido, la política y los gobiernos deberán tomar parte para facilitar financiación ante una previsible necesidad de reindustrialización. Probablemente en unos sectores más que en otros, pero el esfuerzo global deberá ser considerable, ya que la competitividad y el crecimiento de cada sector dependerán en gran parte de dichas inversiones [90].

Para satisfacer algunas de las necesidades existentes en el sector de la automoción, el uso de nanotecnología puede ser una buena opción, pero no la única. Hay necesidades o funciones que pueden lograrse modificando o combinando soluciones ya existentes que pueden resultar más económicas y fiables. Un ejemplo podría ser la mejora de la calidad superficial de una pieza de plástico fabricada por inyección. Ciertos nanoaditivos otorgan un mejor acabado superficial al modificar las propiedades reológicas del material en caliente [91], pero dichos aditivos normalmente encarecen el precio del material. Realmente, no hay mejor acabado superficial para una pieza que el que se consigue pintándola, pero esto supone más pasos en la fabricación y al final también encarece la pieza.

En cambio, pueden existir necesidades concretas que solamente se puedan solucionar técnicamente con el uso de nanotecnologías. Un ejemplo de ello podemos verlo en la necesidad de mejora de las baterías de litio [92], [93]; dónde todo apunta a que el uso de nanocompuestos en la fabricación de medios y electrodos para las celdas parece ser la única forma de conseguir mejoras en la capacidad de almacenar energía sin un aumento considerable del número de celdas y en consecuencia del peso del vehículo.

Bajo una perspectiva estratégica de innovación basada en el “first to market”, con la que se pretende generar una nueva necesidad al usuario de un producto o servicio, la aplicación de nanotecnologías puede suponer un elemento diferencial en la competitividad entre fabricantes

o marcas. Esto ya ha sido demostrado sobre todo en sectores como el textil, los productos farmacéuticos o la electrónica de consumo [90]. Con este afán, es de gran utilidad, para los diseñadores e ingenieros responsables de innovar y ofrecer nuevas soluciones tecnológicas, disponer de una herramienta que sirva para la comparación de alternativas, que fomente la innovación y que se base en el enfoque funcional del sistema.

A título de resumen, la siguiente lista recoge los retos más importantes que la industria en general (y la automotriz en particular) deberá afrontar para la implementación a gran escala de nanocompuestos.

- Trabajar en la escalabilidad de los procesos de laboratorio a procesos productivos en serie que permitan obtener nanocompuestos de buena calidad, con una óptima dispersión y exfoliación de los nano-objetos.
- Desarrollar métodos que permitan una producción mayor a un coste menor.
- Alcanzar ratios de coste/funcionalidad parecidos a los de otros materiales usados de forma extensiva.
- Adquisición de maquinaria y equipos especiales para el procesado de nanos.
- Adaptación y/o adquisición de nuevos moldes y herramientas debido a la gran diferencia en la contracción provocada por los aditivos a escala nanométrica.
- Desarrollar sistemas de “in-line testing”, para la caracterización de los nanocompuestos sobre las mismas líneas de producción.
- La formación de los operarios de las industrias productivas tanto en materia técnica como en materia de seguridad y riesgos en el uso de nanopartículas.
- Estudiar y elaborar modelos de simulación y predicción “mold flow” que se ajusten a las nuevas características de los nanocompuestos.
- Implementar políticas de higiene y salud laboral que bajo el principio de prudencia, permitan una fabricación segura para la salud de operarios y usuarios finales.

CAPÍTULO 4

Nanomateriales, salud y medio ambiente

4.1 Iniciativas internacionales y proyectos desarrollados

Los esfuerzos internacionales en investigación para la aplicación segura de la nanotecnología ya han empezado y acumulan varios años de trabajo, con un gran número de proyectos de distinta naturaleza y con distintos objetivos, pero con enfoques complementarios. El 7º programa marco de la Unión Europea (FP7) para la financiación de proyectos de investigación e innovación entre 2007 y 2013, ha impulsado gran parte de éstos proyectos. En concreto, ha financiado 329 proyectos relacionados con la nanotecnología. También el actual programa “Horizon 2020” (H2020) está destinando recursos a 122 proyectos en éste ámbito por el momento.

Se pueden encontrar, mayoritariamente, proyectos relacionados con aplicaciones médicas, pero también proyectos para el desarrollo de nanotecnologías sostenibles que persiguen la producción de nuevos nanomateriales o el uso de la nanotecnología para mejorar los procesos de fabricación. Más allá del desarrollo técnico hay que destacar la presencia de proyectos cuyo objetivo es establecer las bases metodológicas para el análisis de nanotecnológicas, que como hemos visto, no existen. Propongo la siguiente clasificación según los objetivos que persiguen estos proyectos¹:

- **Definición de términos:** Encontramos por ejemplo el proyecto *NanoDefine*, cuyo objetivo es definir con mayor claridad aquello que se entiende como nanomaterial y lo que debe entenderse como tal en términos de regulación legislativa y económica, para la necesidad de emprender acciones políticas y gubernamentales. Entre las tareas del proyecto está la revisión de la Recomendación 2011/696 [94] de la UE sobre la definición de nanomaterial.
- **Detección y monitoreo de nanopartículas:** Estudiar y desarrollar las tecnologías de detección de nano-objetos y la presencia de nano-partículas, tanto en los productos y materiales, como en los procesos de producción. Realizar análisis de exposición y

¹ Se pueden consultar los proyectos citados a través del portal CORDIS de divulgación de documentos de la Unión Europea: http://cordis.europa.eu/projects/home_en.html

destino de nanopartículas. Algunos proyectos de este grupo son: *INSTANT*, *SMART-NANO*, *NANODETECTOR*.

- **Toxicidad de los nanomateriales:** Estudiar los efectos sobre la salud humana y sobre los ecosistemas que puedan presentar los nanomateriales. Discernir qué parámetros de los nanomateriales son de mayor interés para su caracterización toxicológica. Realizar de ensayos in vivo e in vitro. Elaborar metodologías y protocolos de ensayo. Algunos de los proyectos que comparten estos objetivos son: *MODNANOTOX*, *ITS nano*, *nanopolytox*

- **Análisis de riesgo e impacto ambiental:** son proyectos que se abastecen de los resultados de los anteriores para estudiar y redefinir herramientas que permitan una valoración del riesgo asociado a la aplicación de los nanomateriales y los impactos para la salud y el medio ambiente que se puedan derivar. Algunos proyectos de este grupo son: *nanoWork*, *nanoHOUSE*, *nanoFASE*, *MARINA*, *nanoValid*, *nanoSustain*, *GuideNANO*.

La relación existente entre los objetivos de los distintos grupos de proyectos requiere esfuerzos en la coordinación de tareas de comunicación y estandarización de procesos y procedimientos necesaria para poder comparar resultados y empezar a establecer observaciones concluyentes que permitan avanzar hacia el objetivo. Esta evidencia se me hizo tangible durante la realización del proyecto nAUTO², en el marco del grupo de trabajo “WP8: ACV de nanomateriales”.

En mayo de 2012, nos invitaron a un simposio sobre Análisis de Ciclo de Vida (ACV) y Análisis de Riesgo (AR) de nanomateriales, dónde algunos proyectos europeos presentaban sus resultados. Allí evidencí por primera vez cómo todos los investigadores reclamaban la necesidad de crear vínculos entre los distintos proyectos que compartían el objetivo de estudiar los riesgos e impactos de la aplicación de la nanotecnología. Esos vínculos, establecidos mediante una plataforma de proyectos internacionales, permitirían compartir y comparar resultados y consensuar un marco de trabajo común con el fin de avanzar en una dirección y poder superar conjuntamente las barreras metodológicas y de ausencia de datos que presenta el paradigma nanotecnológico.

Esta necesidad de converger en objetivos, métodos y resultados, devino en una llamada al consenso entre la comunidad científica. Así fue cómo, con el apoyo de la Unión Europea, en

2012 se creó un clúster de investigación llamado “*nanoSafety Cluster*” donde proyectos del FP6 y del FP7 podían adherirse para participar de este esfuerzo común, pero también proyectos nacionales y regionales tenían las puertas abiertas a ser parte de esta experiencia.

En la actualidad el clúster sigue funcionando y está incorporando proyectos actuales en el marco del programa H2020, como el *nanoREG II* o el *SIINN-EPA*; cuyo objetivo es velar por la relación entre los proyectos y crear una red de contactos académica, gubernamental y empresarial para impulsar acciones regulatorias comunes sobre la nanotecnología y los nanomateriales.

El “*nanoSafety Cluster*” se divide en 8 grupos de trabajo, relacionados según se indica en la figura 4.1, y cuyas líneas de investigación son:

- **WG1: Nanomateriales:** Se encarga de la labor de definir, detectar y clasificar los nanomateriales, en especial aquellos que deben ser susceptibles de regulación y análisis por su potencial peligrosidad.
- **WG2: Identificación de riesgos:** Definir los posibles riesgos sobre la salud humana y sobre los ecosistemas en términos de toxicidad.
- **WG3: Exposición:** Tiene varias vías de trabajo en este sentido, como estudiar el destino de las nanopartículas, la naturaleza del ciclo de vida de los productos que las incorporan y el desarrollo de herramientas de detección para el estudio tanto de la exposición ambiental como de la exposición en los puestos de trabajo.
- **WG4: Base de datos:** Trata refina y compila los datos de todos los otros grupos de trabajo con el fin de elaborar librerías con toda la información disponible.
- **WG5: Evaluación de riesgos:** Grupo encargado de la normalización de metodologías para el análisis de riesgos de los nanomateriales. También proponer medidas para el control y reducción de los riesgos derivados.
- **WG6: Simulación:** Pretende abastecer de herramientas de simulación adaptadas a las nuevas características y necesidades en el modelado de los riesgos, la exposición y el destino de las nanopartículas.
- **WG7: Divulgación:** Grupo de trabajo responsable, por un lado de la estandarización de métodos y resultados de todos los proyectos de clúster, y por otro lado de las tareas referentes a la divulgación del trabajo que realiza el clúster.
- **WG8: Biología de sistemas:** Grupo responsable de integrar todos los resultados para su aplicación a la biología de sistemas, y poder así modelar y entender los mecanismos de toxicidad y el efecto global de la aplicación de la nanotecnología.

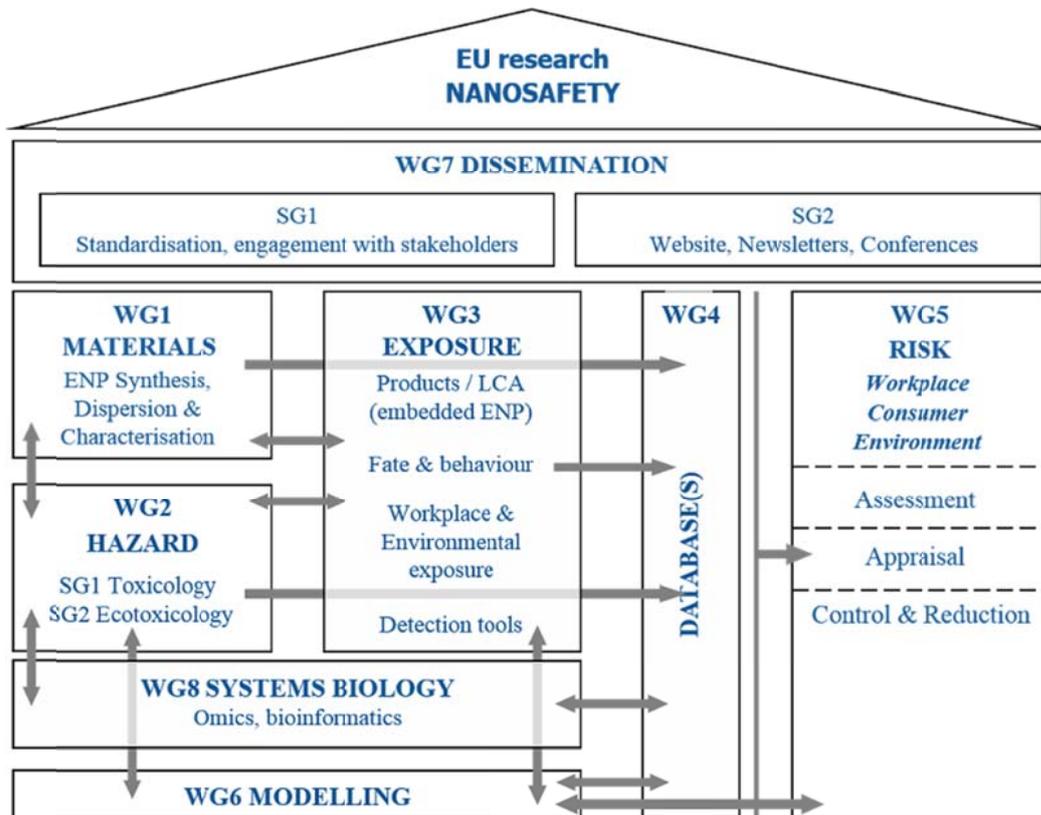


Figura 4.1: Estructura del *nanoSafety* Cluster y relación entre los grupos de trabajo que lo componen.
Fuente: EU nanoSafety Cluster²

Se pueden consultar los distintos proyectos así como los avances en los ocho grupos de trabajo en los compendios anuales que publica el clúster. El último, de 2014 [95], presenta además una matriz dónde se puede ver qué temática aborda cada proyecto. Es interesante ver cómo los proyectos más recientes son más transversales con el fin de facilitar la comprensión y el estudio de la problemática desde todas las disciplinas.

4.2 Potenciales efectos de las nanopartículas en los seres vivos y el medio ambiente

En el Capítulo 1 se han descrito las propiedades de los nano-objetos, entre las que destacan su reducido tamaño y la elevada superficie específica que tienen. Esto, junto a las propias características de su composición química, conlleva que estos nanomateriales presenten un factor de riesgo potencialmente mayor en términos de toxicidad. Por un lado, debido a un aumento de su reactividad, y por otro, al gran desconocimiento existente en referencia a los

² <http://www.nanosafetycluster.eu/home/cluster-structure.html>

posibles efectos adversos de la exposición de las mismas al medio natural.

Si bien la presencia de nanopartículas en el medio ambiente forma parte del orden natural, la aparición de nanomateriales sintéticos y su creciente uso hacen necesario el desarrollo de estudios que permitan la comprensión de aspectos como: la emisión, la movilidad, la reactividad, o persistencia de éstos en los seres y en el medio; y así poder estudiar los riesgos asociados a dicha exposición.

A continuación presento un repaso de las conclusiones de algunos de los estudios realizados con la finalidad de aclarar los aspectos mencionados. Primero empezaremos por la emisión de las nanopartículas al medio y su destino, para posteriormente hablar de: los factores de toxicidad, su entrada en los organismos, el metabolismo del mismo y los efectos derivados.

4.2.1 Emisión de nanopartículas al medio ambiente

Desde que se ha empezado a estudiar este fenómeno a raíz del creciente uso de nanopartículas y materiales que las contienen (como es el caso de los nanocompuestos), numerosos estudios coinciden a enfocar la problemática desde un enfoque de Ciclo de Vida. Si bien en las fases de producción de los nanomateriales es donde, probablemente, habrá una mayor emisión, es preciso considerar todas las etapas del ciclo de vida.

Un estudio realizado por Andreas R. Köhler et al., en 2007 [96] concluye que no es despreciable la probabilidad de ocurrencia de emisiones de nanopartículas en las etapas de uso y sobre todo de desecho de los productos que contienen nanomateriales. Ciertamente es que cada nano-objeto presentará niveles de emisión distintos en función de sus propias características, pero también de las características de la matriz en la que esté embebido. Especialmente de su estado. No es lo mismo una aerosol que una dispersión líquida / coloidal o que un medio sólido.

En el caso de los nanocompuestos plásticos, se entiende que las nanopartículas embebidas en la matriz no se liberan de la misma quedando retenidas en el polímero. Por lo tanto, debe ser un impacto o una abrasión lo que desencadene una posible liberación de las mismas, como por ejemplo las nanopartículas incorporadas en la fabricación de neumáticos con el fin de incrementar sus prestaciones, que debido al continuo desgaste generado por la rodadura, puede liberar inevitablemente estas partículas a la atmósfera.

Existen otros estudios sobre las emisiones de nanopartículas en la etapa de uso que determinan el nivel de liberación de las mismas al fracturar [97] o taladrar [98] un

nanocompuesto.

Lo que más preocupa en el caso de los nanocompuestos es la acumulación de nanopartículas en la tecnosfera debido a los procesos de reciclaje y reutilización, pero también en la biosfera en caso de otras vías de desecho al final de la vida útil. K. Ostertag et al., en un estudio publicado en 2008 [83], ya manifestaba este doble riesgo enfatizando la posible contaminación de las tecnologías de segunda vida y de la tecnosfera en general.

4.2.2 Destino de las nanopartículas en el medio ambiente

Muchos factores tienen influencia en los diferentes posibles escenarios de comportamiento de las nanopartículas en el medio ambiente; tanto los factores propios, derivados de características de cada nanopartícula como los derivados de la interacción de las partículas con el medio en el cual se encuentren. En un estudio publicado en 2011 [99], J. Labille et al., clasifican dichos factores en orden creciente de complejidad:

- Las propiedades intrínsecas de las nanopartículas, y especialmente sus propiedades superficiales, determinan la afinidad por el medio de dispersión y la tendencia a la aglomeración o dispersión en dependencia de su naturaleza hidrófila o hidrofóbica.
- La fuerza iónica y el pH del medio de dispersión tienen una gran influencia en la estabilidad de las nanopartículas en suspensión debido a los efectos de repulsión electrostática entre partículas.
- La interacción de las nanopartículas con la materia presente en el medio, que es posible que modifique las propiedades superficiales y, por tanto, su comportamiento. También es posible la integración en el ciclo de los elementos minerales naturales o en la cadena alimentaria.
- Finalmente, el medio acuático está lejos de ser una fase homogénea y continua, coexisten diferentes sistemas que pueden constituir una barrera para la migración de nanopartículas.

Las nanopartículas presentan una fuerte tendencia a la reducción de su energía libre superficial mediante su reorganización en estructuras con una menor área específica. En el medio natural, las nanopartículas pueden tener varias maneras de conseguirlo. Una manera es a través del fenómeno de agregación, pero existen otras reacciones que pueden favorecer el incremento de

tamaño, como su crecimiento mediante el ensamblaje con otras especies (químicas y biológicas) disueltas en el medio [99].

La transferencia en el ecosistema, las interacciones complejas con los solutos y las moléculas orgánicas presentes en altas concentraciones en tierra y agua, y el estudio de la toxicidad en microorganismos y organismos multicelulares que sirvan como bio-indicadores de polución, así como el estudio de transferencia en las cadenas tróficas, son ejemplos de los aspectos multidisciplinarios que requieren un profundo análisis para su completa comprensión con el fin de entender qué ocurre con las nanopartículas en el medio acuoso [100].

Arturo A. Keller (2013) [101] presentó el estudio más actual y completo realizado hasta el momento sobre las principales fuentes de emisión de las nanopartículas al final de su vida en productos. Considera 10 nanopartículas manufacturadas y presentes en 12 sectores industriales, y concluye que en mayor porcentaje las nanopartículas han terminado depositadas en un vertedero (entre un 61-93%). En segundo lugar tenemos las que terminan vertidas en el suelo y al agua, y finalmente, la parte más pequeña (< 1,5%) terminan emitidas a la atmósfera.

El estado del arte en materia de nanopartículas y sus efectos toxicológicos es todavía muy difuso. No obstante, la comunidad científica avanza hacia la recopilación de datos y técnicas analíticas para la obtención, poco a poco de resultados concluyentes [102]. Ejemplo de ello son los numerosos proyectos e iniciativas mencionadas en el apartado 4.1, y cuyos resultados se han empezado a recopilar, agregar y contrastar. L. Garner y A. Keller presentaron una revisión de estos resultados en 2014 [103], en un artículo que contiene más de 200 referencias sobre estudios tanto del destino de las nanopartículas como de su toxicidad.

En el Anexo 3 se exponen los conceptos relacionados con la toxicología y la eco-toxicología de las nanopartículas.

4.3 Metodologías para el análisis ambiental y el análisis de riesgo

Después de repasar los potenciales efectos de la interacción de las nanopartículas con el medio ambiente, propongo un repaso de las metodologías existentes para la valoración del impacto derivado de su aplicación. Una vez más, el paradigma de la nanotecnología pone en duda la eficacia de los métodos existentes debido a la gran cantidad de incertidumbres y la falta de

datos concretos. Con más razón es necesario seguir investigando en la adaptación de éstas técnicas a la nueva y venidera realidad, ya que la aplicación responsable y sostenible de la nanotecnología está en nuestras manos [104].

4.3.1 Análisis de Ciclo de Vida (ACV) aplicado a nanomateriales

No tiene sentido, y así lo manifiestan varios expertos [105], analizar solamente los posibles efectos negativos derivados de la aplicación de la nanotecnología sin tener en cuenta también los posibles efectos positivos, así como las nuevas funcionalidades que pueden aportar a los sistemas de los que forman parte.

En el sector de la automoción, la mayoría de aplicaciones y potenciales que ofrece la nanotecnología no conforman un producto final, sino que en la mayoría de casos actúa como un componente de un sistema más complejo; y es todo el conjunto el que obtiene beneficios por el hecho de incorporar componentes nanotecnológicos. Es deducible entonces, que dichos beneficios tienen sentido en el contexto de una aplicación o función concreta, y es así como deben ser analizados [106].

El Análisis de Ciclo de Vida (ACV) es, hoy por hoy, la metodología de análisis de impacto ambiental más extendida y normalizada que plantea el estudio desde una perspectiva de funcionalidad. Además, como hemos comentado, se usa frecuentemente en el sector de la automoción para la toma de decisiones en etapas de diseño. A priori todo indica que es la herramienta más apropiada para realizar estudios comparativos que analicen tanto las aportaciones negativas, como las positivas.

El ACV se basa en la cuantificación de las entradas y salidas de materia y energía en un sistema producto, como el presentado en la figura 4.2, comprende los procesos realizados en todas las etapas del ciclo de vida de un producto “desde la cuna a la tumba”. A partir de este balance de materia y energía, existen distintas metodologías para la evaluación del impacto ambiental derivado del sistema analizado.

En la figura 4.3 también se pueden apreciar tres escenarios de análisis comparativo con distinto alcance:

- **A: “Gate to Gate”:** Comparación entre procesos de producción distintos para un material concreto.
- **B: “Cradle to Gate”:** Comparación entre distintas alternativas de fabricación y

ensamblado para obtener una función parecida.

- **C: “Cradle to Grave”:** Comparación entre distintos productos con equivalencia funcional.

Este último escenario es el idóneo para la realización de un estudio de ACV siempre que se pueda, ya que integra todas las etapas del ciclo de vida de un producto permitiendo una valoración integral de los impactos derivados del mismo.

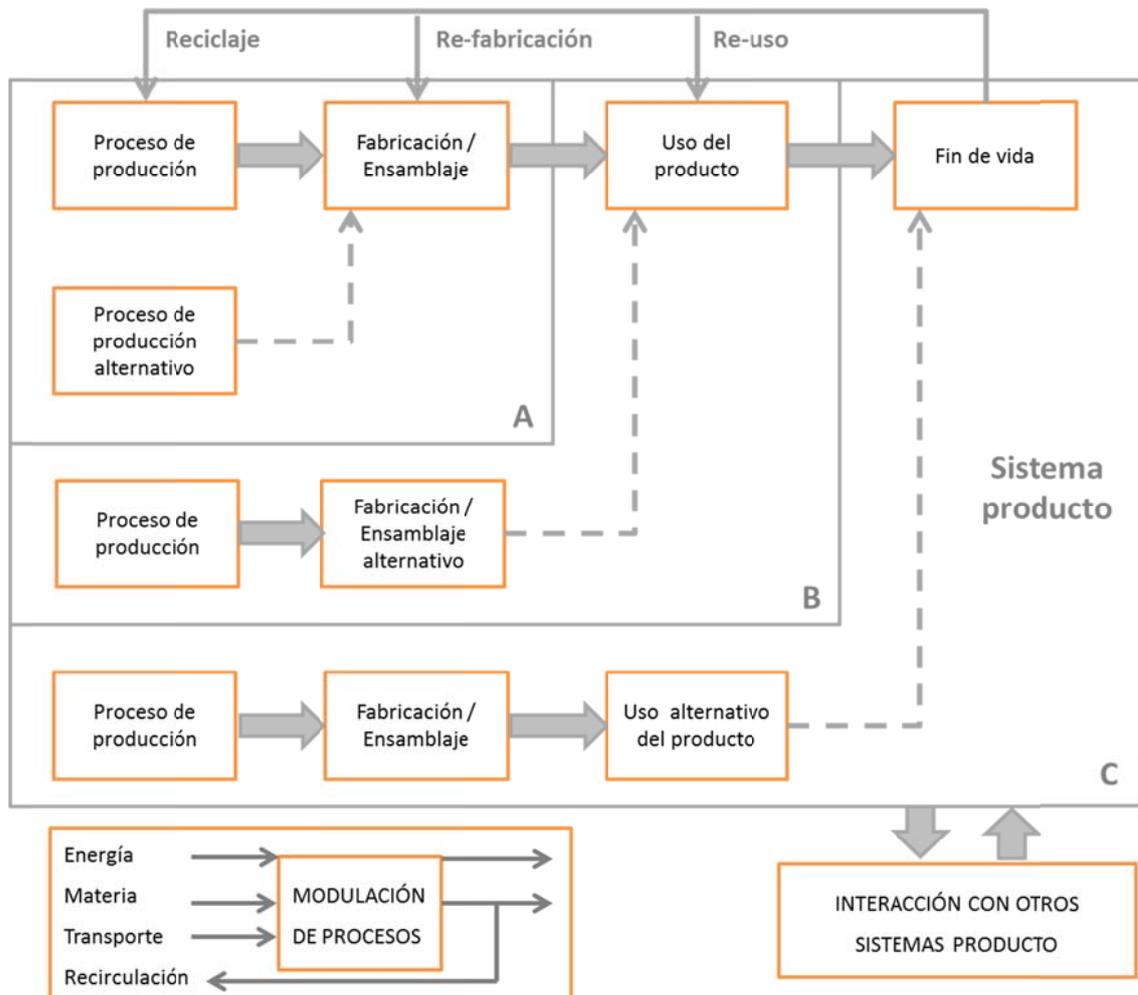


Figura 4.2: Esquema de un sistema producto y los distintos escenarios de análisis: (A: “Gate to Gate”; B: Cradle to Gate; C: Cradle to Grave). Fuente: Adaptado de [107]

La elección de método para la evaluación de impacto queda a elección del analista, pero la metodología para la realización del estudio de ACV está claramente definida mediante las normativas internacionales ISO 14040 [108] e ISO 14044 [109], que establecen los principios y el marco de referencia para la realización del ACV en cuatro fases (figura 4.3):

1. **Definición del alcance y objetivo:** Etapa previa al análisis en la que se fijan los objetivos, los límites del sistema a analizar y se establece la unidad funcional que se

considerará en el estudio.

2. **Inventario de Ciclo de Vida (ICV):** Fase en la que se recogen todos los datos sobre las entradas y salidas de materia en el sistema y los procesos que lo componen.
3. **Evaluación de Impacto del Ciclo de Vida (EICV):** Momento en el que se aplica una metodología de evaluación de impactos a elección del decisor para transformar los datos de inventario en impactos medidos mediante indicadores para cada categoría.
4. **Interpretación de resultados:** Es una fase transversal a las otras, en el sentido que todas afectan a la interpretación de resultados (límites del sistema, calidad de datos del inventario, metodología para la EICV y otras consideraciones)

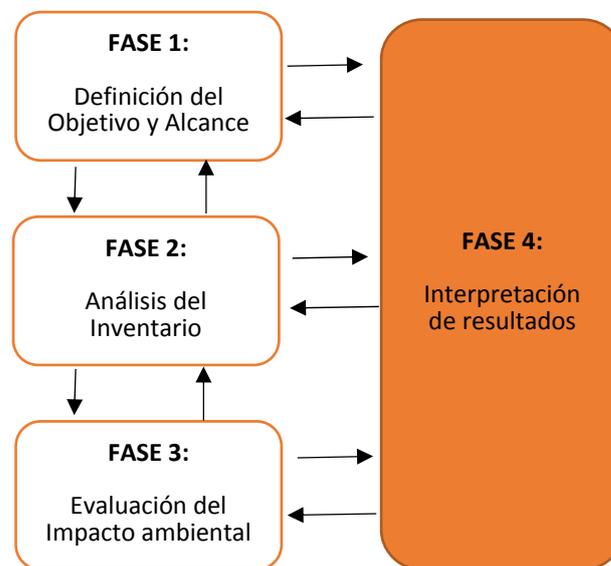


Figura 4.3: Fases de un ACV según ISO 14040 [108]

Existe un amplio conjunto de metodologías para la evaluación de impacto (EICV), como puedan ser: CML, volúmenes críticos, Eco-indicador 99, ReCiPe,... Cada una de ellas propone un sistema de categorías de impacto para el análisis. Cada una de estas categorías mide el impacto de los flujos de materia y energía mediante un sistema de indicadores, que son calculados en muchos casos mediante algoritmos complejos. No entraré al detalle de todas las categorías e indicadores, pero es importante mencionar que muchos de estos algoritmos usan variables de cálculo como: valores límite de exposición, datos toxicológicos, etc.

Debido a la gran falta de datos y a la propia singularidad de los procesos involucrados en la valoración de alternativas nanotecnológicas, así como a la falta de conocimiento y consenso en las variables para la alimentación o reformulación de los algoritmos de cálculo de la EICV; Claudia Som [106], en un artículo publicado en 2010 argumenta que, en el caso de la

nanotecnología, parece no ser del todo viable la aplicación de esta metodología del ACV. Y no es la única. Con posterioridad, otros autores [110], [111] han ratificado la insuficiencia de estas metodologías para el nuevo paradigma, al menos en el contexto de la ISO 14040.

Recopilando las conclusiones estos estudios citados [107], [110], [111], algunas de las líneas a revisar para la adaptación del marco del ACV al ámbito de la nanotecnología pueden ser:

En la fase de definición y objetivos:

- Será necesaria una adecuada definición de los límites del sistema para la realización correcta de estudios comparativos.
- Se deberán identificar las relaciones entre las propiedades de los nanocompuestos y las funciones que derivan de dichas propiedades.
- La definición de la unidad funcional puede necesitar revisarse ya que no es lo mismo estudiar un nanocompuesto como producto que hacerlo en caso que éste solamente sea un componente de un sistema mayor con otras funciones.
- Consideración de sistemas que cambian el paradigma en su uso o función, como los actuales "smartphones".

En la fase de Inventario del Ciclo de Vida (ICV):

- Problemas en fase ICV por la no detección o no existencia de métodos de producción mayoritarios. Algunos autores proponen clasificaciones por familias de nanomateriales ya partir de aquí identificar métodos de producción mayoritarios
- Conocer las problemáticas en el escalado de los procesos asociados a la producción de nanomateriales.
- Se debe buscar una fórmula para la consideración de las emisiones de nanopartículas. Una propuesta es usar escalado por tamaño e incorporar las llamadas Partículas Ultra Finas (UFP, en inglés), que engloban todo el material particulado PM con un diámetro inferior a 0.1 μm . No obstante sigue siendo insuficiente para la caracterización toxicológica de las nanopartículas.
- Continuar el trabajo revisando los factores de caracterización que definen la toxicidad de las nanopartículas y encontrar un consenso en este sentido.

En la evaluación de impactos:

- Elaborar aproximaciones complementarias al ACV actual para la evaluación de los impactos y beneficios socioeconómicos al considerarse la aplicación de la

nanotecnología.

Existen pocos estudios en general sobre ACV de nanotecnologías. R. Hischer y T. Walser, en 2012 [110], presentan un análisis comparativo de los 17 estudios de ACV de nanomateriales realizados hasta la fecha. Denuncian que la comunidad científica ha tratado de aplicar el marco de ACVs existente para el análisis de estos nuevos materiales, pero que esto no será suficiente en un futuro.

Realmente, si nos fijamos en dichos estudios vemos que los respectivos autores se han limitado a eludir los problemas delimitando el alcance de los estudios, obviando en muchos casos partes del ciclo de vida o descartando, en la evaluación algunas categorías de impacto de las que no se disponen de datos. Solamente 10 de los 17 estudios existentes tienen en cuenta la etapa de uso. Aquellos estudios que contemplan etapas de fin de vida, que son muy pocos, solamente contemplan el escenario de incineración; y solamente uno, el más reciente, usa datos de inventario reales tomados en una planta piloto de producción de nanopartículas de plata.

Seleccionando los estudios que contemplan expresamente nanocompuestos, encontramos solamente tres referencias [105], [112], [113]; de las cuales solamente dos estudian su aplicación en automoción. Por un lado Roes et al. [105], y del otro Shannon M. Lloyd [113] comparan la aplicación de nanocompuestos que incorporan nanoarcillas en paneles puerta con otras alternativas como el acero, la fibra u otras aleaciones técnicas. Ambos estudios limitan las categorías de impacto en el análisis, ya que no puede ser de otra manera, y admiten deficiencias en la calidad de los datos usados. No obstante, ambas coinciden en una reducción de las emisiones de CO₂ en el impacto global del ciclo de vida.

Del mismo modo, otros estudios de ACV sobre el efecto de la reducción de peso en los compuestos plásticos para la automoción [114], [115], coinciden en la obtención de grandes reducciones de las emisiones de los gases de efecto invernadero.

Por esta razón, el uso de nanocompuestos en el sector como estrategia para la reducción de peso parece prometedor, pero no hay que olvidar la necesidad de seguir investigando en la obtención de datos y en la revisión de los aspectos metodológicos de ACV.

4.3.2 Análisis del riesgo (AR) aplicado a nanomateriales

Debido a la creciente aplicación de nanomateriales, es necesaria la realización de un esfuerzo de estimación y evaluación de riesgos con el objetivo de ofrecer una protección adecuada de la

población ante una eventual exposición a las nanopartículas.

La evaluación del riesgo es la base para la definición, selección e implementación técnica y organizacional de medidas de seguridad encaminadas a asegurar niveles óptimos de salud laboral. Habitualmente la toma de decisiones para la correcta realización de un estudio de evaluación del riesgo presupone un conocimiento profundo de los peligros asociados al caso estudiado, así como de los niveles de exposición ocupacional.

Metodología cuantitativa o clásica de evaluación del riesgo.

Las etapas de necesario cumplimiento para la correcta realización de un estudio de evaluación del riesgo sobre la salud humana, siguiendo las directrices del método clásico o cuantitativo, son:

- Identificación de los peligros potenciales.
- Estimación de la relación dosis respuesta ante agentes químicos.
- Estimación de los niveles de exposición.
- Caracterización del riesgo.

No es posible realizar este tipo de análisis, todavía, para el caso de los nanomateriales. Eso es debido, principalmente, a la falta de base de conocimiento epidemiológico y a la imposibilidad de establecer con rigor una relación dosis respuesta fiable, la explicación se centrará en la descripción de los motivos que impiden obtener valores límite ambientales (VLA) específicos para nanomateriales [116]. Además hay que recordar que hoy por hoy resulta casi imposible obtener datos que permitan evaluar la exposición personal de los trabajadores de una forma fiable debido a las barreras técnicas actuales.

Si se tienen en cuenta el proceso de producción, método de purificación, recubrimientos y estructura se hace evidente la existencia de gran variedad de nanopartículas y su singularidad. Por todo lo expuesto, se puede concluir que, en arreglo a los conocimientos actuales, es altamente complejo establecer VLA basados en estudios evaluación del riesgo por el método clásico o cuantitativo.

Sin embargo, pese a que a día de hoy no se pueda realizar dicha evaluación cuantitativa, es necesaria la adopción de medidas que minimicen el riesgo toxicológico de la exposición a nanopartículas, para ello existen medidas alternativas de acuerdo con los criterios de precaución que pueden ser útiles, como:

- Acciones de prevención del riesgo mediante metodología de evaluación cualitativa (método “Control Banding”).
- Establecimiento de valores límite internos en empresas u organizaciones, basados en su conocimiento específico del producto.
- Utilización de metodologías “benchmarking” sobre la información toxicológica de sustancias análogas, como podría ser las partículas ultrafinas, aplicando a las mismas un factor corrector incremental proporcional al riesgo adicional.

Metodología cualitativa de evaluación del riesgo

La potencial toxicidad mostrada por las nanopartículas en interacción con medios biológicos requiere de la implementación de medidas de protección suficiente para las personas expuestas a volúmenes significativos de dichas sustancias[117].

En términos generales, las metodologías cualitativas evalúan la exposición potencial al agente químico en cuestión y a la caracterización del riesgo toxicológico que puede conllevar, a partir de parámetros de identificación de la sustancia. En base a esta información, se obtiene una clasificación en bandas de riesgo potencial a las que corresponden medidas preventivas de distinta jerarquía [118].

Estos modelos están concebidos como una herramienta complementaria, y no completamente alternativa, a la evaluación clásica o cuantitativa. No obstante, la metodología también conocida como “Control Banding” (CB), ha demostrado ser una estrategia efectiva para el control de la exposición laboral frente a marcos de gran incertidumbre a nivel de información toxicológica y de exposición, ello convierte a esta metodología en una herramienta altamente eficaz de cara a la gestión de los nanomateriales.

En el caso, por ejemplo, de la herramienta “*CB Nanotool*”, desarrollada por Paul Swuste et al.[119]; el nivel de riesgo (RL) que definirá un nivel o banda de control se obtiene mediante la combinación de la puntuación de severidad y probabilidad para un proceso dado. Según los autores, el principal reto se encuentra en la ponderación del peso de los diferentes factores que intervienen en el cálculo de las puntuaciones comentadas.

En la tabla 4.1 se ejemplifican, para la *CB nanotool*, los distintos niveles de riesgo (RL), que a su vez se corresponden con un nivel de control, siendo: RL1: Ventilación general, RL2: Extracción de humos o ventilación exhaustiva, RL3: Contención y RL4: control máximo, búsqueda de

asesoramiento especializado.

En función de la banda de control asignada, deberán ser implementadas las medidas de protección necesarias a nivel de prevención de riesgos laborales.

		Puntuación de Probabilidad			
		Extremadamente improbable	Poco probable	Probable	Muy probable
Puntuación de Severidad	Muy alta	RL3	RL3	RL4	RL4
	Alta	RL2	RL2	RL3	RL4
	Media	RL1	RL1	RL2	RL3
	Baja	RL1	RL1	RL1	RL2

Tabla 4.1: Matriz del nivel de riesgo (RL) como función de la puntuación de severidad y probabilidad. Fuente: adaptación de [119].

4.3.3 Nuevas aproximaciones para la evaluación de los nanomateriales y su aplicación sostenible.

A partir de los nuevos paradigmas de la aplicación y uso de nuevas tecnologías (entre ellas los nanomateriales) se ha vuelto necesaria la evaluación, además de los efectos ambientales y los riesgos para la salud humana, también aquellas implicaciones socioeconómicas derivadas.

Para ello, el proyecto PROSUITE³ (2009-2013), dentro del 7º Programa Marco de la UE, ha trabajado este enfoque y propone una nueva herramienta para la evaluación de la sostenibilidad en la aplicación o lanzamiento de nuevas tecnologías. El marco metodológico de la herramienta (figura 4.4) y el *handbook* para el uso de la misma se pueden consultar en la página web de PROSUITE⁴.

La herramienta aprovecha el enfoque de ciclo de vida pero propone evaluar los impactos

³ Proyecto PROSUITE: PROspective SUstainability assessment of TEchnologies

<http://www.prosuite.org/web/guest/home>

⁴ Estructura del proyecto: <http://www.prosuite.org/web/guest/the-prosuite-framework>

integrando cinco categorías finales en lugar de tres [120]:

- Impacto en la salud humana
- Impacto en la prosperidad
- Impacto en el bienestar social
- Impacto en el medio natural
- Impacto en los recursos agotables

Cada una de estas categorías finales depende de otras categorías de tipo medio (en la parte exterior del círculo), que se miden mediante unos indicadores concretos. El avance de este nuevo método es que permite incorporar al análisis los niveles de incertidumbre, complejidad y ambigüedad presentes en los datos, en gran parte, porque se nutre de otras herramientas que también lo contemplan, como los métodos *Control Banding* descritos en el apartado anterior.

Dentro del proyecto Prosuite había un grupo de trabajo sobre nanomateriales que, en su informe final [121], presenta la aplicación de la herramienta para dos casos de estudio: fibras textiles con nanopartículas de plata, y un nanocompuesto de Poliamida con nanoarcillas. Para ambos casos el impacto es positivo en la mayoría de categorías finales para las nanotecnologías presentadas. No obstante, las conclusiones evidencian la baja calidad de la información con la que se trabaja en algunos casos.

Hay que reconocer el avance integrador del planteamiento de PROSUITE, que ha conseguido mediante el uso de distintas metodologías y herramientas existentes, proponer un nuevo enfoque para la evaluación sostenible de nuevas tecnologías. No obstante también hay que reconocer que la complejidad de realizar este tipo de análisis y la gran cantidad de datos que hay que manejar, lo pueden volver especialmente muy costoso.

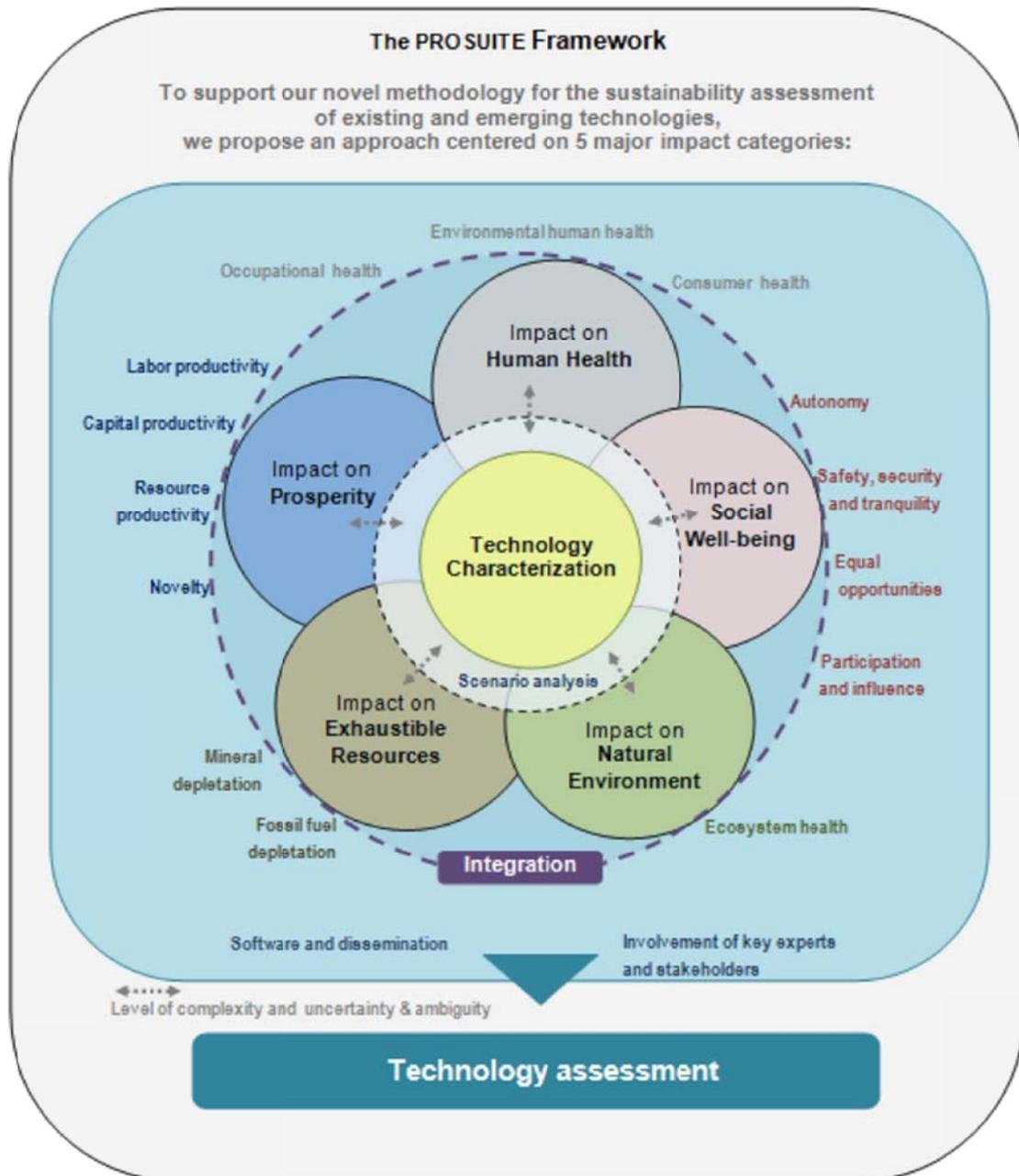


Figura 4.4: Marco metodológico de la herramienta de análisis de tecnologías PROSUITE

4.4 Regulación y legislación sobre nanomateriales

El proceso de creación de un marco reglamentario adecuado para nanomateriales se encuentra en plena fase de desarrollo. No obstante, el estado de avance en este ámbito no es coherente con el estado de desarrollo de la industria en lo referente a la síntesis de nanopartículas y producción de nanomateriales.

Hemos constatado en los apartados anteriores, que para la creación de un marco regulatorio es imprescindible aumentar la base de conocimiento acerca de los aspectos toxicológicos y los efectos medioambientales derivados del uso de nanomateriales. Pero además de esta problemática de falta de datos y consenso en los métodos, hay que sumar la falta de regulación global del mercado nanotecnológico. Esta falta de regulación global hace muy difícil el dimensionamiento del mercado tanto a nivel económico como, sobre todo, a nivel de volúmenes de nanomateriales producidos y usados.

En muchas ocasiones los intereses empresariales no ayudan a la resolución de esta problemática, ya que las empresas están en todo el derecho de ampararse en la legislación, y ésta, en muchos casos no se refiere específicamente a los términos “nano”.

Si bien es cierto que se precisa de más información y de mejor calidad para la elaboración de propuestas reglamentarias, sin éstas también resulta más difícil juntar los esfuerzos en la misma dirección para llenar el vacío de datos existente. En la figura 4.5 se ilustra la interrelación entre los distintos factores que generan este desorden en el paradigma nanotecnológico.



Figura 4.5: Factores que promueven el desorden y la incertidumbre en el paradigma nanotecnológico.

4.4.1 Regulación del mercado de nanomateriales

La problemática de la insuficiencia en la regulación de nanomateriales se debe fundamentalmente a la falta de definición del propio concepto, ya que se puede entender como un aspecto de diferencia de tamaño para una misma composición. Por tanto, no se puede decir de forma estricta que los nanomateriales sean compuestos nuevos, si no, que en la mayoría de los casos, se trata de una nueva presentación de sustancias existentes y que ya se

encuentran sujetas a regulación.

Existe un determinado consenso en referencia a la necesidad de la creación de registros de identificación e inventario de nanosustancias o de productos que las contengan. Dicho interés es compatible con las medidas de adaptación del Reglamento REACH a nivel de la Unión Europea, aunque, la falta de directrices comunes, ha provocado que algunos países hayan desarrollado e implementado este tipo de iniciativas.

Es indudable el papel de liderazgo de la Comisión Europea en la iniciativa regulatoria internacional en el ámbito de la nanotecnología. Además, es considerable el número de países que, estando fuera del ámbito de influencia política de la UE tienen la vista puesta en los avances regulatorios propuestos y actualmente en desarrollo.

Las iniciativas regulatorias, no son competencia única de la CE. Diferentes países y organismos de carácter transnacional se encuentran desarrollando, y en algún caso concreto, aplicando modelos reglamentarios encaminados al control de los nanomateriales y a la prevención de su impacto negativo sobre la salud y el medio ambiente.

Las primeras iniciativas encaminadas a la creación de un registro de nanosustancias tuvieron en su mayoría un carácter voluntario [122], [123] y [124]. En el ámbito europeo se realizaron planes de registro voluntario entre 2005 y 2008. Alemania fue pionera y la siguieron posteriormente el Reino Unido, Irlanda y Dinamarca. A nivel internacional, solamente Australia en 2006 y Estados Unidos en 2008 promovieron este tipo de iniciativas.

Sin embargo, este carácter no obligatorio, hizo que no se alcanzaran niveles satisfactorios de recogida de datos y de participación de la industria [125]. Actualmente, la opinión internacional al respecto tiende hacia dos direcciones:

- Establecer el carácter obligatorio de la notificación relativa a nanomateriales.
- Creación de registros unificados, con el fin de no replicar esfuerzos innecesariamente e incrementar el alcance y la efectividad de la base de conocimiento generada.

Planes de registro o notificación obligatoria.

Estas acciones, si bien conllevan un mayor coste y riesgo para la administración y el tejido industrial, han supuesto las primeras herramientas reglamentarias específicamente diseñadas para los nanomateriales.

Cabe destacar que la mayor parte de estas iniciativas han tenido lugar en el contexto europeo, salvo por la excepción de Canadá [126]. En Europa destacan las iniciativas nacionales promovidas por Noruega, Dinamarca y Bélgica, pero sobre todo la promovida por el gobierno francés, a través de la Agencia Nacional de seguridad sanitaria de Alimentación, Medio ambiente y Trabajo (ANSES).

Ésta última está considerada la primera iniciativa regulatoria de duración indefinida con impacto directo en la industria. La norma obliga a aquellos fabricantes, distribuidores e importadores a reportar anualmente, información referente a los nanomateriales que sean producidos, distribuidos o importados en territorio francés en cantidad de al menos 100 gramos.[127]

El registro, fue evaluado durante su primer año de funcionamiento siendo publicados los resultados de dicha evaluación. Como conclusión puede decirse que se han cumplido las expectativas depositadas en el registro a nivel de incremento de la base de conocimiento. No obstante, la industria considera, de forma general, que el impacto de esta regulación es negativo para la competitividad y la capacidad innovadora del mercado Francés. Así mismo, tanto consumidores como organizaciones medioambientales, aunque se mostraron de acuerdo con la implementación del registro, muestran cierta decepción con respecto al nivel de transparencia en la información que ofrece el sistema.[128]

España, como la mayoría de países del mundo, carece de medidas de regulación del mercado nanotecnológico, a expensas de que la UE tome medidas de aplicación común a todos los países miembros. Esta tarea está en la agenda de la Comisión, que actualmente está valorando los resultados obtenidos con las iniciativas mencionadas anteriormente.

4.4.2 Marco reglamentario y legislación en la UE

La Comisión Europea ya ha comunicado su opinión en relación con los aspectos reglamentarios que afectan a los nanomateriales[129], resaltando que el reto en la regulación de estos novedosos materiales consiste en garantizar que la sociedad pueda beneficiarse de sus ventajas, manteniendo un nivel adecuado de protección de la salud, la seguridad y el medio ambiente.

La comisión aborda el análisis, mediante la identificación de los ámbitos reglamentarios que componen la problemática, diferenciando los siguientes:

- Legislación aplicable a sustancias químicas.
- Legislación aplicable a la protección de los trabajadores.
- Legislación aplicable a productos.
- Legislación medioambiental.

En el anexo 4 se presenta una breve revisión de cada una de estas legislaciones.

La comisión reconoce la existencia de los instrumentos necesarios para la reglamentación en los aspectos destacados, pero denota la necesidad de introducir modificaciones en los mismos a fin de definir niveles de protección adecuados a los nuevos riesgos resultantes de la utilización masiva de nanopartículas.

CAPÍTULO 5

Origen de la investigación

5.1 Participación en trabajos previos

Los estudios de mercado confirman que los nanocompuestos son la forma en que la nanotecnología tiene (y tendrá a corto plazo) una mayor entrada en el sector de la automoción. Es por este motivo que los nanocompuestos se han tomado como punto de partida y como caso de estudio experimental en la presente tesis.

Afortunadamente, el trabajo realizado al inicio de esta investigación, me permitió estudiar la síntesis y caracterización de varios nanocompuestos, en colaboración con el Dr. Ignasi Casanova y los técnicos y profesores del Centre de Recerca en nanoEnginyeria de la UPC (CRnE).

También en la empresa SEAT, co-financiadora de este estudio, han surgido iniciativas en las que hemos colaborado activamente, como los proyectos nAUTO y nAUTO2 ⁽⁵⁾, liderados por el Centro Técnico de SEAT. Dichos proyectos tenían como objetivo el estudio y diseño de soluciones para necesidades concretas en el sector de la automoción mediante el uso de nanotecnologías.

Algunas de estas soluciones nanotecnológicas estudiadas en los proyectos nAUTO son:

- El tratamiento de tejidos para obtener propiedades hidrófobas y propiedades eléctricas. Esto permite el desarrollo de asientos anti-manchas o “easy-clean”, así como de asientos con sensórica integrada en tejidos. [130]
- La modificación de superficie mediante radiación ultravioleta (UV). Permite obtener superficies nanoestructuradas para la sustitución de las operaciones de imprimación y/o flameado en procesos de pintura. [131]
- Estudio de la síntesis de nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés) con estructura helicoidal. Estos nanotubos sintetizados mediante deposición química de

⁵ Proyectos nAUTO:

- *Nuevas oportunidades funcionales de los nanomateriales para el sector automoción. “nAUTO” (2009-2011)*
- *Adquisición de conocimiento científico y tecnológico que permita desarrollar e industrializar nuevos nanoproducidos en el sector automoción “nAUTO²”. (2011-2012)*

Proyectos competitivos liderados por Centro Técnico de SEAT y financiados por ACC10, Generalitat de Catalunya y fondos europeos FEDER.

vapor (CVD, por sus siglas en inglés) son altamente conductores e increíblemente tenaces, y por tanto, idóneos para su aplicación en compuestos poliméricos y en el desarrollo de electrónica embebida. [132]

- La funcionalización de nanopartículas polares como metales y óxidos metálicos, para su compatibilización con matrices poliméricas apolares. Dicha funcionalización favorece la correcta dispersión de las nanopartículas en la fabricación de nanocompuestos poliméricos.
- Mejoras en la resistencia al rayado y a la abrasión de piezas poliméricas mediante la inserción de nanofibras. Comparativa entre la inserción de nanofibras carbonosas y de nanofibras no carbonosas en las propiedades mecánicas finales de nanocompuestos en base polipropileno (PP).
- El desarrollo de elementos calefactores basados en compuestos de nanotubos de carbono. Un recubrimiento de dicho nanocompuesto sobre una superficie de la misma naturaleza polimérica aplicado mediante aerografía proporciona piezas poliméricas calefactables [133]. (

Durante los proyectos nAUTO he podido trabajar en profundidad en la preparación y caracterización de algunos de estos nanocompuestos, en concreto con los dos últimos mencionados en la lista anterior. Ambas tecnologías tienen su origen en la modificación de materiales plásticos comunes y usados ordinariamente en el automóvil [30].

5.1.1 Compuesto de ABS+CNT para elementos calefactores

Se trata de un compuesto sobre matriz de terpolímero Acrilonitrilo-Estireno-Butadieno (ABS) dopado con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT). Este tipo de nanotubos, correctamente dispersados en la matriz polimérica, aportan propiedades de conducción eléctrica a un polímero considerado originalmente como aislante eléctrico. A partir de cierta concentración de nanotubos de carbono, el nanocompuesto resultante adquiere un nivel de conductividad apropiado para tener efecto Joule y disipar en forma de calor parte de la energía eléctrica cuando los electrones son forzados a viajar a través del material. [133]

Este nanocompuesto fue estudiado durante el proyecto nAUTO² hasta el punto de realizar piezas prototipo o demostradores con el fin de valorar la viabilidad real de su aplicación. El ABS se clasifica dentro de los denominados polímeros técnicos. Dentro de esta familia, es el más usado dadas sus excelentes propiedades mecánicas y de resistencia al ambiente y a la abrasión.

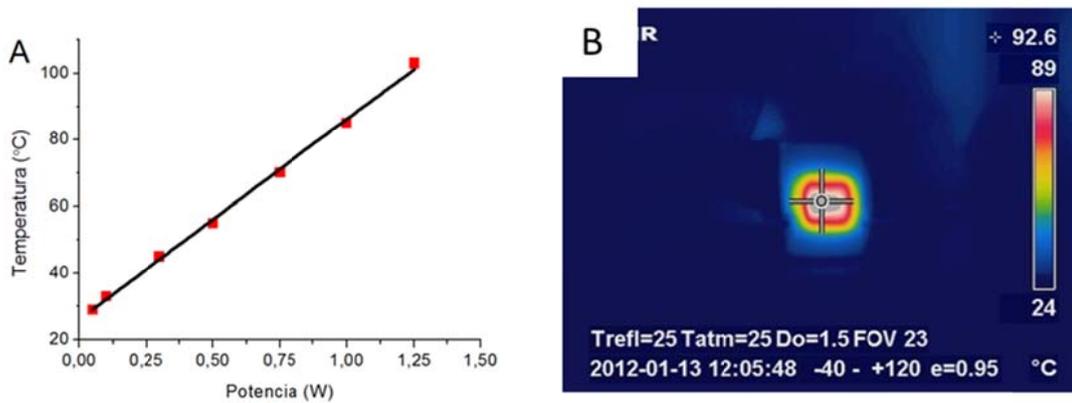


Figura 5.1: A) Rampa de calibración del elemento calefactor.
B) Termografía del elemento calefactor funcionando a 1,1A de intensidad de corriente.

La adopción de propiedades conductoras por parte de un material plástico y su potencial aplicación en los sistemas calefactores dentro del automóvil, despertaron mucha expectación. En el grupo de trabajo surgieron diversas ideas y se abrió la opción de trabajar con las empresas implicadas en el desarrollo de elementos calefactores libres de metal, más eficientes y más ligeros que los convencionales.

Finalmente, a pesar de la gran expectación inicial e incluso de proteger el desarrollo con una patente en 2013 (anexo 5), no hemos profundizado en este desarrollo por varios motivos. El principal problema es la gran cantidad de retos técnicos a superar en el diseño de un artefacto comercial y producido en serie con esta tecnología. Para superar dichos retos es necesario destinar gran cantidad de recursos y el éxito no está asegurado. Un ejemplo destacado puede ser la necesidad de modificar y equipar las líneas de producción de las industrias proveedoras de piezas, que se muestran, en cierto modo, incapacitadas para asumir este tipo de inversiones sin unas garantías firmes de viabilidad y éxito al escalar la incorporación de éste nanocompuesto a la producción en serie.

5.1.2 Compuesto de PP_{IMP} + Fibras “MOS” para la reducción de peso

Es un compuesto sobre matriz de polipropileno con modificador de impacto (PP_{imp}). Concretamente en este caso, se trata de una mezcla de copolímero PP/PE con un 3-5% de elastómero termoplástico (TPE). Esta matriz se refuerza con partículas de micro-talco y con fibras inorgánicas denominadas tipo MOS (del inglés “metal oxy-sulfate”), que en este caso son fibras compuestas por hidroxisulfato de magnesio. El composite resultante presenta una excelente resistencia al impacto además de un buen acabado superficial y mejoras en la

resistencia al rayado. La densidad del material también se ve ligeramente reducida frente a los materiales de polipropileno comúnmente usados en el automóvil.

En el segundo desarrollo (PP_{imp}) se consiguió dispersar dichas fibras dentro de la matriz de polímero usando la tecnología actual disponible, y sin grandes cambios en el proceso de fabricación del compuesto. Este desarrollo no aporta ninguna propiedad nueva al material polimérico. Sin embargo, como se ha comentado, integra diversas funciones deseables en piezas destinadas al interior del habitáculo. Las buenas prestaciones y el buen acabado que se consigue usando este nuevo compuesto son aspectos que aportan valor añadido incluso para el usuario final del vehículo.

Por estas razones, y también por ser una alternativa más económica que algunas soluciones actuales diseñadas con materiales más caros, éste desarrollo si ha progresado después del proyecto nAUTO². Con el nombre comercial de Scolefin[®], este nuevo compuesto se estudia detalladamente en la presente tesis hasta el punto de realizar pruebas de validación para su incorporación en futuros modelos de SEAT o en otras marcas del Grupo Volkswagen.

5.2 Inquietudes generadas

Trabajar ambos desarrollos en colaboración con distintas empresas que conforman la cadena de valor del producto me ha ofrecido una visión bastante amplia de los retos reales que dichas empresas deben afrontar para la incorporación de la nanotecnología en sus productos comerciales. Debido a la cantidad y la complejidad de los aspectos que conlleva la aplicación de la nanotecnología en el sector, es necesaria una correcta gestión de la información para los procesos de toma de decisión que deban realizar los ingenieros, expertos y responsables del diseño y desarrollo de componentes de automoción.

Muchas de las metodologías y herramientas de ayuda a la toma de decisiones usadas actualmente en los procesos de diseño, necesitan adaptarse al nuevo paradigma que ofrece la nanotecnología. Esto se justifica, en gran parte, por la falta de datos concretos acerca de las nanopartículas y de los respectivos procesos de preparación, ya sea por desconocimiento científico o por que se mantengan bajo secreto industrial.

Sin datos, muchas herramientas no se pueden alimentar correctamente, con lo cual los resultados que ofrecen son incompletos o poco fiables. Estos niveles tan altos de incertidumbre

que presenta el estudio de la nanotecnología, genera un nuevo paradigma en el que muchos de los modelos y métodos actuales no son directamente aplicables.

Por otro lado, una de las principales ventajas que aporta el uso de nanocompuestos y la aplicación de la nanotecnología en general, es la integración de múltiples funciones en el sistema del que forman parte. Esto no es una característica propia de la nanotecnología, pero si es cierto que su aplicación, en muchos casos, destaca por satisfacer más de una necesidad requerida en los materiales o componentes en los que se ha incorporado. Y este tipo de ventajas tecnológicas también deben contemplarse en la toma de decisiones.

CAPÍTULO 6

Hipótesis y objetivos

6.1 Planteamiento de las hipótesis

Debido al doble enfoque que tiene la investigación, es necesario formular dos hipótesis de distinta naturaleza. A continuación se presentan dichas hipótesis, una experimental y otra metodológica, con el fin de abordar las problemáticas planteadas

Hipótesis experimental

En relación a las oportunidades que pueden ofrecer los nanocompuestos aplicados a piezas plásticas para la automoción, formulo esta hipótesis:

Es posible aplicar compuestos plásticos con cargas minerales de tamaño nanométrico para reducir la cantidad total de carga mineral necesaria en un compuesto plástico, y por tanto reducir la densidad del material, manteniendo o mejorando sus propiedades.

Hipótesis metodológica

Aceptando que las metodologías de diseño deben servir para fomentar la innovación y valorar la idoneidad o no de ciertas soluciones, formulo la siguiente hipótesis, diciendo:

Es posible desarrollar una herramienta metodológica que permita comparar las fortalezas y debilidades de cada alternativa en la aplicación de compuestos plásticos y/o nanocompuestos para una solución concreta, facilitando de esta manera la toma de decisiones.

6.2 Objetivos de la investigación

El propósito de la presente tesis es valorar la viabilidad real de la aplicación de un nanocompuesto concreto en el automóvil para, posteriormente, con los conocimientos y

experiencia obtenidos poder extrapolar los resultados y establecer un modelo genérico de comparación de alternativas.

Al igual que sucede con la hipótesis, este objetivo se ve influenciado por este doble enfoque del problema. Por esta razón es preferible definir dos objetivos generales, a partir de los cuales se detallan objetivos más específicos.

6.2.1 Objetivos experimentales

Podemos definir como objetivo general experimental:

Determinar la viabilidad de la aplicación del nanocompuesto Scolefin® mediante el estudio de sus propiedades y las repercusiones que presenta al aplicarlo en piezas del interior del habitáculo del vehículo.

Pese a que técnicamente la aplicación del compuesto Scolefin® parece ser viable, es necesario conocer detalladamente la estructura interna y el comportamiento del compuesto, estudiando una serie de muestras que presentan una progresiva sustitución de talco por nanofibras inorgánicas cuyo diámetro se encuentra en la frontera la nanoescala.

Por otro lado, hay un aspecto determinante para las aplicaciones el campo de la automoción. Se trata de la durabilidad. Hay que asegurar que el compuesto cumple con las exigencias y funciones a largo plazo, es decir, toda la vida útil del vehículo.

Existen indicios que algunos nanocompuestos experimentan una degradación con el tiempo debido, precisamente, a los nano-objetos embebidos en la matriz polimérica. Por ejemplo, en un estudio sobre un compuesto de polipropileno con nanoarcilla [134], se determina una activación prematura de los procesos de degradación oxidativa del PP debido a la presencia de radicales fotoactivos en las nanopartículas de arcilla, que reaccionan con la radiación solar.

Caracterizar en profundidad el nanocompuesto nos permitirá obtener datos concretos útiles para posteriores etapas del diseño de piezas. Del mismo modo, caracterizar su durabilidad será crucial para determinar la viabilidad técnica de su aplicación en futuros proyectos. También es necesario estudiar el potencial de reducción de peso al usar este compuesto en aplicaciones reales dentro del automóvil en comparación con los materiales actuales.

De una forma más concreta, los objetivos específicos son:

Caracterización del material

Para alcanzar este objetivo se realizarán las siguientes tareas:

- Verificar la preparación correcta de las muestras
- Estudiar y entender la naturaleza del material
- Estudiar los cambios en la morfología del material que puedan ser inducidos por la sustitución de la carga mineral de tamaño “micro” por la una de tamaño “nano”.
- Estudiar el efecto sobre las propiedades mecánicas que pueda tener la progresiva sustitución de talco por las micro/nano fibras inorgánicas como refuerzo mineral en el polímero.
- Estudiar el efecto de la sustitución de las cargas minerales en los valores de resistencia al rayado.
- Generar una base experimental a partir de la cual se puedan realizar estudios similares.
- Generar datos de interés tecnológico y científico para su aprovechamiento y/o consulta en posteriores etapas del diseño de componentes. Por ejemplo, en la elaboración de la carta del material para su uso en simulaciones y procesos de cálculo técnico.

Estudio de durabilidad estructural y funcional

Las tareas clave son:

- Monitorizar la durabilidad de este nanocompuesto desde el punto de vista de degradación del propio material y de la pérdida de sus propiedades mecánicas y resistencia al rayado cuando éste se somete a procesos de envejecimiento acelerado.
- Estudiar el envejecimiento térmico del compuesto a 90°C y a 150°C, así como el envejecimiento por radiación o exposición lumínica (Xenotest)
- Conocer los valores de emisión total de Carbono (compuestos orgánicos volátiles) por gramos de muestra. Estudiar el efecto de la presencia de las nanofibras en dichos valores de emisión.
- Comparar los valores de emisión antes y después del envejecimiento térmico a 90°C, y relacionarlo con el nivel de degradación del material.

Estudio de las repercusiones derivadas de la aplicación de Scolefin® en piezas reales

Para ello hemos procedido a realizar las siguientes actividades:

- Pruebas de inyección con el nanocompuesto para la producción de piezas reales.
- Determinar diferencias en el proceso de inyección respecto a los compuestos usados en la actualidad para las piezas seleccionadas.
- A partir de las piezas obtenidas, determinar la tasa de reducción de peso obtenida respecto los materiales usados actualmente.
- Someter las piezas obtenidas a los exámenes de calidad propios de SEAT.
- Calcular las implicaciones económicas de una supuesta aplicación del nanocompuesto para la fabricación en serie.

6.2.2 Objetivos metodológicos

Como se plasma en la introducción, la valoración de alternativas nanotecnológicas en cuanto a sus efectos ambientales y económicos supone ahora mismo un gran reto para la comunidad científica. El objetivo principal pasa por entender las complejidades de este reto y proponer una solución que se ajuste a las necesidades y al contexto de la selección de compuestos poliméricos para aplicaciones de automoción. Así podemos definir dos objetivos generales para este enfoque metodológico del problema:

1. *Recopilar y estudiar la evolución de herramientas y métodos para la valoración de alternativas nanotecnológicas.*
2. *Proponer un modelo de ayuda a la toma de decisiones que, desde un enfoque comparativo y basado en el análisis funcional, ambiental y económico, permita establecer preferencias entre distintos compuestos poliméricos para aplicaciones de automoción.*

De acuerdo con la hipótesis planteada, la misión de este estudio pasa por facilitar una nueva herramienta metodológica para diseñadores e ingenieros automovilísticos de I+D responsables de la toma de decisiones. Dicha herramienta se desarrolla en el contexto de la aplicación de nanocompuestos para la producción de componentes y piezas plásticas, con una fuerte componente basada en el caso de estudio experimental mencionado. No obstante, este ejercicio se realiza con una visión más evolucionista del problema, y la herramienta finalmente propuesta presenta un campo de aplicación más amplio que el de un caso de estudio concreto. De este modo, la herramienta obtenida pone los cimientos para un modelo de priorización de

alternativas en la selección de materiales y nanomateriales con posible aplicación en automoción.

Concretando más, se pueden definir algunas de las características principales que deberá tener el modelo en cuestión. Las presento como objetivos específicos y los enumero a continuación:

- Debe tener un enfoque comparativo para poder estudiar la diferencia entre distintas soluciones que satisfagan las necesidades del sistema en cuestión.
- Deberá basarse en el análisis funcional y trabajar la integración, jerarquización y ponderación de funciones del sistema.
- Deberá incorporar criterios de impacto ambiental en todo el ciclo de vida del producto, así como aspectos de riesgo para la salud y el entorno.
- Deberá contemplar criterios de ingeniería del valor en toda la cadena de valor del producto.
- Deberá establecer las relaciones correspondientes entre los criterios mencionados y los costes económicos derivados de cada solución analizada. Entendiendo por costes económicos, no sólo los costes de producción, sino también los costes de inversión necesarios.
- Se pretende diseñar la herramienta para su aplicación en la industria, de modo que deberá resultar funcional y operativa. Se deberá encontrar equilibrio entre complejidad y simplicidad.
- Deberá ser una herramienta abierta para incorporar futuras modificaciones a medida que aumente el conocimiento y la disponibilidad de datos concretos sobre nanopartículas.

Finalmente, será necesario validar este modelo. Para ello se aplicará en un caso de estudio hipotético para la selección del compuesto polimérico aplicado en los paneles de puerta.

PARTE II:

ESTUDIO EXPERIMENTAL: APLICACIÓN DE NANOCOMPUESTOS EN PIEZAS DEL VEHÍCULO

Introducción

En esta parte se presenta el caso de estudio sobre el material nanocompuesto SCOLEFIN®. En primera instancia se describe el compuesto objeto de estudio y se expone la metodología de trabajo, a partir de la cual se realiza el diseño experimental persiguiendo los objetivos marcados. (Capítulo 7)

Seguidamente se presentan los resultados de la caracterización del compuesto Scolefin® y derivados preparados específicamente para el estudio de:

- Las propiedades y comportamiento del material cuando se sustituye el talco por una carga mineral con dimensiones nanométricas. (Capítulo 8)
- El efecto del envejecimiento en la durabilidad estructural del material y de las funciones que satisface. (Capítulo 9)

Nuevos lotes del compuesto Scolefin® nos permiten fabricar piezas reales mediante pruebas de inyección a escala industrial. En el capítulo 10 se presentan los resultados obtenidos, que sirven para:

- Valorar las propiedades y la calidad de las piezas acabadas producidas con este compuesto.
- Cuantificar la reducción de peso respecto a los materiales actuales en producción.
- Cuantificar las implicaciones económicas de una hipotética sustitución del material en serie por el compuesto Scolefin®.

Finalmente, en el capítulo 11 se exponen las conclusiones experimentales y se valora la viabilidad de la aplicación del compuesto objeto de estudio en piezas y componentes de futuros proyectos en la empresa.

CAPÍTULO 7

Descripción del estudio experimental

El compuesto estudiado es fruto del proyecto nAUTO² mencionado ya en el capítulo 5.1. Se trata de un compuesto de polipropileno modificado, cuya síntesis y propiedades generales se describirán a continuación. El estudio presentado es una recopilación y reordenación de la información y los resultados obtenidos en dos proyectos que he dirigido y desarrollado en SEAT. El primero el Proyecto DUnA (Durabilidad de nanocompuestos) y el segundo denominado proyecto SCOLEFIN (por el nombre comercial del compuesto) en el que se realizaron las pruebas de inyección de piezas.

Con la colaboración de Ravago Plásticos, SL., empresa que lideró el proceso de desarrollo del nanocompuesto durante el proyecto nAUTO², hemos preparado nuevos lotes de material con pequeñas modificaciones en la composición de la carga mineral, sustituyendo progresivamente el talco por nanofibras inorgánicas. Así pues, he analizado en profundidad las propiedades más relevantes del material, así como el efecto que tienen las distintas composiciones de carga mineral sobre dichas propiedades. He completado la caracterización del compuesto con un estudio de durabilidad en los laboratorios de SEAT, monitorizando la evolución de sus propiedades mecánicas al someterlo a procesos de envejecimiento acelerado por efecto de temperatura y luz solar.

En este capítulo se presenta el nanocompuesto objeto de estudio y se especifica la metodología de trabajo aplicada para conseguir los tres objetivos específicos:

- La caracterización de la estructura y propiedades del compuesto
- El estudio de durabilidad
- Las pruebas de inyección de piezas reales.

Los resultados se presentan en los sucesivos capítulos, destinando una para cada una de las tres etapas de la experimentación.

7.1 Caso de estudio: PP/PE+TPE con nanofibras tipo MOS

Después de la experiencia en el trabajo con nanomateriales, adquirida durante los trabajos previos, y habiendo repasado el estado del arte de los nanocompuestos en automoción, el siguiente paso es estudiar la aplicabilidad real del nanocompuesto para la reducción de peso en piezas poliméricas del interior del vehículo.

Tal como hemos visto, en el vehículo podemos encontrar nanomateriales en pequeñas cantidades en dispositivos electrónicos. También los neumáticos de última generación pueden incorporar nanoarcillas u otras nanopartículas para mejorar la abrasión del caucho. No obstante aquí estamos hablando de aplicar nanocompuestos termoplásticos a una escala mayor, en piezas y revestimientos del interior del habitáculo del vehículo. Cabe considerar entonces, que este tipo de aplicaciones activarán el consumo de nanopartículas en las etapas de producción de materiales, y por lo tanto puede aumentar el factor de exposición a los nano-objetos de los distintos usuarios en la cadena de valor del producto, incluido el usuario final. Las aplicaciones estudiadas también demandan un buen control de la calidad de las piezas y sus acabados, ya que son partes visibles del vehículo.

Dicho esto, a continuación cito los posibles aspectos detectados como limitantes para la aplicación de nanocompuestos en productos reales de este tipo:

- La dispersión de las nanocargas en la matriz polimérica.
- La adaptación de la industria productiva a la nanotecnología.
- Los beneficios ambientales vs la incertidumbre asociada a los nano-objetos.
- La relación oferta – demanda en el mercado “nano”.

El compuesto objeto de estudio es un potencial candidato para realizar un estudio aplicado en este sentido. Sus propiedades y características están al nivel de las de muchos compuestos plásticos utilizados actualmente para aplicaciones de automoción. Este material en base polipropileno, uno de los polímeros más usados en el sector por su gran relación precio – prestaciones, parece ser idóneo para su aplicación a corto – medio plazo, ya que satisface o no compromete excesivamente los aspectos limitantes citados para la aplicación de este tipo de compuestos, tal como explicaré a continuación.

La dispersión de las nanocargas en la matriz polimérica

Existe una gran dificultad técnica en la correcta preparación de nanocompuestos poliméricos. Es de vital importancia conseguir una buena dispersión de las nanocargas embebidas en la matriz polimérica para obtener los efectos deseados propios de la nanoescala [135]. Éste fenómeno está ampliamente contrastado en la bibliografía, ya que los nano-objetos presentan normalmente una tendencia natural a la aglomeración. Para solucionar este aspecto algunas nanocargas son funcionalizadas, es decir, recubiertas de una pequeña capa (unos pocos átomos de espesor) que, por sus características químicas, permiten compatibilizar mejor la nanocarga con la matriz. Esto hace que energéticamente sea más favorable para las nanopartículas dispersarse que formar aglomerados consigo mismas.

En este aspecto, el material Scolefin® no presenta ningún problema de dispersión, como se demuestra en el capítulo 8. Tampoco es necesaria su funcionalización, ya que su afinidad por la matriz de PP, combinado con el proceso de extrusión de doble husillo, permiten un alto grado de exfoliación de los aglomerados de fibra, favoreciendo la correcta dispersión.

La adaptación de los sistemas industriales de producción

Algunos nanocompuestos precisan de una modificación del proceso de producción [136], o incluso de procesos de fabricación propios, distintos a los procesos estándares para la transformación de termoplásticos. Esto, obviamente, tiene un impacto económico elevado para los fabricantes, que deben adquirir o adaptar sus equipos e instalaciones.

Para el caso de nuestro compuesto objeto de estudio, este aspecto tampoco es problemático, ya que el procesado del nanocompuesto no difiere en absoluto del procesado de otro material termoplástico de características similares. Esto se traduce en un precio de mercado más competitivo para las piezas fabricadas con este material.

Los beneficios ambientales vs la incertidumbre asociada a los nano-objetos

Como se ha descrito extensamente en el capítulo 4, existen muchas dudas sobre los efectos que puedan tener las nanopartículas sobre la salud. En nuestro caso, hay que reconocer que estamos hablando de unas partículas de tipo fibrilar, sobre lo que existe consenso en que es la geometría más desfavorable especialmente por las afectaciones a vías respiratorias y a los pulmones. No obstante, las fibras de hidroxisulfato de magnesio no dejan de tener la misma

formulación química que la sal de baño, y son hidrosolubles, cosa que las hace, a priori y según la hoja de seguridad del material, no perjudiciales para la salud.

En cuanto a su tamaño, cabe indicar que la única dimensión que está en la nanoescala es el diámetro de las fibras, y este se encuentra justo en la frontera (100-150 nm) de lo que se considera un nano-objeto. Dada esta naturaleza, podemos decir que la incertidumbre asociada a la peligrosidad de las nanopartículas que contiene el compuesto objeto de estudio es más baja respecto a otras nanopartículas disponibles en el mercado.

La relación oferta – demanda en el mercado “nano”

Es obvio que los nanomateriales de calidad presentan un precio elevado, y que cuanto mejores sean las propiedades que ofrece un nanomaterial, generalmente, mayor será su precio. No obstante, como el resto de productos la regulación de los precios del mercado está sujeta a la ley de la oferta y la demanda. Hay estudios que pronostican que el precio de las nanopartículas disminuirá mucho en cuanto éstas se apliquen masivamente en la industria automotriz [137], pero este no es por ahora el escenario existente.

Teniendo en cuenta los elevados precios de los nanoaditivos hoy por hoy, hay que mencionar que el compuesto SCOLEFIN presenta un precio de mercado competente (2,25 €/kg), en los valores comprendidos entre los “commodities” y los plásticos técnicos. Hay que reconocer por eso, que sus propiedades son comparables a las de otros materiales usados en aplicaciones de automoción, pero en ningún caso son propiedades fuera de lo común, como veremos a continuación.

7.2 Descripción del compuesto objeto de estudio

7.2.1 Descripción del material

SCOLEFIN® es el nombre comercial que ha dado el proveedor al material objeto de estudio, con lo que lo usaré recurrentemente para referirme al mismo. Se trata de un material termoplástico basado en un “blend” PP + elastómero. Dicho compuesto incorpora un 3-5% de TPE disperso en una matriz de polipropileno copolímero. Como refuerzos, cuenta con la presencia de partículas minerales de talco (tamaño micro) y de unas fibras inorgánicas de

hidroxisulfato de magnesio (en la frontera de la nanoescala).

En la imagen obtenida por SEM presentada en la figura 7.1, podemos ver que las fibras, también conocidas como tipo MOS (del inglés Metal OxySulfate), tienen un diámetro cercano al centenar de nanómetros (100-150nm) y una longitud de 25-30 micras, pudiendo alcanzar valores de hasta 60 micras de largo. En la figura 7.1 se pueden apreciar dichas dimensiones en una micrografía realizada por microscopía electrónica de barrido (SEM). Dichas fibras MOS son fabricadas por la empresa Milliken, y tienen el nombre comercial de Hyperform HPR-803.

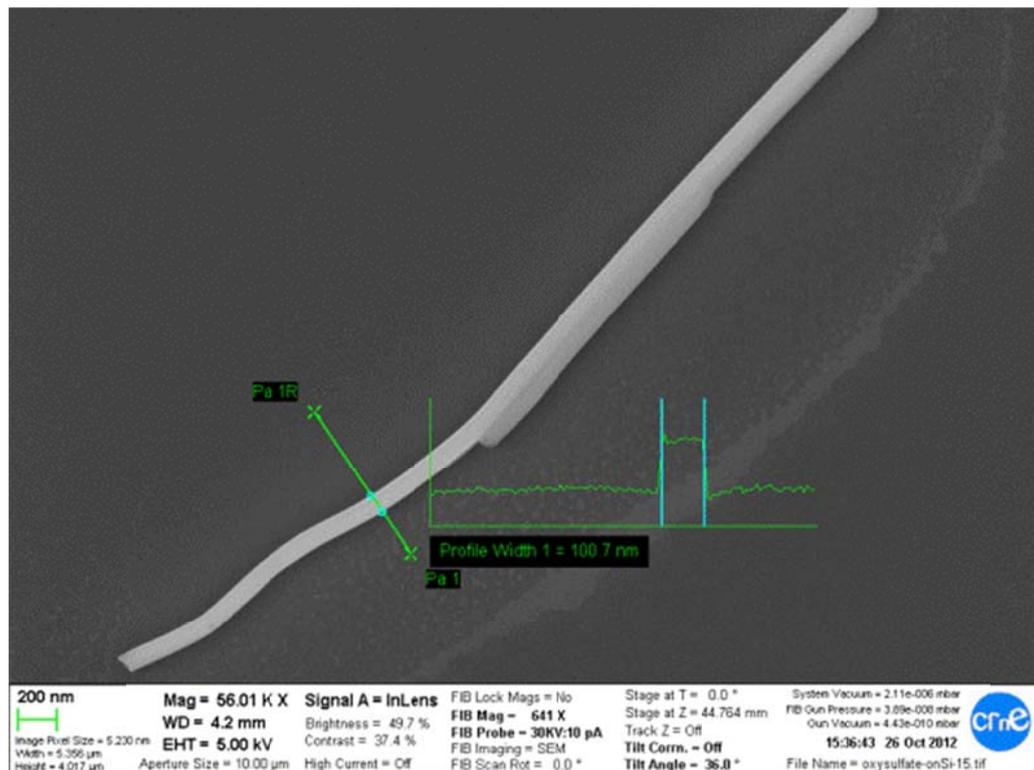


Figura 7.1: Fotografía de la observación de las fibras en un microscopio electrónico SEM.

Se han preparado muestras del material con una sustitución progresiva de las cargas de talco por las de nanofibra. La tabla 7.1 muestra la composición de los distintos materiales ensayados:

Nombre de la muestra	Contenido en fibras MOS (%)	Contenido de talco (%)
Scofefin 0 (ref.)	0	10
Scofefin-2	2	8
Scofefin-4	4	6
Scofefin-6	6	4

Tabla 7.1: Composición de los distintos materiales ensayados en el estudio

La superficie específica de las fibras respecto las partículas de talco es mucho mayor. Esto aumenta la cohesión entre las fases de la mezcla polimérica debido a fenómenos de tensión superficial de la interfaz, lo que debería promover un aumento en la rigidez del material y su módulo de flexión. Por otro lado, la incorporación de estas fibras inorgánicas en detrimento del talco puede producir modificaciones en la estructura cristalina del compuesto, modificando ligeramente sus propiedades mecánicas, térmicas e incluso su densidad.

Según publican varios autores [138], [139], las fibras de hyperform tienen una densidad ligeramente inferior a la del talco (2,3 vs 2,7 mg/cm³), pero son 2,5 veces más duras que el talco, con lo que su efecto como agente reforzante debería ser mejor. Las propiedades de resistencia al rayado también deberían verse favorecidas por esta sustitución de la carga mineral.

7.2.2 Propiedades del compuesto

El compuesto ha sido caracterizado por el proveedor del material con el fin de garantizar la calidad del lote suministrado. En la tabla 7.2 se resumen las principales propiedades del material Scolefin® preparado, según los respectivos procedimientos de ensayo normalizados. Cabe indicar que los resultados a tracción no son directamente comparables con los realizados en el estudio experimental presentado en esta tesis debido principalmente a dos motivos:

- La diferencia en la geometría de las probetas. Solamente son directamente comparables las probetas que respetan la relación de proporcionalidad presentada en la ecuación 7.01, y no es así en este caso.

$$k = \frac{L_0}{\sqrt{S_0}} = \frac{L'_0}{\sqrt{S'_0}} \quad (\text{Ec. 7.01})$$

Siendo L_0 la longitud inicial de la probeta y S_0 la sección inicial de la misma.

- La diferencia en la naturaleza del ensayo de tracción, ya que la norma ISO 527 realiza un ensayo de tracción a baja velocidad (en régimen cuasi-estático) mientras en el estudio experimental presentado los ensayos son de régimen dinámico debido a la alta velocidad de sollicitación.

Propiedad	Norma	Unidades	Valor
Índice de fluidez (MFI)	ISO 1133	g/10min	21
Densidad	ISO 1183	g/cm ³	0,96
Residuo de cenizas a 600°C	ISO 3451	%	8,6
Límite elástico	ISO 527	MPa	17,9
Deformación en límite elástico	ISO 527	%	4,2
Tensión a rotura	ISO 527	MPa	13
Deformación a rotura	ISO 527	%	58
Módulo elástico	ISO 527	MPa	1500
Módulo a flexión	ISO 178	MPa	1660
Impacto IZOD con entalla (23°C)	ISO 180/A	kJ/m ²	44,9
Impacto IZOD con entalla (-30°C)	ISO 180/A	kJ/m ²	6,7
Impacto IZOD sin entalla (23°C)	ISO 180/U	kJ/m ²	>60 no rompe
Impacto IZOD sin entalla (-30°C)	ISO 180/U	kJ/m ²	>60 no rompe
Impacto Charpy con entalla (23°C)	ISO 179-1/1eA	kJ/m ²	52,6
Impacto Charpy con entalla (-30°C)	ISO 179-1/1eA	kJ/m ²	5,9
Impacto Charpy sin entalla (23°C)	ISO 179-1/1eU	kJ/m ²	>60 no rompe
Impacto Charpy sin entalla (-30°C)	ISO 179-1/1eU	kJ/m ²	>60 no rompe
Resistencia al rayado (ΔL^*)	interna	adimensional	0,3

Tabla 7.2: Propiedades del compuesto objeto de estudio.
Datos facilitados por el proveedor del material.

De estas propiedades hay que destacar la baja densidad (inferior a 1) que puede abrir las puertas a la obtención de piezas sensiblemente más ligeras que con otros materiales usados actualmente con densidades superiores a la unidad. Esto es en gran parte al bajo contenido en cargas minerales, así como a la naturaleza del material de la matriz, que presenta un pequeño porcentaje de elastómero.

Las propiedades mecánicas a tracción obtenidas mediante los procedimientos ISO 527 e ISO 178 no son superiores a los de otros materiales usados actualmente, pero están dentro del rango permitido por los fabricantes de automóviles en muchas de sus aplicaciones en revestimientos de interior.

Lo que sí es importante resaltar son las excelentes propiedades de resistencia a impacto que presenta el material, incluso en frío. Las probetas ensayadas sin entalla no rompen en ningún caso, y esto sí supone una mejora en las prestaciones respecto a otros materiales para las aplicaciones de interior. Dónde cada vez más, los requerimientos en este sentido son mayores

tratando de mejorar la seguridad de los ocupantes y avanzarse a las imposiciones de los organismos reguladores y de homologación en esta materia.

También la buena resistencia al rayado es un aspecto sorprendente y digno de estudio, ya que se relaciona directamente con la calidad percibida por el usuario en los acabados interiores del vehículo. En apartados posteriores se explicará más detalladamente en que consiste esta propiedad y cómo se mide de una forma objetiva.

Por último, mencionar la alta fluidez que presenta el material. Esto no tiene un efecto directo sobre las propiedades mecánicas de las piezas fabricadas, pero sí sobre el proceso de transformación de las mismas. Una alta fluidez favorece un mayor avance del material dentro del molde al inyectarlo. Esto puede permitir reducir las temperaturas de trabajo en el proceso y también reducir los tiempos del ciclo de inyección. Pero para constatarlo es necesario hacer simulaciones y finalmente realizar pruebas de inyección en piezas reales.

7.2.3 Preparación del material

Para la caracterización del material y ensayos de durabilidad

Los materiales se han preparado mediante extrusión a una temperatura de 220°C usando una extrusora TSA-26-35 de doble husillo. Posteriormente han sido inyectados en placas de muestra de 10x10x0.3cm mediante una máquina de moldeo por inyección Arburg 270D-500-210. El perfil de temperaturas usado en el cilindro de plastificación es: 180/195/200/210°C.

Las placas cuadradas se usan para los ensayos de resistencia al rayado y para los ensayos de envejecimiento acelerado por radiación solar. Para los ensayos de tracción a alta velocidad se han preparado las probetas por fresado a partir de las placas cuadradas inyectadas, obteniendo cinco probetas de tracción por cada placa.

Para las pruebas de inyección

Se ha decidido usar un material con un 5% de talco y un 5% de nanofibras. Se ha preparado también por extrusión a 220°C con la extrusora TSA-26-35. Se han fabricado 500kg de granza que se ha enviado a la empresa Faurecia Interior Systems, dónde se realizan las pruebas de inyección usando las máquinas de producción industrial robotizadas y los mismos moldes de las piezas fabricadas en serie actualmente.

Los parámetros de inyección han sido ajustados durante el transcurso de las pruebas tratando de conseguir el mejor acabado posible en las piezas fabricadas.

7.3 Metodología de trabajo

En esta parte experimental, la metodología usada se ciñe a la observación de propiedades físico-químicas concretas de un conjunto de muestras del compuesto.

En primera instancia se caracteriza la estructura del material y se determinan las siguientes propiedades mecánicas, consideradas de mayor interés:

- **Tracción a alta velocidad:** Para simular condiciones de impacto pero poder recopilar mayor cantidad de datos sobre los mecanismos de deformación y de rotura. Cabe recordar las buenas propiedades que presenta el compuesto Scolefin® en cuanto a resistencia a impacto. De aquí el interés en estudiar más detalladamente el proceso de absorción de energía del material.
- **Resistencia al rayado:** Detectado como una de las principales mejoras que presenta el uso de Scolefin® respecto a muchos materiales convencionales con una mayor cantidad de talco en su formulación.
- **Emisiones de volátiles orgánicos (COV):** Todo plástico presenta emisiones de COV's procedentes del polímero en función de sus aditivos y de la naturaleza del proceso de transformación al que se haya sometido. Ante la incorporación de nano-objetos embebidos en la matriz polimérica, no se tiene constancia de los efectos sobre dichas emisiones, de modo que es de interés medirlo.

Posteriormente se someten las muestras analizadas a una serie de experimentos de envejecimiento acelerado que se describirán en el siguiente apartado. Dichos experimentos tratarán de monitorizar las variaciones de las propiedades mecánicas a tracción y de la resistencia al rayado durante y al final de cada proceso de envejecimiento.

Todas las pruebas, ensayos y caracterizaciones se han realizado según las normas y estándares apropiados. Ya sean estándares ISO o bien normas propias del grupo VW. Dichas normas de uso

interno entre de las empresas del grupo y sus proveedores están basadas en normas DIN-EN-ISO a nivel procedimental, y ajustan los requisitos a las necesidades y exigencias concretas del sector de la automoción. A medida que se expliquen los distintos ensayos se citarán las respectivas normas aplicadas.

La metodología de trabajo para las pruebas de inyección de piezas reales responde a los procedimientos propios de la empresa. En este caso se ha realizado un paso previo, que consiste en detectar piezas que presenten algún problema de calidad no resuelto y valorar el cambio de material y el uso de Scolefin® como vías de mejora o solución a dicho problema.

Posteriormente, en el capítulo 10 se darán más detalles acerca de los procedimientos utilizados para la consecución de las pruebas. Hasta entonces nos centraremos en los ensayos de caracterización del compuesto y su durabilidad.

7.3.1 Estructura y morfología

La microscopía electrónica de rastreo (Scanning Electron Microscopy, SEM) se ha utilizado para el análisis de las fibras tipo MOS y para la caracterización morfológica del nanocompuesto preparado. Se ha usado un microscopio ZEISS neón 40 para determinar el diámetro y la longitud de las fibras.

La Difracción de Rayos X (DRX) se ha llevado a cabo en un difractómetro Bruker D8-Advance. Se han realizado análisis de los cuatro especímenes preparados entre los ángulos $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Con un intervalo de barrido de 0.02° .

También se ha estudiado el efecto de nucleación de cargas minerales. Las mediciones de DSC se han realizado en un instrumento DSC Q100-V9.9 TA desde 40°C a 250°C en 5 K/min en ambas rampas: la endotérmica y la exotérmica.

Los ensayos de termogravimetría (TGA) se han realizado mediante un horno Q50 v6.7, de TA *instruments*. El rango de temperaturas analizado ha sido de 30°C a 600°C a 5 K/min , en un ambiente inerte de nitrógeno.

El Análisis mecánico dinámico se ha realizado con el instrumento de análisis DMA Q800 V7.5. Se han realizado dos experimentos diferentes. Uno se lleva a cabo en modo multifrecuencia clásico, con un barrido de temperatura que va desde los 30°C a los 150°C . El otro se ha realizado en modo multideformación, con una temperatura constante de 30°C y 100 Hz de

frecuencia. En este segundo caso, lo que se programan son los barridos de amplitud con el fin de lograr una velocidad de deformación tan alta como sea posible.

7.3.2 Tracción a alta velocidad

Se propone estudiar el material bajo condiciones de tracción a alta velocidad por dos motivos distintos:

- Por un lado para simular condiciones de impacto. Según euroNCAP las velocidades de deformación alcanzadas en las zonas impactadas durante un choque a 64km/h son del orden de 10^1 - 10^2 s^{-1} , tal como se puede apreciar en la figura 7.2.
- Por otro lado, poder obtener una curva tensión - deformación facilita muchos más datos sobre el comportamiento del material que no los ensayos de impacto tipo Charpy o IZOD [140].



Figura 7.2: Índices de deformación en un choque según euroNCAP (izquierda) y valores alcanzables por el equipo de ensayo servo-hidráulico (derecha).

Fuente: Adaptado de M. Schossig y C. Bierögel [141].

La metodología de ensayo y del procesamiento posterior de los datos se realizad acorde a la normativa interna de la empresa. El tamaño de las probetas también está normalizado. Se trata de las probetas S2A, mencionadas en la norma ISO 527-2 [142] y descritas en la norma ISO 20753 [143]. Este es el tamaño de probetas con el que se han realizado otros ensayos de caracterización de materiales anteriormente en la empresa, de modo que permite la comparación de resultados con los existentes en la base de datos. Las dimensiones de las probetas se muestran en la figura 7.3.

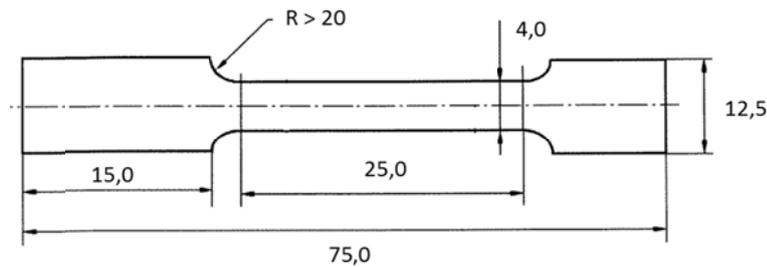


Figura 7.3: Dimensiones de las probetas ensayadas. Valores en mm.

No solamente se han ensayado muestras de los materiales a las dos velocidades más altas, sino que finalmente también se han realizado ensayos a velocidades inferiores. En la tabla 7.3 se presenta una relación de las distintas velocidades con las respectivas frecuencias de muestreo de puntos (fuerza y desplazamiento).

Velocidad de ensayo	mm/s	0.25	2.5	25	250	2500
Velocidad de deformación	s^{-1}	0.01	0.1	1	10	100
Frecuencia de muestreo	puntos por segundo	50	4800	4800	9600	19200

Tabla 7.3: Relación de las velocidades de ensayo.

Los ensayos se han realizado con una máquina de tracción Instron modelo VHS 50/20 equipada con válvulas servo-hidráulicas. El procedimiento seguido corresponde al fijado en la norma interna para pruebas de tracción de alta velocidad, basada en la norma DIN EN ISO 26203-2 [144]. Se han ensayado cinco probetas de cada muestra con el fin de disponer de datos suficientes y representativos en cada muestreo. Los datos adquiridos a partir de cada prueba, han sido tratados y procesados según la norma, que pide:

1. La eliminación de los puntos de datos no útiles correspondientes a antes y después del proceso de carga.
2. El filtrado de la señal utilizando un filtro de paso bajo Butterworth de segundo orden a la frecuencia de 300 Hz.
3. La reducción de la frecuencia de muestreo cuando es posible y necesario establecer la misma base de tiempo.

Una vez procesados los datos obtenidos en los ensayos, se representan gráficamente en una gráfica fuerza – desplazamiento, que posteriormente se transforma en tensión – deformación aplicando las dimensiones de la sección y longitud de la probeta. A partir de las gráficas se

calculan los principales parámetros mecánicos a tracción tal como se muestra en la figura 7.4, que son:

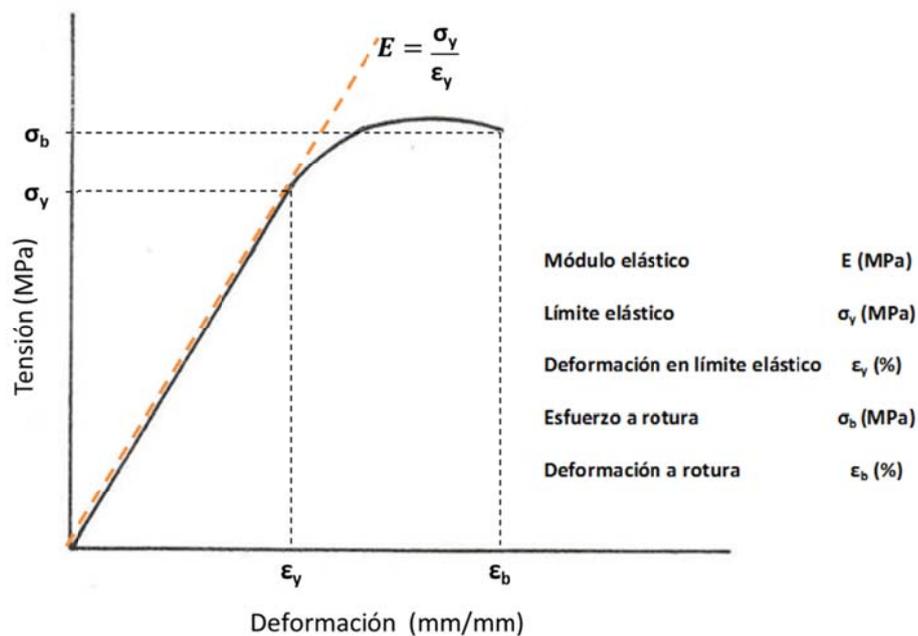


Figura 7.4: Propiedades mecánicas a tracción consideradas en el estudio

- Módulo elástico (E): La pendiente de la recta secante en el tramo de proporcionalidad lineal entre tensión y deformación.
- Límite elástico (σ_y): Valor de tensión a partir del cual el material se deforma plásticamente. La definición estricta de límite elástico es la tensión cuando la deformación plástica residual es del 2%, pero para este estudio se considera el límite elástico igual al límite de proporcionalidad entre tensión y deformación.
- Deformación en límite elástico (ε_y): Valor de deformación elástica máxima que puede sufrir el material sin que quede deformado de forma permanente.
- Tensión a rotura (σ_b): Valor de tensión en el que el material cede y se produce la fractura.
- Deformación a rotura (ε_b): Valor de deformación máximo del material (elástica + plástica) que presenta la probeta en el momento de la rotura.

Como parámetro elástico se considerará también el módulo de resiliencia (U_r), que representa el área bajo la parte proporcional de la curva tensión – deformación. Este valor significa la cantidad de energía que el material es capaz de absorber sin deformarse plásticamente.

7.3.3 Resistencia al rayado

Un punzón de punta esférica de 1mm de diámetro dirigido por una máquina, efectúa varios rasguños con una diferencia de línea de 2 mm en la superficie de la muestra. Cada rascamiento se efectúa en una dirección solamente una vez. Posteriormente se gira la muestra 90° y se repite la operación. Como resultado se consigue una superficie rayada en forma de rejilla, sobre la que se valorará en cambio en la percepción del color. Se compara con un instrumento de medida de color la diferencia en la medida de color de la superficie antes y después de rayarla.

Es conveniente esperar unas 24h entre el rayado de las muestras y su medición de la percepción del color. De este modo se da tiempo al material a que relaje las tensiones producidas durante el proceso de rayado, y así, la medición sea más estable.

Parámetros del ensayo de rayado realizado en todas las muestras:

- Reacción / fuerza de apoyo $F = 10 \text{ N}$
- Velocidad de rascamiento $v = 1\,000 \text{ mm/min}$
- Paso de rejilla 2 mm

Para las mediciones de percepción del color, se ha usado un colorímetro BYK-Gardner modelo 45/0 GLOSS, normalizado según ISO 7724 y DIN 5033. Se ha procedido a la calibración antes de los ensayos, y se ha registrado la media de cinco mediciones para cada muestra.

Como se aprecia en la figura siguiente, el colorímetro mide la percepción del color en la escala CIELAB, reproduciendo el fenómeno de percepción del color que se realiza en los sensores de la retina del ojo humano. La diferencia de color entre la muestra sin rayar (referencia) y la muestra rayada se expresa como ΔE^* y corresponde al módulo de la suma de los tres vectores $\Delta L^* + \Delta a^* + \Delta b^*$ como se indica en ecuación 7.02 y también en la figura 7.5 de una forma más gráfica.

$$\Delta E = \sqrt{(l_1 - l_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2} \quad (\text{Ec 7.02})$$

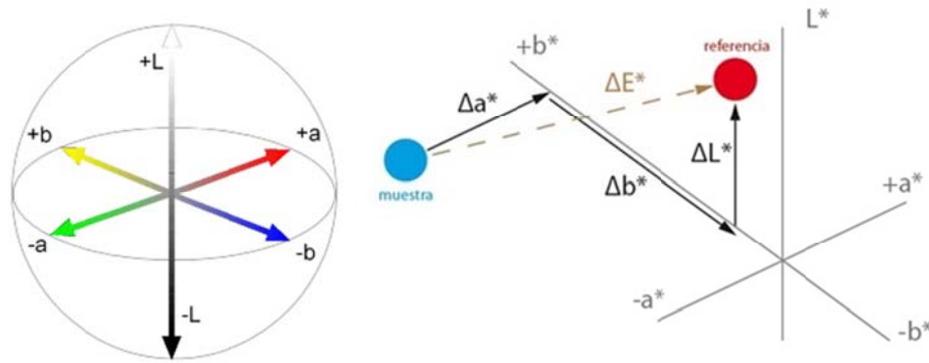


Figura 7.5: Medición de la variación en la percepción del color.

Izquierda: Coordenadas de color CIELAB. Derecha: Cálculo de la variación de percepción del color a partir de las tres componentes cartesianas.

En el caso de las muestras de Scolefin, la medición del color se ha centrado en la componente L^* , el eje claro - oscuro o blanco – negro. Dado que en las piezas inyectadas color “coffee black”, es el que más variaciones sufre tanto por efecto de la radiación como por efectos derivados de las pruebas de rayado.

El error del colorímetro es de $0.2 \Delta E^*$. Entonces, suponiendo que el error se reparta de forma equitativa entre los tres ejes de medida, cada componente asume un error de medida de aproximadamente $0,12 \Delta x^*$. La mayoría de resultados de Δa^* y Δb^* quedan dentro de este intervalo de error, con lo que se justifica el análisis, exclusivamente, de las variaciones ΔL^* .

7.3.4 Emisiones

Se han realizado ensayos de emisiones de compuestos orgánicos volátiles con la finalidad de conocer el efecto de la sustitución de las cargas y la presencia de nanofibras en el grado de emisiones del material. También saber si el material disminuye las emisiones a lo largo de su vida útil o, por lo contrario, éstas aumentan debido a la liberación de volátiles por difusión.

Para la ejecución de los ensayos se ha seguido la norma de procedimiento interna, que contempla todos los pasos a seguir para la medición de la cantidad total de carbono emitida por una muestra de material previamente tratada durante 2h a 200°C . Los volátiles emitidos son recogidos por un muestreador automático HP 7694 Headspace y pasan a través de una cromatógrafo de gases HP 6890 con detector FID. Posteriormente a partir del cromatograma obtenido se integra la cantidad total de carbono emitido y se compara con un patrón de acetona. El resultado se expresa en microgramos de carbono por gramo total de muestra ($\mu\text{gC/g}$).

7.4 Diseño de los experimentos de envejecimiento

El estudio del compuesto con nanofibras tipo MOS quiere tener un punto de vista como más completo mejor de los factores que afectan a la durabilidad de este tipo de materiales. Por esta razón, primero se han analizado cuáles son las variables que afectan a los procesos de degradación y pérdida de propiedades, tanto a nivel interno (del propio material), como externo (variables de entorno). Posteriormente, se han diseñado los experimentos intentando tener en cuenta la mayor parte de estas variables.

Se propone una batería de ensayos para estudiar las distintas variables (internas y externas que afectan a las características del material en función del envejecimiento). Dichas variables se presentan en la tabla 7.4. El código de colores indica el nivel al que se estudia cada una.

VARIABLES DEL MATERIAL	Análisis en el proyecto	
Cantidad de nanocargas presentes	Se analizarán 3 grupos de muestras con porcentajes distintos de sustitución nanofibras MOS y una muestra referencia. El enfoque es la sustitución progresiva del tipo de carga.	
Geometría de la nanocarga	No se comparará directamente el efecto de las distintas geometrías de las cargas minerales a pesar de que el hyperform es fibrilar y el talco más bien laminar. Análisis por microscopía.	
Reactividad química de la superficie de la nanocarga	Se tomará en consideración, pero no se compararán distintas reactividades ni se diseñarán los experimentos con este fin.	
VARIABLES DEL ENTORNO	Simulaciones de exposición propuestas	
Humedad	No se considera una variable bajo estudio. En algunos ensayos es variable fija, y los que no, se considerará constante.	
Luz solar	Nº ciclos determinará el nivel de exposición.	
Temperatura	150°C y 90°C. Aprovechando que son las temperaturas fijadas en las normas y estándares de procedimiento.	
Tiempo	Intrínseca al estudio.	
INDICADORES de DEGRADACIÓN		
Pérdida de masa molecular media del polímero	Relación con pérdida de propiedades mecánicas como resistencia a impacto y deformación a rotura.	
Decoloración / mutación superficial de la pieza.	Ensayos de scratch + percepción del color	
Liberación de COV	Ensayos de emisiones.	

Tabla 7.4: Variables del estudio y nivel de análisis en este proyecto (verde: bueno / cuantitativo; amarillo: cualitativo; rojo: no considerado).

Así se ha conseguido diseñar un estudio lo más ajustado posible a los objetivos fijados. Por un lado, distintos experimentos de envejecimiento dan lugar a varios muestreos para valorar las propiedades en función del tiempo de exposición. Por otro lado, la disponibilidad de cuatro materiales con distinto grado de sustitución de talco por nanofibras, nos permite valorar algunas de las variables definidas como intrínsecas al material.

Los factores ambientales o variables que afectan al envejecimiento y degradación de materiales poliméricos son básicamente tres: la temperatura, la humedad y la radiación solar (en especial la UV). Dichas variables se han tenido en cuenta en los experimentos de envejecimiento tal como se detalla a continuación:

- La **humedad** está perfectamente controlada en los ciclos de envejecimiento con radiación solar. No obstante, en los envejecimientos térmicos, la humedad es la ambiental. Se considera que durante los ensayos de envejecimiento todas las muestras han estado sometidas a las mismas condiciones de humedad. Por esta razón, no se valorará el efecto de dicho factor ambiental sobre los resultados experimentales.
- La exposición prolongada a **temperaturas** elevadas y en presencia de oxígeno puede dar lugar a procesos de termo-oxidación de las cadenas de polímero. Para valorar tal efecto, se realizará un estudio de envejecimiento a 90°C, como temperatura límite a la que deberá trabajar el material en óptimas condiciones. También se estudiará el efecto de una temperatura de 150°C como temperatura de exposición extrema. De este modo se podrán comparar las diferencias en los procesos de envejecimiento entre ambas temperaturas.
- La exposición a la **radiación solar**, en especial la comprendida en la parte más energética del espectro, desencadena procesos de foto-oxidación de las cadenas poliméricas. La presencia de humedad ambiental también juega un papel muy importante en la iniciación de estos procesos. Por esta razón es una variable fija y controlada durante los ciclos de exposición.

7.4.1 Envejecimiento térmico a 90°C

Inicialmente se planificó la toma de muestras cada 250 horas hasta las 1500 horas de exposición a 90°C. La exposición es en estufa con circulación de aire, por lo tanto, existe

exposición al oxígeno atmosférico constantemente. Esto proporciona un total de 6 muestreos además del lote de muestras a tiempo 0, sin envejecer.

Después de los primeros resultados, y viendo que el material no sufría ningún cambio significativo, se alargó el experimento de envejecimiento térmico hasta las 2000h, tomando muestras cada 500h. La cantidad de muestras se redujo en 4 en lugar de 6. Se volvió a colocar en la estufa el material correspondiente al muestreo de 2000h para completar el tiempo de envejecimiento. Y las probetas restantes se usaron para ensayos de tracción complementarios con el fin de estudiar el efecto de la velocidad de ensayo sobre las propiedades, cosa que no estaba programada inicialmente.

7.4.2 Envejecimiento a 150°C

Por lo que refiere al envejecimiento a 150°C, se propuso un experimento con una duración hasta 600h, y tomando muestreos cada 100h. Es decir, un total previsto de 6 muestreos + los valores iniciales.

No obstante, se observó degradación evidente del material a partir de las 350h. A las 400 el material no tenía ningún tipo de consistencia y estaba totalmente degradado, agrietado y frágil. Se prepararon nuevas probetas y se tomaron muestreos intermedios entre la 100 y las 350h cada 50 h de envejecimiento. Al final seis muestreos igual, pero reduciendo el tiempo transcurrido entre ellos a la mitad, para poder monitorizar de una forma más detallada el proceso de degradación.

7.4.3 Envejecimiento por exposición a la radiación solar. Xenotest.

Para el envejecimiento Xenotest, se ha seguido la norma interna de procedimiento correspondiente. Se ha usado un equipo Xenotest beta con marcha sincrónica que presenta las siguientes condiciones de ensayo:

- Temperatura estándar negra: $100 \pm 3^\circ\text{C}$
- Temperatura ambiente para probeta: $65 \pm 3^\circ\text{C}$
- Humedad relativa del aire: $20 \pm 10\%$
- Fuerza de radiación (a 300-400 nm): $60\text{W}/\text{m}^2$
- Sistema de filtro: Xenocrom 320

Se han preparado probetas a partir de placas inyectadas con una superficie de exposición de $6,0 \times 7,5 \text{ cm}^2$. Se han envejecido muestras de los cuatro materiales objeto de estudio y se han tomado dos muestras de cada material a los 2 ciclos, a los 4 ciclos y a los 6 ciclos de exposición.

La valoración de resultados contempla el análisis visual de las piezas antes y después del envejecimiento Xenotest, así como las variaciones en la resistencia al rayado tal como se describe en el siguiente apartado.

7.4.4 Planificación de los ensayos de caracterización

A continuación se describen las caracterizaciones que se han realizado sobre los materiales envejecidos para monitorizar la variación de las propiedades más relevantes frente a la exposición prolongada a agentes externos. Por un lado se han monitorizado aspectos “estructurales” o de resistencia mecánica del material bajo condiciones de impacto, debido a las buenas pero peculiares propiedades que presenta Scolefin en este sentido.

Por otro lado la monitorización de aspectos más “funcionales” como la apariencia o calidad superficial y la resistencia al rayado, que son otro atractivo del material Scolefin y su potencial de aplicación en el automóvil. También se han determinado los niveles de emisiones de compuestos volátiles que presenta el material antes y después del proceso de envejecimiento térmico a 90°C .

Planificación de los ensayos a alta velocidad

Inicialmente el proyecto contemplaba ensayos con los materiales a 250 mm/s y 2500 mm/s. con 5 repeticiones para cada muestra. Desglosamos el experimento en tres fases (figura 7.6):

1. Caracterización inicial: Caracterización a las dos velocidades de los cuatro materiales propuestos en su estado de suministro.
2. Envejecimiento a 90°C hasta 1500h con muestreos cada 250h. (6 muestreos con los cuatro materiales)
3. Envejecimiento a 150°C hasta 600h con muestreos cada 100h (6 muestreos con dos materiales. (sin y con nanofibras)

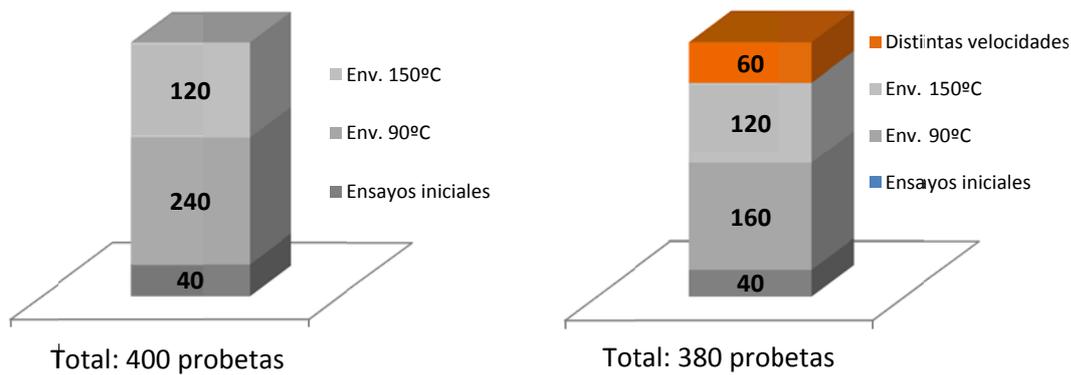


Figura 7.6: Distribución de probetas por experimentos.
(Izquierda: Planificación inicial. Derecha: después de los cambios en el proyecto)

En el caso de las muestras envejecidas en el Xenotest no se ha realizado la caracterización de las propiedades mecánicas por dos motivos. Primero para no incrementar excesivamente el número de muestras a analizar, y por ende los costes de la caracterización. Por otro lado, tras valorarlo con los expertos de calidad, consideramos que los efectos de la degradación por la exposición solar afectan más bien a características funcionales como por ejemplo el aspecto. Así decidimos que para estas muestras sometidas a ciclos de radiación, sería más provechoso realizar un estudio detallado de las variaciones en percepción del color y los efectos sobre la resistencia al rayado.

Cambios en la planificación inicial

Tras los primeros resultados de la caracterización inicial, se detectó un comportamiento atípico del material que despertó interés en realizar ensayos a otras velocidades inferiores y completar la influencia de la velocidad de ensayo en la respuesta mecánica del material. También realizar filmaciones con cámara de alta velocidad para visualizar la deformación de las probetas y ayudar a entender el fenómeno observado.

Para realizar estos ensayos, se sacrificaron dos muestreos del envejecimiento a 90°C, que a su vez se alargó hasta las 2000h (tomando muestras cada 500h) tras detectar que los materiales habían superado las 1500h sin sufrir modificaciones aparentes.

Por lo que refiere al envejecimiento a 150°C, se observó degradación a partir de las 350h. A las 400 el material no tenía ningún tipo de consistencia y estaba totalmente degradado. Se

prepararon nuevas probetas y se tomaron muestreos intermedios entre las 100 y las 350h cada 50 h de envejecimiento. Al final seis muestreos igual, pero reduciendo el tiempo transcurrido entre ellos a la mitad.

Planificación de los ensayos de scratch

Se han realizado ensayos de rayado con placas inyectadas de 10X10 cm (cortadas en el caso del envejecimiento por Xenotest). Se han dispuesto placas suficientes para la valoración colorimétrica antes y después del rayado en los siguientes escenarios de envejecimiento:

1. Caracterización inicial: Caracterización de los cuatro materiales propuestos en su estado de suministro.
2. Envejecimiento a 90°C hasta 2000h con muestreos cada 500h. (6 muestreos con los cuatro materiales)
3. Envejecimiento por luz solar (Xenotest). 3 muestreos con los cuatro materiales, a 2 ciclos, 3 ciclos y 6 ciclos de exposición.

Para la caracterización inicial y el envejecimiento Xenotest, también se han realizado los mismos ensayos con dos materiales de uso común en el interior del habitáculo. Un PP/PE TD-15 aplicado a paneles puerta y PP/PE TD-20 aplicado a tablero. De este modo se pretende comparar la respuesta de Scolefin vs la de materiales usados actualmente, frente al envejecimiento por radiación solar.

En esta ocasión no se ha considerado el envejecimiento a 150°C dado que el material se decapa y lamina debido a la degradación. Valorar la superficie de dichas muestras en estas condiciones no proporciona ningún tipo de información relevante.

Planificación de los ensayos de emisiones

Se ha realizado el ensayo de emisiones sobre muestras de suministro y sobre muestras envejecidas 2000h a 90°. Las muestras envejecidas a 150°C no se han considerado para este ensayo dado que la degradación que presentan después de las 350h de envejecimiento es muy evidente. Se han analizado dos tipos de material: Scolefin 0% (sin nanofibra) y Scolefin 6% (con nanofibra), para ver posibles diferencias. Se han realizado al menos tres mediciones de cada muestra.

CAPÍTULO 8

Resultados de la caracterización del compuesto

Los resultados presentados en este capítulo corresponden a la caracterización detallada de la estructura y propiedades del compuesto objeto de estudio. En primer lugar se presentan los resultados referentes a la estructura y morfología. Seguidamente los resultados de las propiedades mecánicas ensayadas a tracción, que vienen acompañados de una explicación sobre los mecanismos de deformación y rotura observados.

Los resultados de resistencia al rayado, y los referentes a las emisiones de COVs se presentarán juntamente con los resultados de las pruebas en envejecimiento, así se facilita la comparación de los valores y la comprensión de las observaciones realizadas.

Cabe anotar que se realizaron ensayos de caracterización sobre las nanofibras de hidroxisulfato de magnesio con el fin de determinar el grado de pureza del producto comercial y estudiar el proceso de degradación de las mismas en busca de indicios en la liberación de compuestos químicos capaces de desencadenar la posterior degradación de la matriz polimérica. El anexo 6 corresponde a un artículo pendiente de publicación dónde se muestran estos estudios sobre las nanofibras y todos los resultados de la caracterización del compuesto.

8.1 Estructura y morfología

8.1.1 Observación del compuesto mediante microscopía electrónica SEM

A partir de las placas inyectadas para los compuestos Scolefin 0 y Scolefin 6, se han preparado muestras para su observación en microscopía electrónica SEM. Las placas se sumergen en nitrógeno líquido durante 20-30 minutos para asegurarse la completa congelación por debajo de los $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Entonces se sacan del baño e inmediatamente se rompen de un golpe seco. De esta manera se puede obtener una superficie de fractura apta para la observación de la morfología del compuesto.

En la figura 8.1 se puede apreciar la diferencia en la morfología del compuesto con la sustitución del talco por las fibras MOS. En el segundo caso, las fibras presentan una orientación clara debido al proceso de inyección. Los análisis de EDS corroboran la distinta naturaleza de las cargas minerales presentes, ya que en la muestra de Scolefin 6 se detecta la presencia de azufre, que solamente se encuentra en la composición de las fibras MOS.

Otra apreciación importante a destacar de estas imágenes son los puntos negros que están aleatoriamente dispersos en el seno de la matriz polimérica. Se aprecian mejor en la muestra de Scolefin 6, ya que la fotografía está tomada a mayor aumento. Dichos puntos corresponden a partículas de elastómero (el compuesto contiene entre un 3% y un 5% del mismo) y presentan una longitud desde unas decenas de nanómetros las más pequeñas hasta centenares de nanómetros las de mayor tamaño. A pesar de esta gran dispersión en el tamaño de las partículas de elastómero, se puede concluir que éste se encuentra bien disperso dentro de la matriz de PP copolímero.

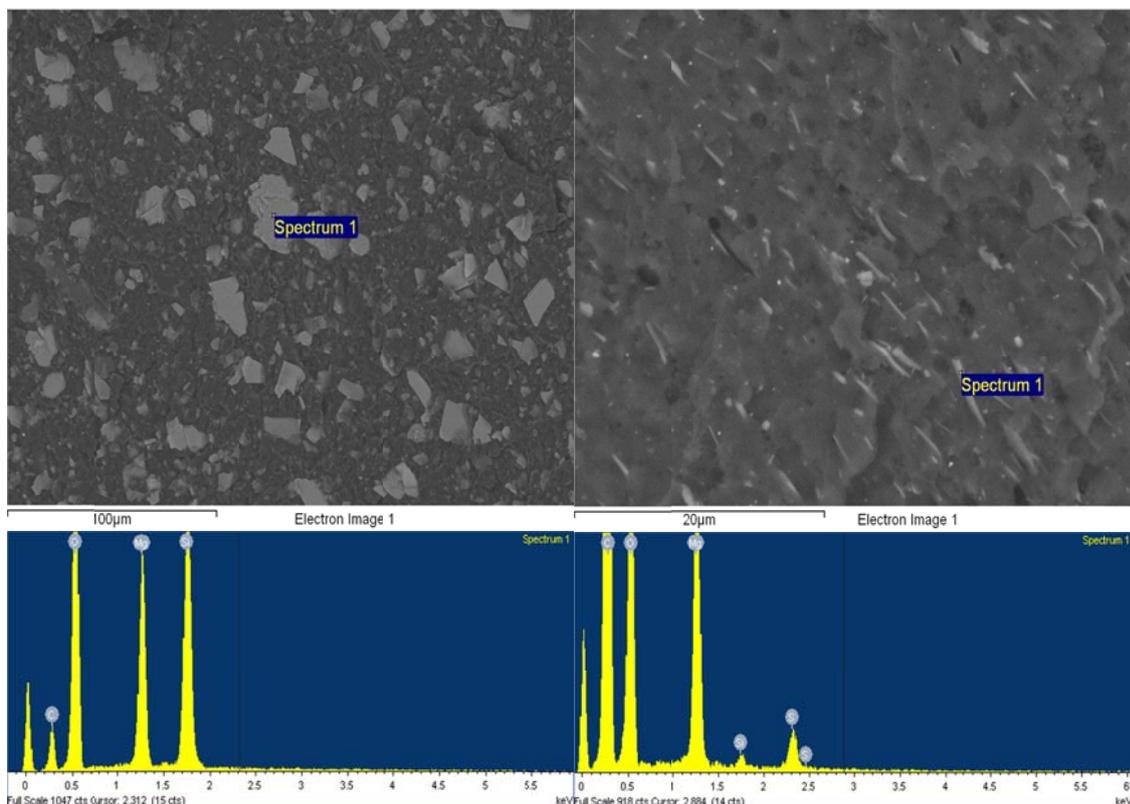


Figura 8.1: Imagen de SEM del compuesto Scolefin.
Izquierda: Scolefin 0 (10% talco). Derecha: Scolefin 6 (6% fibra MOS + 4% talco)

8.1.2 Caracterización estructural por difracción de rayos X (DRX)

Se han realizado experimentos de difracción de rayos X (DRX) (barrido $2\theta = 5^\circ - 80^\circ$ cada $0,02^\circ$) con los cuatro compuestos Scolefin preparados. Los picos más intensos que se pueden apreciar en la figura 8.2 corresponden al talco (flechas negras), que debido a su alta cristalinidad se salen de escala. No obstante, no son los más importantes para el análisis. Los picos en la parte central del difractograma (entre $2\theta = 13^\circ - 18^\circ$), que son más anchos que el resto, corresponden al polipropileno (flechas verdes). En concreto a los cristales de polipropileno.

Más adelante se hará un análisis más exhaustivo de estos picos.

Los picos característicos propios de las fibras de hidroxisulfato de magnesio se indican con las flechas de color rojo. Al tratarse de muestras de un producto industrial, la presencia de colorantes, estabilizantes, antioxidantes y otros aditivos puede interferir en algunos aspectos del análisis dificultando el cálculo de parámetros cuantitativos.

En este caso, la intensidad relativa de los picos es muy baja y eso no permite realizar un cálculo fiable de la cantidad de fibra presente en cada muestra. No obstante, se aprecia claramente una tendencia proporcional en el aumento de la intensidad de los picos MOS (rojo) en las muestras con mayor proporción de nanofibras. Inversamente, los picos correspondientes al talco sustituido (negro) bajan su intensidad, lo que es coherente con la distinta composición de los cuatro compuestos preparados.

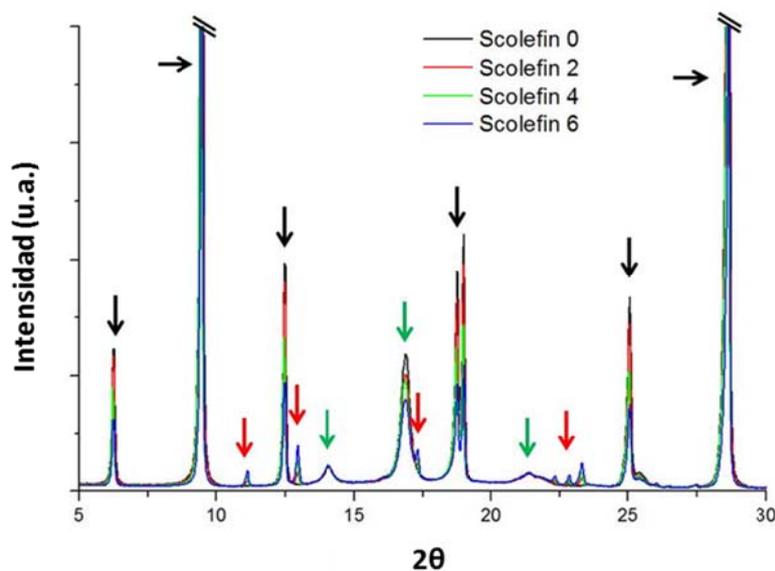


Figura 8.2: Resultados de difracción de rayos X. Cada línea corresponde a una composición talco-MOS distinta. Las flechas identifican los picos (Negro: Talco; rojo: fibras MOS; verde: PP)

Los métodos cuantitativos para el cálculo del grado de cristalinidad a partir de DRX, como los propuestos por Krimm y Tobolsky (1951) [145], tampoco son apropiados en este caso debido a la heterogeneidad de las muestras. No es posible analizar separadamente el halo correspondiente a la parte amorfa del polímero, ya que queda enmascarado por los intensos picos del talco presente. Se aplicara un método más apropiado para determinar el grado de cristalinidad a partir de los resultados de calorimetría, en el siguiente apartado.

Otros parámetros estructurales, como el tamaño y/o la forma que presentan las cristalitas de la fase polimérica, se pueden ver influenciados por la progresiva sustitución de la carga mineral. Para tratar de obtener alguna información en esta dirección, se ha realizado un análisis detallado de los picos de PP, entre $2\theta = 13.1^\circ$ y 17.9° , con el fin de comparar las diferencias en el área bajo los picos.

Stokes and Wilson [146] proponen la ecuación de Scherrer como un buen método para determinar el tamaño de las cristalitas a partir del inverso de la anchura del pico. También proponen hacerlo a partir de la inversa del área total del pico dividida por la intensidad máxima del mismo. Desafortunadamente, ambos métodos presentan limitaciones al asumir que las cristalitas presentan una forma esférica. Por esa razón no se han calculado los tamaños de correspondientes de cada muestra, pero si se han comparado los distintos parámetros de los picos. Después de un tratamiento minucioso de la línea base y la deconvolución gaussiana de los picos superpuestos, los resultados se presentan en la tabla 8.1.

Para el pico PP (110) los valores muestran un ligero ensanchamiento de los picos a medida que se aumenta la proporción de nanofibras MOS, mientras que para el pico PP (040) se observa el comportamiento inverso. En este caso, el ancho a media altura (FWHM, por sus siglas en inglés) disminuye cuanto mayor es la proporción de fibras MOS.

	Material	Área total	FWHM	Area / I max
Pico PP 110	Scolefin 0	4,247	0,400	0,875
	Scolefin 2	4,479	0,394	0,884
	Scolefin 4	5,694	0,427	0,956
	Scolefin 6	6,848	0,431	0,943
Pico PP 040	Scolefin 0	40,418	0,438	0,939
	Scolefin 2	38,297	0,417	0,935
	Scolefin 4	25,981	0,346	0,742
	Scolefin 6	28,575	0,370	0,819

Tabla 8.1: Parámetros de los picos representativos del polipropileno. Unidades arbitrarias.

A partir de estos resultados es posible pensar en un crecimiento anisotrópico de las cristalitas, siendo éstas más alargadas en la dirección de las de las nanofibras, que se orientan a lo largo del flujo de inyección. Cabe decir que esta observación no es concluyente ya que existen otros factores que pueden influenciar el ensanchamiento de los picos, como puedan ser la presencia de impurezas (ya hemos dicho que la muestra es heterogénea) o la presencia de pequeñas

tensiones en zonas discontinuas de la microestructura del material, como pueden ser los límites de grano.

8.2 Propiedades y comportamiento térmico

8.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) nos dan información sobre la cristalinidad y la nucleación del material. Tratando de detectar las diferencias en la cristalinidad que no se han podido visualizar de forma evidente mediante DRX, se han realizado una serie de ensayos de calorimetría con distintas muestras.

En la figura 8.3 vemos los resultados correspondientes a un primer calentamiento (arriba) que nos muestra la historia térmica del material, y un segundo calentamiento (abajo) que nos muestra las transiciones de fase propias del material una vez borrada la historia térmica en el primer calentamiento.

Dado que las muestras para DSC se han tomado directamente de la granza, la historia térmica de las mismas viene determinada por los procesos de extrusión en la preparación del compuesto. Los resultados nos muestran cómo la presencia de hyperform produce algún efecto en estos procesos de enfriamiento rápido. La distribución de tamaño de los cristales es mucho más estrecha, indicando por tanto una dispersión más homogénea del tamaño de los cristales correspondientes a los tramos de polietileno dentro del copolímero. Este fenómeno solamente se observa para procesos donde el material se enfría rápidamente, ya que en el segundo calentamiento (después de un enfriamiento controlado y lento) ambas muestras con y sin nanocarga presentan el mismo perfil.

En este caso sí se ha calculado el grado de cristalinidad para ambas muestras, a partir de los resultados de DSC. Con o sin la presencia de nanofibras, no hay diferencias sustanciales.

- Scolefin 0 (Ref): 35.9%
- Scolefin 6: 36.8%

Ambos valores son considerados muy bajos, o dicho de otra forma, el material Scolefin® es de baja cristalinidad. Se puede afirmar entonces que las cargas minerales aumentan la rigidez por efecto reforzante, y no por un aumento de la cristalinidad.

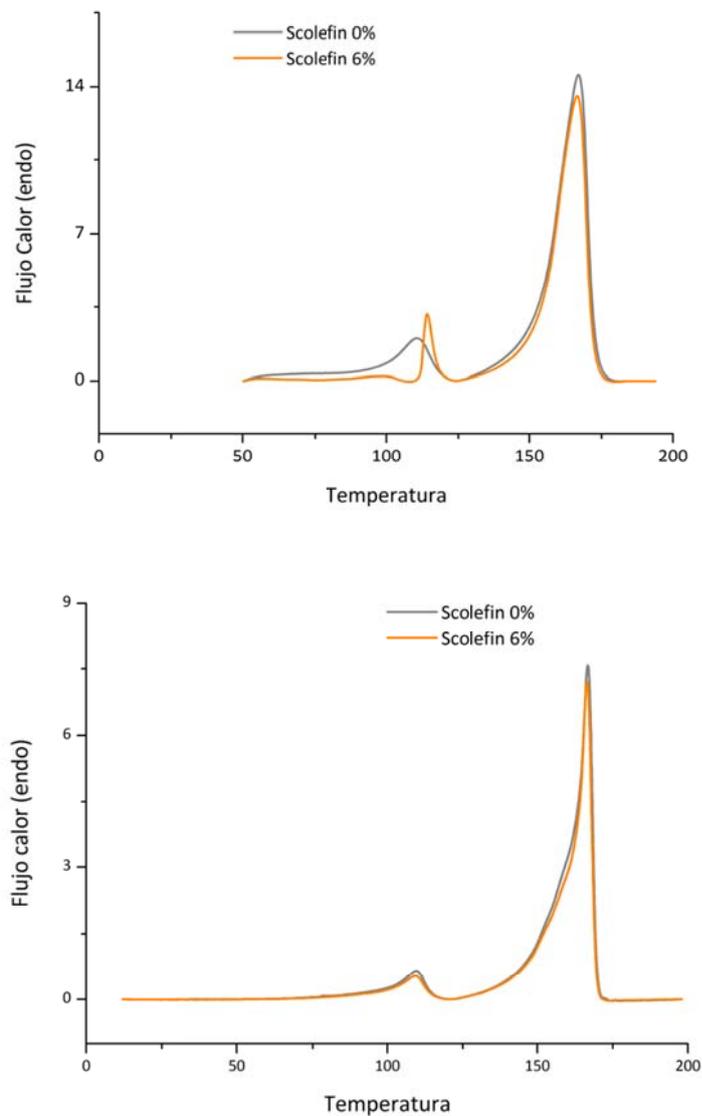


Figura 8.3: Resultados DSC. Arriba: primer calentamiento a 15°C /min (historia térmica). Abajo: Segundo calentamiento a 5°C /min.

La figura 8.4 corresponde a la rampa de enfriamiento controlado a 5°C /min, realizada entre el primer y el segundo calentamiento. En estas condiciones se pueden estudiar las diferencias en el efecto nucleante debidas a la progresiva sustitución de las carga minerales. No obstante, los resultados no indican ninguna alteración en el proceso de nucleación con y sin nanofibra.

Esta superposición total de los resultados para ambas muestras sugiere que las partículas de elastómero dispersas dentro de la matriz de PP pueden actuar por ellas mismas como un agente nucleante, como se ha observado en otros estudios realizados con mezclas y

compuestos similares [147].

Dado que los picos correspondientes a Scolefin 6 y Scolefin 0 son tan iguales, también se puede ratificar que no existen diferencias significativas ni en el grado de cristalinidad del PP y en el tamaño de las cristalitas.

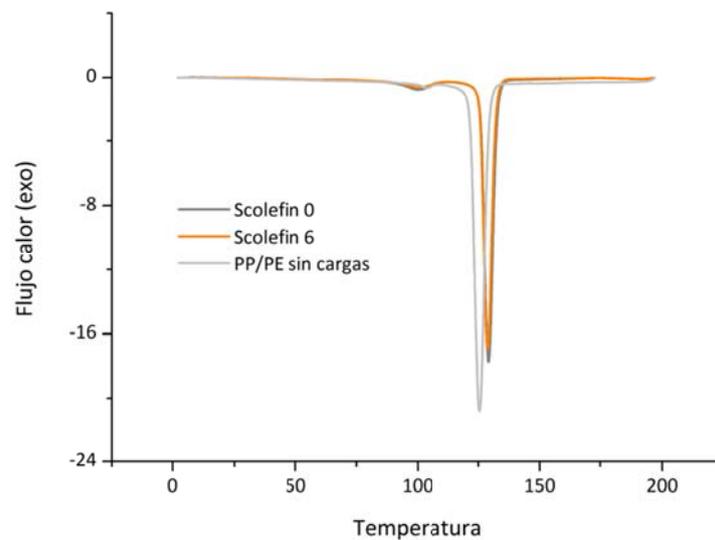


Figura 8.4: resultados DSC enfriamiento controlado a 5°C /min.

8.2.2 Análisis por Termogravimetría (TGA)

Analizando la estabilidad térmica del compuesto, vemos cómo las muestras que contienen hyperform presentan una degradación prematura respecto a las que no lo contienen. En los resultados de termogravimetría presentados en la figura 8.5, lo podemos apreciar claramente.

En los resultados referentes a la TG de las nanofibras comerciales, vemos cómo a partir de los 230°C se inicia la degradación del compuesto. Este fenómeno está comprendido por dos etapas, en la primera se pierden las aguas de hidratación mientras que en la segunda se volatilizan moléculas de agua estructurales hasta que el compuesto se degrada a MgO y MgSO₄.

En cuanto a los resultados referentes a los compuestos Scolefin estudiados hay que mencionar que no se observa degradación hasta los 300 °C en aquellos que incorporan la nanofibra, mientras que la muestra de referencia (sin fibras MOS) no inicia el proceso de degradación hasta llegar a los 400 °C aproximadamente. Esta diferencia se debe a las pérdidas del agua estructural y de hidratación de las nanofibras MOS.

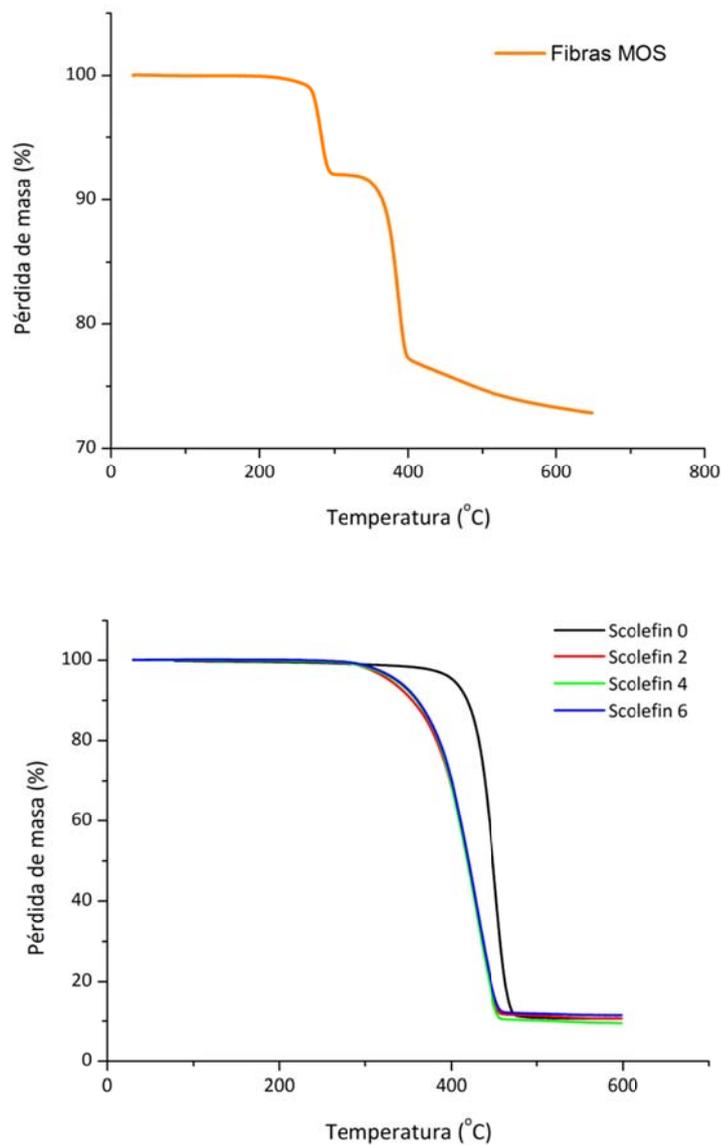


Figura 8.5: Termogravimetrías de las nanofibras tipo MOS (arriba) y de las muestras del compuesto Scolefin (abajo).

Pese a que termodinámicamente los compuestos con fibras MOS parecen estables hasta los 230°C, cinéticamente es posible que la degradación tenga lugar a temperaturas inferiores debido a la exposición prolongada del compuesto a temperaturas que sigan siendo relativamente elevadas.

Estos análisis demuestran que las cargas minerales pueden actuar como iniciadores de la degradación en algunos plásticos, y por lo tanto ratifican la importancia y necesidad de realizar el estudio de durabilidad planteado.

8.3 Comportamiento mecánico bajo tracción a alta velocidad

Con un simple vistazo a las curvas de tracción-deformación calculadas, podemos realizar unas primeras observaciones de carácter general que afectan a todas las muestras.

Lo primero que sorprende es el alto grado de deformación que presenta el material Scolefin a las velocidades ensayadas. Esto es debido a la naturaleza del propio material, que mezcla una pequeña cantidad de goma en la matriz de PP incrementando la capacidad de deformación del mismo.

No obstante, la dispersión de datos (tanto de deformación como de esfuerzo) en el punto de rotura es muy elevada entre las 5 probetas homólogas, tal como se muestra en la tabla 8.2. Esto también se debe a la naturaleza del material y posiblemente a las pequeñas heterogeneidades que pueda haber en las distintas probetas preparadas mediante mecanizado. Al ser probetas pequeñas, hay poca cantidad de material en la sección que acumula las tensiones, de modo que cualquier heterogeneidad presente en la muestra afecta más a los resultados que si se trabaja con probetas de mayor tamaño.

En la zona de comportamiento elástico los valores entre muestras homólogas son mucho más parecidos, esto nos permite promediar los valores y presentar resultados con poca dispersión de datos respecto la media (ver figura 8.6). En los valores calculados en la zona de deformación plástica, la dispersión es tan grande, que comparando los distintos muestreos, muchas de las tendencias quedan dentro de los márgenes de desviación de los valores. De modo que, en este caso, no se profundizará de forma importante en ellos para evitar interpretaciones erróneas.

Desviación estándar de los valores calculados			
Parámetros elásticos		Parámetros plásticos	
Módulo elástico E (MPa)	± 15	Tensión máxima σ_u (MPa)	± 3,0
Tensión en límite elástico σ_y (MPa)	± 0,60	Tensión a rotura σ_b (MPa)	± 3,0
Deformación en límite elástico ε_y (%)	± 0,25	Deformación a rotura ε_b (%)	± 8,0
Módulo de resiliencia U_r (MPa)	± 0,01		

Tabla 8.2: Desviación de los valores respecto al promedio para las propiedades calculadas.

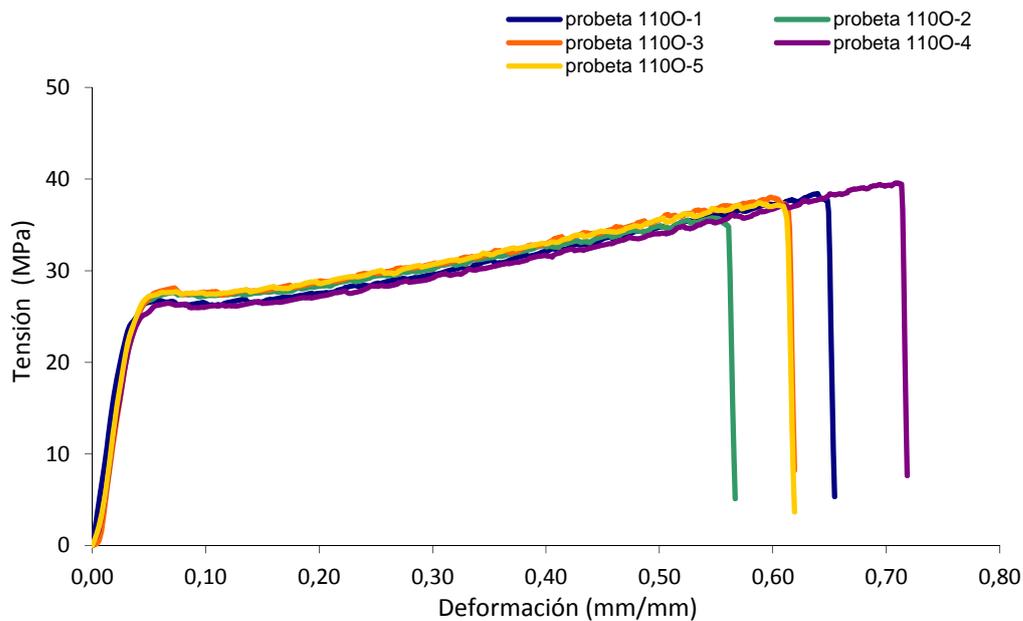


Figura 8.6: Curvas de las 5 probetas homólogas de los valores iniciales del material de referencia Scofein 0 ensayadas a 250mm/s ($10s^{-1}$).

8.3.1 Velocidad de deformación de 250 mm/s

Se puede apreciar claramente que no hay ninguna variación sustancial de las propiedades calculadas con la progresiva sustitución de la carga mineral. Se podía esperar un aumento del límite elástico (σ_y) por un mayor efecto reforzante de las nanofibras con respecto al talco. No obstante, dicho efecto de refuerzo es mucho más evidente al someter el material a esfuerzos de flexión más que de tracción, como sucede siempre con los refuerzos de naturaleza fibrilar.

Además del límite elástico, también existe una correlación con la deformación elástica máxima. Ambos parámetros repercuten directamente en el módulo de resiliencia, que también aumenta ligeramente con el porcentaje de fibra presente en el material. En la figura 8.7 se pueden apreciar las curvas de tensión – deformación después de todo el proceso de tratamiento de los datos obtenidos. Asimismo, en la tabla 8.3 se resumen los valores calculados para las principales propiedades mecánicas.

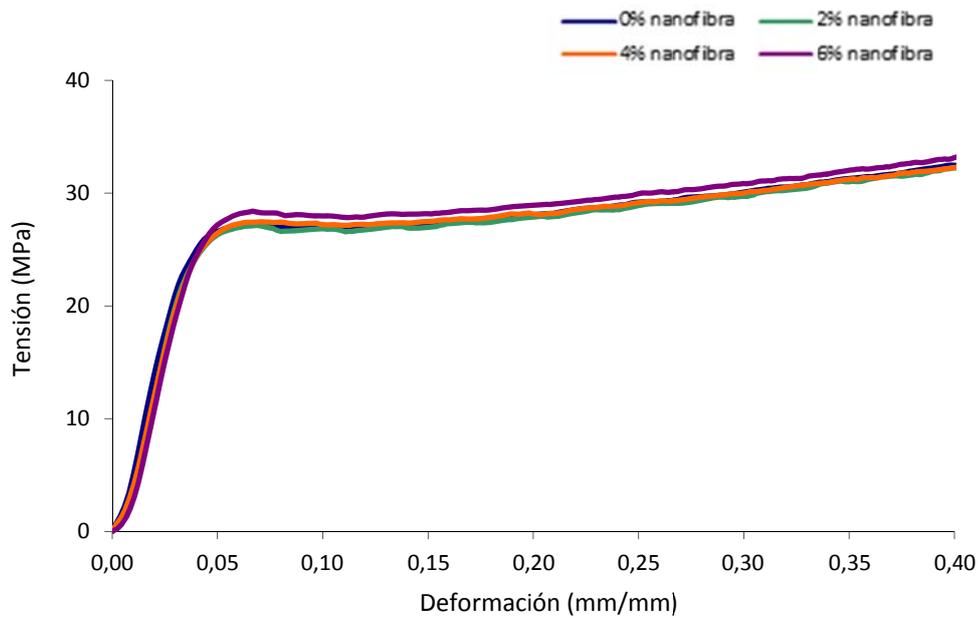


Figura 8.7: Curvas promedio de cada material con distinto porcentaje de nanofibra. Scolefin 0% (azul), Scolefin 2% (verde), Scolefin 4% (naranja), Scolefin 6% (lila). Velocidad de ensayo 250mm/s. Los datos a rotura no se pueden promediar.

En lo referente a los parámetros plásticos, las diferencias entre muestras quedan dentro del rango de desviación de los valores, con lo que, estrictamente, no se puede extraer ninguna conclusión. Lo que sí se puede afirmar es que no hay una modificación significativa de estos parámetros en función del grado de sustitución de la carga mineral.

		Scolefin 0	Scolefin 2	Scolefin 4	Scolefin 6	Desv.
Módulo elástico	E (MPa)	684	641	666	642	± 15
Límite elástico	σ_y (MPa)	22,6	22,7	23,9	24,9	$\pm 0,6$
Deformación en límite elástico	ϵ_y (%)	3,31	3,54	3,86	4,12	$\pm 0,25$
Esfuerzo a rotura	σ_b (MPa)	37,4	41,2	39,0	39,5	± 3
Deformación a rotura	ϵ_b (%)	62,7	74,2	67,1	66,9	± 8

Tabla 8.3: Valores calculados de las principales propiedades mecánicas. Ensayos a 250 mm/s

Si nos fijamos en las probetas rotas, vemos que no se ha producido ninguna estricción o cuello en la zona de rotura. También es sorprendente el alto grado de recuperación elástica que presentan después de romper. En la fotografía de la figura 8.8 se pueden observar probetas rotas para cada material a la velocidad de ensayo de 250 mm/s. Se constata que no hay diferencias significativas en la elongación residual.

En cuanto al tipo de fractura, se trata de una fractura tipo frágil localizada en la sección donde

se acumulan las tensiones. Pese a que muchas probetas rompen por una zona cercana al cuello, todas lo hacen dentro de la zona válida para el ensayo.

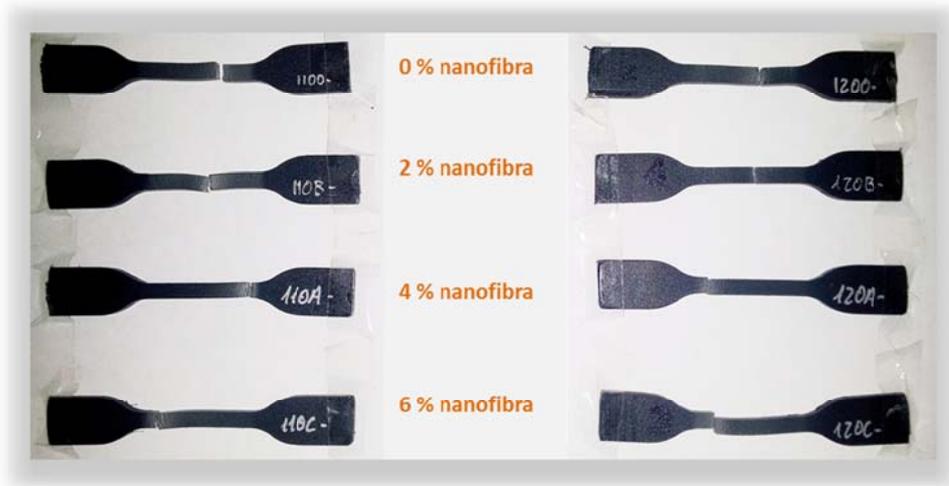


Figura 8.8: Probetas de los cuatro materiales ensayados. Izquierda a 250mm/s y a la derecha a 2500mm/s.

8.3.2 Velocidad de deformación a 2500mm/s

Observando la figura 8.9, en la que podemos ver las curvas promedio para los cuatro materiales ensayados a 2500 mm/s, deducimos que:

En referencia a la variación de los parámetros calculados con la sustitución creciente del talco por nanofibras no se observa ninguna correlación lógica, ni en los parámetros elásticos ni en los plásticos. La energía con la que se solicita el material es tan elevada, que los mecanismos de deformación que intervienen en el proceso se ven modificados. El papel que juegan las cargas minerales en el refuerzo del material queda en segundo plano, siendo la estructura de la matriz de polímero, modificada por el elastómero, lo que tiene una influencia directa en este caso.

Lo que más sorprende cuando comparamos estos resultados de los ensayos a 2500mm/s con los anteriores, es la reducción drástica del módulo de elasticidad (E) respecto a los resultados a $10s^{-1}$. Esto, junto al aumento del límite elástico, produce un incremento de la resiliencia del orden del 250%.

La transición del comportamiento elástico al comportamiento plástico es mucho más difusa a esta velocidad de ensayo. La curva en el punto de fluencia presenta un radio muy grande en comparación con el mismo material ensayado a 250mm/s. La forma de la curva en los ensayos

a 2500 mm/s es más propia de un material elastómero o de un semicristalino a temperaturas muy superiores a la T_g , ya que indica un comportamiento más viscoso. En el siguiente apartado se detallará una explicación para éste fenómeno.

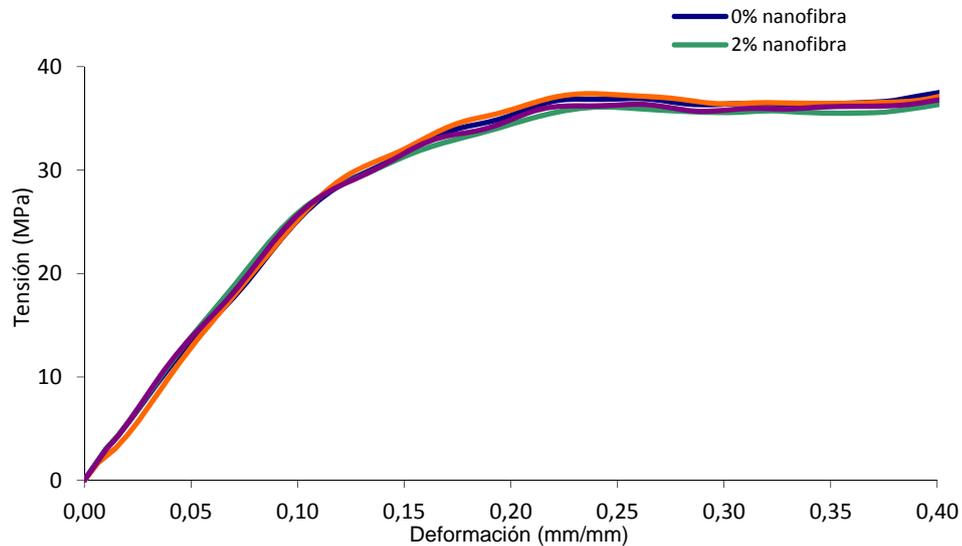


Figura 8.9: Curvas promedio de cada material con distinto porcentaje de nanofibra. Scolefin 0% (azul), Scolefin 2% (verde), Scolefin 4% (naranja), Scolefin 6% (lila). Velocidad de ensayo 2500mm/s. Los datos a rotura no se pueden promediar.

De los datos a rotura, hay que destacar la tensión máxima soportada por el material, que a esta altísima sollicitación de energía llega a los 42-44 MPa y el nivel de deformación en este punto alcanza el 60% - 65%. En la tabla 8.4 se presentan los valores calculados de las principales propiedades mecánicas a tracción. Para el mismo nivel de deformación a rotura la tensión necesaria es ligeramente mayor, de modo que se puede concluir que la tenacidad del material es ligeramente mayor al aumentar la velocidad de ensayo.

		Scolefin 0	Scolefin 2	Scolefin 4	Scolefin 6	Desv.
Módulo elástico	E (MPa)	250	255	252	257	± 15
Límite elástico	σ_y (MPa)	26,0	26,5	25,0	25,6	± 0,6
Deformación en límite elástico	ϵ_y (%)	10,43	10,37	9,91	9,98	± 0,25
Esfuerzo a rotura	σ_b (MPa)	44,1	42,1	42,6	43,4	± 3
Deformación a rotura	ϵ_b (%)	64,3	60,4	59,2	65,8	± 8

Tabla 8.4: Valores calculados de las principales propiedades mecánicas. Ensayos a 2500 mm/s.

En figura 8.10, se muestran las gráficas comparativas de los distintos valores para los ensayos a 10 s^{-1} y 100 s^{-1} de todas las muestras con distintos porcentajes de sustitución de la carga mineral.

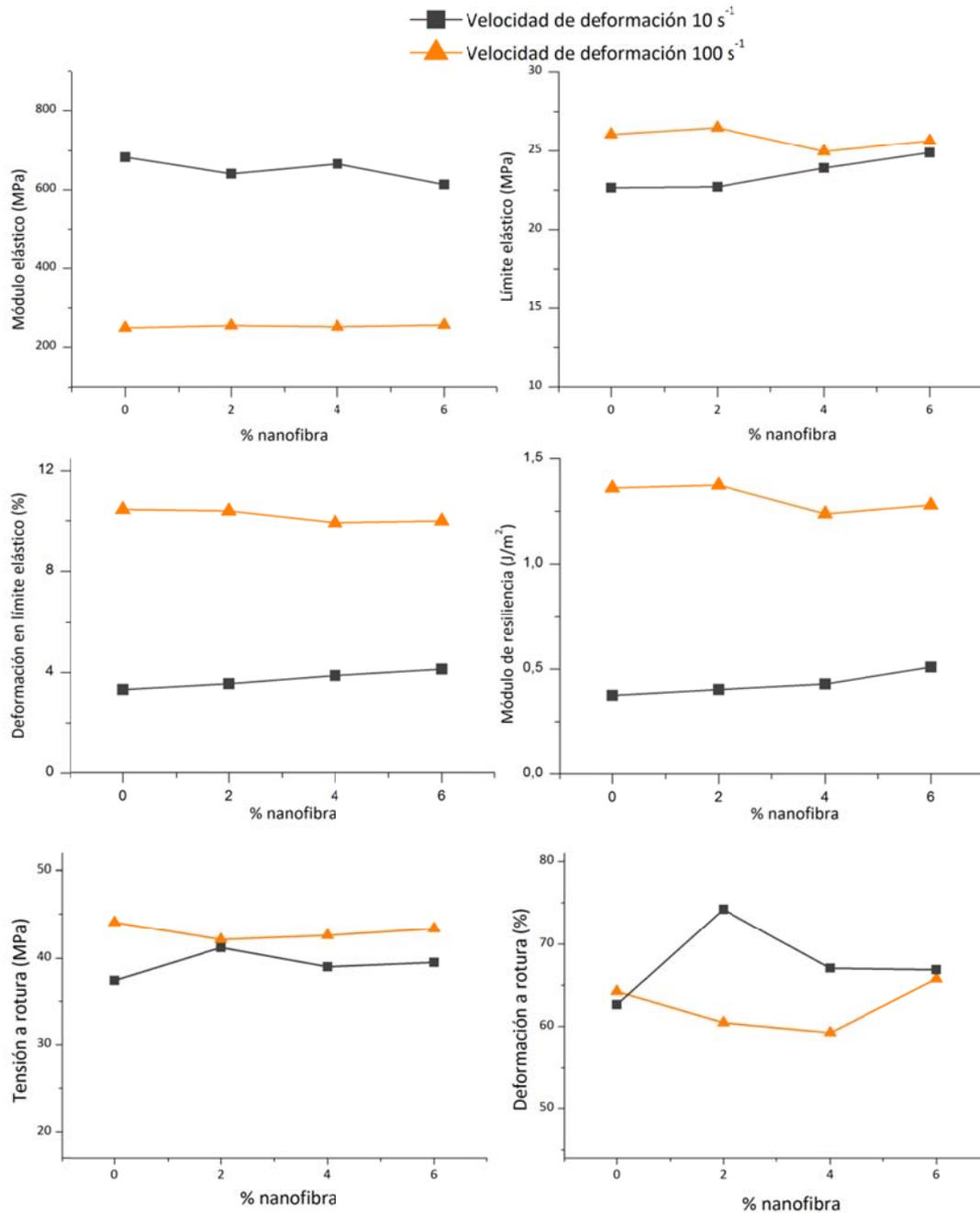


Figura 8.10: Comparativa de los materiales con distintos porcentajes de sustitución de carga. Ensayados a 250 mm/s (gris) y 2500 mm/s (naranja).

Mecanismos de deformación y rotura

A partir de estos primeros ensayos, con el fin de verificar y entender la diferencia en los mecanismos de deformación a las dos velocidades ensayadas, se decide realizar filmaciones con cámara de alta velocidad y procesar los resultados con un software especial de análisis de video. Se constata en la figura 8.11 que los resultados de deformación obtenidos con el análisis a partir de los datos coinciden con los obtenidos a partir de los vídeos.

Las pequeñas diferencias que se observan son debidas a que el intervalo de muestreo en los ensayos es muy inferior en el análisis de vídeo (unos 1000 fotogramas por segundo) respecto los resultados obtenidos mediante adquisición de datos (a 9600 y 19200 muestras por segundo a 250 mm/s y 2500 mm/s respectivamente).

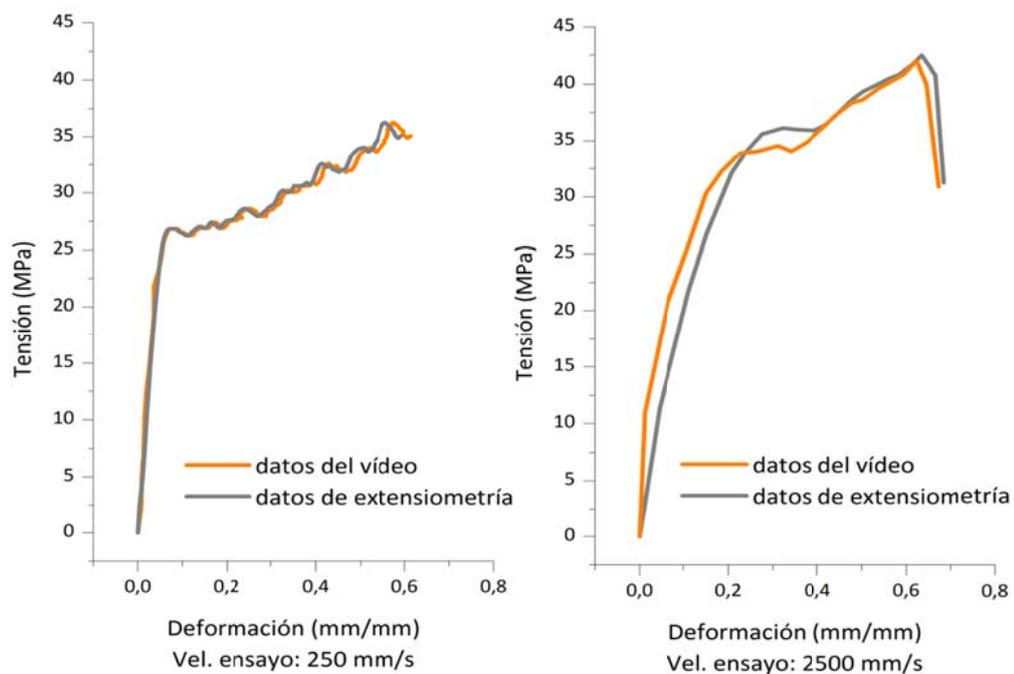


Figura 8.11: Análisis comparativo a 250 mm/s (izquierda) y 2500 mm/s (derecha). Datos obtenidos mediante adquisición extensiométrica y mediante análisis del vídeo a alta velocidad.

En los fotogramas correspondientes a una deformación del 20% para ambas velocidades (figura 8.12), se aprecia cómo la probeta ensayada a 250mm/s presenta unas estrías que indican deformación plástica en el material, mientras que en la probeta ensayada a mayor velocidad, dichas estrías son casi inapreciables. Ambos aspectos ratifican que el material presenta un comportamiento distinto entre las deformaciones a $10s^{-1}$ y $100s^{-1}$.



Figura 8.12: Fotogramas a una deformación del 20% en probetas con nanofibras ensayadas a: 250mm/s (izquierda) y 2500mm/s (derecha).

Si entramos en detalle a analizar los mecanismos de deformación y rotura que presenta el material, en todos los casos se produce el fenómeno de “crazing” o agrietamiento, claramente visible en los videos filmados a cámara lenta. En la figura 8.13 se describe el mecanismo de múltiples grietas en los procesos de deformación y rotura, que es el que más se ajusta a lo observado con el compuesto Scolefin.

Una vez alcanzado el límite de trabajo elástico, empiezan a aparecer estrías sobre todo en la zona de acumulación de tensiones. Una vez la probeta rompe, la zona deformada plásticamente se queda emblanquecida, mientras en el resto de la probeta, donde se ha producido mayoritariamente deformación elástica, el material recupera su estado original. Esta recuperación es muy marcada a mayor velocidad de ensayo, donde la zona deformada plásticamente es exclusivamente la zona más próxima a la sección de rotura. En muchos casos, la parte próxima a la rotura queda retorcida debido a la fuerte recuperación elástica del material colindante.

Este fenómeno de agrietamiento es propio de los mecanismos de deformación en las roturas de tipo frágil, pero en este caso, por la gran tenacidad que presenta el material, se puede considerar que no es frágil pese a romper como los de dicha naturaleza. En la figura anterior se puede visualizar un esquema del mecanismo y cómo las pequeñas grietas dan lugar a la formación de “cracks” o grietas de mayor tamaño. Las tensiones se acumulan en los bordes de estos defectos críticos propagando la fractura hasta la rotura total de la probeta en la sección más débil de la zona de acumulación de tensiones.

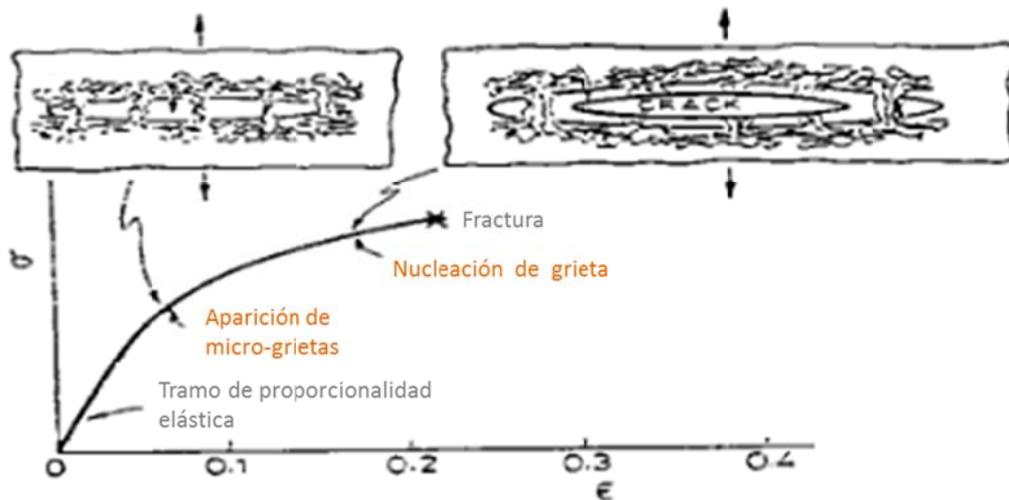


Figura 8.13: Mecanismo de nucleación de grietas y propagación de fractura.
Fuente: adaptado de [148].

La superficie de rotura es irregular en muchos casos. También es un rasgo de las roturas de tipo frágil. No obstante, el material no presenta astillas, La irregularidad en la superficie de rotura, también se produce por la presencia del efecto conocido como “skin-core” o piel-núcleo, propio de los materiales con cargas preparados mediante inyección en molde. Lo que sucede es que las cargas minerales se acumulan principalmente en la piel de la pieza dando lugar a una ligera diferencia de propiedades entre las zonas superficiales de la probeta y el interior. Este efecto es directamente proporcional al espesor de la pieza en cuestión. A mayor espesor más efecto “skin-core” y a espesores muy pequeños el efecto se anula porque todo es piel. En nuestro caso, como veremos en el siguiente apartado, el efecto es más evidente cuando la velocidad de ensayo es mayor.

Con el objetivo de completar el estudio y conocer el efecto de la velocidad de deformación, se han realizado ensayos a distintas velocidades entre $0,01$ y 100 s^{-1} . Los resultados se describen detalladamente en el siguiente apartado.

8.3.3 Comparación a distintas velocidades. Desde $0,25 \text{ mm/s}$ hasta 2500 mm/s

Es obvio que la velocidad de ensayo tiene influencia sobre la respuesta del material, ya que la energía con la que se solicitan las probetas es tanto mayor cuanto mayor sea la velocidad del ensayo. Se pueden esperar o predecir ciertas tendencias en la evolución de las propiedades mecánicas medidas a distintas velocidades. Para compuestos en base polipropileno cabe esperar, según la teoría, que al aumentar la velocidad de ensayo, el módulo de elasticidad y el

límite elástico también aumenten. De esta manera el material se vuelve más rígido y normalmente más frágil, ya que cabe esperar también que la deformación a rotura disminuya al aumentar progresivamente la energía de sollicitación.

En las muestras de nanocompuesto analizadas, las propiedades mecánicas en función de la velocidad de ensayo siguen en algunos aspectos el comportamiento teórico previsto, pero en otros no. Por ejemplo, la repentina disminución del módulo E a la velocidad de 2500 mm/s, hecho que ya se había detectado en los ensayos iniciales, no se espera para un material en base PP.

En la figura 8.14 se hallan superpuestas las curvas (σ - ϵ) correspondientes a las cuatro velocidades comprendidas entre 2,5 y 2500 mm/s para el mismo material. Los resultados del ensayo a 0,25 mm/s no se pueden superponer porque han sido tomados a una frecuencia de muestreo muy inferior, por tanto, la base temporal no es la misma.

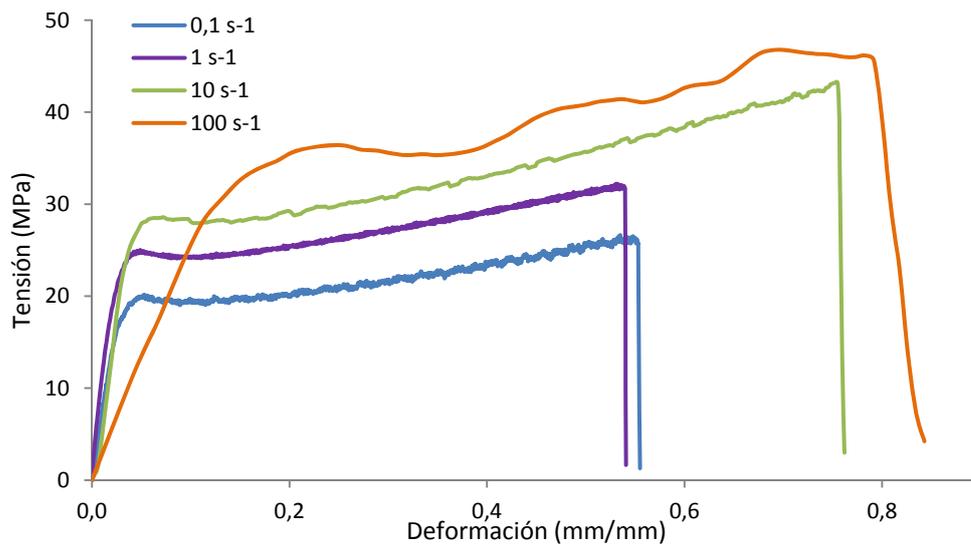


Figura 8.14: Curvas (σ - ϵ) a distintas velocidades de ensayo. 2,5 mm/s (lila), 25 mm/s (verde), 250 mm/s (azul) y 2500 mm/s (rojo).

La figura 8.15 compara los resultados de las cinco velocidades ensayadas con los compuestos Scolefin 0 (referencia) y Scolefin 6 (con el 6% de nanofibras). Las tablas de datos referentes a cada muestra ensayada se pueden consultar en el anexo 7.

Acorde con la teoría, al aumentar la velocidad de ensayo el límite elástico también aumenta de forma lineal. No hay diferencias entre los valores correspondientes al material sin nanocargas respecto al material que las contiene.

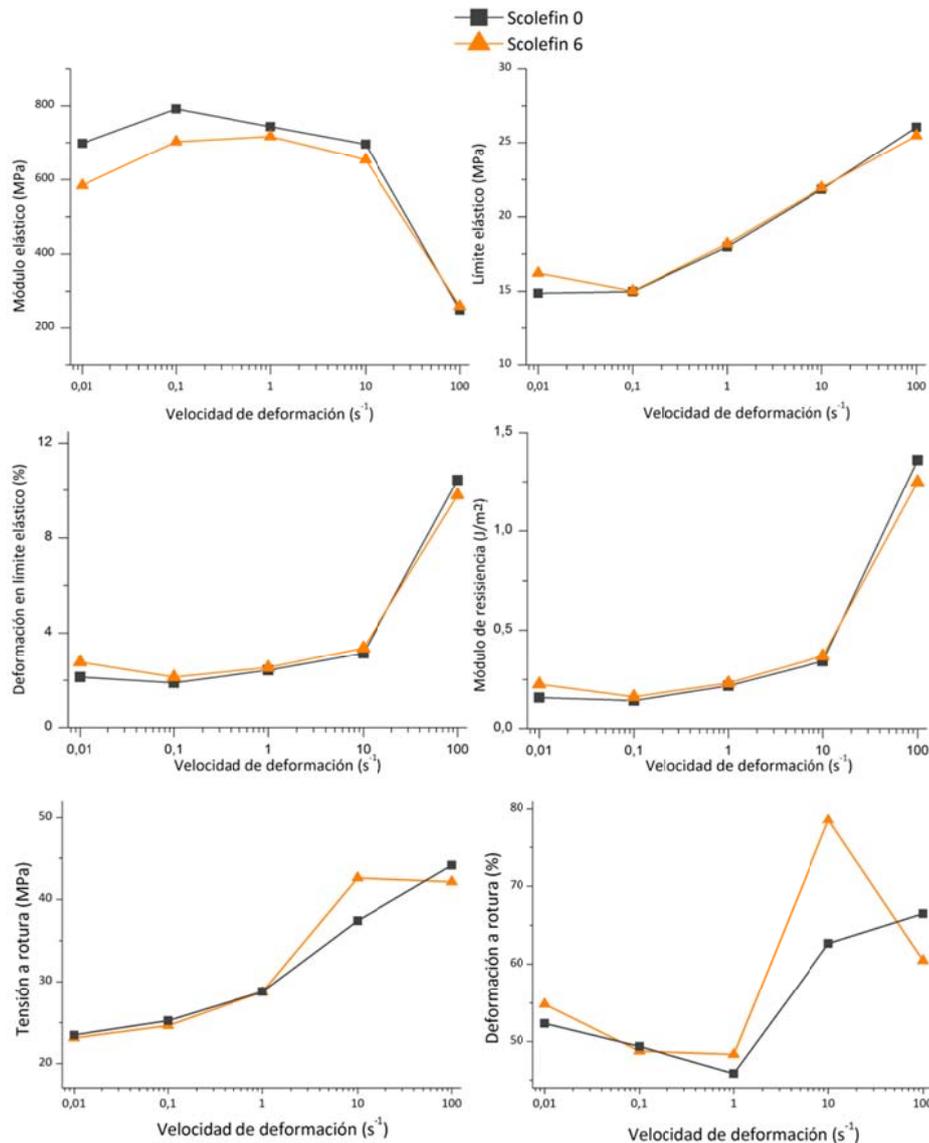


Figura 8.15: Comparación de resultados de Scolefin 0 y Scolefin 6 a distintas velocidades de ensayo

El módulo elástico también debería aumentar un poco con la velocidad de deformación. A mayor energía de sollicitación, el material debería comportarse de forma más rígida. No obstante, para todas las velocidades entre 0,25 y 25 mm/s, el módulo se mantiene en valores próximos entre sí. En este caso pero, sí se observa una ligera diferencia entre el material con nanocargas y sin ellas a las velocidades de ensayo más bajas, donde la presencia de las fibras MOS parece disminuir el módulo. Estas ligeras diferencias se dejan de apreciar a medida que aumentamos la energía de sollicitación.

En el dominio plástico, y volviendo a salvar los errores interpretativos por temas de desviación de valores, podemos decir que se produce un gran incremento en la elongación a rotura para las dos velocidades más elevadas. Mientras los valores para las velocidades de 0,25, 2,5 y 25

mm/s son próximos al 50%, para las velocidades de 250 y 2500 mm/s son más próximos al 70%. En la figura 8.16 se aprecia la deformación residual de las probetas.

A medida que se aumenta la velocidad de ensayo, el nivel de deformación plástica disminuye mientras el trabajo elástico aumenta (como se muestra en las gráficas de ϵ_y y U_r de la figura 8.15. La superficie de rotura dibuja un mayor efecto “skin-core” con el aumento de la velocidad de ensayo.



Figura 8.16: Fotografía de probetas Scolefin 6% ensayadas a distintas velocidades. Apreciamos la diferencia en la deformación plástica residual y rotura frágil en todos los casos.

También podemos apuntar tímidamente que para las velocidades más bajas, la presencia de nanofibras disminuye el trabajo necesario para hacer fluir el material, desde el punto de fluencia hasta rotura. Se puede deducir que las nanofibras facilitan la movilidad de las cadenas con respecto al talco porque la dirección del flujo de inyección por tanto de las fibras en el material es la misma en la que se aplica el esfuerzo de tracción. Cuando la energía de sollicitación aumenta las diferencias dejan de apreciarse, ya que el nivel de deformación plástica disminuye considerablemente.

¿A qué se debe la disminución repentina del módulo elástico a 2500 mm/s?

La bibliografía nos dice que un aumento de la velocidad de ensayo produce un ligero incremento del módulo elástico del material [149]. Se han revisado la base de datos de

materiales ensayados en CTS y en todos los materiales con base PP sucede según lo esperado. La incorporación de la nanocarga no tiene un efecto directo sobre este fenómeno, ya que el material de referencia también se comporta de la misma forma. De modo que intuimos que es el pequeño porcentaje de elastómero el responsable de esta disminución de la rigidez del polímero.

Son muchas las variables que pueden promover una disminución del módulo elástico del material al solicitarlo a tanta energía. No obstante, por las características del material y por los resultados obtenidos en los ensayos, hay dos mecanismos que se ajustan al comportamiento observado:

Mecanismo 1: Cambio en la naturaleza físico-química del proceso de deformación.

El fenómeno de “crazing” produce diminutas fracturas durante el proceso de nucleación, donde el gran aporte energético produce una expansión en una sección muy pequeña del material. Esto produce que la deformación pase de ser un proceso isotérmico a ser un proceso adiabático. Entonces se produce un incremento instantáneo de la temperatura justo en el punto de propagación de la o las diminutas fracturas, que relaja las tensiones en el material y disminuye su rigidez.

Este mecanismo propuesto por Van der Wal y Gaymans (1999) [150], explica el hecho de que las probetas presenten una rotura de tipo frágil, pero a su vez, desarrollen algún mecanismo de deformación que favorezca la capacidad de deformación plástica. La figura 8.17, extraída del estudio mencionado, representa un experimento con una mezcla PP-EPDM al 5% traccionada a 1mm/s, donde justifican la deformación plástica con el fenómeno descrito. Podemos apreciar cómo en la imagen de infrarrojos se detecta este aumento de temperatura justo en el punto de propagación de la fractura.

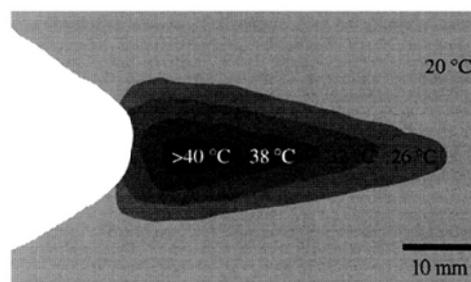


Figura 8.17: Fenómeno de calentamiento en el punto de propagación de fractura para una muestra de PP+EPDM (5% vol.) ensayada a 10^{-3} m/s. Fuente: Van der Wal y Gaymans [150].

Dado que las probetas tienen una sección limitada, y que en nuestro caso, la velocidad de ensayo es mucho mayor, sería posible que el aumento de temperatura afectase a toda la zona de acumulación de tensiones promoviendo la disminución del límite elástico. La nucleación de múltiples micro-grietas en los procesos de “crazing”, también puede favorecer que el aumento de temperatura se produzca en una extensión mayor de material.

Se ha planteado recrear este experimento, no obstante, a las velocidades de ensayo de hasta 2500 mm/s, donde se puede producir un aumento de la temperatura responsable de esta modificación del comportamiento del módulo E, no existe manera viable de poder captar fenómenos por IR.

Las fotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) sacadas del estudio de PP-EPDM [150] a distintas velocidades de ensayo que se presentan en la figura 8.18, muestran cómo en la superficie de fractura, predomina la presencia de material de matriz PP aparentemente relajado.

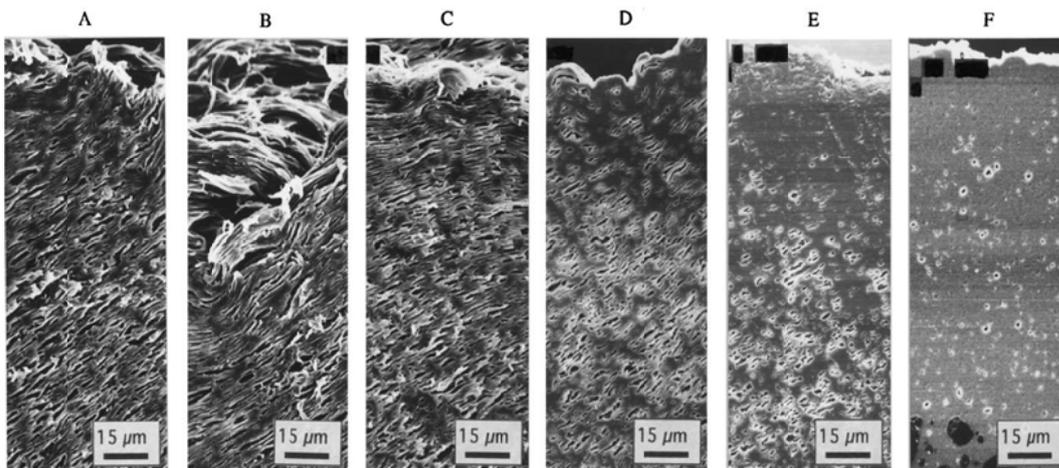


Figura 8.18: Imágenes SEM de las zonas próximas a rotura en función de la velocidad de ensayo para compuestos de PP+EPDM. Velocidades de ensayo (m/s): A: 10^{-4} , B: 10^{-3} , C: 10^{-2} , D: 10^{-1} , E: 0,8 y F: 10. Fuente: Van der Wal y Gaymans (1999) [150].

Mecanismo 2: Comportamiento viscoelástico. Aumento de la componente viscosa.

Un aumento tan drástico de la velocidad de deformación provoca la anulación de los mecanismos elásticos dando paso a los mecanismos más viscosos. Esto concuerda con la forma que presentan las curvas de tracción a la velocidad de ensayo de 2500 mm/s. El primero tiene una relación lineal clara en régimen elástico, mientras que el segundo tiene una transición progresiva entre la zona de trabajo elástica elástico y la zona de deformación plástica.

El estudio de la viscoelasticidad es relativamente complejo, siendo normalmente estudiada la viscoelasticidad lineal, aplicable para deformaciones inferiores al 1%. En nuestro escenario, con deformaciones mayores, estaríamos frente a un comportamiento que se conoce como viscoelástico no lineal, cuyos modelos teóricos son bastante inciertos.

Se han realizado ensayos de análisis mecánico dinámico (DMA, por sus siglas en inglés) para conocer la influencia de los mecanismos elásticos frente a la de los mecanismos viscosos en nuestras muestras. Estos ensayos nos dan información sobre el desfase entre la deformación del material y la energía de sollicitación, que varían en función de la capacidad de almacenaje de energía elástica y la disipación de energía por efecto viscoso, que son características propias de cada material. A diferencia de los análisis cuasi-estáticos, como los de tracción, el DMA mide las propiedades mecánicas en función de la velocidad de deformación, y no a deformación constante. Esto es de utilidad para la caracterización de materiales que en servicio estarán sometidos a esfuerzos dinámicos, como es el caso en la mayoría de aplicaciones en automoción.

Los resultados presentados en la figura 8.19A corroboran que este mecanismo de transición hacia la viscoelasticidad no lineal provoca una disminución repentina del módulo de almacenamiento. Las tensiones en este experimento son diferentes (a flexión) de las de los ensayos de tracción, por lo que los resultados no son directamente comparables. No obstante, podemos asumir que en los ensayos de tracción a 100 s^{-1} el comportamiento viscoelástico está lejos de estar dentro del rango lineal, y por lo tanto, se puede asociar la reducción del módulo E observada a esta explicación.

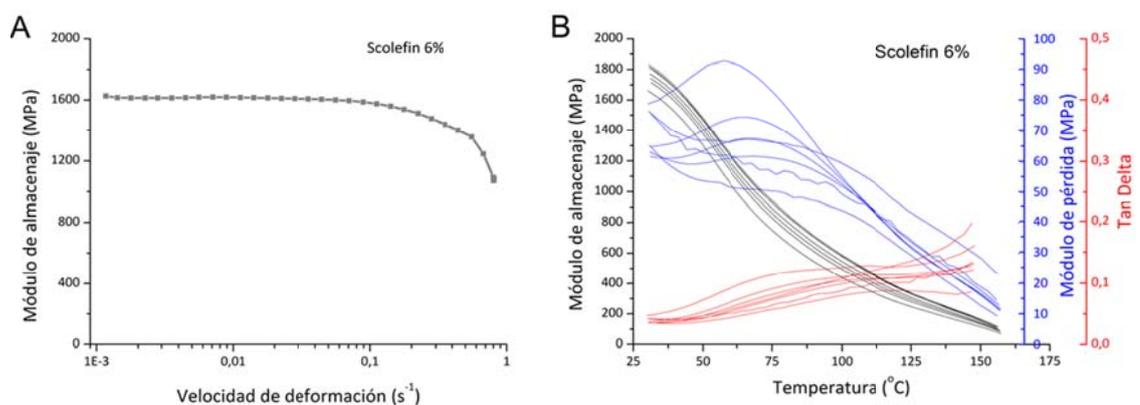


Figura 8.19: Resultados de los ensayos de DMA para las muestras de Scolefin 6.

Pese a que solamente se muestren los resultados de Scolefin 6, hay que decir que también se han estudiado muestras de Scolefin 0 en los ensayos de DMA. El comportamiento del material

es el mismo para los dos materiales. Sólo se detecta una mejora de la rigidez bajo flexión en la muestra con fibra MOS en los ensayos a 30°C y 1 Hz de frecuencia. El módulo de flexión se incrementa de 1.300 MPa para Scolefin 0 a casi 1.700 MPa para Scolefin 6.

Por otro lado, se puede ver en la figura 8.19B la disminución del módulo de almacenamiento al aumentar la temperatura para todas las frecuencias analizadas, aunque las velocidades de deformación estudiadas no son tan altas como las aplicadas en las pruebas de tracción. Esto nos hace pensar que el primer mecanismo descrito puede tener también un papel importante sobre las propiedades viscoelásticas, sugiriendo que lo más probable para explicar el comportamiento observado sea una combinación de ambos mecanismos explicados.

CAPÍTULO 9

Resultados del envejecimiento acelerado

9.1 Resultados del envejecimiento por radiación solar

9.1.1 Valores iniciales

Dado que la evolución de la resistencia al rayado en función del envejecimiento es un aspecto que no se ha valorado antes, se propone contrastar los resultados con los de otros materiales de uso común en el interior del habitáculo. En este caso, se ha tomado material de panel puerta (PP/PE TD15) y material del tablero (PP/PE TD20).

En los primeros resultados sin envejecer, vemos claramente cómo la sustitución del talco por la nanofibra tiene un efecto muy positivo sobre la resistencia al rayado. En la figura 9.1 podemos ver, respecto los materiales convencionales, cómo afecta la sustitución de la carga mineral.

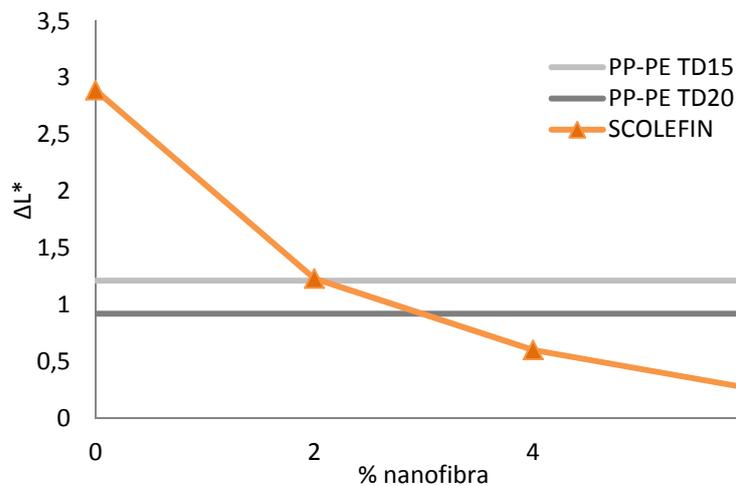


Figura 9.1: Efecto del grado de sustitución de la carga mineral en el valor de resistencia al rayado.

Excepto el primer valor para Scolefin 0, el resto de mediciones están por debajo del valor límite que permiten los estándares de Calidad SEAT.

Fácilmente podemos deducir que estos resultados se deben en gran parte a que hay cada vez menos talco presente en el material. Al haber menos talco, el afloro del mismo a la superficie rayada no la esclarece tanto como cuando la carga está compuesta exclusivamente por este mineral.

Hay que destacar, que los ensayos de rayado y las posteriores mediciones de colorimetría se ven afectadas por el grabado que presente la superficie ensayada.

En este sentido, las muestras del material Scolefin son placas con una superficie muy poco grabada, prácticamente lisa, mientras las muestras para los ensayos con los materiales convencionales se han obtenido directamente de pieza, con el grabado de serie. Ambos grabados son mucho más agresivos que en el caso de las muestras de Scolefin, como se aprecia en la figura 9.2. Aun así, es bastante probable que mejoraran aún más estos resultados en caso que el blend analizado presentara este tipo de grabados.

Teniendo en cuenta que la diferencia de grabado superficial tiene un peso muy importante en los resultados obtenidos, no se van a comparar las muestras de Scolefin con las de PP/PE, solamente se va a observar si la tendencia de los resultados obtenidos en función de los ciclos de envejecimiento sigue un patrón parecido.



Figura 9.2: Fotografías de los grabados analizados.

En la parte superior de la imagen: placas texturizadas de Scolefin (sin grabado). Parte central: grabado “visión mini”-EK2G (100 μ m). Parte inferior: grabado geométrico K1U (90 μ m).

9.1.2 Efecto de la radiación solar

A continuación se presentan los resultados del envejecimiento por luz solar Xenotest. Podemos ver, para todas las muestras, cómo el valor de ΔL no sufre cambios significativos con la acumulación de ciclos de irradiación, y en la mayoría de casos, dichos valores de percepción del color están dentro de los márgenes de calidad establecidos.

En las muestras de PP/PE con carga de talco observamos unos resultados en el mismo intervalo de valores. No obstante, en ambos casos parece que a mayor número de ciclos, la resistencia al rayado quiera empeorar ligeramente en lugar de estabilizarse. Lo podemos ver en la figura 9.3:

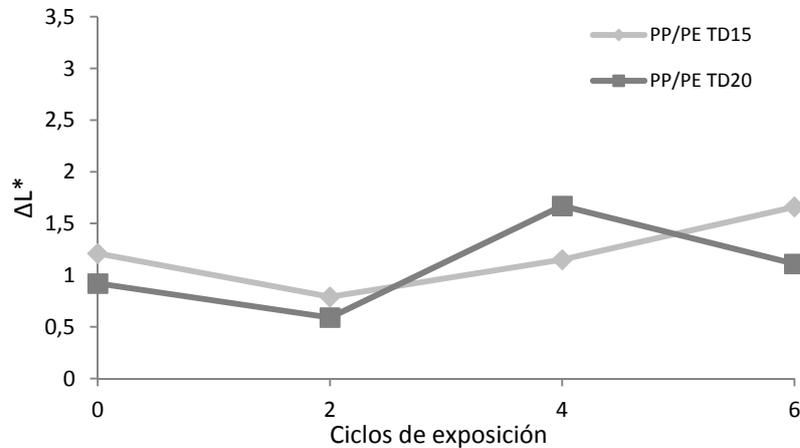


Figura 9.3: Variación de ΔL en función de los ciclos de exposición lumínica en ensayo de Xenotest para los materiales de panel puerta (rombos) y tablero (cuadrados).

Para el material Scolefin, los resultados se muestran en la figura 9.4A. La muestra Scolefin 0 (sin nanocargas) mejora la resistencia al rayado y estabiliza el valor de ΔL después de los primeros 2 ciclos de exposición. En los materiales con presencia de nanofibra parece que el valor de ΔL se mantiene más estable. Esto se aprecia claramente en las muestras con un 2% y un 6% de fibra, mientras que para las muestras con un 4% de fibra, el valor de ΔL va creciendo ligeramente con los ciclos de exposición, poniendo en entredicho el razonamiento.

La presencia de goma en la formulación de Scolefin también le confiere una ventaja en comparación con los materiales PP/PE TDx. La superficie rayada adquiere un acabado más mate. Esta reducción del brillo también tiene una influencia en los bajos valores de L y ΔL observados, tanto en los ensayos de Xenotest como sobre todo, en los de envejecimiento térmico, que veremos en el siguiente apartado. La percepción del color en una superficie rayada difiere a la de la superficie original en dos aspectos claros:

- Por un lado el afloro de las cargas minerales (en especial el talco) a la superficie rayada. Esto provoca un esclarecimiento del material por la presencia de partículas blancas, y se aprecia especialmente en materiales oscuros, como es este caso.
- Por otro lado, la huella permanente causada por el rayado puede reflejar la luz de una forma más o menos dispersa según su geometría. La capacidad de recuperación elástica del material influye en la profundidad y la anchura de la deformación residual.

Dado que el envejecimiento por acción de la luz solar no tiene por qué tener ninguna relación directa con el afloro a la superficie de las partículas de carga mineral, miraremos si otra explicación nos sirve para justificar las tendencias observadas.

En la figura 9.4B podemos ver representados los valores medios del ancho de huella de las muestras ensayadas. Apreciamos como algunas tendencias que se dibujan en los resultados de percepción del color también se observan en esta representación. Podemos suponer que la presencia de nanofibras o la consecuente reducción de talco, modifica las propiedades reológicas del material dejando menor huella residual en la superficie rayada.

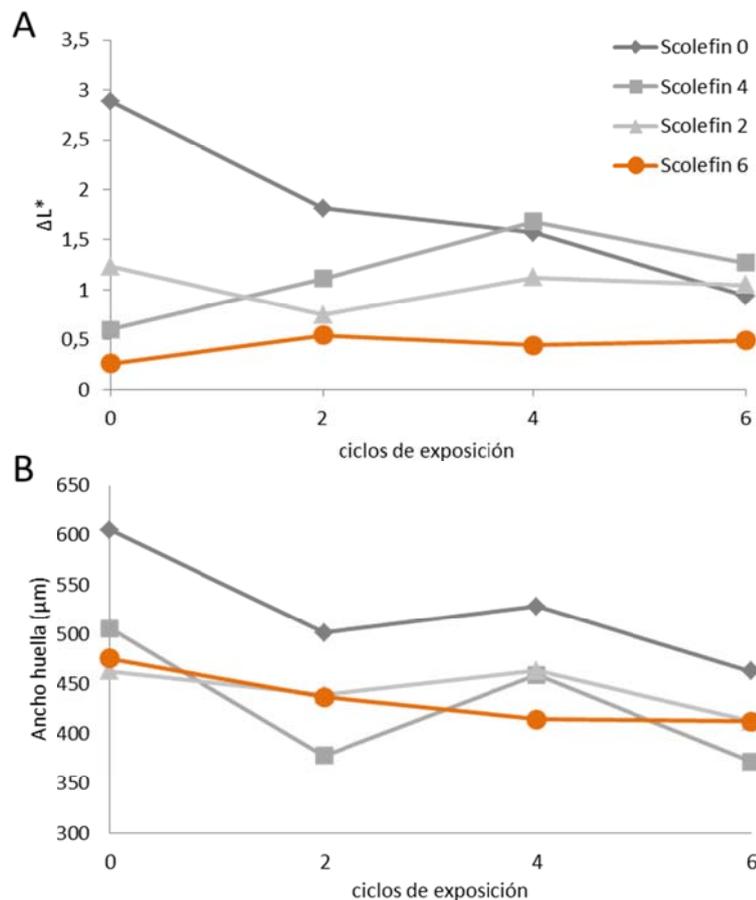


Figura 9.4: A: Variación de ΔL en función de los ciclos de exposición lumínica para los cuatro materiales Scolefin ensayados. B: Anchura de la huella residual causada en las muestras.

Con fotografías a escala, como la presentada en la figura 9.8, y midiendo en varios puntos la anchura de la huella es cómo se han determinado los valores en μm presentados.

9.2 Resultados del envejecimiento térmico a 90°C

9.2.1 Propiedades mecánicas

El estudio de envejecimiento a 90°C parte de los valores iniciales, ya descritos en el capítulo anterior, y evalúa la pérdida de las propiedades mecánicas cada 500 h hasta las 2000h. Se han realizado ensayos de tracción a 250 y 2500 mm/s.

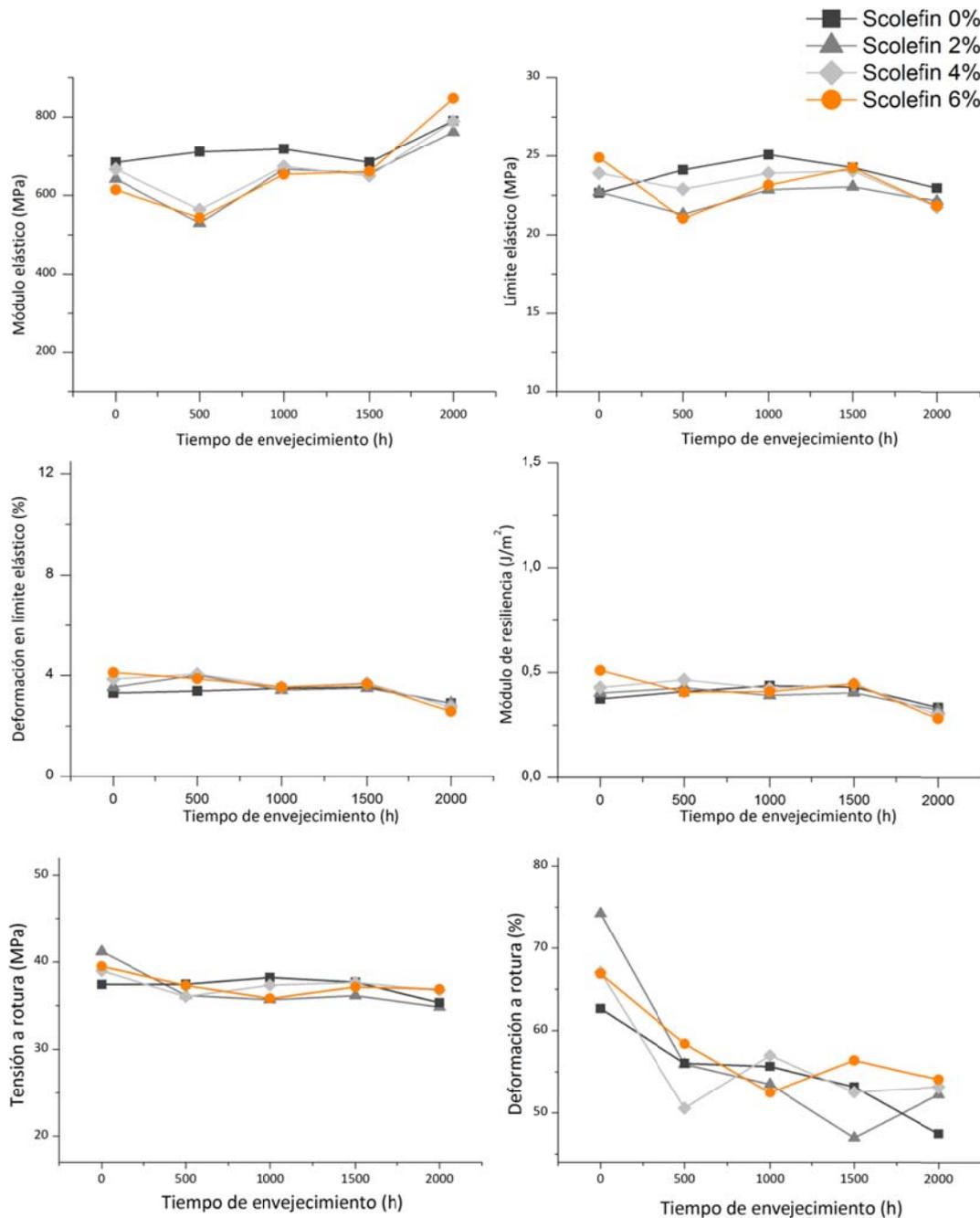


Figura 9.5: Variación de las propiedades mecánicas calculadas a partir de los ensayos de tracción a 250 mm/s con las probetas envejecidas a 90°C durante 2000 horas.

Los resultados se presentan de forma gráfica en las figuras 9.5 y 9.6 para las velocidades de deformación de 250 mm/s y 2500mm/s respectivamente.

Para ambas velocidades, podemos decir que, respetando los márgenes de error del experimento, no se observan diferencias evidentes entre los distintos grados de sustitución de la carga mineral.

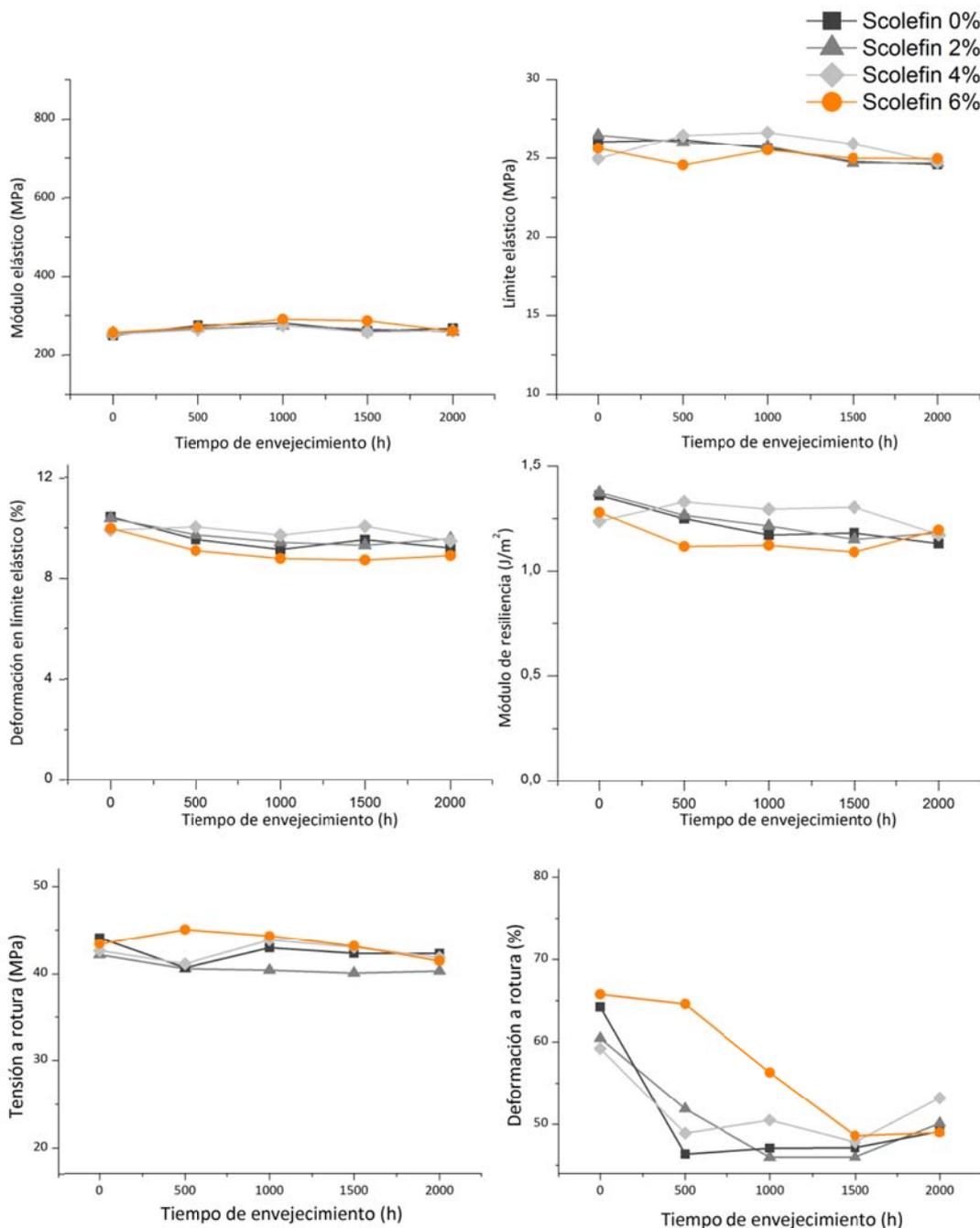


Figura 9.6: Variación de las propiedades mecánicas calculadas a partir de los ensayos de tracción a 2500 mm/s con las probetas envejecidas a 90°C durante 2000 horas.

Solamente en los ensayos a 250 mm/s se observa, con la presencia de nanofibra, una tenue disminución de las propiedades elásticas en las primeras etapas del envejecimiento, que posteriormente se estabilizan junto al material de referencia.

También a la misma velocidad de ensayo, se intuye una disminución de las propiedades elásticas en el último muestreo a 2000h. No obstante, en los ensayos con el mismo muestreo a 2500 mm/s, no se aprecia ninguna insinuación de pérdida de propiedades al final del experimento. En cualquier caso la caída de propiedades no se considera significativa, con lo que no podemos afirmar, que se trate de un inicio de degradación del material.

El grado de elongación a rotura disminuye en las primeras etapas del envejecimiento para los ensayos a ambas velocidades. Estamos hablando una vez más, de una tendencia que se intuye entre el posible error provocado por la desviación de los valores promediados. En este caso pero, los ensayos del envejecimiento a una temperatura mayor (150°C) muestran esta tendencia de forma más clara (ver apartado 9.3 y anexo 7).

9.2.2 Resistencia al rayado

Los resultados para cada composición y para cada tiempo de muestreo se presentan en la figura 9.7. Aunque todas las muestras contienen un 10% de carga mineral, sorprende que los valores de ΔL indiquen un oscurecimiento y no un esclarecimiento de la superficie después del rayado. El contenido en goma de las muestras vuelve a jugar un papel importante en las respuestas del material.

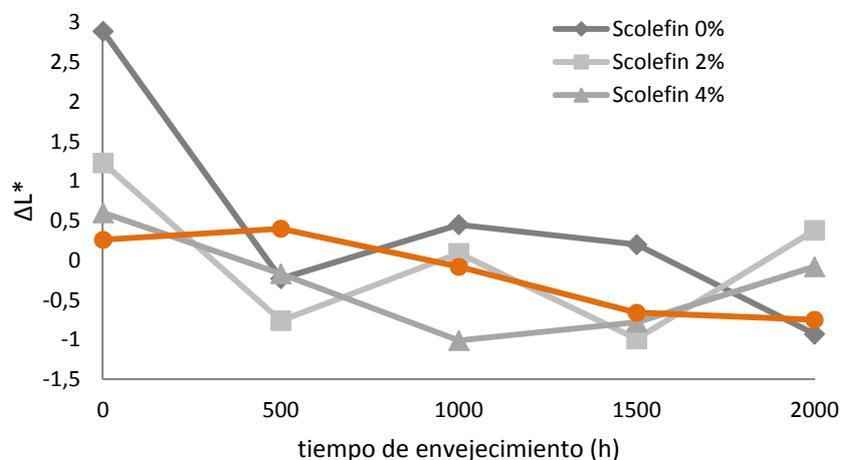


Figura 9.7: Variación de ΔL con el tiempo de envejecimiento a 90°C. Comparación de los distintos compuestos.

También en esta ocasión parece que algo ocurre durante las primeras horas de envejecimiento térmico, y cómo hemos visto en los resultados de tracción, se producían cambios en el comportamiento de la goma debido a su exposición prolongada a temperaturas próximas al reblandecimiento.

El oscurecimiento detectado mediante el análisis colorimétrico puede justificarse en las partículas de elastómero dispersas por la matriz polimérica. Éstas son arrastradas y debido a su reducida viscosidad también esparcidas por la nueva superficie. Es conocido que las gomas confieren un efecto de matizado en la superficie del compuesto plástico.

Este cambio en el brillo puede influir también en del eje claro - oscuro de los valores de percepción del color, tal como se aprecia en la fotografía de la figura 9.8, realizada a través del microscopio óptico.

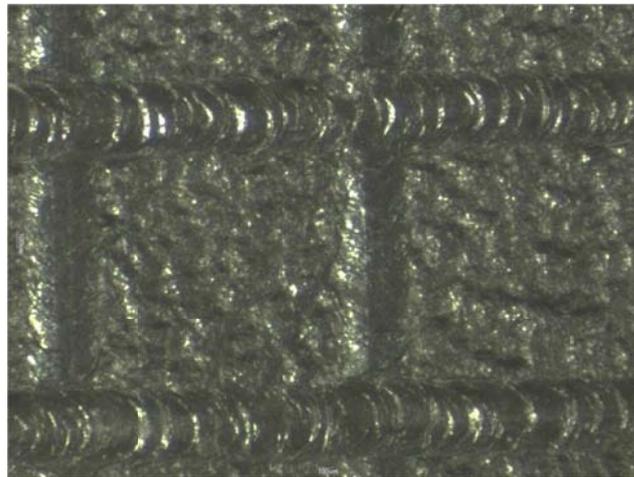


Figura 9.8: Fotografía al microscopio óptico de las huellas permanentes después del ensayo de rayado, sobre la superficie de una muestra de Scoléfin.

Al ver que, en este caso, la exposición prolongada a cierta temperatura afecta a las propiedades reológicas de las cadenas del elastómero, se han tratado las muestras ya rayadas a 90°C durante 7 días más. Posteriormente, hemos vuelto a medir las muestras por colorimetría para ver si había variaciones por la posible reducción de las huellas de rayado debido a la relajación del material.

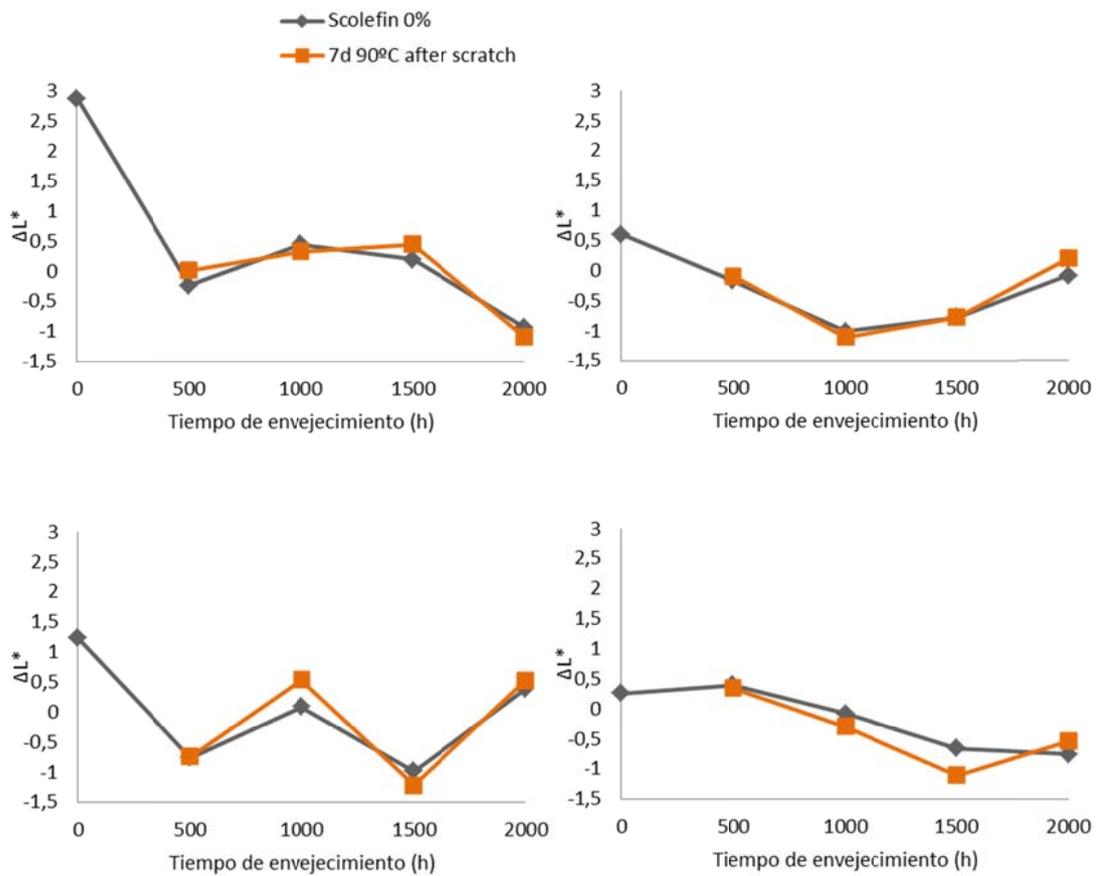


Figura 9.9: Variación de ΔL con el tiempo de envejecimiento a 90°C . En azul las muestras rayadas y medidas 24h después. En rojo las mediciones de ΔL después de 7 días más a 90°C .

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 9.9. Observamos que no hay cambios significativos en los valores de colorimetría y tampoco se ha observado variación en las dimensiones de la huella de rayado. La estabilidad térmica del compuesto PP+elastómero es buena, la posible relajación o fluencia de elastómero por efecto de la temperatura, queda confinada al espacio que ocupa el elastómero dentro de la matriz. El PP, mayoritario en la mezcla, se mantiene estable dimensionalmente y por eso el compuesto en su global también lo hace.

9.2.3 Emisiones

Los procesos de descomposición radicalaria producen fragmentación al azar de la cadena en trozos de menor longitud, favoreciendo la difusión de los compuestos orgánicos volátiles presentes, que pueden ser cuantificados en los ensayos de emisiones. Difícilmente, los procesos de descomposición provocan directamente COV's, ya que a las temperaturas de

envejecimiento y pretratamiento, el PP no sufre en ningún caso pirolisis que genere monómeros u oligómeros que puedan detectarse en estos ensayos.

Los compuestos usados en aplicaciones para la automoción, incorporan un seguido de sustancias como plastificantes, pigmentos y otros aditivos que, estos sí, pueden ser emitidos a la atmosfera por difusión. También se han dado casos en que dichos aditivos y cargas propician los procesos de degradación comentados anteriormente. Es por ello que el consorcio evalúa la emisión de los materiales que forman parte del interior del habitáculo del vehículo mediante la normativa interna correspondiente y los procedimientos asociados a la misma.

También los procesos de transformación del material, sobre todo las altas temperaturas de trabajo durante la extrusión y la inyección en presencia de oxígeno, pueden tener un papel importante en estos procesos de degradación. Por este motivo, los proveedores adicionan estabilizantes y antioxidantes en el material, a fin de neutralizar los daños causados por la transformación del compuesto en piezas.

Se han realizado ensayos de emisión total de compuestos orgánicos con dos materiales distintos, por un lado Scolefin 0% y por otro Scolefin 6%. De esta manera se puede estudiar el papel que tiene la sustitución de la carga mineral en los valores de emisiones del compuesto. También se han realizado mediciones de ambos materiales sin envejecer y después de 1000h a 90°C.

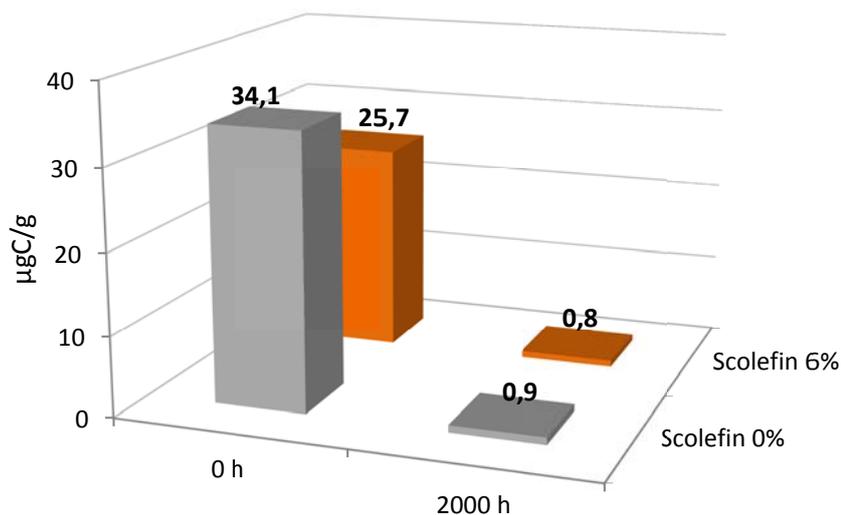


Figura 9.10: Valores totales de emisiones en $\mu\text{gC/g}$ para las distintas muestras analizadas.

En la figura 9.10 podemos ver los resultados obtenidos promediando al menos 3 análisis independientes de cada muestra. El valor umbral permitido por los estándares de calidad es de 50 $\mu\text{gC/g}$, de modo que el material Scolefin no presenta problemas en este sentido.

Apreciamos claramente cómo los resultados después de 2000h de envejecimiento a 90°C indican que apenas se emite nada tras calentar el material a 200°C durante 2h como indica la norma. Esto nos dice que el material ha perdido componentes volátiles durante el envejecimiento térmico. Dichos compuestos volátiles que están presentes en el compuesto inicialmente pero que luego se emiten al ambiente, pueden tales como aditivos, antioxidantes, etc...

Si comparamos los valores obtenidos por las muestras con y sin la incorporación de las nanofibras vemos que, sobre todo en los valores iniciales, la presencia de fibras o la disminución del contenido en talco causan una disminución en los valores de emisión del 24,6%. Este hecho es repetitivo. Para todas las muestras ensayadas es superior el valor de emisiones en Scolefin 0 que en Scolefin 6.

En caso que el material haya sufrido degradación durante la inyección de piezas, estos procesos han sido neutralizados por los antioxidantes y estabilizantes evitando la propagación de la reacción radicalaria de descomposición. Dichos aditivos quedan fijados a cadenas de gran peso molecular cuando actúan para frenar la descomposición, de modo que dejan de ser volátiles.

En los envejecimientos a 150°C, no cabe duda que los antioxidantes presentes no eran suficientes para estabilizar la degradación del polímero durante el tiempo de envejecimiento del ensayo. La degradación crítica a l cabo de unas 340h se puede retrasar unas horas más si se añade una mayor cantidad de estabilizantes, no obstante, esto podría incrementar el nivel de emisiones en estado de suministro del material.

9.3 Resultados del envejecimiento térmico a 150°C

9.3.1 Propiedades mecánicas

A continuación se muestran los resultados del envejecimiento a 150°C durante 400h. En realidad el ensayo se finaliza a las 350h, cuando las probetas ya muestran severos síntomas de degradación apreciables a simple vista. La figura 9.11 corresponde a las muestras ensayadas a 250 mm/s y la figura 9.12 a las de una velocidad de 2500 mm/s. Además de estos resultados

presentados de forma gráfica, se pueden consultar las tablas de datos de las muestras ensayadas en el anexo 7.

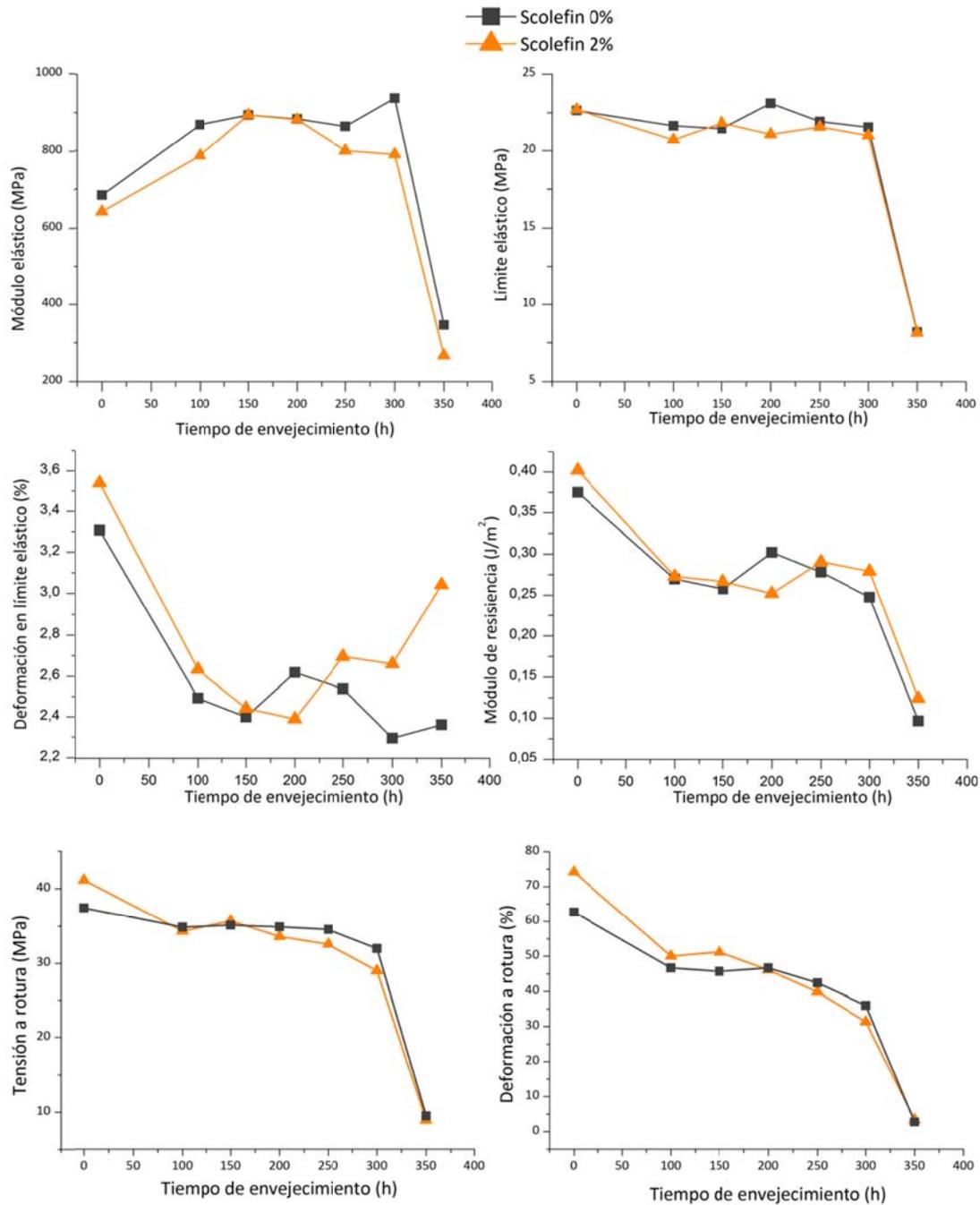


Figura 9.11: Variación de las propiedades mecánicas calculadas a partir de los ensayos de tracción a 250 mm/s con las probetas envejecidas a 150°C durante 400 horas.

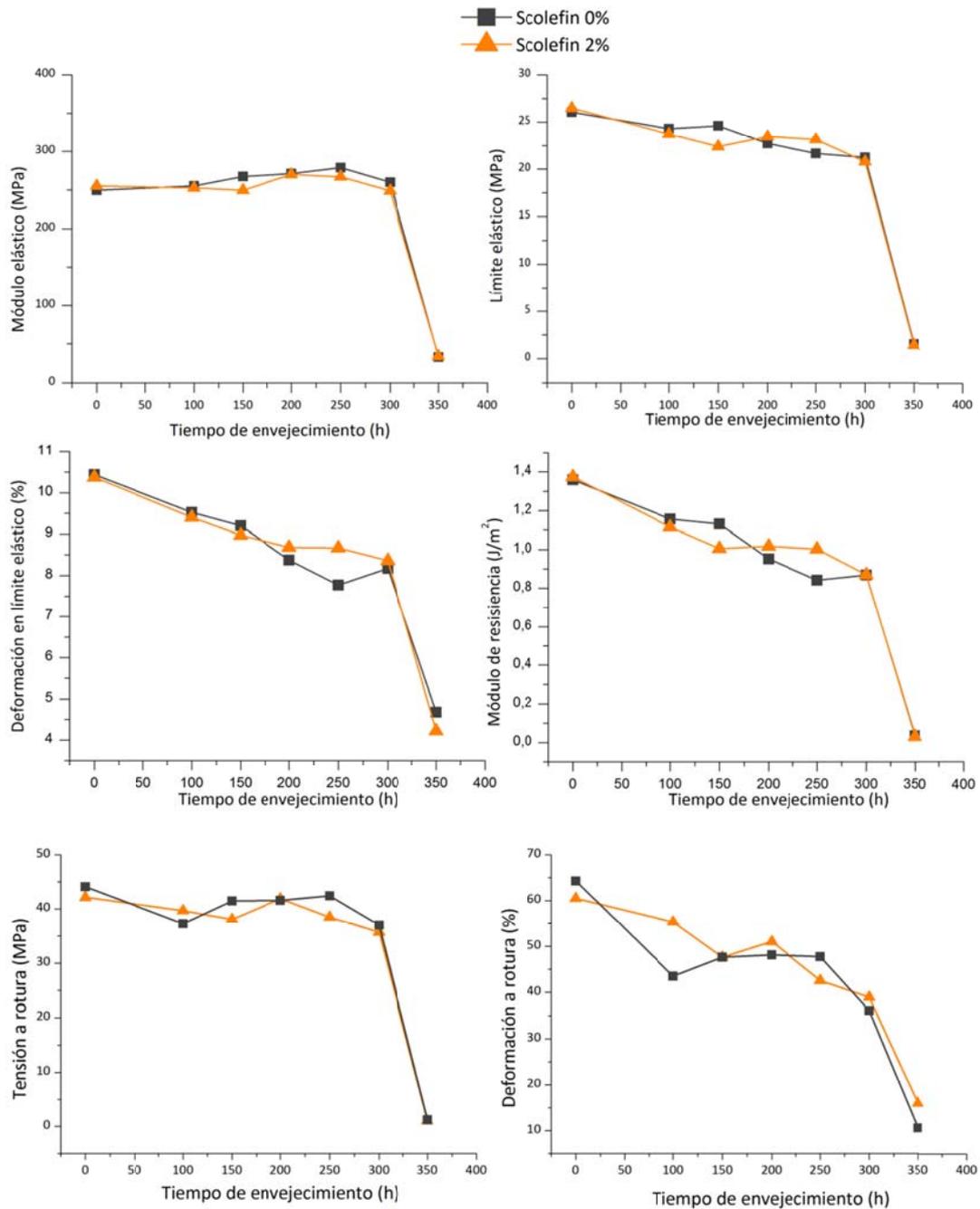


Figura 9.12: Variación de las propiedades mecánicas calculadas a partir de los ensayos de tracción a 2500 mm/s con las probetas envejecidas a 150°C durante 400 horas.

En cuanto a la hipótesis de si eso se producía debido a la presencia de las nanofibras, cabe descartarlo debido a que el material sin las nanocargas y el material que las incorpora se comportan del mismo modo en este experimento de fatiga térmica.

Atribuimos la poca resistencia térmica a la presencia del elastómero, cuyo punto de transición vítrea se encuentra próximo a los 100-110°C según los ensayos de DSC realizados

anteriormente sobre el material. Este cambio estructural en las partículas de goma dispersas por la matriz de PP, resulta determinante y puede ser el responsable del inicio de algún mecanismo de degradación del material.

La ligera pérdida de propiedades tanto elásticas como mecánicas que sufre el material en las primeras fases del envejecimiento, también es debida a la presencia de goma. Podríamos pensar que el elastómero disperso en la matriz pueda tener un punto de ablandamiento mecánico (Vicat) a temperaturas inferiores incluso a los 90°C. Cabe recordar que este fenómeno se dejaba intuir ya en los experimentos a dicha temperatura. De este modo se puede justificar el descenso en las propiedades (σ - ϵ) durante las 100 primeras horas sin relacionarlo con fenómenos de degradación del material.

Puede parecer extraño entonces que el material se vuelva más rígido por esta razón, pero esto se podría explicar por un mayor efecto de mojado de la fase elastomérica sobre las cargas minerales. Al aumentar la temperatura las cadenas de elastómero adquieren suficiente energía para aumentar el efecto de mojado sobre las cargas. Esto incrementa la energía en la intercara entre el polímero y la carga (fibra o talco) con la que esté en contacto, reduciendo ligeramente la capacidad elástica del material.

CAPÍTULO 10

Pruebas de aplicación de Scolefin®

10.1 Consideraciones previas

La caracterización del material y los ensayos de durabilidad han permitido comprender los fenómenos físico-químicos que justifican su comportamiento ante distintos tipos de sollicitaciones mecánicas y ambientales al que está sometido durante su vida útil en el vehículo. No obstante, en el contexto industrial y productivo en que se realiza esta investigación, es necesario completar esta información con pruebas reales de aplicación que permitan valorar por un lado el comportamiento del material en los procesos de transformación, y por otro las variaciones en las propiedades que pueda sufrir debido a los mismos.

Con esta finalidad iniciamos una nueva fase en la investigación, junto con Centro Técnico de SEAT, a la que llamamos “proyecto Scolefin” (por el nombre comercial que el proveedor ha dado al compuesto termoplástico). El proyecto, financiado desde el Departamento de I+D+i de la empresa, tuvo como objetivos:

- Realizar pruebas de inyección de dos piezas distintas del interior del habitáculo del vehículo, cuyas características son sensiblemente distintas debido a su geometría. Esto permitirá estudiar el comportamiento del material en los procesos de inyección en molde.
- Valorar de forma empírica la reducción de peso conseguida y los costes o ahorros económicos derivados de la sustitución del material.
- Validar el material para su aplicación, si es preciso, en futuros proyectos. Para ello es necesario repetir los ensayos de caracterización estipulados por calidad, pero esta vez sobre probetas extraídas directamente de las piezas reales inyectadas.

El proyecto Scolefin ha implicado distintos actores, desde el Proveedor del compuesto Ravago Plásticos, hasta la empresa Faurecia Interior Systems, encargada de la realización de las pruebas de inyección en molde. Pasando también por distintas áreas dentro del centro técnico de SEAT con especial participación de los departamentos de: Innovación, Acabados Interiores y el Área de Calidad.

Para este nuevo proyecto, se prepararon 500kg de material, como se ha indicado en el capítulo

7.1. Esta vez, el proveedor del material ajustó la cantidad de estabilizadores y antioxidantes presentes en el compuesto con la finalidad de solucionar la mala resistencia a altas temperaturas detectada en los ensayos de envejecimiento acelerado.

Cabe mencionar la limitación de tiempo que hemos tenido en la realización de las pruebas de inyección en Faurecia. Dichas pruebas se han realizado en dos días distintos, uno por cada pieza, en función de la disponibilidad de los respectivos moldes, ya que estos son usados en la producción actual. Solamente hemos dispuesto de dos horas en cada caso, ya que la realización de las pruebas supone la ocupación de una línea de inyección para fines no productivos, además de un tiempo muy valioso para una empresa que funciona con un modelo productivo "JIT" (Just in Time).

Esta limitación temporal se traduce en una limitación en la capacidad de modificar y probar entre distintos parámetros de inyección, que debido al cambio de material deben ser sensiblemente ajustados con el fin de obtener unas piezas de la mayor calidad posible.

Dentro de las pruebas realizadas por el departamento de Calidad de SEAT para la validación del material, se destacan los siguientes ensayos sobre probetas extraídas de las piezas A inyectadas, tal como requiere la norma interna de valoración de polipropilenos para el interior del habitáculo:

- Resistencia al rayado y efecto escritura
- Pegajosidad
- Xenotest (3 periodos y 5 periodos de exposición)
- Resistencia al Impacto (Charpy)
- Módulo de flexión y tracción
- Envejecimiento térmico: 400 h a 150 °C.
- Emisiones y Olor.

Además se ha realizado un exhaustivo análisis de aspecto de la pieza en cuanto a defectos, deformaciones, brillos y color.

10.2 Pieza A

La pieza A se encuentra en la parte superior del tablero y es una candidata ideal para probar la aplicación del material SCOLEFIN® en sustitución del actual. Se trata de una pieza muy exigente debido a sus dimensiones y a su diseño. Esto nos permitirá valorar la aplicabilidad del nuevo

material desde un punto de vista completo; tanto en su comportamiento en la transformación (fabricación de la pieza) como en su acabado final y la respuesta a las exigencias de calidad del consorcio.

10.2.1 Detalle de la pieza objeto de estudio

La pieza A, es una pieza que cubre el fondo del tablero desde detrás del panel de información hasta la parte inferior del parabrisas delantero, y de un lado al otro del vehículo. Presenta unos orificios en la parte anterior central correspondientes a las salidas de aire para desempañar el parabrisas.

Como funciones principales de la pieza podemos mencionar su actuación como tapa. Como tal, no está sometida a carga permanente, pero requiere de una buena rigidez a flexión para poder ser larga y con poco espesor sin deformarse. Otra función principal es la de permitir el flujo de aire a través de los orificios para la correcta ventilación del parabrisas.

Además la pieza A debe satisfacer funciones de aspecto según las exigencias de calidad del consorcio. El entorno de la pieza y su exposición a elevadas temperaturas (dada su ubicación) exigen una gran estabilidad dimensional para no comprometer los anclajes y puntos de unión.

También son importantes las exigencias de durabilidad que garanticen el cumplimiento de estas funciones durante toda la vida del vehículo.

En la figura 10.1 se muestran unas imágenes CAD de la pieza A. Las dimensiones críticas de la pieza son:

- Longitud: 1346,8 mm
- Anchura: 357,1 mm
- Espesor general: $3,0 \pm 0,2$ mm
- Peso: 1002g

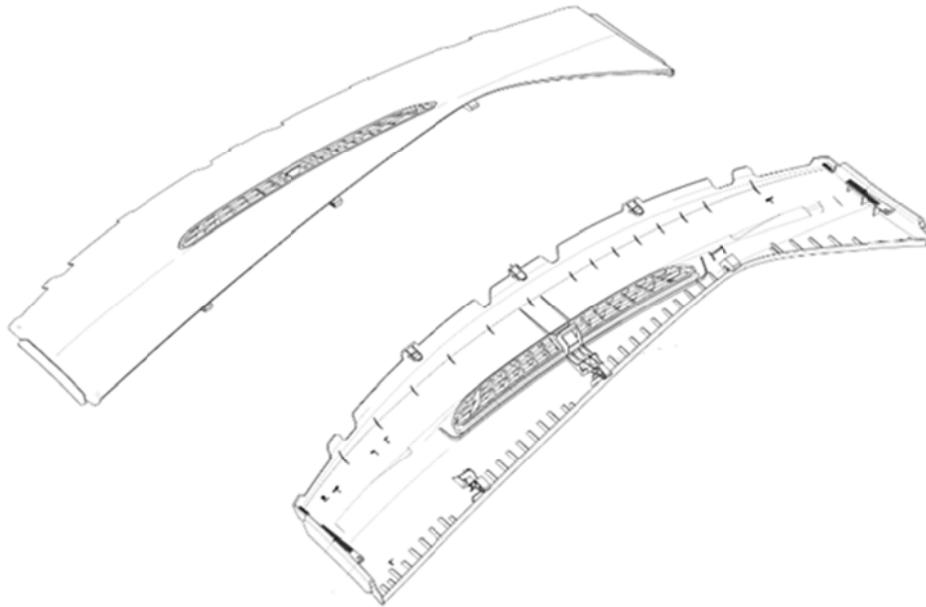


Figura 10.1: Imágenes CAD de la pieza A.

10.2.2 Necesidad de partida

En el desarrollo de los actuales proyectos, los materiales de uso común en este tipo de piezas (PP/PE TD15-20) presentaban ciertos aspectos de mejora en la pieza acabada. Defectos de brillo sobre todo, que promovieron la búsqueda de un material más técnico que ofreciera una mayor calidad de acabado. Esto se consiguió aplicando un compuesto de TPO (material actual) que incorpora goma y un 25% de fibra de vidrio en su estructura obteniendo un acabado más mate y reduciendo los problemáticos contrastes debidos al brillo.

El material actual, no obstante, presenta dos problemas para los ingenieros de desarrollo, o dicho de otra manera, presenta dos retos de mejora para futuros proyectos. En primer lugar, y propio de los materiales con fibra, está el problema del grabado de molde. La fibra de vidrio es muy abrasiva, y con el tiempo los moldes deben reescribirse para no perder calidad en el acabado. También debido al alto contenido en fibra, es propio de tales materiales que, con el tiempo, la carga fibrilar aflore a la superficie provocando la aparición de pequeños defectos superficiales en la pieza.

En segundo lugar tenemos el problema del precio. El material actual es realmente más caro (aprox. 1,5€/kg más) que los materiales convencionales. Esto nos da un amplio margen de mejora para encontrar un material que cumpla con las prestaciones y sea más económico. Éste es el caso del material Scolefin®.

Ventajas esperadas con la sustitución del material

Es imprescindible realizar las pruebas de inyección de piezas con el nuevo material Scolefin® a fin de que sea posible valorar aspectos como la calidad superficial, los defectos y el nivel de brillos, que son parámetros que solamente tiene sentido medirlos en la pieza acabada e incluso montada. Estos aspectos son precisamente los que se quieren estudiar con especial interés.

Existen principalmente cuatro buenas razones para pensar que la sustitución del material actual por el nuevo material Scolefin® puede ser ventajosa:

1. Las propiedades mecánicas y térmicas, a priori, de ambos materiales satisfacen las especificaciones de la pieza en particular y de los materiales en base PP de aplicación en interiores en general.
2. El motivo de mayor peso para la realización de las pruebas recae en el ahorro económico que se puede conseguir con la sustitución del material. El nuevo material propuesto es aproximadamente 0,40 €/kg más económico que el usado actualmente para dicha aplicación.
3. La reducción de peso también puede ser un resultado evidente de la sustitución del material. El nuevo material presenta una densidad aproximadamente 0,1 g/cm³ inferior a la del material actual usado en la pieza.
4. El cambio del material puede propiciar una modificación de las variables de inyección actuales de la pieza debido al mayor índice de fluidez que presenta Scolefin® (19-21 g/10min) respecto al actual (6 g/10min). También se pretende evaluar el posible cambio en este sentido, teniendo en cuenta los aspectos positivos y/o negativos que pueda tener en los procesos de transformación del material en pieza.

En este caso será crítica la calidad del acabado de la pieza, ya que con una pieza tan grande (y sobre todo larga) es muy probable la aparición de defectos y deformaciones.

Por ello, es importante aclarar que debido a la distinta contracción en molde que existe entre el material actual y el que se quiere probar (Scolefin®), las piezas resultantes de las pruebas de inyección no van a tener las mismas dimensiones. Se estima que con Scolefin® serán entre 4 y 8 mm más cortas.

Otro inconveniente será el montaje de la pieza en el conjunto tablero. Seguramente algún clip deberá ser ajustado manualmente. Es por esta razón, que del montaje de la pieza en el conjunto se le encargó al proveedor, que montó un prototipo con la nueva pieza.

10.2.3 Resultados esperados.

En la tabla 10.1 se presentan los cálculos teóricos respectivos de la reducción de peso y el ahorro económico que se podrían conseguir con la sustitución del material por el material SCOLEFIN en la pieza estudiada. En la ejecución del proyecto se harán las mediciones de forma empírica con las piezas resultantes de las pruebas de inyección.

		ACTUAL	SCOLEFIN®	DIFERENCIA
DENSIDAD	(g/cm ³)	1,09	0,96	-0,13
COSTE	(€/kg)	2,61	2,2	-0,41

CÁLCULO TEÓRICO DE REDUCCIÓN DE PESO	
Peso pieza con ACTUAL	1002 g
volumen aprox. Pieza	916,3 cm ³
Peso pieza con SCOLEFIN®	880 g
Reducción de peso por pieza	122 g

CÁLCULO TEÓRICO DEL AHORRO ECONÓMICO	
Precio pieza con ACTUAL	2,62 €
Precio pieza con SOCOLEFIN®	1,94 €
AHORRO POR PIEZA	0,68 €

Tabla 10.1: Cálculos para la estimación de la reducción de peso y el ahorro económico en la sustitución del material para pieza A.

10.3 Pieza B

La pieza B se corresponde a los revestimientos internos de las puertas. Normalmente se componen de varias partes aunque la tendencia actual es reducir el número de componentes que conforman el conjunto para reducir también los costes. La pieza B es distinta en cada modelo e incluso entre las distintas gamas de un mismo modelo de vehículo, ya sea por su acabado o por sus dimensiones. Además existen varias piezas A simétricas dentro de un vehículo, lo que significa que cada pieza requiere de un molde exclusivo para su fabricación.

10.3.1 Detalle de la pieza objeto de estudio

La pieza objeto de estudio es el cuerpo principal del conjunto. No incorpora el asidero, ni el fondo de la bolsa, ni el medallón, que son piezas que se inyectan aparte con otros materiales. La función principal de la pieza B consiste en recubrir lado interior y tapar los mecanismos de apertura de puerta, accionamiento del elevallunas y cableado en general. Igual que en el caso anterior, no está sometida a grandes esfuerzos mecánicos en servicio, pero requiere una buena rigidez debido a su gran tamaño.

Otra función muy importante es la de aspecto. Debe cumplir con las exigencias de calidad y presentar un buen acabado ya que es una pieza muy visible. La compleja geometría que presenta y en concreto la zona de rejilla del altavoz (que forma parte de la misma pieza) son críticos a la hora de conseguir este buen acabado, y hacen que el ajuste de los parámetros de inyección así como el diseño del molde sean una labor dificultosa para diseñadores y fabricantes.

Otro aspecto a considerar es la alta resistencia a impacto que debe tener, ya que se encuentra dentro de la zona susceptible de colisión del ocupante. Además también presenta exigencias de resistencia a rayado por encontrarse en la zona inferior del habitáculo del vehículo, donde las rozaduras son más frecuentes.

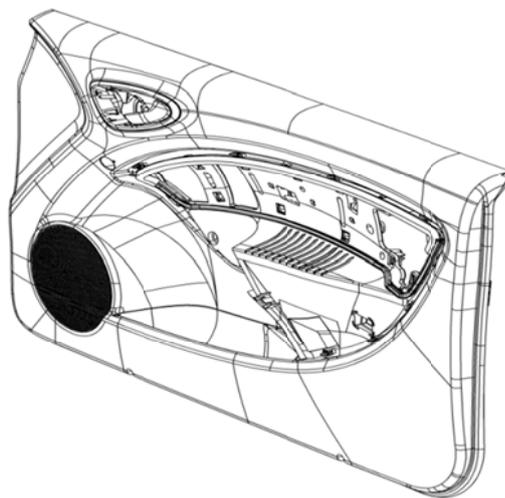


Figura 10.2: Imagen CAD de la pieza B

En la figura 10.2 se puede apreciar una imagen CAD de la pieza B. Las dimensiones de la pieza son críticas y admite pocas tolerancias debido a los numerosos puntos de anclaje tanto a la estructura como entre los distintos componentes del conjunto. El espesor general de la pieza es de $3.0 \pm 0.2\text{mm}$, y el peso del cuerpo principal es de 2 291 g.

10.3.2 Necesidad de partida

La pieza B, en su aplicación actual, presenta oportunidades de mejora sobre todo en lo referente al aspecto en la parte baja de la pieza, junto a la rejilla del altavoz. Tal como se ha comentado, la compleja geometría es determinante en el diseño del molde y en el ajuste de parámetros de inyección y hacen del procesado de la pieza una tarea difícil. Se desea probar si con el cambio de material se mejora el acabado superficial incluso en las zonas menos visibles de la pieza.

Ventajas esperadas con la sustitución del material

A parte del reto en la mejora del acabado superficial, lo que se espera conseguir con la sustitución del material es una reducción del peso de la pieza debido a la menor densidad que presenta el compuesto Scolefin® respecto al material usado actualmente en producción que es un material de aplicación estándar en el interior. Se trata de un polipropileno copolímero con un 15% de talco como carga mineral (PP/PE-TD15).

Estamos hablando de una pieza de tamaño considerable. Por esta razón, y porque hay al menos dos en un mismo vehículo, la reducción de su peso puede contribuir a una reducción importante del peso global de plásticos de interior de los coches.

La elevada fluidez que tiene el compuesto Scolefin® es superior a la del material usado actualmente y esto puede jugar a favor en la solución de los defectos que aparecen en la rejilla del altavoz. Además los coeficientes de contracción del material al enfriarse son más parecidos entre estos dos materiales, con lo que las diferencias en las dimensiones de la pieza final no serán tan drásticas como en el caso de la pieza A.

Igual que sucede con el caso anterior, hasta que no se realicen las pruebas de forma empírica no se pueden valorar las posibles mejoras en este sentido. Las simulaciones permiten ajustar los parámetros y ayuda en el diseño del molde, pero no nos dan información acerca del acabado superficial de la pieza y los posibles defectos que puedan aparecer. Por esta razón es necesario realizar las inyecciones reales.

En contrapartida, la diferencia entre el precio de los materiales no favorece la sustitución desde un punto de vista económico, ya que Scolefin® resulta entre 0,50 €/kg y 1 €/kg más caro que los

polipropilenos con talco convencionales. Habrá que valorar detalladamente si compensa la reducción de peso obtenida con el sobre coste económico en este caso.

10.3.3 Resultados esperados

Igual que con la pieza A, se han realizado cálculos previos sobre la reducción de peso esperada y, en este caso, los sobre costes derivados de la sustitución del material. Los datos se presentan en la tabla 10.2.

		PP/PE-TD15	SCOLEFIN®	DIFERENCIA
DENSIDAD	(g/cm ³)	1,01	0,96	-0,05
COSTE	(€/kg)	1,60	2,20	+0,41

CÁLCULO TEÓRICO DE REDUCCIÓN DE PESO	
Peso pieza con PP/PE-TD15	2 291 g
volumen aprox. Pieza	2,268 cm ³
Peso pieza con SCOLEFIN®	2 155 g
Reducción de peso por pieza	136 g

CÁLCULO TEÓRICO DEL SOBRECOSTE ECONÓMICO	
Precio pieza con PP/PE-TD15	3,67 €
Precio pieza con SOCOLEFIN®	4,74 €
SOBRECOSTE POR PIEZA	1,07 €

Tabla 10.2: Estimación de la reducción de peso y el sobre coste económico en la sustitución del compuesto para la pieza B.

10.4 Resultados de las pruebas

10.4.1 Piezas obtenidas y su proceso de transformación

Inyección de la pieza A

Las piezas obtenidas en las pruebas de inyección son más cortas de lo esperado, la alta contracción del compuesto Scolefin®, sumada a la gran longitud de la pieza hacen que la pieza

obtenida sea alrededor de 1cm más corta que la pieza original fabricada con el material actual en producción. Esto hace que el montaje de la pieza en el conjunto se tenga que realizar mediante soldadura manual y no puedan aprovecharse los clips originalmente diseñados para las uniones con las piezas colindantes.

Este problema derivado de la distinta contracción entre los materiales ya se preveía, lo que no se podía prever es la ligera diferencia de color que se observa entre el cuerpo y la tapa, solamente apreciable sobre el conjunto montado (figura 10.3).



Figura 10.3: Prototipo del conjunto montado en el taller de Faurecia para la valoración de los resultados de las pruebas de inyección de la pieza.

Otro defecto que se pueden observar en las piezas obtenidas es la aparición de ráfagas o salpicaduras en los puntos de inyección. En las fotografías presentadas en la figura 10.4 se puede observar claramente cómo en las zonas adyacentes a los puntos de inyección el material presenta un brillo más alto, y en algunos casos una marca en forma de halo alrededor del punto de entrada de material en el molde.

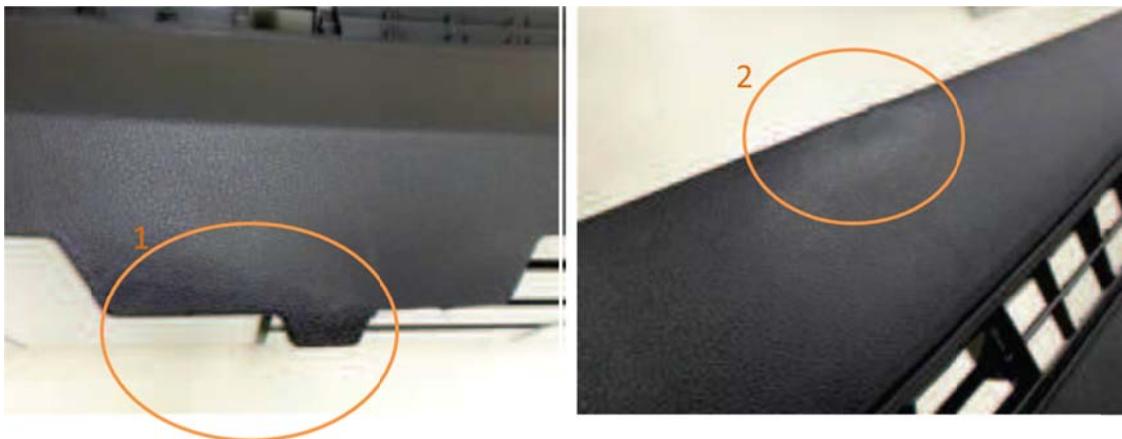


Figura 10.4: Defectos presentes en los puntos de inyección para la pieza A.
1: efecto "piel de naranja"; 2: efecto de "flujo libre"

Estos defectos son debido a que las entradas que presenta el molde son especialmente anchas en este caso. El material de serie tiene un 25% de fibra de vidrio y en consecuencia una viscosidad elevada y con este ajuste en la entrada del molde se facilita el correcto llenado. Esto juega en contra al usar el compuesto Scolefin®, debido a su alta fluidez. La entrada de material plastificado por un orificio más grande de lo debido produce el fenómeno conocido como “flujo libre” que hace que el material, en lugar de fluir laminarmente a través del molde, fluya de forma turbulenta a través en las cercanías del punto de entrada. El resultado son estas marcas y diferencias de brillo que quedan en la pieza una vez transformada.

Ambos defectos mencionados se pueden solucionar con el diseño y fabricación de un nuevo molde optimizado para el compuesto Scolefin®. Esto tiene un coste económico considerable si se realiza para la producción actual, pero entra dentro de los costes habituales si se considera para futuras piezas en futuros proyectos.

Sobre el proceso de inyección realizado, cabe mencionar en este caso que debido a la alta fluidez del compuesto de prueba se han podido cerrar dos de las seis entradas de material del molde. El mayor alcance en el recorrido del material plastificado por el interior del molde lo ha permitido, disminuyendo así las colisiones entre los distintos flujos de llenado y la consecuente posible aparición de líneas de unión, que son defectos que permanecen en la pieza una vez solidificada.

Inyección de la pieza B

En este segundo caso de aplicación, las pruebas de inyección de piezas B no han resultado satisfactorias. No se han conseguido piezas con un acabado superficial suficientemente bueno para su valoración de calidad.

Los defectos presentes son diversos, y se pueden apreciar en la figura 10.5. Desde defectos superficiales lineales que contrastan por la diferencia de brillo (conocidos como “piel de tigre”), hasta la oxidación del material en algunos puntos debido a la acumulación de gases. También se observan defectos más comunes como líneas de unión de flujos también conocidas como líneas de soldadura.



Figura 10.5: Defectos en las piezas B inyectadas con Scolefin®.

1 y 2: efecto “piel de tigre”; 3: línea de unión de flujos; 4: oxidación por acumulación de gases

En este caso, la alta fluidez del material no favorece el llenado del molde, que tiene cinco puntos de inyección. Anulando alguno de estos puntos no se consigue el llenado completo del molde y, por otro lado, dejando los cinco puntos de inyección abiertos no se ha conseguido obtener ninguna pieza sin los visibles defectos que aparecen en la figura 10.5.

Hemos probado el reajuste de los parámetros de inyección, tales como:

- Disminución de las temperaturas de molde y del cilindro de plastificación con el objetivo de aumentar la viscosidad del material plastificado.
- Variación de los tiempos y secuencia de inyección entre los 5 puntos de entrada del material en el molde, con el fin de encontrar la secuencia de llenado óptima para reducir los defectos
- Aumentar la presión de mantenimiento para reducir los defectos.

No obstante, el tiempo para las pruebas era limitado y no hemos conseguido obtener los resultados deseados. Por otro lado, la modificación de estos parámetros estaba aumentando drásticamente el tiempo de ciclo de inyección y esto es un aspecto que no interesa por razones económicas, ya que se traduce en un aumento de los costes de producción. La opción más viable es reducir la fluidez del material desde su formulación, pero da lugar a otro compuesto con propiedades mecánicas ligeramente distintas.

10.4.2 Resultados económicos y de reducción de peso

Con las piezas inyectadas se ha procedido a la medición empírica de su peso y al cálculo de los ahorros o sobrecostes económicos que supone la sustitución del material usado en la serie actual por el compuesto con nanofibras.

En el caso de la pieza A ha sido posible tomar los datos empíricos de los resultados obtenidos en el proceso de inyección mientras que para la pieza B, debido a la imposibilidad de obtener piezas con suficiente calidad, se han considerado los datos teóricos previos presentados en la tabla 10.2.

Dado que el copolímero PP/PE es el más usado con diferencia en el vehículo, ya sea con un 15% o con un 20% de talco como carga mineral, se han realizado también cálculos sobre el impacto de la sustitución de todo este compuesto presente en un vehículo por el compuesto Scolefin®.

Los resultados se presentan en la tabla 10.3. Para entender cómo se han calculado dichos resultados, a continuación se explican algunas consideraciones tomadas y el origen de algunos datos:

- Las densidades de cada material son las consideradas en las fichas técnicas de los mismos, que son facilitadas por cada proveedor.
- El precio del material es el facilitado por el proveedor, a excepción del precio del PP/PE TD15 que se considera una media entre distintos precios consultados.
- El coste pieza se calcula en función del precio del material y la cantidad de material que compone la pieza, en ningún caso se incorpora el coste de transformación. Se asume el mismo para todos los casos.
- La reducción en el consumo de combustible se ha calculado según la equivalencia de consumo Euromix que dice que una reducción de 100 kg de peso reduce el consumo entre 0,3 - 0,4 l/100km [113], [151]. He considerado: 3,5 l/100km.
- La reducción de emisiones debida a la reducción de peso es un parámetro difícilmente cuantificable, ya que depende del ajuste que tenga cada motor en particular. No obstante, se considera como valor medio que la reducción de 1 kg de peso del vehículo reduce las emisiones en 13 mg de CO₂ por km recorrido.
- La vida útil de un vehículo se estima en 150.000km en todos los casos comparados.
- La cantidad total de material PP/PE TD que presenta el vehículo y que se considera sustituible por Scolefin®, se ha calculado a partir del informe de descomposición por materiales realizado por el departamento de Medio Ambiente de Producto.

	Pieza A		Pieza B		Pieza B x 2	Todas las piezas PP/PE-TD del vehículo	
	Actual	Scofin®	PP/PE -TD15	Scofin®	Scofin	PP/PE- TD	Scofin®
Densidad (g/cm ³)	1,09	0,96	1,01	0,96	0,96	1,01	0,96
Coste material (€/kg)	2,60	2,20	1,60	2,20	2,20	1,60	2,20
Peso pieza (kg)	1,090	0,966	2,291	2,155	4,310	54,45	51,237
Reducción peso (kg)		-0,124		-0,136	-0,272		-3,213
Reducción peso (%)		-11,4		-5,9	-5,9		-5,9
Coste pieza (€)	2,83	2,13	3,67	4,74	9,48	87,12	112,72
Diferencia coste pieza (€)		-0,71		1,07	2,15		25,60
Reducción consumo (l/100km)		-4,96E-04		-5,44E-04	-1,09E-03		-1,29E-02
Reducción de emisiones: (mg CO ₂ por km)		-1,6		-1,8	-3,5		-42,0
Reducción de emisiones en toda la vida útil (g CO ₂)		-242		-265	-530		-6 264

Tabla 10.3: Resultados de reducción de peso y costes económicos por vehículo.

Los resultados obtenidos se han extrapolado para la toda la producción estimada de cada modelo en el mercado europeo con el fin de demostrar que un cambio mínimo en peso o coste para una pieza (cosa que no repercute al usuario) tiene un impacto considerable a nivel global, tanto para el medio ambiente como para la empresa. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 10.4.

SUSTITUCIÓN DE MATERIAL EN PIEZA A		
Producción estimada	620 000	unidades
Reducción total de emisiones	-149,916	t de CO ₂
Ahorro total para la empresa	-439 456,00	€
SUSTITUCIÓN DE MATERIAL EN PIEZA B		
Producción estimada	850 000	unidades
Reducción total de emisiones	-450,84	t de CO ₂
Coste total para la empresa	1 828 180,00	€

SUSTITUCIÓN DE TODO EL COMPUESTO PP/PE TD-X		
Producción estimada	850 000	unidades
Reducción total de emisiones	-5 324,80	t de CO ₂
Coste total para la empresa	21 760 000	€

Tabla 10.4: Resultados de la extrapolación de las reducciones de peso y los costes económicos para toda la producción prevista.

Analizando estos números, es evidente que la sustitución es muy favorable para el caso de la pieza A, ya que supone en mayor medida de lo esperado, un ahorro para la empresa y a la vez una reducción del peso de la pieza y de las consecuentes emisiones de CO₂.

En cambio, no es así para la pieza B y, en general, para la sustitución de los materiales PP/PE con talco por el compuesto Scolefin®. En estos casos, la diferencia en el precio del material hace que la sustitución concurra en sobrecostes para la empresa. Será necesario valorar si la reducción de peso obtenida, así como la reducción de las emisiones, compensa este esfuerzo económico.

CAPÍTULO 11

Conclusiones de la parte experimental

A continuación se presentan las conclusiones de esta parte II de la tesis, tanto las esperadas por el cumplimiento de objetivos, como otras conclusiones que se han extraído a partir de los resultados de los ensayos. Se presentan separadas en tres bloques:

- Conclusiones de la caracterización del compuesto
- Conclusiones de los ensayos de durabilidad
- Conclusiones de la pruebas de aplicación

11.1 Conclusiones de la caracterización del compuesto

De los ensayos de caracterización morfológica, estructural, térmica y mecánica del nanocompuesto de PP con fibras MOS se extraen las siguientes conclusiones:

- Debido a la presencia de todo tipo de aditivos que presenta el compuesto, la naturaleza del material analizado es muy heterogénea. Esto ha dificultado la caracterización detallada de las implicaciones sobre la estructura de los cristales tanto por difracción de rayos X, como por calorimetría, cuyos resultados no esclarecen ningún tipo de diferencia estructural evidente debido a la sustitución de la carga.
- En las imágenes tomadas por SEM apreciamos cómo la presencia de las fibras MOS favorece también una mejor dispersión del talco, ya que se reducen las aglomeraciones de este mineral.
- Podemos asumir que las partículas de elastómero actúan como agentes nucleantes favoreciendo la temperatura de sub-enfriamiento en la formación de los cristales de polipropileno.
- La sustitución progresiva del talco por las nanofibras tipo MOS no tiene un efecto significativo en las propiedades mecánicas del compuesto. Sin embargo, las nanofibras juegan un papel importante en otras propiedades como la calidad superficial y la resistencia al rayado.
- Por otro lado, la poca diferencia observada entre las muestras en los ensayos de tracción es un buen aspecto por lo que concierne a la aplicación de este compuesto

frente a los ya existentes Además, algunos estudios reportan los beneficios de estas fibras ya que también actúan como retardantes de llama [152], [153].

- El contenido en elastómero presente en el compuesto estudiado tiene un papel fundamental en las propiedades de resistencia a impacto. También hemos visto como los mecanismos de deformación se ven drásticamente modificados por la presencia de esta pequeña cantidad (3-5%) de elastómero que contiene el compuesto.
- Sorprendentemente, el material parece absorber más energía cuanto mayor es la energía con la que se solicita a tracción.
- No se puede determinar ninguna contribución de las nanofibras que altere el proceso de degradación del compuesto en este caso estudiado. No obstante, no se puede generalizar y será de interés determinar posibles efectos de esta naturaleza en futuros nanocompuestos analizados.
- El compuesto Scolefin® presenta muy buena resistencia al rayado por ambos factores (afloro de cargas minerales y geometría de las huellas permanentes del rayado). La carga de nanofibra no aflora tan fácilmente a la superficie por la propia geometría y reduce el efecto de emblanquecimiento. Además, en presencia de las nanofibras tipo MOS, se ha observado que la huella en el material es más estrecha, cosa que también favorece los intereses de la percepción del color.
- La presencia de goma provoca una disminución del brillo en la superficie rayada. Esta variable también afecta a las mediciones de ΔL^* desplazando los valores obtenidos hacia percepciones de color más oscuras
- Los resultados del análisis de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COVs), muestran como la presencia de las fibras tipo MOS reduce en un 25% las emisiones de compuestos volátiles, sugiriendo algún tipo de efecto barrera de estas partículas, sobre todo al inicio de su vida útil.

En definitiva podemos concluir que el material parece ser aplicable dados los resultados obtenidos en la caracterización, pero debemos fijarnos también en su comportamiento frente al paso del tiempo y la exposición a los agentes climáticos.

11.2 Conclusiones de los ensayos de durabilidad

En este apartado se agrupan dos tipos de conclusiones: las que se refieren al comportamiento del material frente a las pruebas de envejecimiento acelerado y, por otro lado, las respectivas

al diseño y ejecución de los experimentos.

Sobre el comportamiento del material

- La progresiva sustitución del talco por las fibras tipo MOS como cargas minerales no tiene ningún efecto sobre los procesos de degradación iniciados en el material.
- Se descarta que la pérdida de agua observada en las fibras MOS por encima de los 200°C afecte a los procesos de degradación del PP, o al menos que lo haga en mayor forma que el talco.
- La degradación prematura observada durante los experimentos de envejecimiento a 150 °C se atribuye finalmente a la insuficiente estabilización del compuesto durante su preparación. Por lo tanto, la necesidad de adicionar más estabilizantes y antioxidantes será un asunto a tener en cuenta para posteriores lotes del material.
- Es posible que la presencia de partículas de elastómero dispersas en la matriz de PP sí que jueguen un papel en la degradación del material, por lo menos en las primeras etapas de exposición a la temperatura. En ambas temperaturas de envejecimiento ensayadas se observa una ligera pérdida de las propiedades mecánicas tras las primeras horas de exposición.
- Durante la exposición a temperaturas elevadas, parece que las cadenas de elastómero adquieren suficiente energía para aumentar su movilidad y, en consecuencia disminuir la viscosidad. Esto puede mejorar el “efecto de mojado” (aumento de la superficie de contacto) sobre las cargas minerales.
- Referente a la resistencia al rayado, hay que remarcar el oscurecimiento observado en la percepción del color. También se atribuye a la presencia de goma y la variación de las propiedades tras las primeras horas de exposición a altas temperaturas.
- Durante el rayado, las partículas de elastómero sufren un estiramiento que modifica la percepción del color en la zona de huella, debido al efecto de matizado del brillo. A su vez, el brillo también influye en la percepción del color dentro del eje claro – oscuro, de modo que se explica el descenso de los valores observados de ΔL^* hasta valores negativos.
- En cuanto a las emisiones, transcurridas 2000h de exposición térmica, todos los componentes volátiles ya se han escapado del material, y al realizar el ensayo, las emisiones de COVs detectadas son prácticamente nulas.

Sobre el diseño y la ejecución de los experimentos

A parte de estas conclusiones de carácter técnico acerca del material, y en la línea de los objetivos fijados, se pueden extraer otras conclusiones acerca del diseño y el proceso experimental después de haber realizado este proyecto.

- Para la preparación de muestras hubiera sido interesante disponer de un lote de material con el 10% de nanofibras y sin talco, para evaluar especímenes sin la influencia del silicato.
- Del mismo modo, disponer de algunas muestras con mayor porcentaje de nanofibra podría aclarar la influencia de estas partículas sobre las propiedades mecánicas del compuesto. No obstante esto quedaba fuera del alcance del estudio diseñado y además concurre en costes más elevados de material.
- En cuanto al equipo usado en las pruebas de tracción a alta velocidad, la posibilidad de adquirir una célula de carga que se ajuste más a las necesidades de los materiales plásticos permitiría tener mayor definición y posiblemente reducir la dispersión de datos obtenida.
- Otro aspecto importante recae en la mordaza móvil para la sujeción de las probetas. Habría que adquirir una pinza que asegure la transmisión uniaxial de la fuerza, ya que la actual presenta una pequeña asimetría que puede traducirse en componentes de esfuerzo de cizalla en la probeta.

11.3 Conclusiones de las pruebas de inyección de piezas reales

Por lo que refiere a las pruebas de inyección de piezas reales, pese a no haber obtenido ninguna pieza con un acabado suficientemente bueno para las exigencias de calidad de la marca, hemos podido extraer conclusiones relativas al propio desarrollo de las pruebas, a los cálculos de ahorros de peso y costes económicos, y a la validación del material.

Sobre el desarrollo de las pruebas

- Se hubiera requerido más tiempo para ajustar los parámetros de inyección en ambos casos, sobre todo para la pieza B, y poder presentar piezas con mejor acabado. La limitación temporal de la realización de pruebas viene condicionada por la necesidad

de parar la producción de una línea, en una empresa que trabaja con procesos JIT (del inglés, just in time).

- Los defectos que presentan las piezas inyectadas son debidos en ambos casos a que el molde está optimizado para otros materiales.
- El compuesto Scolefin® parece ser más apropiado para piezas alargadas, ya que su gran fluidez permite que el material corra bien a través del molde.
- En el caso de la pieza B, en cambio, esta gran fluidez es un aspecto que juega en contra, ya que el material no debe correr tanto para llenar el molde correctamente.
- La fluidez del material también es un parámetro ajustable durante la preparación del compuesto mediante aditivos, pero esto da lugar a un nuevo compuesto, distinto al caracterizado previamente.
- El diseño de nuevos moldes prototipo permitiría la obtención de piezas con excelente calidad y de las dimensiones requeridas ya que se podrían calcular los errores debidos a la contracción del nuevo compuesto. En el caso de la pieza A, por ejemplo, un ajuste en las dimensiones del molde y la reducción del paso de flujo en los puntos de entrada del material serían suficiente.
- Los tiempos de ciclo de inyección de las nuevas piezas no se pueden estimar debido a que el molde usado no se ajusta al material Scolefin®. Lo que sí se ha observado es que debido a la mayor fluidez que tiene el nuevo compuesto puede llenar los moldes más rápido, aunque en algunos casos, el material necesita más tiempo de refrigeración antes de la apertura del molde.
- Se puede resaltar como aspecto positivo que, en ambas piezas producidas, el perfil de temperaturas configurado para la inyección del nuevo compuesto presenta unos valores ligeramente inferiores. Por lo tanto, las exigencias energéticas para su transformación también se verán menguadas.

Sobre los cálculos de reducción de peso y costes.

- Para la pieza B no ha sido posible determinar empíricamente el peso de las piezas, ya que en ninguna se ha conseguido el llenado total del molde. Lo mismo sucede en lo respectivo a las diferencias de contracción.
- En la inyección de la pieza A se ha conseguido una reducción del peso de la pieza del 11,4%. No obstante, dado que la pieza resultante es 1 cm más corta, en una pieza realizada para la serie, la reducción de peso real podría caer algún punto hasta valores

cercanos al 10%.

- La reducción de emisiones debido a la ligera reducción de peso de estas piezas concretas tiene un impacto muy pequeño cuando se calcula sobre un vehículo, pero esto se magnifica hasta centenares de toneladas de CO₂ al extrapolarlo a toda la flota producida de un modelo.
- El cálculo aproximado de la reducción de emisiones, suponiendo una sustitución de todos los compuestos poliméricos por otros cuya reducción de peso aproximada sea del 6 %, alcanza valores de unos miles de toneladas. Cabe considerar, no obstante, el coste que pueda suponer esta mejora medioambiental para la empresa.
- La posible sustitución del compuesto polimérico en la pieza A conlleva también beneficios económicos para la empresa (más de 400 000 €), en gran parte debidos a la reducción del precio del material y de la cantidad de material necesario para la producción de piezas.
- En cambio para la sustitución del compuesto en la pieza B, pese a la reducción de peso y la consecuente reducción de la cantidad del material por pieza, la diferencia en el precio del compuesto hace que las piezas producidas con Scolefin® conlleven un sobrecoste ligeramente por encima de los 2€ por coche.
- En vista de estos resultados, se hace evidente la necesidad de comparar holísticamente las ventajas e inconvenientes que ofrece una sustitución de materiales en la línea de este estudio. Para ello es esencial el desarrollo en paralelo de la investigación presentada en la parte III de la tesis.

Sobre la validación del nuevo compuesto

Estas son las observaciones consensuadas entre los ingenieros de calidad participantes de las pruebas de validación:

- El aspecto de las piezas ha sido valorado negativamente por la presencia de brillos, marcas en puntos de inyección y alguna línea de unión. Conviene discernir entre los defectos producidos por molde inadecuado de los que puedan ser producidos por el material.
- El lote de material preparado para las pruebas supera los ensayos de envejecimiento térmico a 150 °C durante 400h. Esto confirma que el material puede estabilizarse mejor.

- Las notas de resistencia al rayado y olor son poco satisfactorias en comparación con los ensayos ya realizados sobre placa de laboratorio. (Resistencia al rayado $\Delta L^*=2,6$; Olor: 5).
- Según explica el proveedor del material, ambos resultados son fruto del proceso de extrusión en la preparación de la granza. Dicho proceso fue realizado por debajo de la capacidad de producción de la extrusora debido a la poca cantidad solicitada para las pruebas de inyección (500kg). El proceso de extrusión a una capacidad inferior a la de producción, conlleva un llenado incompleto de la máquina y aumenta el tiempo de residencia del material en su interior. Esto se traduce en una dispersión incompleta de algunas cargas (que explica los malos resultados a rayado) y una mayor oxidación del polímero (que explica el aumento de los olores).
- Los resultados del resto de propiedades ensayadas son buenos y perfectamente comparables a los obtenidos en anteriores caracterizaciones.

PARTE III:

VALORACIÓN DE ALTERNATIVAS NANOTECNOLÓGICAS

Introducción

La parte III de la tesis pone las bases para un ejercicio de generalización a partir de lo concreto, cosa que aporta valor a la investigación. La comparación entre alternativas para satisfacer una misma función en el vehículo es (y seguirá siendo) un ejercicio complejo. La naturaleza nanotecnológica de posibles soluciones en un futuro próximo, abre nuevos paradigmas en la evaluación de alternativas, y dificulta, como hemos visto, la aplicación de las herramientas existentes para tal fin.

Este bloque empieza con un estado del arte en referencia a las metodologías de valoración y selección de alternativas nanotecnológicas (Capítulo 12), justificando la aplicación de métodos de análisis multicriterio (MCDA) como la mejor opción para el análisis en este paradigma. Se analizarán en cada caso las fortalezas y debilidades con el fin de poner las bases para el desarrollo de una herramienta que se ajuste mejor a las necesidades del sector de la automoción y a los objetivos metodológicos descritos en el capítulo 6.

Una vez planteada la metodología de trabajo, en los capítulos consecutivos se presentará el desarrollo del modelo propuesto de ayuda a la toma de decisión para la selección de compuestos y nanocompuestos plásticos, basada en métodos de análisis multicriterio. Ésta permite una visión holística entre variables de valor, económicas, funcionales y ambientales; cosa que resulta esencial para un correcto análisis y la posterior elección de aquellas alternativas que resulten más apropiadas en cada caso.

La definición de la herramienta desarrollada aborda cronológicamente las siguientes etapas:

- La selección del modelo multicriterio más apropiado para la herramienta. (Capítulo 13)
- La definición y ponderación de los criterios que se valorarán. (Capítulo 14)
- Cómo se valorarán las alternativas respecto a cada criterio.(Capítulo 14)

Una vez presentada la herramienta, la parte III de la tesis finaliza con la validación de la misma mediante su aplicación a un caso de estudio hipotético de selección de compuesto para la producción de paneles puerta de vehículos (Capítulo 15). Este ejercicio permite, además de la validación de la herramienta propuesta, extraer las conclusiones referentes a este bloque metodológico.

CAPÍTULO 12

Métodos específicos de valoración de nanomateriales

12.1 Retos a afrontar en la valoración de alternativas nanotecnológicas

En estos últimos años se ha debatido extensamente sobre la difícil aplicación de herramientas de análisis cuantitativo (como los ACV) en estudios de alternativas que implican nanomateriales. Como hemos visto en el capítulo 4 de la presente tesis, por un lado, la falta de datos cuantitativos concretos sobre los posibles efectos al medio ambiente y a la salud humana hacen que no sea posible el cálculo de algunos indicadores que alimentan las categorías de impacto intermedias, como efecto carcinógeno, efectos respiratorios, bio-acumulación, etc.

Hoy por hoy, es todavía muy limitada la información validada que está disponible en este sentido, ya que no existe todavía ninguna política de regulación del mercado de nanomateriales a nivel comunitario. Por ahora, el registro de empresas, fabricantes, consumidores y productos “nano”, está a criterio de cada país miembro. Sin datos sobre los procesos de producción ni sobre métodos de fabricación, es muy difícil disponer de datos cuantitativos y de calidad.

Esta realidad no es casual ni intencionada. Tampoco nueva, ya que en la historia reciente de la tecnología encontramos situaciones similares como por ejemplo en la aplicación de CFC's [154], Amianto [155], entre muchos otros. También en la actualidad existen debates sobre la influencia de nuevas tecnologías como la telefonía móvil y la comunicación inalámbrica en nuestra salud y nuestro entorno debido a la creciente exposición a radiaciones electromagnéticas de baja energía [156]. Con esto quiero apuntar que la incertidumbre es un aspecto importante a tener en cuenta con los nuevos desarrollos, y por tanto a la hora de decidir su aplicación en productos finales.

En el particular caso de la nanotecnología, el nuevo paradigma que se abre presenta un aspecto muy importante a resaltar. Y es que la aplicación de estos nuevos desarrollos no tiene un ámbito de aplicación concreto. Para bien o para mal, su aplicación es transversal y se da en casi todos los sectores industriales, como hemos visto en el capítulo 1.

De este modo se hace evidente la necesidad de poder comparar las alternativas nanotecnológicas para su aplicación en soluciones tecnológicas reales, sin tener que esperar a

la disponibilidad de datos objetivos concretos, cosa que no se prevé a corto plazo. El problema de fondo no es la falta ni la inconsistencia de los datos, sino el desconocimiento sobre cómo hay que caracterizar y medir ciertos parámetros de las nanopartículas y por ende, la inexistencia de estándares que formulen unos procedimientos de análisis que permitan la comparación de los distintos estudios que se realicen.

En el siguiente apartado se acotarán las necesidades y requisitos para el caso de la selección de nanocompuestos poliméricos permitiendo definir cómo deberá ser la herramienta propuesta en esta tesis para tal fin. Asimismo se describe la metodología de trabajo seguida para el desarrollo de la herramienta, que será presentada en el capítulo 14.

12.2 Necesidades y requerimientos para la valoración de nanocompuestos aplicados en automoción

Una vez constatado que el prefijo “nano-” trae consigo asociada una nube de incertidumbres, y que por esta razón las metodologías de análisis y valoración que utilizan variables objetivas para el análisis de alternativas no resultan fiables en este contexto; cabe estudiar la posibilidad de usar herramientas con una base de análisis más subjetiva.

Sin lugar a dudas, las matemáticas han permitido modelar el proceso de toma de decisiones. Existen diversidad de herramientas y metodologías para tal fin que han permitido recrear de forma objetiva y cada vez más certera los contextos en los que se toma en una determinada decisión. Pero en realidad, la subjetividad es un aspecto inherente a la toma de decisiones debido a la “carga emocional” en los juicios de valor obtenidos de los expertos, y también de la postura del agente decisor [157]. Dichos juicios se basan en parte en las creencias, opiniones y expectativas de los mismos, más allá de los datos objetivos que se puedan valorar. Como apunta Miguel Córdoba en su libro sobre la toma de decisiones publicado en 2004 [158]: “Existen elementos propios del ser humano que, en su totalidad, las matemáticas no pueden determinar”.

Por otro lado, la valoración de nanocompuestos y de alternativas nanotecnológicas en general debe poderse hacer de forma comparativa con otras alternativas de la misma naturaleza, pero también es necesario establecer un marco de estudio que permita compararlas con las alternativas actuales, digamos, de naturaleza no nano. Este aspecto resulta esencial ya que la aplicación de nanocompuestos para piezas plásticas de automoción pasa forzosamente por la sustitución de los compuestos utilizados en los actuales productos.

La valoración de alternativas deberá tener un enfoque funcional, ya que debido a las exigencias que el sector requiere para los materiales usados, hay que garantizar el cumplimiento de funciones, tanto aquellas que se definan como básicas como las que se entienden como secundarias o de soporte a la función principal. Desde un punto de vista funcional, las alternativas a valorar deberán presentar el mismo nivel de satisfacción de funciones como mínimo; y si es posible mejorarlo respecto al estado actual.

Pese a la más que comentada incertidumbre asociada a los efectos medioambientales de la aplicación a gran escala de las nanotecnologías emergentes, es necesario buscar una fórmula para valorar el potencial impacto generado en este sentido. Quizás en primera instancia hay que ajustarse al estado del conocimiento actual, pero a medida que vayan conociendo y estandarizando métodos para la evaluación ambiental de nanotecnologías, será esencial poder incorporarlos también a las herramientas de toma de decisión para la selección de nuevos compuestos poliméricos.

Más allá de las implicaciones técnicas y ambientales que pueda tener la aplicación de nanocomposites en el automóvil, se deben analizar también implicaciones económicas, de calidad del producto y de valor para el usuario, como criterios a considerar en la toma de decisión entre alternativas.

Por esta razón y por lo comentado anteriormente, las herramientas de análisis multicriterio (MCDA) son la mejor opción en este caso. Se conocen aplicaciones de métodos MCDA para lo que aquí concierne, que es la selección de materiales [159]. Justifican el uso de herramientas MCDA para esta finalidad debido a su mayor alcance sobre otros métodos de selección de materiales, como el conocido método Ashby o herramientas como el ACV.

12.3 Análisis multicriterio aplicado a la nanotecnología

12.3.1 Análisis bibliográfico

Desde finales de la década pasada, se planteó el uso de métodos multicriterio para la evaluación de las implicaciones ambientales de los nanomateriales. Igor Linkov es uno de los investigadores que más ha impulsado esta línea de evaluación, aplicando distintos métodos MCDA para valorar el impacto de los nanomateriales, tanto en la salud humana como en los ecosistemas. Las ventajas de usar herramientas multicriterio para tal fin, son básicamente dos.

Por un lado se pueden transformar valoraciones cualitativas en cuantitativas, y por otro lado hay métodos que permiten contemplar la incertidumbre asociada a la evaluación de cada criterio.

Tras realizar una búsqueda en tres bases de datos con los términos clave: “*MCDA multi-criteria nano**” he obtenido los siguientes resultados: *Scopus* (5), *Science Direct* (25) y *Web of Science* (8). También lo he completado buscando las mismas palabras clave en *google scholar*. He añadido algunas publicaciones que no aparecían en las otras bases de datos.

El hecho de obtener un número muy reducido resultados ha permitido refinarlos, quitando aquellas publicaciones que no se ajustaban exactamente a lo deseado. No se han considerado los capítulos de libros (3 resultados [7][160][161]). El resultado final de esta búsqueda realizada el 9 de julio de 2014 se presenta en la tabla 12.1 y en la figura 12.1 de forma gráfica:

TÍTULO ALR TÍTULO	AUTORES	REVISTA	AÑO	REF.
Multi-criteria decision analysis and environmental risk assessment for nanomaterials	Linkov, I. et al.	JOURNAL OF NANOPARTICLE RESEARCH	2007	[162]
Nanotoxicology and nanomedicine: making hard decisions	Linkov, I. et al.	NANOMEDICINE- NANOTECHNOLOGY BIOLOGY AND MEDICINE	2008	[163]
Coupling Multicriteria Decision Analysis and Life Cycle Assessment for Nanomaterials	Seager, T.P. & Linkov, I.	JOURNAL OF INDUSTRIAL ECOLOGY	2008	[164]
Risk-based classification system of nanomaterials	Tervonen, T et al.	JOURNAL OF NANOPARTICLE RESEARCH	2009	[165]
Decision-making for new technology: A multi-actor, multi-objective method	Cunningham, S.W. et al.	TECHNOLOGICAL FORECASTING AND SOCIAL CHANGE	2009	[166]
Selecting manufacturing technology Using Integrated Risk, Life Cycle Assessment and Decision Analytical Framework	Canis, L. et al.	ENVIRONEMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY	2010	[167]
Multicriteria mapping of stakeholder preferences in regulating nanotechnology	Hansen, S.F.	JOURNAL OF NANOPARTICLE RESEARCH	2010	[168]

TÍTULO ALRTÍCULO	AUTORES	REVISTA	AÑO	REF.
Nanotechnology risk assessment and risk management perspectives	Valverde Jr, L.J. et al.	NANOTECHNOLOGY LAW AND BUSINESS	2011	[169]
Coupling Multi-Criteria Decicion Analysis, Life Cycle Assessment, and Risk Assessment for Emerging Threats	Linkov, I. & Seager, T.P.	ENVIRONEMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY	2011	[170]
Horses for courses: risk information and decision making in the regulation of nanomaterials	Christian, E.H. et al.	JOURNAL OF NANOPARTICLE RESEARCH	2011	[171]
A decision directed approach for prioritizing research into the impact of nanomaterials on the environment and human health	Linkov, I. et al.	NATURE NANOTECHNOLOGY LETTERS	2011	[172]
Nanotechnology and Its Impact on Construction: Bridging the Gap between Researchers and Industry Professionals	Teizer, J. et al.	JOURNAL OF CONSTRUCTION ENGINEERING AND MANAGEMENT-ASCE	2012	[173]
Technology selection: application of the PROMETHEE in determining preferences-a real case of nanotechnology in Iran	Ghazinoory, S. et al.	JOURNAL OF THE OPERATIONAL RESEARCH SOCIETY	2013	[174]
For nanotechnology decisions, use decision analysis	Linkov, I. et al.	NANO TODAY	2013	[175]
A web-based tool to engage stakeholders in informing research planning for future decisions on emerging materials	Powers, C. M. et al.	SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT	2014	[176]
Sustainable nanotechnology: Defining, measuring and teaching	Subramanian, V et al.	NANO TODAY	2014	[177]
Analysis of the potentials of multi criteria decision analysis methods to conduct sustainability assessment	Cinelli M. et al.	ECOLOGICAL INDICATORS	2014	[178]

Tabla 12.1: Resultados refinados del análisis bibliográfico

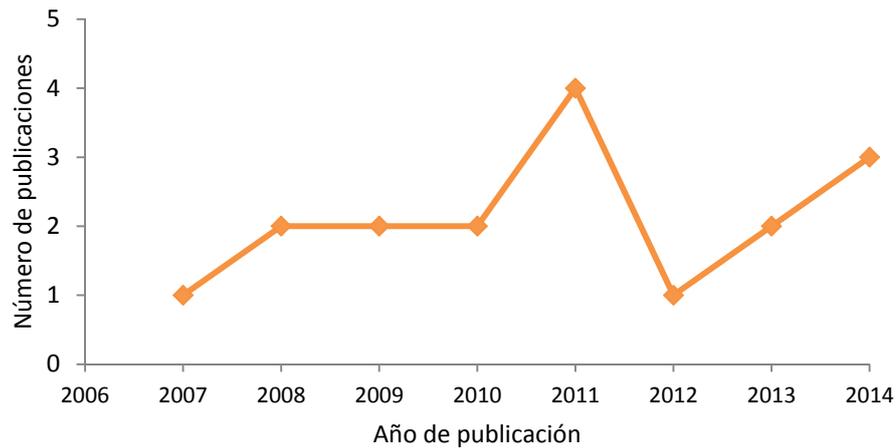


Figura 12.1: Artículos publicados por año

En primera instancia, las deducciones que se pueden sacar de este análisis bibliométrico son claras y concisas:

- Se evidencia la necesidad de aplicar las herramientas multicriterio para la toma de decisiones que afectan al ámbito de la nanotecnología. Varios autores lo justifican, cosa que reafirma mis hipótesis para el estudio.
- La aplicación de herramientas MCDA en ámbitos de nanotecnología es muy reciente. Iniciada en 2007, cabe esperar que no existe una fórmula ampliamente extendida para el desarrollo este tipo de análisis multicriterio.
- La interconexión entre métodos de ACV, análisis de riesgo y análisis multicriterio está presente en la mayoría de publicaciones
- Igor Linkov es primer autor en 6 de las 17 publicaciones listadas y aparece en varias más como autor secundario. La publicación más citada de todas las presentes es su artículo publicado en 2007 y titulado "Multicriteria decision analysis and environmental risk assessment for nanomaterials". Este es el punto de referencia de las publicaciones posteriores, ya que todas ellas citan el artículo de Linkov.

Para comprender el nivel de desarrollo que se ha alcanzado en este ámbito de investigación, presento un análisis cronológico de los artículos y comentando los objetivos y conclusiones de los más relevantes.

12.3.2 Evolución en la aplicación de herramientas multicriterio en el paradigma nanotecnológico

Las primeras publicaciones que relacionan nanotecnología y análisis multicriterio tienen un enfoque justificativo. Pretenden explicar cómo el análisis multicriterio aplicado a la nanotecnología puede ayudar a desarrollar una base para la selección apropiada tanto de soluciones como de políticas o líneas estratégicas.

La necesidad de encontrar maneras de re-concebir los análisis tecnológicos del nivel de riesgo e impacto ambiental para la nanotecnología, es lo que ha promovido el uso de teorías multicriterio, como explican Seager y Linkov [164]. De hecho, Linkov 2007 [162] expone en su artículo que:

“Establecer un marco para la toma de decisiones estratégicas y políticas en presencia de incertidumbre e información incompleta es el reto actual que se debe afrontar en el campo de la nanotecnología.”

En el mismo estudio, el autor propone usar métodos multicriterio para la realización de evaluaciones sobre riesgos ambientales entre varios nanomateriales para una aplicación en concreto. Explica cómo los métodos MCDA ayudan a visualizar la información disponible y las incertidumbres presentes, pero asegura que en ningún caso, el uso de estos métodos sustituye la información que falta. Es muy interesante la comparación que realiza sobre los distintos métodos multicriterio, señalando las fortalezas y debilidades de cada uno.

Menciona los métodos de Teoría de Utilidad Multi-Atributo (MAUT) y el Proceso de Jerarquías Analíticas (AHP) como buenos en los casos en que la métrica para la calificación de las alternativas está clara. Manifiesta que el método de Jerarquías Analíticas (AHP) es más apropiado debido a la naturaleza de las comparaciones por pares, pero califica a ambos como métodos compensatorios, ya que el bajo nivel de rendimiento en un criterio se puede ver compensado por un buen rendimiento en otro criterio. Sobre los métodos de sobrecalificación, menciona su idoneidad cuando la métrica para la evaluación de alternativas no es clara o el nivel de incertidumbre es más elevado.

Por esta razón Tervonen, Linkov y Figueira desarrollan un método llamado SMAA (Stochastic Multi-criteria Acceptability Analysis). Es un método basado en modelos de sobrecalificación tipo ELECTREE, y que es capaz de usar valores y parámetros imprecisos para jugar con la incertidumbre. De este modo se atreven a proponer un método de clasificación para nanomateriales basado en el riesgo [165], desarrollando estos análisis multicriterio con algunos

ejemplos.

Cunningham et al. en 2009 [166] presenta un modelo denominado de intercambio. Exponen las conceptualidades en las que mezcla métodos de evaluación multicriterio con métodos de modelaje multi-actor. No obstante, pocas citas se refieren a este trabajo, quizás poco definido.

Por otro lado, S. Hansen presenta en 2010 un estudio sobre las preferencias de los grupos de interés respecto las políticas de regulación de la nanotecnología. Dicho estudio también se basa en modelos de análisis multicriterio. En este caso en una metodología llamada Mapeo Multicriterio (MCM por sus siglas en inglés) desarrollada por Andy Stirling en 2005 [179], y con un reconocimiento significativo [180]. El método se basa en gran parte en la realización de encuestas a distintos grupos de interés. Los resultados, un tanto esperables, se pueden consultar en el artículo de Hansen [168].

Paralelamente y durante el 2011 Seager y Linkov siguen con su trabajo de unificar métodos de ACV con métodos de análisis del riesgo y herramientas multicriterio. Publican en un artículo, en la revista "Environmental Science and Technology", un marco integrador para la evaluación de nanotecnologías bajo un enfoque de Ciclo de Vida y basado en criterios de análisis del riesgo, pero usando métodos MCDA. Junto con el artículo de 2007, esta es una de las referencias más citadas según las bases de datos. De hecho, Canis L. colabora en la validación de este marco descrito por sus compañeros y presenta un estudio en el que aplica dicho marco multicriterio para determinar la mejor opción para la fabricación de nanotubos de carbono por cuatro vías de síntesis distintas[167]. Posteriormente, Linkov y su equipo, usando el modelo SMAA de sobrecalificación, fueron capaces de llevar el análisis un poco más lejos.

Transformaron de forma ingeniosa el parámetro de "valor de la información" (Vol), que contempla la incertidumbre; en un concepto denominado "valor de la información perfecta", que consigue calcular para cada caso un aumento variable en el valor de cada alternativa [172]. Dicho diferencial que mejora la puntuación de las alternativas y no las perjudica, contempla cuanto más buena sería una alternativa en el hipotético caso de dirigir el esfuerzo de la investigación en un ámbito o en otro. Se demuestra que esto puede alterar el orden de preferencia entre distintas alternativas.

A partir de este momento, la aplicación de métodos multicriterio se enfoca desde una perspectiva de gestión del riesgo. Distintos autores mencionan la necesidad de usar estas herramientas, porque consideran que los métodos tradicionales de análisis del riesgo no contemplan posibles informaciones relevantes de carácter cualitativo y se ciñen a la evaluación

numérica de parámetros científicos e ingenieriles, que simplemente no existen para la mayoría de nanomateriales [37], [43]. Incluso C. Beaudrie propone un método al que llama “courses of horses” [39] (Carreras de caballos) para la evaluación del riesgo y equipara su validez a la de los métodos MCDA de Linkov o a la más que aceptada metodología del “Control Banding” desarrollada por Swuste et al. en 2009 [119].

Entre 2012 y 2013 encontramos un par de publicaciones dónde se aplican métodos multicriterio. Por un lado J. Teizer realiza un estudio para elaborar una lista jerarquizada de cuáles serán las áreas de la nanotecnología que más impactarán al sector de la construcción [173]. También S. Ghazinoory et al. presentan un estudio sobre la aplicación de métodos PROMETHEE y AHP para la selección entre varias nanotecnologías en un caso real [174].

En un curioso artículo, Subaramanian et al. manifiestan la necesidad de re-educar en el concepto de nanotecnología sostenible [177]. Realizan un curioso estudio sobre la percepción de lo que un grupo de estudiantes entiende sobre concepto de nanotecnología sostenible. Después de que los estudiantes consultaran numerosas fuentes de literatura no llegaron a sacar una definición concisa del concepto. No obstante usan modelos AHP para comparar entre tres alternativas idealizadas de nanotecnología sostenible (buena, media y mala), usando “ponderaciones tipo” de los criterios para los grupos de interés: “fabricantes” y “reguladores”. El resultado demuestra cómo, incluso los grupos de interés con una percepción del riesgo más elevado (como los “reguladores”), pueden llegar a favorecer la elección de alternativas nanotecnológicas si estas han sido debidamente diseñadas desde un punto de vista sostenible.

Ya en 2014, C. Powers presenta una herramienta interactiva para la toma de decisión bajo criterios de análisis de sostenibilidad [176]. Es una herramienta presentada por la Agencia de Protección del Medio ambiente de Estados Unidos (EPA) enmarcada en una prueba piloto para su aplicación en nanomateriales. La herramienta se apoya en un software interactivo que permite discernir sobre qué prioridades de investigación hay que seguir para un nanomaterial en concreto, usando un modelo que han denominado “Comprehensive Environmental Assessment (CEA)”. Se basa en una matriz que enfrenta por un lado la importancia de cierto criterio para conducción de análisis del riesgo y por el otro de la fiabilidad de los datos disponibles para evaluar dicho criterio. Cuanto menos fiables sean los datos pero más importantes sean estos para el análisis del riesgo, mayor será la prioridad para investigar en dicho campo.

En mi opinión, este artículo demuestra una vez más el interés de los entes reguladores en dirigir los esfuerzos de investigación hacia la reducción de la actual incertidumbre. Aunque

posiblemente, fruto de estos análisis, se trabaje en la obtención de datos cada vez más fiables; no es viable la aplicación de esta herramienta para la gran variedad de nanomateriales existentes y que existirán. Hay que buscar formas de generalizar el potencial riesgo de familias de nanomateriales, como el uso de modelos más genéricos basados en MCDA o control banding. Los resultados de trabajos tan concretos como el descrito por C. Powers, deberán servir para refinar estos modelos más genéricos.

Por último, Marco Cinelli presenta, en un artículo publicado también en 2014, un buen trabajo de revisión sobre métodos multicriterio y análisis de sostenibilidad [178]. No está focalizado en el contexto de la nanotecnología, pero lo he incorporado en la bibliografía ya que será de gran utilidad para la elección del modelo multicriterio en el desarrollo de la herramienta objetivo de esta propuesta.

El artículo valora el desempeño de cinco métodos MCDA según diez necesidades que debe cumplir una herramienta para el análisis de sostenibilidad, como: facilidad de uso, gestión de la incertidumbre, enfoque de Ciclo de Vida, apoyo de software, etc.

Además de estos resultados, el artículo de Cinelli ofrece gran variedad de referencias acerca del desarrollo de análisis multicriterio, que también serán de gran utilidad para el desarrollo de la investigación propuesta. En este sentido, recordar que el objetivo de la investigación es el desarrollo de una herramienta para la selección de alternativas en un contexto industrial, así que habrá que plantear debidamente que modelo MCDA puede ser el más apropiado, buscando el equilibrio entre fiabilidad, robustez y facilidad de uso.

12.4 Metodología de trabajo para el desarrollo de la herramienta

Hemos visto en el estado de arte, cómo en la mayoría de los casos se propone el uso de herramientas MCDA bajo un enfoque de gestión del riesgo, para la toma de decisiones a nivel político o de estrategias de investigación. No obstante, tal como se ha explicado en los objetivos, lo que pretendemos con la investigación aquí propuesta es introducir también otros criterios que valoren las variables económicas, funcionales y de valor que puedan aportar las nanotecnologías y en especial los nanocomposites en el sector de la automoción.

Es cierto que gestión del riesgo y el enfoque de Ciclo de Vida son aspectos esenciales en la herramienta a desarrollar y por eso los trabajos descritos anteriormente son de gran utilidad.

Para ello, el marco descrito por Seager y Linkov [170], que ya integra ACV y Análisis de Riesgos, es un buen punto de partida. En la figura 12.2 se presenta este marco modificado para introducir también criterios económicos y funcionales, y todo ello contemplando cada una de las etapas de la cadena de valor del producto.

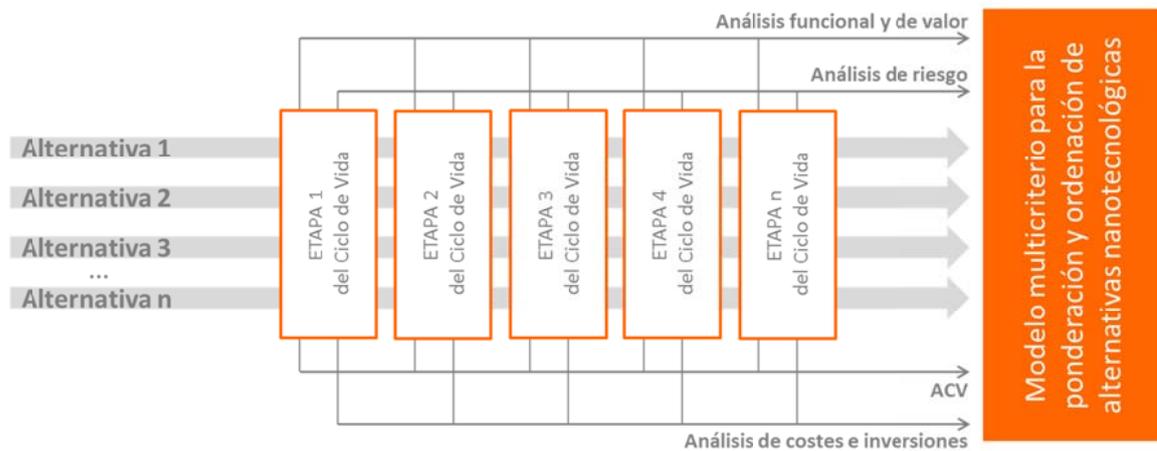


Figura 12.2: Esquema del marco de trabajo para el desarrollo de la herramienta multicriterio.

No hay que olvidar que en un contexto de empresa, el cumplimiento de la legislación es un aspecto fundamental para el correcto desarrollo de sus actividades y también debe contemplarse en la herramienta.

Dado que la aplicación de estos métodos se realiza con grupos de trabajo que integran distintos actores representando distintos grupos de interés, de alguna manera hay que conseguir integrar las opiniones aquellos actores que, dentro de la cadena de valor son afectados por la decisión tomada sin participar de ella.

En el marco descrito, se plantean cuatro “familias” de criterios a evaluar. A continuación se describen brevemente:

- **Criterios de función, desempeño y valor:** Estos criterios servirán para valorar la idoneidad de las alternativas bajo un punto de vista funcional. Es decir, se valorará el nivel de cumplimiento de las funciones que la alternativa tiene establecidas para satisfacer las necesidades del diseño. Pese a que las alternativas que se comparen serán todas para una misma aplicación, el grado de satisfacción de múltiples funciones puede ser distinto en cada caso. La previa realización de análisis funcional y análisis de desempeño puede resultar en un listado de criterios y requerimientos que se podrán utilizar para el posterior análisis MCDA.

- **Criterios económicos:** En este bloque se valorarán las alternativas según su coste en cada etapa del proceso de desarrollo. Hay que tener en cuenta que el precio no refleja el coste real que pueda tener una alternativa nanotecnológica. Al tratarse de tecnologías emergentes, pueden tener asociadas en muchos casos, la necesidad de un proceso de adquisición de equipos o adecuación de instalaciones por parte de algún actor (p.e. fabricantes, recicladores,..) El impacto económico derivado de estas actividades debe poderse asociar a algún criterio de evaluación. Los equipos y las instalaciones son amortizables, pero el gasto de inversión es, claramente, un factor condicionante en un proceso de toma de decisiones.

- **Criterios de ACV:** Está ampliamente reconocido que la realización de estudios de ACV completos para nanotecnologías no es fiable, de hecho en la mayoría de casos no es ni viable. A pesar de ello, el enfoque ACV está presente en el marco planteado. Algunos de los resultados que nos puede ofrecer este tipo de análisis pueden representar por ellos mismos criterios a evaluar en el posterior análisis multicriterio. Algunos ejemplos podrían ser: eficiencia en el consumo de energía, consumo de agua,... o incluso algunas categorías intermedias del propio estudio de ACV (como el cambio climático, que responden a las emisiones de sustancias conocidas y medibles) pueden suponer criterios importantes a la hora de valorar la idoneidad de las alternativas.

- **Criterios de Análisis del riesgo:** Para la determinación de criterios en este sentido, la bibliografía es mucho más amplia, como hemos podido ver anteriormente. No obstante, es donde los datos empíricos son más escasos y menos fiables. Se establecerán los criterios de riesgo que se estimen más oportunos después de valorar con los grupos de interés la idoneidad de los distintos métodos propuestos en la bibliografía, como los de Linkov y Tervonen[165], Beaudrie[171], Swuste[119] o Powers [176]; entre otros.

Hay que remarcar que la elección definitiva de los criterios es una tarea que se ha realizado mediante entrevistas, reuniones con expertos y encuestas a distintos actores involucrados. Del mismo modo, la definición de las escalas para la evaluación del cumplimiento de los criterios por parte de cada alternativa, serán consensuadas entre varios actores. Todo ello dependerá, en gran parte, del método MCDA que se elija usar como base para la herramienta a desarrollar.

En la figura 12.3 se muestra el proceso de desarrollo de la herramienta multicriterio de una forma esquemática, dónde podemos ver la secuencia de tareas. Las actividades clave que han

dado como resultado la herramienta para la selección de nanocompuestos en aplicaciones de automoción son:

- **Selección del modelo multicriterio** en el que se basará la herramienta para la evaluación de alternativas nanotecnológicas. Esta actividad influirá sobre las restantes, de modo que se discutirá y debatirá en profundidad con distintos actores, qué tipo de modelos matemáticos son más idóneos para la herramienta que se pretende desarrollar y en el contexto que se pretende aplicar.
- **Definición y estructuración de criterios** y subcriterios para la evaluación. En cada caso el grupo de análisis decide los criterios a tener en cuenta poniendo un énfasis especial en definir cómo se valorarán las alternativas para cada criterio concreto.
- **Validación de la herramienta** mediante aplicación a casos prácticos en el sector de la automoción. He tomado como caso de estudio la selección de compuestos para ser aplicado en paneles puerta realizando una ponderación de los criterios para esta finalidad.



Figura 12.3: Esquema de la metodología a seguir para el desarrollo de la herramienta multicriterio. En naranja: flujos normales. En negro: flujos de retroalimentación.

Un aspecto que no se detalla en el esquema de la figura 12.3 es la presentación de los resultados, pero es obvio que una de las tareas más importantes a realizar será la de

determinar de qué forma se presentan los resultados del análisis. Parece una cosa simple, pero es de vital importancia que al final del proceso los actores puedan interpretar los resultados de una forma fácil, clara e inequívoca.

Lo que sí consta en el diagrama y es muy importante para la consecución de la investigación, es el hecho de validar el modelo propuesto. Para ello se aplicará el modelo resultante a un caso práctico. Se recogerá la impresión de los participantes y se analizará la consistencia de los resultados con el fin de validar el modelo.

No sería inteligente desarrollar un modelo cerrado para incidir en la toma de decisiones de un sector que se encuentra en su infancia, y que es sujeto de constantes y numerosos cambios. Se deberá desarrollar un modelo suficientemente abierto y adaptable, que incorpore futuras modificaciones a medida que se adquiera experiencia en su uso y aumente la disponibilidad de datos consistentes para su alimentación.

CAPÍTULO 13

Selección del método multicriterio

13.1 Métodos multicriterio existentes

Si se considera apoyar el desarrollo y la implementación de la nanotecnología, deberíamos preguntarnos cuáles son las rutas alternativas para alcanzar los mismos objetivos que buscan dichas nanotecnologías y cómo se comparan todas las alternativas en cuestiones sociales, ambientales y éticas [179]. El análisis multicriterio es una herramienta de ayuda a la toma de decisiones, que analiza el rendimiento de distintas alternativas de acuerdo con diferentes criterios, cuya importancia relativa también se tiene en cuenta.

Igual que las metodologías de evaluación tecnológicas, el enfoque multicriterio ha sido desarrollado y usado desde hace muchos años. Existen diferentes enfoques y metodologías que difieren en la manera de procesar la información, y en consecuencia, también en la cantidad o calidad de la información que se necesita para su desarrollo y en la forma en que se presentan los resultados. No obstante, todos los enfoques comparten las cuatro etapas básicas del análisis multicriterio. Estas son:

- 1) Caracterizar una serie de “opciones” alternativas disponibles para alcanzar una meta particular.
- 2) Desarrollar un conjunto de “criterios” relevantes para evaluar diferentes opciones.
- 3) Evaluar cada opción por medio de la asignación de la “puntuación” numérica para su rendimiento de acuerdo con cada criterio.
- 4) Asignar un “peso” a cada criterio para reflejar su importancia relativa para los actores involucrados.

El grupo de alternativas a considerar puede ser (i) un conjunto infinito donde cada alternativa se define en función de los valores que puedan tomar las variables del problema; o (ii) un conjunto finito, compuesto de alternativas eficientes definidas a priori. En la investigación propuesta se trabajará con métodos para la evaluación de un conjunto reducido de alternativas descritas. Esto descarta el uso de los métodos multicriterio más simples, como son la programación lineal multiobjetivo y la programación por metas; cuyo objetivo es dar un conjunto de soluciones eficientes a un problema con varios objetivos que pueden definirse en función de variables cuantificables. No obstante, estos métodos pueden resultar útiles en fases

previas al análisis para refinar el conjunto eficiente de soluciones a comparar si este es muy amplio.

Salvando los matices de cada uno, los modelos multicriterio más relevantes se pueden agrupar básicamente en tres familias:

- Métodos basados en funciones de valor
- Métodos de sobrecalificación
- Métodos de jerarquías y redes analíticas

13.1.1 Métodos basados en funciones de valor

Estos métodos asocian una puntuación numérica o valor V a cada alternativa. El orden de preferencia viene dado por la lista ordenada de valores V para cada alternativa. De modo que la alternativa "a" será mejor que la "b", si y solo si, $V(a) > V(b)$.

Destacar dos de estos métodos: La "Teoría de Valor Multi-Atributo" y la "Teoría de Utilidad Multi-Atributo" (MAVT y MAUT respectivamente, por sus siglas en inglés).

En MAVT se calculan los valores para cada alternativa según la función aditiva siguiente:

$$V_i = \sum_{j=1}^m w_j V_{ij} \quad (\text{Ec. 13.01})$$

Donde, V_i es el valor global de la alternativa "i", V_{ij} es la puntuación de dicha alternativa respecto al criterio j ; y w_j es la importancia relativa asignada al criterio "j".

Para que este modelo funcione de manera apropiada, los criterios deben satisfacer la condición de independencia preferencial, de modo que ningún criterio puede depender de la puntuación asociada a otro criterio [181]. Para puntuar cada alternativa bajo un criterio, debe establecerse una escala de medición. Eso permite que criterios que sean cualitativos se puedan valorar de forma cuantitativa. Además, la simplicidad del método lo hace muy fácil de usar. Por otro lado, es un método compensatorio y tiene una fuerte dependencia a los pesos asignados a cada criterio.

La Función de Utilidad Multi-atributo (MAUT) puede considerarse una extensión de la anterior. Permite comparar y ordenar alternativas en presencia de incertidumbre definiendo para cada alternativa una función de utilidad multi-atributo $U(Z^i)$. A diferencia del método anterior, que

asignaba un valor dentro de una escala intervalo, ahora se describe en términos de una distribución de probabilidad para el atributo asociado a dicho criterio, el cual debe ser cuantitativo y medible en una escala intervalo. Z^i Representa el vector de valores aleatorios del atributo.

Del mismo modo que antes, para que la alternativa “a” sea mejor que la “b” es preciso que $E[U(Z^a)] > E[U(Z^b)]$. $E[U(Z^i)]$ es la esperanza matemática de $U(Z^i)$, que se calcula:

$$E[U(Z^i)] = \sum_{j=1}^m \left[k_j \int U_j(Z^i) f(Z^i) d(Z) \right] \quad (\text{Ec. 13.02})$$

Dónde: $U_j(Z^i)$ es la función de utilidad parcial de la alternativa “i” en relación al criterio j; $f(Z^i)$ es la función de probabilidad asociada a Z^i ; y k_j el coeficiente de ponderación del criterio “j”. El resultado también rinde un conjunto de valores globales $E[U(Z^i)]$ que permite el ordenamiento de las alternativas.

MAUT es una metodología más compleja en su entendimiento y requiere de un nivel de información elevado. La definición de funciones de utilidad para cada criterio no es una tarea fácil, cosa que puede afectar al rendimiento de los actores participantes del análisis si los conceptos no están claros. Todos los criterios deben asociarse a atributos cuantificables, lo que puede limitar los criterios utilizados. No obstante, es uno de los pocos métodos que incorporan incertidumbre y la actitud ante el riesgo del decisor.

13.1.2 Métodos de sobrecalificación

Estos métodos están basados en relaciones de sobrecalificación que puedan existir entre cada dos alternativas del grupo más que en la evaluación individual de cada una de ellas. Podríamos decir que: Una alternativa “a” sobrecalifica a una alternativa “b” si “a” es tan buena como “b” en la mayoría de criterios y no significativamente peor en el resto[181]. En función del método concreto, varía el manejo de las relaciones de sobrecalificación para el ordenamiento de alternativas. Aquí definiré los métodos ELECTRE y PROMETHEE.

Los métodos de la familia ELECTREE (de sus siglas en francés) fueron desarrollados por Bernard Roy, la primera versión se presentó en 1968 y ha sufrido numerosas actualizaciones hasta el día de hoy. Existen herramientas informáticas especialmente diseñadas para el desarrollo de los análisis multicriterio mediante esos métodos.

La información inicial necesaria para el análisis es una matriz cuyas entradas corresponden al rendimiento $z_j(i)$ de cada alternativa "i" evaluada bajo el criterio de decisión "j". A cada criterio también se le asigna un coeficiente de ponderación k_j que depende del juicio de los participantes en el análisis. Entonces se definen de manera secuencial una serie de coeficientes:

1. La definición de los umbrales de indiferencia q_j , preferencia p_j y veto v_j para cada criterio "j", que permiten la valoración de las sobrecalificaciones entre pares. A partir de la asignación de los umbrales, se procede al cálculo de los índices de concordancia entre alternativas.
2. La definición del índice de concordancia $C_j(a, b)$ entre dos alternativas para el criterio "j", ponderando con los pesos asignados a cada criterio permite el cálculo del índice global de concordancia $C(a, b)$
3. Calcular los índices de discordancia entre alternativas. $D_j(a, b)$
4. Definición de los índices de credibilidad $S(a, b)$, a partir del índice global de concordancia y los índices parciales de discordancia.
5. Cálculo de la denominada " λ -preferencia", un último índice que permite realizar la ordenación de las alternativas.

El proceso de toda esta información se realiza mediante algoritmos complicados, difíciles de entender para los participantes, al igual que los conceptos de umbrales de indiferencia, preferencia y veto. Además, su inadecuada asignación puede modificar significativamente los resultados. No obstante, es un método bastante completo y extensivamente utilizado.

Por otro lado está la familia de métodos PROMETHEE (de sus siglas en inglés). Se presentaron por primera vez en 1982 en la conferencia "L'ingénierie de la decision" de la mano de J.P. Brans de la Université Laval de Canadá. También han ido evolucionando hasta la actualidad como ELECTREE y existen softwares para su aplicación.

Los métodos PROMETHEE se basan en el concepto de "intensidad de preferencia" de una alternativa sobre otra $P_j(a, b)$, descrita en función de la diferencia entre los rendimientos de las alternativas: $d = [z_j(a) - z_j(b)]$ con relación al criterio "j". El valor de la función de preferencia oscila entre 0 y 1. También existen umbrales de indiferencia y preferencia, pero en este caso son descritos por un conjunto limitado de funciones que proporciona el propio método. Estos métodos también se basan en la comparación por pares, de modo que el índice de preferencia se calcula:

$$P(a, b) = \sum_{j=1}^m P_j(a, b) w_j \quad (\text{Ec. 13.03})$$

Dónde $P_j(a, b)$ varía según la función de preferencia escogida y w_j es el peso relativo del criterio "j". A partir de los índices de preferencia se calculan las relaciones de flujo para cada par de alternativas comparado, teniendo en cuenta que entre dos alternativas hay flujos recíprocos. Estos se calculan según:

$$\text{- Flujo positivo: } \Phi^+(a) = \frac{1}{(n-1)} \sum P(a, b) \quad (\text{Ec. 13.04})$$

$$\text{- Flujo negativo: } \Phi^-(a) = \frac{1}{(n-1)} \sum P(b, a) \quad (\text{Ec. 13.05})$$

$$\text{- Flujo neto } \Phi(a) = \Phi^+(a) - \Phi^-(a) \quad (\text{Ec. 13.06})$$

Básicamente, cuanto mayor sea el flujo neto, mejor será la alternativa. Distintas evoluciones del método usan algoritmos distintos para producir ordenamientos completos de las alternativas, basados en relaciones de sobrecalificación e indiferencia.

La gran ventaja de los métodos de sobrecalificación es que se basan en la comparación por pares, que es la forma más parecida a como los individuos toman las decisiones de forma natural cuando se trata de juzgar preferencias entre varias alternativas de un conjunto. Pero no obstante, presentan una limitación, que es la dependencia en la asignación de pesos a los criterios, que debe realizarse por consenso del grupo.

Además los resultados tienen una fuerte dependencia al grupo de alternativas, si una alternativa es añadida o extraída del grupo el resultado se altera [182].

13.1.3 Métodos basados en jerarquías y redes analíticas

Estos métodos fueron desarrollados por Thomas Saaty en 1986 y han sido refinados con el tiempo [183]. Se caracterizan por utilizar una estructura jerárquica o una red para describir el problema y las interacciones entre sus elementos. Ambos modelos permiten la incorporación al proceso de los juicios de los grupos de interés afectados por la decisión, que juegan un papel muy importante en dos aspectos:

- En la ponderación de la importancia de un criterio sobre otro respecto a un tercero jerárquicamente superior.
- En el grado de cumplimiento de cada alternativa respecto cada criterio, evaluándolo de

forma relativa a otra alternativa del conjunto.

Así pues, las comparaciones por pares se usan tanto para los criterios como para las alternativas. En consecuencia el volumen de datos y cálculos es mucho mayor, pero los resultados de mejor calidad y refinados según cada grupo de interés participante del análisis. Los paquetes de software Expert Chice® y Super Decisions®, ambos de carácter comercial, han sido expresamente desarrollados para la ejecución de análisis según el Proceso de Jerarquías Analíticas (AHP) y el Proceso de Redes Analíticas (ANP) respectivamente.

Para el proceso de Jerarquías analíticas, lo primero que se hace es estructurar un árbol jerárquico dónde el nivel superior está ocupado por el objetivo fundamental a alcanzar. El segundo nivel corresponde a los criterios generales o más importantes, que serán desglosados en sub-criterios en el tercer y cuarto nivel de la jerarquía. Finalmente, en el último nivel se colocan las alternativas.

Una vez todo ha sido estructurado, se procede a las comparaciones por pares entre elementos del mismo nivel jerárquico. La determinación del peso se realiza preguntándose cuanto mejor es el elemento "i" que el elemento "j", con relación al elemento jerárquicamente superior. Las comparaciones se inician con las alternativas, valoradas según cada uno de los criterios del nivel inmediatamente superior. Luego se continúa comparando los criterios entre sí en los niveles sucesivamente superiores hasta llegar al más alto. En la tabla 13.1 se muestra la escala fundamental que usa el AHP para las comparaciones por pares:

w_i/w_j	DEFINICIÓN	EXPLICACIÓN
1	Igual	Ambos criterios se consideran igualmente importantes
3	Moderada	El criterio "i" es ligeramente más importante que el criterio "j"
5	Fuerte	El criterio "i" es fuertemente más importante que el criterio "j"
7	Muy fuerte o demostrada	El criterio "i" es mucho más importante que el criterio "j"
9	Extrema	El criterio "i" es incuestionablemente más importante que el criterio "j"
2, 4, 6, 8	Valores intermedios	Valores intermedios

Tabla 13.1: Escala fundamental propuesta por Saaty para las comparaciones por pares.

En caso de que el criterio “j” sea más importante que el criterio “i”, el valor a asignar es el inverso. Así, los valores $[a_{ij} = w_i/w_j]$ obtenidos del juicio individual de cada participante en cada ronda de comparaciones binarias, se acomodan en una matriz $[A]$ idealmente recíproca, pero que si el decisor no es consistente, la matriz puede verse perturbada. Operando con estas matrices se calculan los índices de consistencia y se determina la confiabilidad de los resultados.

Finalmente, el peso global asociado a cada criterio (o alternativa en el último nivel) se obtiene multiplicando su peso local por el peso global del criterio superior al que se relaciona. La suma de los pesos globales de cada alternativa respecto a cada criterio proporciona la evaluación de cada alternativa. Si se desea tener un resultado consolidado para el grupo, se presenta la media geométrica de los resultados individuales de cada participante.

Por otro lado tenemos el Proceso de Redes Analíticas (ANP), como una extensión del AHP. Éste permite considerar la interacción entre los distintos factores del proceso de evaluación. Para ello utiliza redes en lugar de una jerarquía para representar el problema. Una red define las interacciones entre los componentes de un problema y los elementos de cada componente. Los niveles de una jerarquía equivalen a los componentes o grupos de elementos en una red, de modo que puede llegarse a construir una red a partir de una jerarquía aumentando las conexiones para permitir la interacción entre y dentro de los componentes. La figura 13.1 muestra la diferencia en el planteamiento del problema entre AHP y ANP.

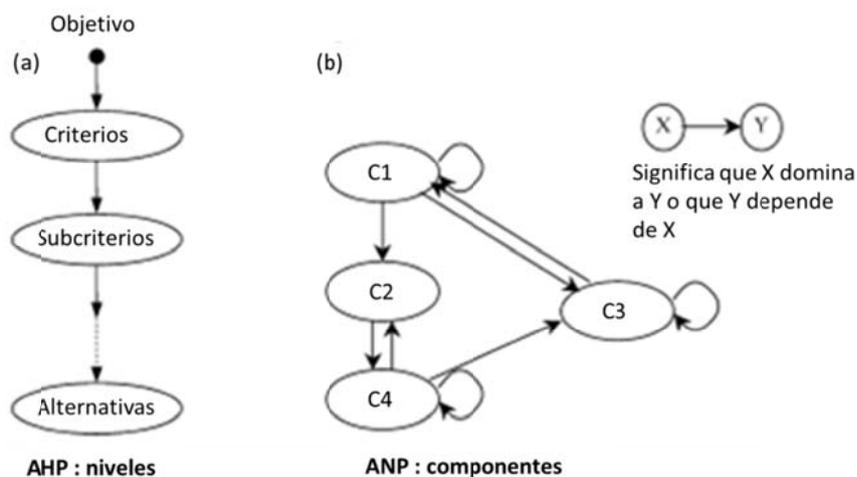


Figura 13.1: Esquema representativo del planteamiento del problema según los procesos jerárquico (a) y de redes (b). Adaptado de Hemmati, S [184].

Un componente C_i puede tener varios elementos (e_{i1}, e_{i2}, \dots) . Dichos elementos pueden

interactuar con elementos del mismo componente C_i o de otro componente C_j , con relación a un criterio de control. Para cada criterio de control se precisa:

- Obtener primero la matriz de componentes a partir de las matrices de las comparaciones por pares, cuyas columnas contienen el vector de intensidades de impacto de los componentes de la red sobre otro componente.
- Construir la supermatriz ponderada $[W']$ a partir de las submatrices ponderadas de elementos $[W_{ij}']$. Para ponderar dichas matrices se toma la submatriz de cada elemento y se multiplica por el peso en la matriz de componentes.
- Esta matriz es elevada a potencias sucesivas hasta que los valores en las filas converjan al mismo valor para cada columna en la matriz. Así se obtiene el resultado para cada criterio de control, que pueden después ponderarse en función de la importancia relativa de cada criterio.

Finalmente, ya sea con un vector para cada criterio o con una ponderación de los mismos según la importancia relativa de los criterios, la alternativa con mayor valor será la preferida.

Los métodos basados en jerarquías y redes analíticas terminan siendo muy intuitivos a la hora de su aplicación, por mucho que parezcan muy complejos. La construcción de una jerarquía o red para definir el problema facilita la comprensión del mismo y la comunicación entre los participantes del análisis. En este sentido, el proceso de redes (ANP) resulta más complejo debido al establecimiento de relaciones entre los componentes del sistema. También destacar que estos métodos incorporan al proceso los grupos involucrados y permiten el cálculo de los índices de consistencia de juicios individuales y de grupo.

No obstante, es preciso mencionar un problema que presentan AHP y ANP. Varios autores (según Parodi [182]), cuestionan la conveniencia de dichos métodos debido al fenómeno de inversión del orden de las alternativas que se produce por la adición de una alternativa "irrelevante". El problema se produce porque algebraicamente, la nueva alternativa afecta de forma diferente a las preferencias relativas de las alternativas para cada criterio. Pese a que el autor del modelo (Saaty) discute estas críticas, propone utilizar valores o calificaciones absolutas para las alternativas en relación a cada criterio, en lugar de usar las comparaciones por pares. De esta forma cada alternativa se evalúa frente a un ideal cuya puntuación es uno. Al valorar de forma independiente las alternativas, una que sea poco relevante al introducirla al conjunto de análisis quedará ubicada más abajo que las alternativas más relevantes y no podrá revertir su posición.

13.2 Selección del método MCDA base para el desarrollo de la herramienta.

La aproximación preferencial es uno de los métodos MCDA más usados actualmente [185] y constituye la base del presente estudio. No obstante, los estudios existentes que usan AHP para la selección de materiales en automoción tienen un marco de actuación muy específico [186], [187], y lo que se desarrolla en el presente estudio pretende ser una herramienta con una aplicación más amplia dentro del sector.

La herramienta desarrollada y presentada en el siguiente capítulo, tiene sus raíces en la metodología preferencial de Proceso de Jerarquías Analíticas (AHP), desarrollada y evolucionada por T.[188] Así que los criterios para la evaluación de alternativas se estructuran jerárquicamente en consecutivos niveles dónde los criterios de nivel inferior dependen de criterios definidos en un nivel superior. Tanto la priorización de los criterios como la evaluación de alternativas se establecen mediante comparación por pares, usando la escala de preferencias propuesta por el mismo Saaty y representada en la figura 1.

Se justifica el uso de la metodología AHP por varios motivos. En primer lugar porque las matrices de comparación por pares se consideran la forma más parecida a como las personas tomamos decisiones en la realidad [182]. Además, la estructuración jerárquica de los criterios permite una fácil comprensión de los aspectos asociados al problema planteado y de las relaciones que existen entre dichos aspectos o criterios.

Posiblemente, el uso del método de Proceso de Redes Analíticas (ANP), también desarrollado por Thomas Saaty [189], podría ser una buena alternativa al AHP y ayudar aún más a la comprensión del problema de decisión. No obstante, en este caso se ha desestimado por el contexto en el que se realiza el estudio. Los profesionales del sector de la automoción que han tomado parte en la definición y validación de criterios y que harán uso de la herramienta para la ayuda a la toma de decisiones, no son expertos en métodos de análisis multicriterio. En este contexto el ANP puede resultar bastante complejo, haciendo que la herramienta sea menos atractiva y funcional.

También se ha constatado en estos últimos años, que las metodologías de jerarquías y redes analíticas son las más usadas en problemas de análisis multicriterio. Estudios como el publicado

por [190], muestran claramente que la publicación de estudios basados en AHP y ANP es muy superior desde inicios del presente siglo, en comparación con otros métodos, como los multiobjetivo o los de sobrecalificación.

CAPÍTULO 14

Definición de la herramienta propuesta: Análisis de Valor Multicriterio (AVM)

La industria de la automoción está dedicando muchos esfuerzos a la reducción de peso en los componentes de sus futuros modelos, siempre tratando de mantener (y, si se puede) mejorar las prestaciones y la calidad de los mismos. Reducir peso es una estrategia de diseño que aporta claramente beneficios en el ciclo de vida del producto [88], [191], básicamente porque un menor peso significa menos consumo del vehículo y por tanto menores emisiones en la etapa de uso. Actualmente existen varias estrategias para la reducción de peso usando compuestos poliméricos, como pueden ser: la adición de nanopartículas [82], el espumado de las piezas [192], el uso de mezclas de polímeros [193], entre otras.

Partiendo de la base que todas las posibles alternativas deben ser materiales y compuestos poliméricos que cumplan con las especificaciones de calidad mínimas preestablecidas, seguro que existen diferencias entre dichas alternativas, en cuanto a: la tasa de reducción de peso, sus propiedades mecánicas, los costes del material, los impactos ambientales, etc. En general seguro que algunas satisfacen mejor algunas necesidades que otras y /o aportan algún tipo de valor añadido.

En este estudio se plantea una herramienta de ayuda a la toma de decisión a la que denominamos *Análisis de Valor Multicriterio*, diseñada para la selección de materiales poliméricos aplicados en componentes de automoción. La herramienta aprovecha el marco metodológico del Proceso de Jerarquías Analíticas (AHP) para establecer una estructura de criterios basada en el concepto de valor, y así establecer preferencias existentes entre las distintas alternativas

Sin duda, los métodos de Análisis Multicriterio son muy indicados, ya que nos proporcionan una visión holística del problema de decisión. En el presente trabajo se presenta el marco metodológico de la herramienta de Análisis de Valor Multicriterio.

14.1 Estructuración de criterios

La estructuración de criterios presentada en este estudio no es cerrada para una toma de decisión concreta. Los criterios definidos pueden adaptarse al análisis de alternativas para cualquier pieza/conjunto cuya composición sea de naturaleza polimérica. Simplemente, en cada caso variará la priorización de criterios debido a la naturaleza del problema y al contexto en el que se tome la decisión, pero en cualquier caso, la definición de los criterios se puede considerar independiente a las alternativas.

Los actores que toman parte en este análisis son expertos del sector del automóvil, concretamente ingenieros e ingenieras en áreas como calidad, acabados internos y medio ambiente de producto. Dichos actores han participado de la definición y estructuración de criterios, pero sobre todo han contribuido a la validación final de los mismos.

La versión final acordada después de contrastar y refinar con los expertos entre varios criterios y varias propuestas de estructuración se presenta en la figura 14.1. Se puede apreciar la estructura jerárquica de los criterios, en forma de “clusters” y nodos tal y como se ha introducido en el software SuperDecisions®, comúnmente usado para las metodologías AHP y ANP y perfectamente útil en nuestro caso para el AVM.

En el escalón más alto de la jerarquía se encuentra el objetivo principal. En nuestro caso se trata de la selección de un compuesto polimérico para su aplicación en componentes de automóvil. Debajo nos encontramos con los criterios de primer nivel son tres, y conforman lo que denominamos *matriz de priorización del valor*. Definido de forma más concreta tenemos:

- **Criterios Ambientales (A):** Grupo de criterios para valorar los efectos sobre el medio ambiente atribuibles a cada alternativa.
- **Criterios Económicos (E):** Grupo de criterios que contempla todo lo referente al precio de la alternativa y otros aspectos económicos que se pueden ver afectados por la toma de decisión.
- **Criterios Funcionales (F):** Grupo de criterios cuyo objetivo es sobrevalorar los aspectos funcionales de cada alternativa, tratando de plasmar el valor añadido que puede aportar cada una de ellas.

El resto de la estructura jerárquica se explica detalladamente en el apartado 15.2, dónde se definen los subcriterios de cada grupo empezando por los del segundo y finalmente los de

tercer nivel, siguiendo el orden jerárquico. En el apartado 5.3, para los criterios de éste último nivel también se detallará el método de valoración, ya que sobre ellos se van a establecer las preferencias de las alternativas.

14.1.1 El concepto de valor dentro del modelo

El concepto de valor es en cierto modo confuso y depende de cada sujeto y de cada contexto. En términos de ingeniería, se entiende como valor la capacidad de satisfacer ciertas necesidades o funciones, ya sean requeridas o deseadas en relación a su coste [194], [195]. Podemos por lo tanto expresar el valor como:

$$\text{Valor} = \frac{\text{funcionalidad}}{\text{coste}} \quad \text{Ec: 14.1}$$

Así podemos decir que una mejora en la satisfacción de funciones o una reducción del coste asociado promueven un incremento del valor de un proceso, producto o servicio. El término valor está muy acuñado en la ingeniería moderna y existen gran diversidad de metodologías para el análisis de valor. También se usa el término de ingeniería de valor en la aplicación sistemática de estas metodologías para la mejora de productos o sistemas.

Como se indica al inicio del apartado, a la metodología propuesta la hemos denominado Análisis de Valor Multicriterio debido a la consideración del concepto de valor en dos etapas clave del análisis:

- **En la definición de los criterios de nivel más bajo**, que se realiza teniendo en cuenta los aspectos asociados a lo largo de la cadena de valor del producto, dando lugar, en algunos casos, a criterios compuestos de varios términos, que se valorarán mediante calificaciones. Esto permite al decisor comprender las consecuencias que su decisión pueda tener sobre otros actores de la cadena de valor.
- **En la matriz de ponderación referente al primer nivel de criterios**, donde se ponderan los criterios funcionales respecto a los económicos y los ambientales. En este punto se están confrontando los tres términos de la ecuación de valor, mediante los conceptos de valor (función/coste) y de valor ambiental (función/coste + Imp. Ambiental).

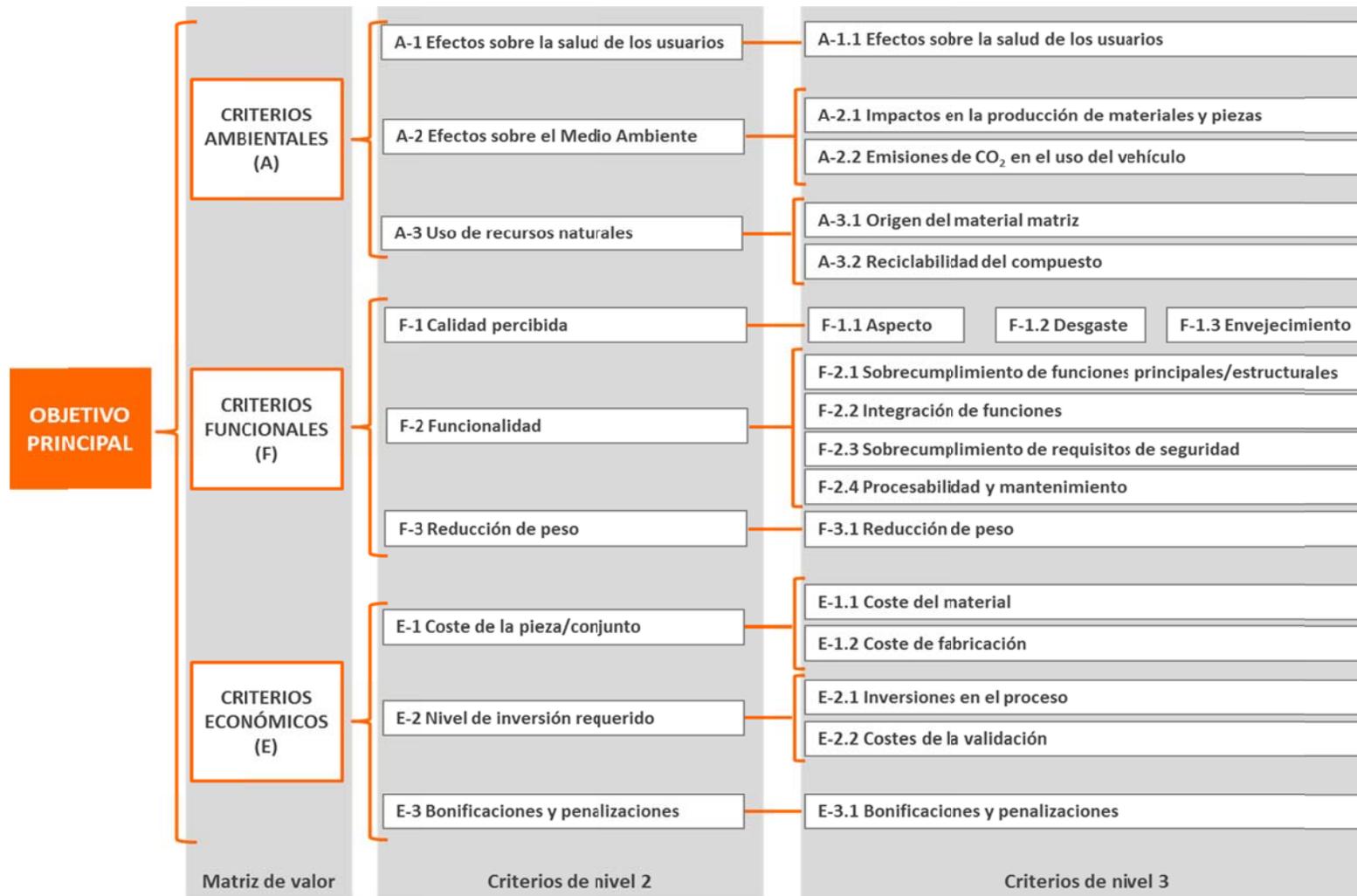


Figura 14.1: Estructuración de criterios del Análisis de Valor Multicriterio.

Esta perspectiva de cadena de valor del producto ayuda a entender, de forma general, si el valor de una alternativa se transmite y es aceptado por los distintos actores que la componen. Esto se considera crucial para la entrada al mercado de los compuestos y nanocompuestos funcionales de última generación [90].

Aplicar la herramienta AVM para apoyar la toma de decisiones resulta en una lista ordenada de las distintas alternativas según su preferencia. Dicha preferencia es dependiente de los criterios definidos. Así que podemos decir, dada la estructura de criterios propuesta, que la preferencia viene marcada por el valor de cada alternativa.

Además, el decisor o grupo decisor puede plasmar su subjetividad a la hora de entender el valor para cada caso de estudio. Simplemente debe indicar la preferencia relativa de entre los tres grupos de criterios: función, coste y medio ambiente. Esta manera de cuantificar el valor de forma subjetiva permite ajustarse más a la realidad y contexto en cada caso de estudio.

14.2 Definición de los criterios a valorar

Los criterios y subcriterios que forman cada una de las tres familias de criterios han sido definidos con la colaboración de ingenieros del Centro Técnico de SEAT y apelando al conocimiento intercambiado con expertos profesionales de empresas proveedoras, como FAURECIA Automotive Systems o RAVAGO Plásticos, predecesoras en la cadena de valor del producto.

14.2.1 Criterios Ambientales (A)

Son todos aquellos criterios que valoran los efectos sobre el medio ambiente derivados de la aplicación de una alternativa. Se han definido tres criterios dentro de este grupo:

- A-1: Efectos sobre la salud de los usuarios
- A-2: Otros efectos sobre el Medio Ambiente:
- A-3: Uso de recursos Naturales:

A-1: Efectos sobre la salud de los usuarios

Criterio que valora el posible efecto sobre la salud de los usuarios de aquellas sustancias nocivas o previsiblemente nocivas. En el contexto de la selección de compuestos poliméricos, hay que poner énfasis en las nanopartículas y sustancias cuya toxicidad presente algún grado de incertidumbre y/o falten datos empíricos contrastados al respecto. Todo el peso de este criterio se aplica a un único sub-criterio en el tercer nivel:

A-1.1: Efectos sobre la salud de los usuarios

Cabe destacar que esto aplica especialmente al inicio y al final de la cadena de valor, cuando se produce el material y cuando se recicla como residuo. En etapas de inyección de piezas, montaje y uso en el vehículo, la liberación de partículas y sustancias nocivas es muy poco probable, ya que se encuentran embebidas dentro de una matriz polimérica.

Existen dos factores que determinan el riesgo para la salud. Por un lado está la peligrosidad de la sustancia en cuestión y por el otro la exposición de los usuarios a dicha sustancia. En primera instancia se propusieron estos dos aspectos como subcriterios para caracterizar el efecto sobre la salud. No obstante, como ninguno es claramente más importante que el otro, se puede considerar que siempre se establecería un valor de 1 (igual de importante) en la comparación por pares con escala de preferencias, y por lo tanto, siempre tendrían la misma importancia relativa. De este modo, valorando ambos aspectos en un mismo criterio nos ahorramos una pregunta en la encuesta y simplificamos la matriz de preferencias.

A-2: Efectos sobre el Medio Ambiente

Criterio que valora de forma global los efectos ambientales derivados de la aplicación de una alternativa u otra. Para este criterio, en el contexto de selección de compuestos poliméricos, se definen dos subcriterios:

A-2.1: Impactos en la producción de materiales y piezas

Este criterio valora los efectos sobre el medio ambiente en las etapas productivas anteriores a la etapa de uso del vehículo que se deriven de aplicar un compuesto concreto para una pieza. Comprende desde la producción de las materias primas hasta el montaje de las piezas en el vehículo, pasando por la fabricación del compuesto y los procesos de transformación para la producción de la pieza concreta.

En este sentido es de vital importancia conocer los procesos productivos asociados a cada alternativa, así como el origen de las materias primas usadas y los procesos de transporte entre las distintas etapas de producción para cada una de las alternativas que se van a valorar y priorizar.

A-2.2: Emisiones de CO₂ durante la vida útil

Comparativa de las emisiones de CO₂ en la vida útil del vehículo (150.000 km) atribuibles al peso de la pieza/conjunto. Este criterio está íntimamente relacionado con el peso, ya que las emisiones de CO₂ en la etapa de uso dependen del consumo de combustible y este, entre otras cosas, del peso del vehículo.

Así se asignará un valor de emisiones de CO₂ proporcional al peso de las piezas preparadas dentro del vehículo. También existe la posibilidad de cuantificar la reducción de emisiones en función de la reducción de peso, sabiendo que a mayor reducción de peso mayor será la reducción de emisiones en la etapa de uso debido a la aplicación del compuesto alternativa.

A-3: Uso de recursos Naturales:

Conjunto de criterios que valoran el origen y el destino de la materia usada. Se compone de dos subcriterios:

A-3.1: Origen del material de la matriz

Criterio que establece preferencias para aquellos compuestos cuya matriz se compone (parcial o totalmente) de algún polímero de origen renovable o bien de polímero reciclado. Se valora positivamente el uso de estos materiales poliméricos ya que disminuyen considerablemente el impacto sobre el uso de recursos naturales.

Actualmente la mayoría de polímeros usados en automoción son polímeros de primera (que no provienen de reciclaje), y además son de origen fósil ya que se fabrican a partir de los compuestos obtenidos en la destilación fraccionada de petróleo. Pese a que existe consciencia de ello, el sector de la automoción no usa polímeros reciclados ni renovables dadas sus limitadas propiedades y su calidad. No obstante, con el uso de nanopartículas es posible mejorar las propiedades de estos compuestos de segunda vida llegando a los requerimientos de calidad exigidos. Así este criterio puede favorecer la aplicación de alternativas que sean ambientalmente favorables en materia de uso de recursos.

A-3.2: Posibilidad de Reciclaje del compuesto

Criterio que valora positivamente aquellos compuestos que sean reciclables. Así como en el caso de subcriterio anterior (A-3.1) no hay una regulación que obligue a un uso mínimo de material de origen renovable, sí que existe regulación legal sobre el uso de materiales reciclables en automoción. La directiva 2000/53/CE [196] y su reciente modificación 2013/28/UE [197], estipulan que, a partir de 2015, el 85% del peso del vehículo debe estar formado por materiales que sean reciclables y/o reutilizables.

Otro aspecto que influye en la reciclabilidad es la facilidad de separación de la pieza en concreto durante el procesado en los Vehículos Fuera de Uso (VFU's). Solamente será importante considerar este aspecto si existen diferencias entre las alternativas analizadas.

14.2.2 Criterios Económicos (E)

Familia de criterios relacionados con el impacto económico derivado de la aplicación de un compuesto alternativa. Existen tres criterios dentro de este grupo:

- E-1: Coste de la pieza / conjunto
- E-2: Nivel de inversión requerido:
- E-3: Bonificaciones y penalizaciones

E-1: Coste de la pieza / conjunto

Grupo de criterios que valora los costes directos asociados a la pieza /conjunto. Obviamente, se priorizarán las alternativas que minimicen los costes. Podemos definir dos subcriterios dentro del coste de la pieza:

E-1.1: Coste del material: Coste (€/kg) del material

Sin más, el precio que el proveedor en cuestión fija para cada compuesto alternativa. En este sentido es importante tener en cuenta la aplicación final, ya que aspectos como el color y sobre todo la cantidad de material necesario para el encargo de producción del vehículo, condicionan el precio que cada proveedor fija por kg de material preparado.

E-1.2: Coste de fabricación

Coste atribuible a los procesos de transformación por kg producido o por pieza. No hay duda que si los procesos de transformación de la granza en piezas finales presentan un gran consumo de energía, esto tendrá un impacto sobre el coste de las piezas. Así es necesario conocer este parámetro, que además tiene impacto sobre actores predecesores en la cadena de valor, para definir el coste de la pieza de forma complementaria al precio del material.

E-2: Nivel de inversión requerido

Grupo de criterios que valora el nivel de inversión requerido para la obtención de la Pieza o conjunto. Está compuesto por dos subcriterios en el tercer nivel jerárquico:

E-2.1: Inversiones en el proceso

Necesidad de inversiones en equipos nuevos o modificaciones de los procesos productivos de los materiales y piezas. Ya sean necesarias para el procesado del material debido a su composición y exigencias de preparación, o bien por la aplicación de medidas de PRL específicas. Sea como sea, se debe garantizar: la correcta producción del compuesto, la correcta producción de piezas y el correcto procesado al fin de su vida útil. Así hay que tener en cuenta los procesos productivos en toda la cadena de valor del producto.

E-2.2: Costes de Validación del material

Inversión requerida para la realización de ensayos de caracterización, validación y liberación del material por parte del departamento de calidad del fabricante. Se considera una inversión ya que, una vez validado el material, éste puede usarse para otros modelos, vehículos e incluso otras marcas del consorcio.

Cada material, en función de su naturaleza y composición deberá someterse a una serie de pruebas que pueden ser distintas en tipo y número. Así puede que algunas alternativas requieran de una inversión mayor a otras en este aspecto.

E-3: Bonificaciones y penalizaciones

Grupo de criterios que valora los aspectos económicos asociados al cumplimiento o al incumplimiento de estándares legales y/o normativas internas. Todo el peso de este criterio se aplica a un único sub-criterio en el tercer nivel:

E-3.1: Bonificaciones y penalizaciones

Si los hay, hay que contemplar posibles costes de sanciones por el incumplimiento de normativas. Y del mismo modo, si existen, los ingresos adicionales por el cumplimiento de objetivos u otro tipo de bonificaciones que puedan jugar un papel importante a la hora de preferir una alternativa a otra desde la perspectiva económica.

14.2.3 Criterios Funcionales (F)

En el sector de la automoción, como en muchos otros, una posible solución debe cumplir unas especificaciones mínimas de funcionalidad para que se pueda considerar una alternativa real. Como veremos, para esta familia de criterios se tratará de medir cuanto mejor cumplen estas exigencias mínimas unas alternativas respecto las otras.

Esta familia de criterios presenta tres subcriterios en el segundo nivel:

- F-1: Calidad percibida
- F-2: Funcionalidad
- F-3: Reducción de Peso

F-1: Calidad percibida

Grupo de criterios para priorizar por sobrevaloración lo relacionado con la percepción de calidad de la pieza / conjunto, debida a la naturaleza del propio material. Se compone de tres criterios en el tercer nivel jerárquico:

F-1.1: Aspecto

En este criterio se considerará el aspecto como la calidad aparente del producto entregado en

cada eslabón de la cadena de valor. Eso incluye: calidad de la granza del compuesto (especialmente en temas de ajustes de color) y la calidad aparente de las piezas inyectadas con el compuesto (concordancia en color, brillo y grabado respecto lo deseado).

También contempla la aparición de deformaciones, errores de franquicias y tolerancias durante la fase de montaje. Por último, si se conoce la opinión de un experto en la materia, se puede contemplar la calidad del material de segunda para producir compuestos reciclados.

Es evidente que es un criterio compuesto de muchos términos, pero así se vuelven a considerar los efectos de usar un compuesto u otro para otros actores de la cadena de valor. Eso complica la valoración de a las alternativas para este criterio, de modo que será necesario fijar alguna escala de calificaciones.

F-1.2: Desgaste

Criterio que valora la resistencia al desgaste y a la abrasión producida por fricciones, así como la resistencia a sustancias químicas. Cuanto mayor sea la resistencia al desgaste mejor calidad percibida tendrá la pieza en cuestión.

F-1.3: Envejecimiento

Este criterio contempla la correcta estabilización del compuesto en su síntesis, cosa que previene el envejecimiento prematuro y las degradaciones del material debido a los procesos transformación. Otro aspecto muy importante que incluye este criterio es el envejecimiento del material por acción de la humedad, la temperatura y la radiación solar, que en algunos casos puede provocar la pérdida de calidad percibida o funcionalidad con el tiempo.

F-2: Funcionalidad

Grupo de criterios que sobrevalora la funcionalidad de cada alternativa. Partiendo de la base que todas las alternativas bajo estudio cumplen las prestaciones mínimas establecidas por el decisor, cabe priorizar las alternativas respecto al sobre-cumplimiento de los siguientes cuatro criterios de tercer nivel:

F-2.1: Sobrecumplimiento de funciones principales / estructurales

Criterio referido a la satisfacción de necesidades estructurales y mecánicas de la alternativa. Se priorizarán las alternativas con mejores propiedades mecánicas. Este es un ejemplo de criterio cuantificable mediante los valores de las propiedades de cada alternativa.

Cabe decir pero, que cada aplicación requiere de unas exigencias distintas (más resistencia a tracción o a flexión, o a impacto) acorde con las funciones estructurales que tenga definidas. Además para la mayoría de aplicaciones son varios los parámetros que son estrictamente necesarios para el correcto desempeño de la pieza, y no son términos que se pueda sumar, restar o promediar, ya que se refieren a cosas distintas.

Nuevamente se propondrá en el siguiente apartado una escala de calificación para la valoración de las alternativas respecto a este criterio compuesto.

F-2.2: Integración de funciones

Este criterio contempla la satisfacción de funciones secundarias o complementarias por parte de cada alternativa. Existen muchas funciones, como puedan ser: confort, aislamiento, elegancia, mayor usabilidad,... que aportan valor añadido a una alternativa. Por tanto se priorizarán aquellos compuestos que integren mayor cantidad de funciones en su aplicación.

Un ejemplo podría ser la comparativa entre dos compuestos cuyas propiedades mecánicas son muy parecidas y por lo tanto las funciones principales se cumplen de igual manera, pero que una presenta propiedades de auto-limpieza mientras el otro no.

F-2.3: Sobrecumplimiento de requisitos de seguridad

Se valoran las aportaciones de cada alternativa en aspectos de seguridad (activa o pasiva), más allá del mínimo obligado por ley. Se priorizarán aquellos compuestos con mejores propiedades de resistencia a impacto.

Otro aspecto que se debe tener en cuenta al hablar de seguridad y compuestos poliméricos es su capacidad de resistencia a la combustión, medible mediante ensayos específicos. En este sentido, una menor propagación de llama se traduce en una mayor prioridad. De nuevo nos enfrentamos a criterios compuestos de manera que se deberá establecer una escala de

calificaciones para valorar las alternativas respecto a este criterio.

F-2.4: Procesabilidad y Mantenimiento

Este criterio valora, por un lado, la amabilidad del compuesto con el método de fabricación. Esto se estipula considerando la complejidad y la variabilidad en el ajuste de parámetros que necesita cada compuesto para un mismo proceso de transformación en la producción de piezas.

Por otro lado, el mantenimiento juega un papel importante a lo largo de la cadena de valor. Cabe considerar la influencia de cada material en la degradación de moldes y otros equipos. Así como las necesidades de mantenimiento y recambio durante el uso del vehículo, si procede en función de cual sea la aplicación.

F-3: Reducción de peso

Criterio establecido para valorar la reducción de peso de la pieza o conjunto para cada alternativa. Todo el peso de este criterio se aplica a un único subcriterio en el tercer nivel de la jerarquía:

F-3.1: Reducción de peso

Criterio que valora la reducción de peso (masa reducida o porcentaje de reducción de peso) de cada alternativa respecto a la solución análoga aplicada en el último modelo en producción. Este criterio sí se puede valorar de una forma directa, ya sea mediante la masa reducida por pieza o bien comparando las densidades de cada compuesto polimérico.

14.3 Valoración de alternativas para cada criterio

En este apartado se expone cómo se debe realizar la valoración de las alternativas respecto a los criterios de tercer nivel. Algunos de ellos son cuantificables objetivamente, con lo que se puede establecer o asumir una relación de preferencia lineal con los parámetros

cuantificables. En algunos casos se recomienda usar la información facilitada por otras herramientas de análisis, usando los resultados para establecer las preferencias entre las alternativas para un criterio concreto.

En otros casos, ya sea por la imposibilidad de cuantificar objetivamente la satisfacción de un criterio o bien porque la definición del propio criterio contemple varios aspectos independientes; las preferencias se establecerán mediante calificaciones o “ratings”. Así se pueden cuantificar las valoraciones subjetivas y realizar las comparaciones por pares entre las alternativas estableciendo las preferencias en cada caso.

A continuación se explicará cómo valorar las alternativas respecto a cada criterio, pero antes cabe explicar cómo se realizaran las comparaciones por pares entre las alternativas cuyas valoraciones no presentan una relación lineal con las preferencias. Esto se consigue usando la escala de preferencias propuesta por T. Saaty para los modelos AHP y ANP. En la figura 14.2 se presenta dicha escala de preferencias, que es la misma usada para las comparaciones por pares entre los criterios.

Igual de preferente		moderadamente mejor		Fuertemente mejor		Muy fuertemente mejor		Extremadamente mejor
1	2	3	4	5	6	7	8	9

Figura 14.2: Escala de preferencias propuesta por T. Saaty para la comparación por pares entre alternativas respecto a un criterio

14.3.1 Criterios Ambientales

A-1.1: Efectos sobre la salud de los usuarios

Criterio a minimizar

La valoración de alternativas respecto a este criterio, es uno de los puntos más críticos por su incertidumbre. Es posible que para compuestos comúnmente usados en el sector se puedan conocer datos concretos sobre su composición y la toxicidad de los componentes. Pero es muy probable que para materiales de nueva generación y sobre todo para nanocompuestos, dichos datos toxicológicos no se conozcan detalladamente. Por este motivo se propone hacer uso de herramientas de Prevención de Riesgos Laborales (PRL) de tipo cuantitativo cuando se

conozcan datos, o bien de la diferencia respecto los valores regulados por ley o Valores Límite Ambientales (VLA).

Cuando no se conozcan datos o estos no sean contrastados, habrá que usar herramientas de tipo cualitativo. En este sentido, las herramientas desarrolladas estos últimos años como “Stoffenmanager” [198], o “Control Banding Nano-tool” [119] clasifican las actividades con nanopartículas entre varios niveles de riesgo y proponen actuaciones en función del nivel resultante. Así, estos mismos niveles de riesgo nos pueden servir para valorar las alternativas y establecer la base sobre la que se realizarán las comparaciones preferenciales.

A-2.1: Impactos en la producción de materiales y piezas

Criterio a minimizar

Hay que valorar los impactos ambientales de las etapas previas a la fase de uso del vehículo. Para aquellas alternativas para las que sea posible, se pueden tomar datos de estudios de Análisis de Ciclo de Vida de la pieza en cuestión, considerando aquellas categorías de impacto que tengan una mayor contribución en las etapas anteriores a la fase de uso.

En caso de no disponer de datos fiables para la consecución de un ACV, se puede comparar el potencial de reducción del consumo energético en fases productivas debido a los requisitos de procesado propios de cada compuesto alternativa, ya que el consumo de energía es el aspecto que más peso tiene en estas primeras etapas del ciclo de vida del producto [105].

A-2.2: Emisiones de CO₂ durante la vida útil

Criterio a minimizar

Para la valoración de las alternativas respecto este criterio, simplemente se establece una relación lineal entre la reducción de las emisiones atribuibles a la pieza (o la reducción del peso de la pieza) y las preferencias entre las alternativas.

Para el cálculo de emisiones de CO₂ atribuibles a la pieza, se considera que por cada kg de peso reducido se reducen 13 mg de CO₂ / km en el consumo del vehículo. Suponiendo una vida útil de 150 000 km se pueden calcular fácilmente las emisiones atribuibles a la pieza en cuestión para toda la vida útil del vehículo.

A-3.1: Origen del material de la matriz

Bajo la perspectiva de este criterio, las alternativas pueden ser 100% de origen renovable (o reciclado); 0% de origen renovable, si es que se componen de materiales poliméricos de primera; o bien presentar un cierto porcentaje de material de origen renovable / reciclado en su composición. Por esta razón se puede asumir que la preferencia es lineal al porcentaje de material renovable o reciclado que presente cada compuesto alternativa.

A-3.2: Posibilidad de Reciclaje del compuesto

Normalmente, los materiales plásticos usados en automoción son reciclables con la finalidad de cumplir con la legislación en materia de VFU's. No obstante, si por la naturaleza de algunos aditivos a cargas presentes, el material se considera no reciclable, esto debe penalizar la alternativa en cuestión.

En cuanto a la facilidad de separación de las piezas en los VFU's, hay que valorar las alternativas solamente si presentan alguna diferencia en este sentido. De ser así, se procederá a realizar la valoración mediante las calificaciones:

- Muy fácil de separar
- Fácil de separar
- Difícil de separar
- Muy difícil de separar
- Imposible de separar

Posteriormente, las calificaciones serán convertidas en preferencias mediante el mismo software de análisis SuperDecisions®.

14.3.2 Criterios Económicos

E-1.1: Coste del material: Coste (€/kg) del material

Criterio a minimizar

Para la valoración de alternativas respecto este criterio es posible usar el dato cuantitativo que

se refiere al precio (€/kg) del material. Así se asume una preferencia entre alternativas para este criterio que guarda una relación lineal con el valor del precio.

E-1.2: Coste de fabricación

Criterio a minimizar

Hay dos parámetros cuantitativos que establecen una relación lineal con la preferencia entre alternativas. Por un lado tenemos el valor en unidades monetarias del coste de fabricación. Pero dado que este parámetro no siempre se puede definir o calcular con exactitud, o que el propio proveedor no siempre facilita la información, se puede usar un parámetro mucho más tangible. Se trata del tiempo del ciclo de inyección de la pieza.

Este parámetro es perfectamente medible y sirve de indicador para el cálculo de la capacidad productiva de una línea de inyección. De este modo el tiempo del ciclo de inyección determina la energía consumida atribuible a cada pieza producida y esto se puede asumir como el coste de producción. Así, el mismo tiempo del ciclo (s) se puede utilizar para la valoración de las alternativas respecto a este criterio asumiendo una preferencia directamente proporcional a este parámetro.

Considerar también el coste del procesado al final de la vida útil si es posible conocerlo y si es posible sumarlo cuantitativamente al coste / tiempo de ciclo de los procesos de transformación.

E-2.1: Inversiones en el proceso

Criterio a minimizar

Como se ha comentado, la importancia en este criterio es contemplar toda la cadena de valor del producto. Así, ante la evidente dificultad de recaudar los datos para el cálculo exacto de las inversiones en todos los procesos implicados, existe la posibilidad de valorar las alternativas mediante las siguientes calificaciones según la inversión aproximada que se estime en cada caso:

- No requiere de inversión (0€)
- Nivel de inversión bajo (inferior a 100 000 €)

- Nivel de inversión medio (entre 100 000 € y 1 000 000 €)
- Nivel de inversión alto (superior a 1 000 000 €)

Posteriormente se transformarán las calificaciones de cada alternativa en preferencias.

E-2.2: Costes de Validación del material

Criterio a minimizar

En este caso, los datos para calcular el coste de los ensayos de validación del material es perfectamente conocidos por el departamento de calidad de la empresa. Por esta razón se pueden usar estos datos cuantitativos para valorar las alternativas asumiendo una relación lineal con la preferencia del decisor.

E-3.1: Bonificaciones y penalizaciones

Para la valoración de las alternativas respecto a este criterio también es posible usar datos cuantitativos en unidades monetarias acerca de los incentivos y/o las sanciones que pueda acarrear la aplicación de una alternativa concreta. Obviamente si no existen ni incentivos ni multas, cosa que es muy probable, el valor será cero. No obstante, es necesario este criterio dada la importancia del impacto económico que pueden tener estos aspectos sobre la decisión tomada.

Se considera un criterio a maximizar, pero para ello es necesario definir que los incentivos o bonificaciones se les da un valor positivo, mientras que para las penalizaciones el valor en € será negativo. Si existen ambos valores se tomara la suma de los mismos.

14.3.3 Criterios Funcionales

Para la valoración de alternativas respecto los criterios funcionales, habrá que pensar en la pregunta: ¿cuánto mejor son las prestaciones respecto al mínimo establecido por el decisor? Por tanto, para este grupo de criterios, la valoración de las alternativas será en realidad un ejercicio de sobrevaloración tomando como base los valores mínimos estipulados por los requisitos de Calidad de la marca.

Muchos de los criterios que componen este grupo se pueden relacionar fácilmente con propiedades y características medibles del material, cosa que podría llevarnos a asumir una preferencia lineal de las alternativas en función del valor medido de las propiedades físico-químicas. No obstante, para los criterios que se componen de más de una característica, se recomienda usar calificaciones para la comparación, que posteriormente se traducirán en preferencias usando el software de análisis SuperDecisions®. Sería posible en algunos casos seguir segmentando los criterios en subcriterios a un cuarto nivel jerárquico, pero no interesa complicar más el análisis aumentando el número de matrices de comparación por pares.

F-1.1: Aspecto

Para la valoración de alternativas respecto a este criterio se ha estipulado una escala de calificaciones que permite integrar los distintos términos que lo componen. Dado que el ajuste de color y brillo y los efectos dimensionales son propiedades altamente influenciadas por los procesos de transformación es necesario realizar algún tipo de prueba con las alternativas que permita a los ingenieros de calidad poder realizar la valoración pertinente y asignar una de las siguientes calificaciones a cada compuesto:

- Calidad percibida justa: cuando la valoración de aspecto de la pieza cumple justo con las exigencias mínimas estipuladas por el fabricante.
- Buena calidad percibida: cuando el aspecto de la pieza valorada es superior a lo requerido por las exigencias de calidad.
- Excelente calidad percibida: en los casos que el aspecto de las piezas inyectadas con un compuesto concreto resulte sorprendentemente bueno para los expertos de calidad y en consecuencia sobrepase con creces las expectativas de calidad requeridas.

F-1.2: Desgaste

Podría existir la posibilidad de usar la resistencia al rayado como parámetro directamente proporcional a la preferencia del decisor para la valoración de alternativas respecto a este criterio. No obstante estamos obviando los efectos que las sustancias químicas pueden tener en el deterioro del compuesto plástico que se está valorado. Por esta razón se propone también el uso de una escala de calificaciones que pueda integrar los distintos términos que definen el criterio desgaste. La escala propuesta es la siguiente:

- Resistencia al desgaste mínima: Cuando cumple justo con las exigencias de calidad en cuanto al rayado, abrasión y resistencia a sustancias químicas.
- Resistencia al desgaste buena (descompensada): Para aquellos casos en que se presente una buena resistencia al rayado y abrasión pero una mala resistencia a sustancias químicas, o viceversa.
- Resistencia al rayado alta: Cuando la alternativa presente unas propiedades por encima de lo exigido en ambos términos: de resistencia a la abrasión y a las sustancias químicas.

F-1.3: Envejecimiento

Del mismo modo que en los criterios anteriores, para la valoración de las alternativas bajo la perspectiva del envejecimiento será necesario disponer de piezas inyectadas con los compuestos. Dichas piezas deben ser sometidas a ensayos de envejecimiento acelerado y ensayos de intemperie según las respectivas normas de procedimiento (refs).

Una vez se disponga de los resultados, de forma análoga a los casos anteriores se clasifican las alternativas según la siguiente escala de calificaciones:

- Resistencia al envejecimiento mínima: Cuando cumple justo con las exigencias de calidad en los resultados de las pruebas de envejecimiento acelerado e intemperie.
- Resistencia al desgaste buena (descompensada): Para aquellos casos en que la alternativa presente una buena resistencia al envejecimiento acelerado y no tenga tan buenos resultados en las pruebas de intemperie, o viceversa.
- Resistencia al rayado alta: Cuando la alternativa presente unas propiedades por encima de lo exigido en ambos ensayos, los acelerados y los de intemperie.

F-2.1: Sobrecumplimiento de funciones principales / estructurales

En función de los requerimientos de la aplicación en cuestión, se pueden valorar las alternativas mediante alguna de sus propiedades mecánicas, asumiendo que la preferencia es linealmente proporcional al valor de dicha propiedad.

En cambio, para aquellos casos (la mayoría) en que la funcionalidad estructural venga definida por varias propiedades, se propone el uso de la siguiente escala de calificaciones para la

valoración de alternativas:

- JUSTO: Cumplimiento de los requerimientos mecánicos en valores próximos a las exigencias marcadas.
- BUENO: Cuando alguna de las propiedades (no todas) destaca por estar por encima de los valores mínimos indicados en las exigencias de calidad.
- EXCELENTE: Cuando todas las propiedades mecánicas que definen las funciones estructurales son claramente superiores a los mínimos establecidos.

F-2.2: Integración de funciones

Para este criterio se propone valorar las alternativas en función del número de funciones que son capaces de integrar. A mayor número de funciones mejor se valorará la alternativa, presentando así una relación lineal con la preferencia.

F-2.3: Sobrecumplimiento de requisitos de seguridad

Se han definido dos parámetros cuantificables con influencia sobre los aspectos de seguridad. Uno es la resistencia a la combustión y el otro la resistencia a impacto. Como son cosas que no se pueden promediar, el sobrecumplimiento de este criterio por parte de las alternativas se valora mediante la escala de calificaciones presentada a continuación:

- JUSTO: Cuando los valores de resistencia a la propagación de llama y de resistencia a impacto presentan valores próximos a los mínimos estipulados por calidad.
- BUENO: Cuando uno de los dos valores está claramente por encima de los mínimos marcados pero el otro queda en valores próximos a dichas exigencias.
- EXCELENTE: Cuando ambas propiedades sobrepasan los valores mínimos fijados por los requerimientos de calidad de la aplicación en cuestión.

F-2.4: Procesabilidad y Mantenimiento

Este criterio es el más intangible, y requiere de la opinión de los ingenieros de empresas proveedoras de piezas de plástico encargadas de los procesos de transformación. Se ha consensuado la siguiente escala de calificación para proceder a la valoración de los

compuestos alternativa:

- MUY MALO: Cuando el procesado el compuesto resulte dificultoso por la naturaleza del propio material, promoviendo la variabilidad de los parámetros de inyección para la pieza que se quiere obtener; y además se requiera de operaciones de mantenimiento como la limpieza y el regrabado de moldes.
- MALO: Cuando el procesado el compuesto resulte dificultoso por la naturaleza del propio material, promoviendo la variabilidad de los parámetros de inyección para la pieza que se quiere obtener; pero en cambio no conlleve operaciones de mantenimiento de equipos y moldes.
- BUENO: Cuando el procesado del material se considere estándar en términos de ajuste de los parámetros durante los procesos de transformación para la obtención de la pieza en cuestión; pero requiera de operaciones de mantenimiento de equipos y moldes durante el volumen de producción contratado.
- MUY BUENO: Cuando el compuesto, por su naturaleza y composición, resulte fácil de transformar y no suponga un constante reajuste de los parámetros de inyección; y además que no favorezca la degradación de moldes y equipos evitando las operaciones de mantenimiento sobre los mismos.

F-3.1: Reducción de peso

Si se dispone de datos empíricos es posible valorar las alternativas respecto a este criterio mediante la reducción de peso real, ya sea la diferencia en gramos entre una pieza inyectada con el material alternativa respecto a la pieza inyectada con el último material usa en serie, o por la tasa (porcentaje) de reducción de peso.

También es posible, y más sencillo, usar como indicador la densidad de cada compuesto alternativa, ya que en definitiva es lo que tendrá más impacto sobre el peso final de la pieza. Ya sea comparando pesos, tasas de reducción o densidades se puede asumir una relación lineal entre la preferencia y estos valores cuantitativos.

CAPÍTULO 15

Validación de la herramienta

A continuación se valida la estructura de criterios mediante su ponderación para un caso de estudio hipotético, en el que se quiere comparar entre varios compuestos poliméricos para su aplicación en componentes de automóvil. No se analizan alternativas, simplemente se ponderan los criterios para tal fin.

El ejercicio de ponderación de criterios permite darse cuenta de deficiencias o incongruencias en la estructuración de criterios y también permite matizar más detalladamente los aspectos que debe contemplar cada criterio definido. Mediante la práctica iterativa de este ejercicio con distintos actores se ha confeccionado la estructura de criterios presentada en el capítulo 13.

Por último, y con el fin de validar la estructura propuesta, se ha realizado este ejercicio de ponderación de criterios con un grupo de actores decisores mixto, formado por ingenieros e ingenieras de distintas áreas del Centro Técnico de SEAT. En esta ocasión se han fijado unos objetivos concretos en la selección de un compuesto polimérico para la producción de paneles puerta basándose en una problemática real.

15.1 Caso de aplicación

15.1.1 Presentación técnica del problema de selección de materiales

El estudio de validación de la herramienta AVM tiene como objetivo principal la selección de un compuesto polimérico para su aplicación en paneles puerta de futuros modelos. Es necesario ponerse en el contexto y remarcar que es para futuros modelos. Así no influyen las diferencias en las contracciones y el comportamiento dimensional de los compuestos alternativa, ya que este aspecto se soluciona con el respectivo diseño del molde acorde con las propiedades reológicas y dimensionales del material.

Los compuestos candidatos deben presentar las características enumeradas a continuación, ya que tendrán una influencia considerable sobre la ponderación de los criterios resultante.

- Se requieren materiales con una fluidez suficientemente alta para poder llenar el molde en la zona correspondiente a la rejilla del altavoz.
- Se requieren compuestos poliméricos cuyas propiedades mecánicas a tracción sean de

entre $E \geq 1500$ MPa y $F \geq 2000$ MPa, ya que se trata de una pieza grande y relativamente pesada.

- Las propiedades de resistencia a impacto también juegan un papel importante ya que la pieza está dentro de la zona de colisión de los ocupantes.
- Al tratarse de una pieza del interior del habitáculo, los olores y las emisiones de COVs tienen que estar por debajo de los límites establecidos por las normas de calidad del consorcio (≤ 25 $\mu\text{g/g}$)
- Como es una pieza que se ubica en la zona inferior es susceptible a ser rayada, con lo que las propiedades de resistencia al rayado y a la abrasión serán importantes.
- Remarcar también que al tratarse de piezas grandes y voluminosas, y en consecuencia pesadas en relación a otras piezas plásticas del vehículo, la cantidad de material necesaria es mucho mayor que en otras aplicaciones. Esto determina que el precio de los compuestos alternativa debe ser ajustado, por debajo de los 3 €/kg, y cuánto más económico mejor.

15.1.2 Descripción y rol de los actores participantes.

El grupo de actores decisores que participan de este ejercicio de validación de la herramienta AVM está compuesto por ingenieros e ingenieras del Centro Técnico de SEAT y del departamento de Calidad de SEAT.

Las ponderaciones se han realizado por consenso del grupo, debatiendo entre todos las razones para priorizar más o menos un criterio respecto a otros. Mi papel, dentro el departamento de Innovación en SEAT, consiste en moderar la sesión de trabajo, formular las preguntas del cuestionario (adjunto en el anexo 8) y tomar nota de las preferencias consensuadas por el grupo mediante las matrices de comparación por pares.

La composición del grupo de decisores y sus respectivos roles en el ejercicio se describen a continuación:

- **Ingeniera de Calidad:** Justifica y defiende la importancia de los criterios funcionales y aporta el “know how” necesario en materia de requerimientos de calidad y ensayos de caracterización de propiedades.
- **Ingeniero de carrocerías especialista en gestión de pesos y consumo:** Defiende la importancia de la reducción de peso y aporta el conocimiento en el impacto sobre el consumo.

- **Ingeniero/a de acabados interiores:** Complementa a la ingeniera de calidad en el conocimiento de las exigencias de la pieza (panel de puerta) bajo estudio. Conoce los puntos débiles y las necesidades de mejora de la pieza mejor que nadie.
- **Ingenieras de medio ambiente de producto:** Justifican la importancia de los criterios ambientales y aportan el conocimiento y criterio en materia de valoración de impactos ambientales de los compuestos objeto de estudio.

Lamentablemente no se pudo contar en la sesión de trabajo con un ingeniero de compras, pero su rol en el grupo hubiera sido aportar conocimientos y criterio en los aspectos económicos asociados. Será importante incorporar este perfil en futuras aplicaciones

15.2 Resultados obtenidos

Como se ha indicado en el alcance de este estudio, la estructura de criterios presentada en el apartado anterior ha sido validada por un grupo de expertos del sector de la automoción. Para tal fin, se ha procedido a la ponderación de los criterios para la selección de compuesto polimérico en paneles puerta del vehículo. El procedimiento seguido ha sido el de decisión por consenso, realizando el ejercicio de ponderación con todos los actores presentes, discutiendo y argumentado cada opinión personal para llegar a consensuar las preferencias del grupo.

Las preferencias consensuadas se han introducido en el software SuperDecisions®, usando la estructura de criterios presentada en la figura 14.1. Los resultados de la ponderación se presentan gráficamente en las figuras 15.1, 15.2 y 15.3 para los respectivos niveles jerárquicos de la estructura de criterios.

Podemos observar en la figura 15.1 que, en este caso, el grupo decisor ha optado por dar la misma preferencia a los tres componentes de la matriz de priorización del valor (criterios de primer nivel). De modo que los aspectos funcionales, los ambientales y los económicos tienen el mismo peso.

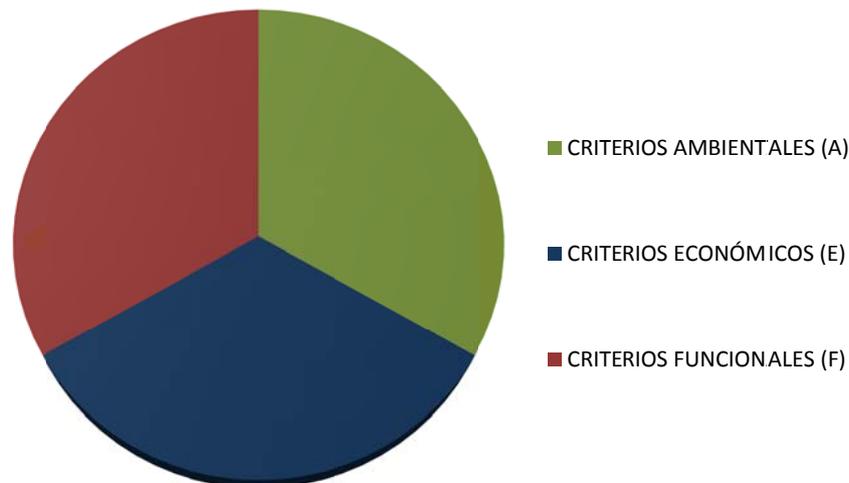


Figura 15.1: Resultados de la matriz de priorización del valor.

Dentro de cada grupo, el reparto de pesos en los criterios del segundo y el tercer nivel jerárquico (figuras 15.2 y 15.3 respectivamente) sigue una cierta lógica teniendo en cuenta que el caso hipotético de estudio es la selección de compuesto polimérico para la producción de paneles puerta. Dado que los paneles puerta son piezas grandes y, en la actualidad, con un peso superior a los 2 kg, tanto el potencial de reducción de peso (fruto de la densidad del compuesto alternativa) como el precio del material son los dos criterios que más peso tienen.

En lo referente a criterios funcionales, después de la reducción de peso, el criterio que tiene más preferencia es el de integración de funciones, ya que es lo que históricamente ha aportado valor añadido al uso de compuestos poliméricos en automoción. Con las actuales y avanzadas técnicas de transformación y con el uso creciente de nanopartículas, todavía se prevé que dicha integración de funciones siga siendo un pilar fundamental en el crecimiento de mercado de materiales poliméricos. Por contrapartida, este uso de nuevos aditivos poco conocidos y cuya toxicidad todavía está en proceso de estudio, hace que desde una perspectiva ambiental, criterios como los efectos sobre la salud de los usuarios y los efectos sobre el medio ambiente en general, asuman un peso importante (28,8% del total).

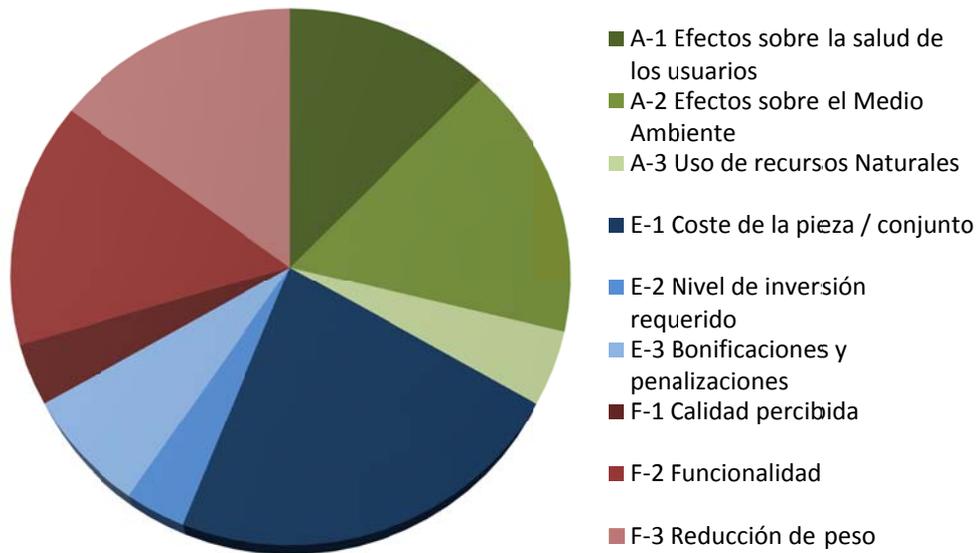


Figura 15.2: Ponderación de los criterios de segundo nivel respecto al objetivo principal.

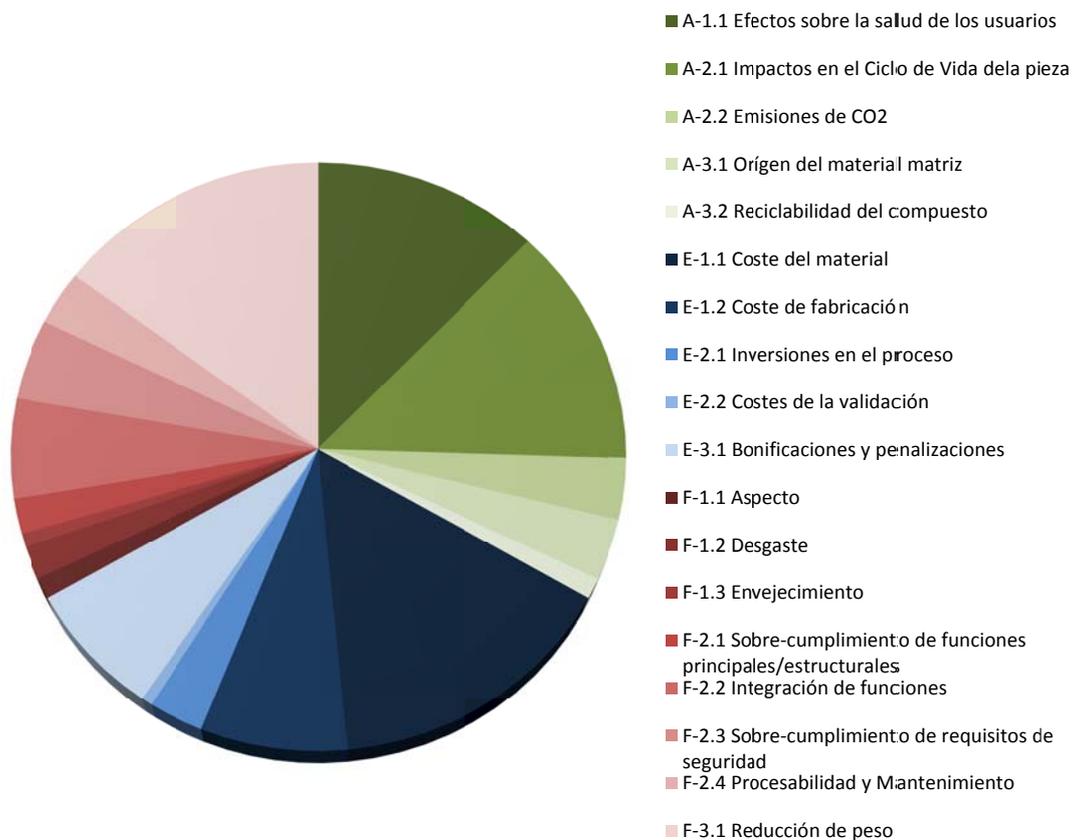


Figura 15.3: Resultados de ponderación de los criterios de tercer nivel respecto al objetivo principal.

En este caso de estudio, otros criterios, como los referentes al sobrecumplimiento de funciones o a los procesos de fabricación no tienen tanto peso, dado que la diferencia entre las posibles alternativas en este sentido tampoco es muy determinante.

A partir de estos resultados se puede concluir que la ponderación de criterios se ajusta a la realidad y que el procedimiento metodológico de aplicación de la herramienta AVM facilita la comprensión del problema y la posterior valoración de las alternativas para a una aplicación concreta.

CAPÍTULO 16

Conclusiones del bloque metodológico

16.1 Sobre la valoración de alternativas nanotecnológicas

Después del estudio bibliográfico y el análisis de los proyectos e iniciativas en materia de valoración de nanomateriales, llegamos a las siguientes conclusiones:

- Existe entre la comunidad científica un gran interés por establecer mecanismos de valoración de los impactos sobre la salud y los ecosistemas que puedan presentar las nanopartículas y nanomateriales.
- La Unión Europea también es partícipe de este movimiento consciente y promueve la creación de comités y clústers de proyectos para avanzar en el conocimiento de esta materia.
- Es vital aplicar en todos los casos el principio de prudencia ante la incertidumbre de ciertos aspectos desconocidos sobre los factores determinantes de la toxicidad de los nanomateriales.
- Existen discrepancias acerca de la posibilidad de usar marcos metodológicos existentes (como el de la metodología ACV) para la valoración de nanomateriales. Aunque la mayor parte de expertos en estas disciplinas creen que es necesario modificar estas metodologías existentes para adaptarlas al paradigma nanotecnológico.
- Es necesario implantar medidas políticas ejecutivas (leyes) que faciliten la regulación del mercado nanotecnológico y en consecuencia la toma de datos reales sobre las aplicaciones, usos, cantidades fabricadas, procesos de fabricación, etc. Esto facilitaría la evolución de las herramientas y metodologías para la valoración de las nanotecnologías.
- En relación a la conclusión anterior cabe esperar un escenario de conflictos entre las empresas productoras de nanopartículas (y las fabricantes de productos finales que contienen nanopartículas) y los gobiernos nacionales e internacionales cuando estos vayan realizando una regulación del mercado, ya que esto conlleva costes adicionales para las empresas productoras, y las pone en el punto de mira de la crítica social.
- Por ahora, la mayoría de fabricantes de productos finales que contienen nanomateriales, prefieren no indicar explícitamente que sus productos contienen nanopartículas para pasar más desapercibidos frente a los prejuicios que la sociedad

pueda tener sobre las nanopartículas y sus efectos.

- La mayoría de herramientas propuestas, incluidas las de naturaleza multicriterio, se centran por ahora en cuantificar la incertidumbre de ciertos parámetros poco conocidos asociados a las nanopartículas, para tratar así de cuantificar el riesgo y los impactos asociados.
- Es necesario extender el ámbito de criterios para la valoración de los nanomateriales a otros aspectos más allá de sus implicaciones ambientales, como puedan ser los aspectos económicos y las oportunidades funcionales que presentan algunas alternativas. Por este motivo he propuesto la herramienta de Análisis de Valor Multicriterio.

16.2 Sobre la herramienta de Análisis de Valor Multicriterio

Se han conseguido los objetivos marcados en el desarrollo de la herramienta multicriterio, de modo que la herramienta Análisis de Valor Multicriterio (AVM) presenta las siguientes características:

- Tiene un enfoque comparativo entre las alternativas, ya sean de naturaleza nanotecnológica o no.
- Contempla aspectos de análisis funcional y análisis de valor
- Contempla las implicaciones ambientales derivadas de la aplicación de un compuesto u otro.
- Considera los aspectos económicos asociados a cada alternativa.
- Es una herramienta abierta y modificable en función de la evolución del conocimiento y las necesidades de cada momento
- Se ha conseguido validar la herramienta, aunque para hacerlo de forma completa se debería realizar un ejercicio como el presentado, pero esta vez priorizando entre dos o tres compuestos reales como alternativa.

16.3 Fortalezas y debilidades del modelo AVM

Fortalezas

La incorporación del concepto de valor en el análisis tal como se ha descrito permite:

- La comprensión holística de los efectos que puede tener la decisión a tomar sobre los actores decisores pero también sobre otros actores de la cadena de valor.
- Que el decisor pueda aportar su subjetividad a la hora de entender el valor, jugando con la preferencia de sus tres componentes (función, coste y medio ambiente), cuando tiene que ponderar los criterios del primer nivel.

La estructura de criterios propuesta ha sido finalmente validada por expertos cuyos puntos de vista han sido consensuados durante varios encuentros. Esto da valor a la herramienta, que ha resultado interesante para los propios expertos, que aseguran que es la manera cómo deberían decidirse las cosas.

Como se indica previamente, los objetivos iniciales contemplaban el desarrollo de una herramienta abierta que pudiera ser aplicable a la selección de materiales en distintas piezas o componentes, y realmente es así. La estructura propuesta es válida para cualquier aplicación, simplemente hay que realizar la ponderación de criterios que sea oportuna en cada caso. Es más, posiblemente la herramienta pueda ser extrapolable a otro tipo de materiales no poliméricos, simplemente modificando ligeramente la definición de algunos criterios.

Del mismo modo, ajustando la definición de algunos criterios, es posible usar la herramienta con otro enfoque. En lugar de analizar varios compuestos alternativa para una aplicación, es posible analizar entre varias aplicaciones alternativa (o varios diseños de la misma pieza) para un mismo compuesto.

La herramienta presenta un punto fuerte, que a la vez es también un punto débil. Se trata de su sencillez. Es un punto fuerte obviamente, por el contexto en el que se ha desarrollado y aplicado. Dado que los actores decisores del mundo empresarial no son expertos en el uso de estas herramientas, la facilidad de aplicación de AVM permite que con una sesión de preparación se pueda explicar detalladamente tanto la herramienta, como su utilidad como las instrucciones para su aplicación en casos de toma de decisión concretos.

Debilidades

En contrapartida a lo que acabo de concluir, la simplicidad de la herramienta AVM hace que el análisis del problema no tenga un alto nivel de exhaustividad. Sería posible usar el marco metodológico del proceso de redes analíticas (ANP) que permite establecer relaciones entre los criterios y subcriterios sin que estas sean forzosamente jerárquicas. El uso de ANP

permitiría un análisis más profundo sobre el problema de decisión pero también implicaría un aumento en la complejidad de la aplicación de la herramienta desarrollada por parte de los ingenieros de la empresa que realizaran el análisis.

Otra debilidad del AVM es la definición de algunos criterios de tercer nivel, que agrupan varios términos sensiblemente distintos entre sí. Si se quisiera hacer más correctamente se deberían seccionar más los criterios en subcriterios hasta un cuarto o quinto nivel, pero eso también complicaría la realización del análisis de alternativas debido a un aumento en el número de comparaciones por pares a realizar.

Finalmente, señalar que cómo debilidad existe el fenómeno de inversión de prioridades al querer introducir una nueva alternativa al análisis una vez éste ya se ha realizado o iniciado. Esto es propio de los métodos preferenciales, ya que al comparar por pares las alternativas y establecer así las preferencias, la introducción de una nueva alternativa puede modificar las preferencias de las otras alternativas entre sí. Simplemente hay que tenerlo en cuenta y considerar todas las alternativas al inicio del análisis, o rehacer el análisis tras la inclusión de nuevas alternativas.

16.4 Utilidad del modelo AVM

En este sentido, la empresa SEAT ofrece un contexto ideal para la aplicación de herramientas como la presentada en este estudio. Este contexto son los llamados SETs. Un SET es un grupo de trabajo que actúa sobre el proceso de desarrollo de una pieza o conjunto en concreto. Es un grupo de trabajo mixto compuesto por ingenieros de las distintas áreas del centro técnico de SEAT. En consecuencia es el ambiente multidisciplinar perfecto para la aplicación del AVM, que puede ser perfectamente moderado por el líder del SET en cuestión.

La utilidad de la aplicación de la herramienta AVM propuesta para el apoyo a la toma de decisión, puede resultar muy útil en el contexto empresarial, pero debido a los procesos de toma de decisión mayoritariamente jerárquicos (asociados al organigrama) que presentan la mayoría de ellas, puede resultar de difícil introducción y aceptación.

Sea como sea la evolución de la herramienta AVM dentro de la empresa, el trabajo presentado y publicado confiere una base metodológica para que la comunidad científica pueda trabajar en mejoras sobre la propia herramienta o la creación de herramientas nuevas en la misma línea, ya sea para el estudio y valoración de nanotecnologías distintas a los nanocompuestos, o bien para el estudio subjetivo de alternativas bajo una perspectiva de valor.

PARTE IV:

CONCLUSIONES DE LA INVESTIGACIÓN

CAPÍTULO 17

Conclusiones generales

Con la presente investigación se han propuesto unas bases analíticas tanto para el estudio de la aplicación en serie de nanocompuestos poliméricos para la producción de grandes piezas plásticas del automóvil, tanto desde una perspectiva de viabilidad tecnológica, como desde la gestión de la toma de decisiones asociada a estos cambios en la naturaleza de los materiales usados.

Al final de cada parte del presente documento se han expuesto las conclusiones respectivas a cada uno de los enfoques planteados, que ya son por sí mismas conclusiones de la investigación. Lo que contiene este capítulo, por lo tanto, no es un resumen de lo concluido anteriormente, sino un compendio de las reflexiones extraídas una vez finalizada la investigación completa, con la finalidad de dar respuesta a las hipótesis planteadas al inicio y matizar algunos aspectos asociados a las mismas.

La primera hipótesis planteada acerca de la posibilidad de usar los nanocompuestos como estrategia para la reducción de peso en piezas plásticas del vehículo ha sido corroborada al determinar de forma empírica, en la parte experimental de la investigación, que se han obtenido reducciones de peso entre un 5% y un 11%; en función del material original sustituido. Además, las propiedades de las piezas inyectadas con el compuesto de nanofibras son perfectamente comparables a las de los materiales originales sustituidos e incluso mejoradas en algunos aspectos. No obstante, pese a las expectativas, no se ha conseguido demostrar la capacidad de satisfacer las necesidades de calidad superficial en el acabado de las piezas debido a los moldes usados.

Durante la investigación se ha evidenciado la dificultad de aplicación de los nanocompuestos a gran escala en el automóvil, en especial cuando es necesario usar métodos de producción en serie. Las pruebas de aplicación de Scolefin® son un buen ejemplo, pero hay que tener en cuenta que el material se ha producido mediante técnicas de extrusión convencionales y sin un tratamiento de funcionalización de las nanofibras, ya que por sí mismas presentaban un buen grado de dispersión en la matriz polimérica. Cabe esperar entonces, que aquellos nanocompuestos cuyo proceso de preparación sea más complejo, su proceso de transformación también lo será, complicando y encareciendo la obtención de piezas para su aplicación final.

Uno de los objetivos experimentales planteados ha sido el estudio de durabilidad del compuesto Scolefin®. Si bien en este caso los resultados no apuntan a ningún efecto concreto de las nanofibras en los procesos de degradación del polímero por su exposición a la temperatura y radiación, se ha demostrado que éste es un aspecto crucial a seguir contemplando en futuros estudios de aplicación de nanocompuestos.

El trabajo experimental realizado tanto en la caracterización como en las pruebas de aplicación realizadas ha puesto en evidencia que para las empresas con un gran volumen de producción, la incorporación de estos nuevos materiales a la serie tiene un aspecto limitante, que es el precio del material. El contexto y la política empresarial del sector de la automoción y especialmente en el caso de SEAT requieren de un ajuste importante de costes para la fabricación de sus productos.

Este escenario está, en muchos casos, contrapuesto a la mejora funcional que ofrece la aplicación de la nanotecnología aun teniendo en cuenta la reducción de peso obtenida. Se ha visto un marcado interés en el caso de aplicación en la pieza A debido a que ésta lleva asociada una reducción del precio del material en comparación al usado en el proyecto actual, pero no ha sido así en el caso de los paneles puerta al evidenciarse claramente un aumento drástico de los costes para la obtención de una mejora funcional. Se evidencia así la necesidad de comparar de manera holística las ventajas e inconvenientes de las alternativas nanotecnológicas para su aplicación en este sector tan competitivo.

Desde este enfoque metodológico, la hipótesis planteada sobre la necesidad de desarrollar herramientas de ayuda a la toma de decisión que se ajusten a las necesidades actuales del sector también ha sido ratificada.

En esta línea se ha concluido que las metodologías de análisis multicriterio son las más adecuadas para la evaluación de alternativas nanotecnológicas en este contexto. No obstante, las dificultades en la aceptación en el uso de herramientas de este tipo por parte de los actores empresariales participantes en el desarrollo del modelo de Análisis de Valor Multicriterio (AVM), es una evidencia. La aplicación de herramientas sistemáticas para la evaluación de alternativas en la empresa está lejos de ser una práctica normalizada, ya que supone romper con una filosofía de toma de decisión jerarquizada muy arraigada hoy por hoy en la empresa que ha contextualizado esta investigación.

Al margen de estas dificultades, en parte esperadas, se pueden resaltar inequívocamente dos conclusiones sobre el uso de AVM para el estudio de alternativas nanotecnológicas:

- La importancia de la selección de los actores participantes del análisis. El grupo de actores participantes debe ser cuanto más variado mejor, en el sentido de agrupar a profesionales de distintas áreas tanto del desarrollo del producto como de la producción de los vehículos. De esta forma se pueden albergar más puntos de vista y disminuir el carácter subjetivo que por naturaleza tienen los procesos de toma de decisión.
- La necesidad de adaptación continua al nuevo paradigma nanotecnológico es también una evidencia. En el contexto cambiante y evolutivo de la nanotecnología, se ha conseguido desarrollar una herramienta abierta e igual de flexible como el contexto para el que se ha creado. Esto permite su adaptación y redefinición a medida que los conocimientos sobre las implicaciones del uso de nanotecnologías se vayan concretando mejor y que la evolución de dicho mercado muestre claramente sus líneas de crecimiento.

Por último resaltar que el trabajo de colaboración entre actores empresariales, gubernamentales y académicos para la aplicación segura de la nanotecnología está progresando de una fase embrionaria a una fase de trabajo ligeramente más evolucionada. Parece que estos dos últimos grupos de actores son más conscientes de la importancia de ser prudentes ante los posibles impactos derivados de la introducción a gran escala de la nanotecnología en los productos y bienes de consumo. Para seguir avanzando en esta dirección, es necesario que el sector empresarial también sea parte activa en este proceso de aplicación segura de la nanotecnología, definiendo, aceptando y facilitando, la aplicación de políticas de regulación sobre este tipo de productos que actualmente se están elaborando en las mesas de trabajo de comités técnicos de la Comisión Europea y por otros organismos análogos en otros países desarrollados.

CAPÍTULO 18

Futuras líneas de investigación y desarrollo

En el ámbito de experimentación con nanocompuestos

En la presente investigación se han comparado materiales con una misma matriz polimérica y distintas cantidades de talco y nanofibras. Sería interesante realizar futuros estudios con otros nanocompuestos que incorporen otro tipo de nano-objetos en su interior, especialmente con una geometría distinta a la fibrilar para ver los efectos sobre las propiedades del material resultante, y las afectaciones en los procesos de transformación y producción.

Estudiar nanocompuestos con otros nano-objetos que requieran una funcionalización previa para su compatibilización con la matriz podría aportar información más detallada sobre las necesidades reales en materia de adecuación de equipos y sistemas de producción de piezas plásticas. Por otro lado, plantear estudios de durabilidad parecidos al realizado con nanocompuestos que incorporen nanopartículas funcionalizadas, servirá para ver el comportamiento de estas superficies funcionalizadas frente al paso del tiempo y la exposición a los agentes climáticos, cosa que no se ha estudiado detalladamente hasta el momento en aplicaciones industriales

Otros futuros trabajos deben ir en la línea de completar los datos obtenidos en la caracterización del compuesto para poder elaborar las cartas de material que permitan las simulaciones con estos materiales. Las caracterizaciones complementarias a las realizadas que tienen mayor interés son:

- Caracterización mecánica a compresión y flexión. La realización de estos ensayos y los datos obtenidos, junto con los presentados en esta investigación permitirían elaborar la carta de material para realizar simulaciones mecánicas; ya sea de cargas estáticas, de vibraciones o de impactos a los que se puedan someter piezas fabricadas con el compuesto.
- Caracterización para Mold Flow. La caracterización del comportamiento reológico del material para la simulación de los procesos de transformación, como por ejemplo el proceso de inyección en molde. Esto permitirá afinar más los parámetros antes de realizar las pruebas de inyección reales y servirá también para los diseñadores de los moldes de las piezas.

En el desarrollo del Modelo de Análisis de Valor Multicriterio (AVM)

El siguiente paso natural en la aplicación de la herramienta AVM es su aplicación a un caso de estudio real de comparación de alternativas. Para ello es necesario fomentar la importancia del uso de esta herramienta sistemática para la selección de compuestos poliméricos en aplicaciones de automoción, así como disponer de un abanico de alternativas reales para una necesidad concreta de la empresa. Evidentemente este ejercicio permitiría a su vez la mejora continua de la propia herramienta AVM.

Otra aplicación interesante de la herramienta propuesta en esta investigación es la comparación de las distintas estrategias existentes para la reducción de peso en piezas plásticas, pudiéndose comparar el uso de nanocompuestos con otras alternativas, como la obtención de piezas mediante espumado químico o la producción de piezas espumadas mediante procesos de inyección con gas, tipo Mu-Cell®[192]. El sector de la automoción está invirtiendo muchos esfuerzos en la reducción de peso, y poder valorar de forma holística todas las implicaciones de cada estrategia es un ejercicio muy interesante y perfectamente realizable con la herramienta AVM.

En relación a la mejora continua de la herramienta AVM, uno de los puntos críticos a tratar es su elevado carácter subjetivo. Como se ha explicado, el carácter subjetivo de estas técnicas, genera inseguridad frente a la eficiencia de su aplicación; si bien es cierto, que permiten un trabajo más consciente y racional para la elección de una alternativa.

El éxito depende del criterio y experticia de quien aplique la herramienta. Es por ello, que resulta fundamental el establecimiento de una teoría que permita controlar, medir y modelar los escenarios donde prime la información imprecisa, contrarrestando la carga subjetiva. Esto se puede incorporar al modelo de toma de decisión mediante el uso de la lógica difusa en la evaluación de criterios. En contrapartida, la complejidad conceptual que se añadiría al manejo de la herramienta no ayudaría a su uso por parte de los actores empresariales, que normalmente no son expertos en esta materia, y por ende, a la viabilidad de su uso en la empresa.

CAPÍTULO 19

Bibliografía

- [1] R. Dhingra, S. Naidu, G. Upreti, and R. Sawhney, "Sustainable Nanotechnology: Through Green Methods and Life-Cycle Thinking," *Sustainability*, vol. 2, no. 10, pp. 182–197, 2010.
- [2] S. Walsh, J. M. Balbus, R. Denison, and K. Florini, "Nanotechnology: getting it right the first time," *J. Clean. Prod.*, vol. 16, no. 8–9, pp. 1018–1020, May 2008.
- [3] T. Fleischer and A. Grunwald, "Making nanotechnology developments sustainable. A role for technology assessment?," *Sustain. Nanotechnol. Dev.*, vol. 16, no. 8–9, pp. 889–898, 2008.
- [4] A. Kovalev, "Trends of the Nanomaterial Market," *Mediterr. J. Soc. Sci.*, vol. 4, no. 9, pp. 655–659, Oct. 2013.
- [5] A. Hullmann, "The economic development of nanotechnology-An indicators based analysis," *EU Rep.*, no. November, 2006.
- [6] T. Tsuzuki, *Nanotechnology Commercialization*. Pan Stanford, 2013.
- [7] W. Luther and A. Zweck, *Safety Aspects of Engineered Nanomaterials*. Pan Stanford, 2013.
- [8] C. Tanarro and V. Gálvez, "Nanopartículas : ¿ un riesgo pequeño ?," *Segur. e Hig. en el Trab.*, vol. 52, pp. 51–55, 2009.
- [9] Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), M. Ricaud, and O. Witschger, "Les nanomatériaux," 2012.
- [10] C. Palmberg, C. Miguët, H. Dernis, and OCDE, "Nanotechnology: an overview based on indicators and statistics," 2009.
- [12] European Commission, "Commission Staff Working Paper. Impact Assessment.," 2011.
- [13] M. C. Roco, "Nanoscale Science and Engineering: Unifying and Transforming Tools," *AIChE J.*, pp. 890–897, 2004.
- [14] M. C. Roco, *National Nanotechnology Initiative– Past, Present, Future.* In Goddard, W. A., et al. eds. *Handbook on Nanoscience, Engineering and Technology*, Boca Raton. 2007.
- [15] EPA's Science Policy Council, "Nanotechnology White Paper," 2007.
- [16] OCDE (working party on nanotechnology), "NANOTECHNOLOGY FOR GREEN INNOVATION." 2013.

- [17] Comisión Europea, “High Level Group on KET (EU),” 2015.
- [18] T. Braun, A. Schubert, and S. Zsindely, “Nanoscience and nanotechnology on the balance,” *Scientometrics*, vol. 38, no. 2, pp. 321–325, 1997.
- [19] Lux Research and Forfas, “Ireland’s Nanotechnology Commercialisation Framework 2010-2014,” 2010.
- [20] Lux Research, “Lux Research Nanotechnology Update forecast,” 2014. .
- [21] European Commission, “Key Enabling Technologies,” 2011.
- [22] Lux Research, “The Nanotech Report,” 2004.
- [23] U. Schmoch and A. Thielmann, “Cyclical long-term development of complex technologies—Premature expectations in nanotechnology?,” *Res. Eval.*, no. 31, 2012.
- [24] A. Reiss, Thomas; Thielmann, “Nanotechnology Research in Russia - An Analysis of Scientific Publications and Patent Applications,” *Nanotechnol. Law Bus.*, vol. 7, no. 4, pp. 387–404, 2010.
- [25] Björn Bertram, *Innovationsprozesse wissensbasierter Technologien*. KIT Scientific Publishing, 2011.
- [26] Z. Cheng, *Advances in Nanocomposite Technology*, vol. 1954. 2011.
- [27] L. Nicole, C. Laberty-Robert, L. Rozes, and C. Sanchez, “Hybrid materials science: a promised land for the integrative design of multifunctional materials.,” *Nanoscale*, vol. 6, pp. 6267–92, 2014.
- [28] MarketsandMarkets, “Polymer Nanocomposites Market by Type (Carbon nanotube, Metal Oxide, Nanofiber, Nanoclay, Graphene and others), by Application (Packaging, Automotive, Aerospace & Defense, Electronics & Semiconductor, Energy, Coatings and others), and by Region - Trends a,” 2015.
- [29] Transparency Markets Research, “Nanocomposites (Carbon Nanotubes, Polymer Metal Fiber, Nanofibers, Graphene, Nanoplatelet and Others) Market for Automotive, Aviation, Electronics, Energy, Construction, Healthcare, Plastics, Military, Consumer Goods and Other Applications - Global Indust,” 2013.
- [30] MarketsandMarkets, “Automotive Plastics Market for Passenger Cars, By Type (Polypropylene, Polyurethane, HDPE, ABS, Polycarbonate & Composites), Application (Interior, Exterior & Under Bonnet) & Geography— Trends & Forecasts,” 2013.
- [31] J. P. Arlie, *Commodity thermoplastics technical and economic characteristics*. Paris: Technip, 1990.
- [32] L. Avendaño, *Iniciación a los Plásticos*. Centro Español de Plásticos, 1992.
- [33] P. C. Painter and M. M. Coleman, *Fundamentals of polymer sciences*. Technomic Publishing Co., 1994.

- [34] W. Michaeli and M. Wegner, *Tecnología de los Composites Plásticos Reforzados*. Hanser, 1989.
- [35] E. A. Muccio, *Plastic Processing Technology*. ASM International, 1994.
- [36] S. Thomas and W. Yang, *Advances in Polymer Processing: From Macro- To Nano- Scales*. CRC Press LLC, 2009.
- [37] A. N. Wilkinson and A. J. Ryan, *Polymer Processing and Structure Development*. Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [38] R. J. Young, "The structure and properties of polymeric materials," *Polym. Int.*, vol. 36, no. 2, pp. 214–214, 1995.
- [39] S. Li, S. Yang, and L. Chen, "A Nonlinear Vehicle-Road Coupled Model for Dynamics Research," *Journal of Computational and Nonlinear Dynamics*, vol. 8. p. 021001, 2013.
- [40] MarketsandMarkets, "Plastic Additives Market by Type (Plasticizers, Stabilizers, Flame Retardants, Impact Modifiers), Plastic (Commodity, Engineering, and High Performance Plastic), and by Application (Packaging, Construction, Consumer Goods, Automotive) - Global Trends & Fo," 2015.
- [41] M. Beltrán Rico and A. Marcilla Gomis, "Capítulo 4: Extrusión," in *Tecnología de Polímeros*, 2012, pp. 102–167.
- [42] K. Friedrich and A. a. Almajid, "Manufacturing Aspects of Advanced Polymer Composites for Automotive Applications," *Appl. Compos. Mater.*, vol. 20, no. 2, pp. 107–128, Feb. 2012.
- [43] MarketsandMarkets, "Composites Market by Type (Carbon Composites, Glass Composites and Aramid Composites), by Manufacturing technology (Layup, Filament winding, Injection molding, Pultrusion, Compression Molding etc.) , by Resin Type (Thermoplastics Composites and Thermosets," 2015.
- [44] J. W. Nicholson, *The Chemistry of Polymers*, 3rd Ed. RSC Paperbacks, 2006.
- [45] B. Fiedler, F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, M. C. M. Nolte, and K. Schulte, "Fundamental aspects of nano-reinforced composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, no. 16, pp. 3115–3125, Dec. 2006.
- [46] A. J. Zarur and J. Y. Ying, "Reverse microemulsion synthesis of nanostructured complex oxides for catalytic combustion," *Nature*, vol. 403, no. 6765, pp. 65–67, Jan. 2000.
- [47] A. P. Pisano, "MEMS and Nano Technology for the Handheld, Portable Electronic and the Automotive Markets," in *TRANSDUCERS 2007 - 2007 International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference*, 2007, pp. 1–4.
- [48] F. Marquis and L. Chibante, "Improving the Heat Transfer of Nanofluids and Nanolubricants with Carbon Nanotubes," *JOM J. Miner. Met. Mater. Soc.*, vol. 57, no. 12, pp. 32–43, 2005.

- [49] D. Kotnarowska, "Nanotechnology Application To Automotive," *J. KONES Powertrain Transp.*, vol. 14, no. 2, 2007.
- [50] C. H. Hong, Y. B. Lee, J. W. Bae, J. Y. Jho, B. U. Nam, and T. W. Hwang, "Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene/ Clay Nanocomposites for Automotive Parts Application," *Polymer (Guildf.)*, 2005.
- [51] W. Feng and a. I. Isayev, "In situ compatibilization of PP/EPDM blends during ultrasound aided extrusion," *Polymer (Guildf.)*, vol. 45, no. 4, pp. 1207–1216, Feb. 2004.
- [52] J. S. Oh, a. I. Isayev, and M. a. Rogunova, "Continuous ultrasonic process for in situ compatibilization of polypropylene/natural rubber blends," *Polymer (Guildf.)*, vol. 44, no. 8, pp. 2337–2349, Apr. 2003.
- [53] J. M. Garcés, D. J. Moll, J. Bicerano, R. Fibiger, and D. G. McLeod, "Polymeric nanocomposites for automotive applications," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 23, pp. 1835–1839, 2000.
- [54] S.-Y. Fu, X.-Q. Feng, B. Lauke, and Y.-W. Mai, "Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 39, no. 6, pp. 933–961, Sep. 2008.
- [55] N. Guo, S. a. DiBenedetto, P. Tewari, M. T. Lanagan, M. a. Ratner, and T. J. Marks, "Nanoparticle, Size, Shape, and Interfacial Effects on Leakage Current Density, Permittivity, and Breakdown Strength of Metal Oxide-Polyolefin Nanocomposites: Experiment and Theory," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 4, pp. 1567–1578, 2010.
- [56] K. Delgado, R. Quijada, R. Palma, and H. Palza, "Polypropylene with embedded copper metal or copper oxide nanoparticles as a novel plastic antimicrobial agent," *Let. Appl. Microbiol.*, vol. 53, no. 1, pp. 50–54, 2011.
- [57] S. P. Gubin, G. Y. Yurkov, and I. D. Kosobudsky, "Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers," *Int. J. Mater. Prod. Technol.*, vol. 23, no. 1/2, p. 2, 2005.
- [58] C. L. Wu, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, and K. Friedrich, "Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 62, no. 10–11, pp. 1327–1340, 2002.
- [59] V. Vladimirov, C. Betchev, A. Vassiliou, G. Papageorgiou, and D. Bikiaris, "Dynamic mechanical and morphological studies of isotactic polypropylene/fumed silica nanocomposites with enhanced gas barrier properties," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, no. 15, pp. 2935–2944, Jan. 2006.
- [60] Y. Liu, Y. Sun, F. Zeng, J. Liu, and J. Ge, "Effect of POSS nanofiller on structure, thermal and mechanical properties of PVDF matrix," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, no. 12, p. 2116, 2013.
- [61] C. M. Chan, J. S. Wu, J. X. Li, and Y. K. Cheung, "Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites," *Polymer (Guildf.)*, vol. 43, no. 10, pp. 2981–2992, May 2002.

- [62] R. Jin, Z. X. Zhou, D. Mandrus, I. N. Ivanov, G. Eres, J. Y. Howe, a. a. Puzos, and D. B. Geohegan, "The effect of annealing on the electrical and thermal transport properties of macroscopic bundles of long multi-wall carbon nanotubes," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 388, no. 1–2, pp. 326–330, 2007.
- [63] A. Fazal and K. S. Fancey, "Performance enhancement of nylon kevlar fiber composites through viscoelastically generated pre-stress," *Polym. Polym. Compos.*, vol. 16, no. 2, pp. 101–113, 2008.
- [64] P. Song, Z. Cao, Y. Cai, L. Zhao, Z. Fang, and S. Fu, "Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties," *Polymer (Guildf)*, vol. 52, no. 18, pp. 4001–4010, 2011.
- [65] C. Chu, "Development of polymer nanocomposites for automotive applications," Georgia Institute of technology, 2010.
- [66] S. P. Bao and S. C. Tjong, "Mechanical behaviors of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites: The effects of loading rate and temperature," *Mater. Sci. Eng. A-Structural Mater. Prop. Microstruct. Process.*, vol. 485, no. 1–2, pp. 508–516, Jun. 2008.
- [67] S. C. Tjong, G. D. Liang, and S. P. Bao, "Electrical behavior of polypropylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites with low percolation threshold," *Scr. Mater.*, vol. 57, no. 6, pp. 461–464, 2007.
- [68] a. Ameli, P. U. Jung, and C. B. Park, "Electrical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness of polypropylene/carbon fiber composite foams," *Carbon N. Y.*, vol. 60, pp. 379–391, 2013.
- [69] X. Carod, "Nanotecnología para la calefacción de componentes de automóvil," in *Nanotecnología para la calefacción de componentes de automóvil*, 2012, pp. 11–13.
- [70] T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, K. Groth, R. Harris, K. Butler, J. Shields, S. Kharchenko, and J. Douglas, "Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites," *Polymer (Guildf)*, vol. 45, no. 12, pp. 4227–4239, 2004.
- [71] K. Lozano and E. V. Barrera, "Nanofiber-reinforced thermoplastic composites. I. Thermoanalytical and mechanical analyses," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 79, no. 1, pp. 125–133, 2001.
- [72] A. Chatterjee and B. L. Deopura, "Thermal stability of polypropylene/carbon nanofiber composite," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 100, no. 5, pp. 3574–3578, 2006.
- [73] A. Funck and W. Kaminsky, "Polypropylene carbon nanotube composites by in situ polymerization," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 5, pp. 906–915, 2007.
- [74] Y. Lin, B. Zhou, K. a S. Fernando, P. Liu, L. F. Allard, and Y. P. Sun, "Polymeric carbon nanocomposites from carbon nanotubes functionalized with matrix polymer," *Macromolecules*, vol. 36, pp. 7199–7204, 2003.
- [75] L. Yang, F. Liu, H. Xia, X. Qian, K. Shen, and J. Zhang, "Improving the electrical conductivity of a carbon nanotube/polypropylene composite by vibration during

- injection-moulding," *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 10, pp. 3274–3283, 2011.
- [76] Y. Zhou, V. Rangari, H. Mahfuz, S. Jeelani, and P. K. Mallick, "Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 402, no. 1–2, pp. 109–117, 2005.
- [77] K. S. K. R. Patnaik, K. S. Devi, and V. K. Kumar, "Non-isothermal Crystallization Kinetics of Polypropylene (PP) and Polypropylene (PP)/Talc Nanocomposite," *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, vol. 1, no. 4, pp. 346–353, 2010.
- [78] Y. Li, G. X. Wei, and H. J. Sue, "Morphology and toughening mechanisms in clay-modified styrene-butadiene-styrene rubber-toughened polypropylene," *J. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 1, pp. 2447–2459, 2002.
- [79] H. Qin, S. Zhang, H. Liu, S. Xie, M. Yang, and D. Shen, "Photo-oxidative degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites," *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, no. 9, pp. 3149–3156, 2005.
- [80] D. Vink, "From niche to the mainstream," *European Plastic News*, May-2008.
- [81] P. Vivek and Yashwant, "Polymer nanocomposites drive opportunities in the automotive sector," *Nanotech Insights*, no. October 2011, pp. 1–8, 2011.
- [82] E. Wallner, D. H. R. Sarma, B. Myers, S. Shah, D. Ihms, S. Chengalva, R. Parker, G. Eesley, and C. Dykstra, "Nanotechnology Applications in Future Automobiles," *SAE Int.*, Apr. 2010.
- [83] K. Ostertag and B. Hüsing, "Identification of starting points for exposure assessment in the post-use phase of nanomaterial-containing products," *J. Clean. Prod.*, vol. 16, no. 8–9, pp. 938–948, 2008.
- [84] S. Kalia and B. S. K. I. Kaur, *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*. 2011.
- [85] R. Hischer, "Life cycle assessment of manufactured nanomaterials." ETH, 2013.
- [86] V. Khanna, Y. Zhang, G. Grubb, and B. R. Bakshi, "Assessing Life Cycle Environmental Implications of Polymer Nanocomposites: Opportunities and challenges," in *Nanoscience and Nanotechnology: Environmental and Health Impacts*, V. H. Grassian, Ed. John Wiley & Sons, Ltd., 2008, pp. 19–42.
- [87] L. Cheah, C. Evans, A. Bandivadekar, and J. Heywood, "Factor of two: Halving the fuel consumption of new u.s. automobiles by 2035," *Reducing Clim. Impacts Transp. Sect.*, no. October, pp. 49–71, 2009.
- [88] V. Sharma and V. Agarwal, "Polymer composites sustainability: environmental perspective, future trends and minimization of health risk," in *2nd International Conference on Environmental Science and Development*, 2011, vol. 4, pp. 259–261.
- [89] A. Mayyas, A. Qattawi, M. Omar, and D. Shan, "Design for sustainability in automotive industry: A comprehensive review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 4, pp.

- 1845–1862, May 2012.
- [90] G. Wang and J. Guan, "Value chain of nanotechnology: a comparative study of some major players," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 14, no. 2, p. 702, Jan. 2012.
- [91] Y. Z. Jiang and Y. B. Li, "Study on the Performances and Interfacial Structure of Magnesium Oxysulfate Whiskers/PE Composites," *Adv. Mater. Res.*, vol. 158, pp. 219–223, Nov. 2010.
- [92] I.-S. Kim and P. N. Kumta, "High capacity Si/C nanocomposite anodes for Li-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 136, no. 1, pp. 145–149, Sep. 2004.
- [93] L.-F. Cui, Y. Yang, C.-M. Hsu, and Y. Cui, "Carbon-silicon core-shell nanowires as high capacity electrode for lithium ion batteries.," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 9, pp. 3370–4, Sep. 2009.
- [94] European Commission, "Commission recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (2011/696/EU).," *Off. J. Eur. Union*, vol. L275, pp. 38–40, 2011.
- [95] M. Riediker and G. Katalagarianakis, "Compendium of Projects in the European NanoSafety Cluster," Birmingham, 2014.
- [96] A. R. Köhler, C. Som, A. Helland, and F. Gottschalk, "Studying the potential release of carbon nanotubes throughout the application life cycle," *J. Clean. Prod.*, vol. 16, no. 8–9, pp. 927–937, 2008.
- [97] S. Sachse, L. Gendre, F. Silva, H. Zhu, a Leszczyńska, K. Pielichowski, V. Ermini, and J. Njuguna, "On Nanoparticles Release from Polymer Nanocomposites for Applications in Lightweight Automotive Components," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 429, p. 012046, 2013.
- [98] A. Irfan, S. Sachse, J. Njuguna, K. Pielichowski, F. Silva, and H. Zhu, "Assessment of Nanoparticle Release from Polyamide 6- and Polypropylene-Silicon Composites and Cytotoxicity in Human Lung A549 Cells," *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 23, no. 4, pp. 861–870, 2013.
- [99] J. and Labille and Y. Bottero, "Fate of Nanoparticles in Aqueous Media," in *Nanoethics and Nanotechnology P. Houdy et al. (eds.)*, 2011, pp. 291–293.
- [100] P. Houdy, M. Lahmani, and F. Marano, *Nanoethics and Nanotoxicology*. 2010.
- [101] A. a. Keller, S. McFerran, A. Lazareva, and S. Suh, "Global life cycle releases of engineered nanomaterials," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, no. 6, p. 1692, 2013.
- [102] B. Nowack and T. D. Bucheli, "Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment," *Environ. Pollut.*, vol. 150, no. 1, pp. 5–22, 2007.
- [103] K. L. Garner and A. a. Keller, "Emerging patterns for engineered nanomaterials in the environment: a review of fate and toxicity studies," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 16, no. 8, p. 2503, 2014.

- [104] A. von Gleich, M. Steinfeldt, and U. Petschow, "A suggested three-tiered approach to assessing the implications of nanotechnology and influencing its development," *J. Clean. Prod.*, vol. 16, no. 8–9, pp. 899–909, 2008.
- [105] a. L. Roes, E. Marsili, E. Nieuwlaar, and M. K. Patel, "Environmental and Cost Assessment of a Polypropylene Nanocomposite," *J. Polym. Environ.*, vol. 15, no. 3, pp. 212–226, 2007.
- [106] C. Som, M. Berges, Q. Chaudhry, M. Dusinska, T. F. Fernandes, S. I. Olsen, and B. Nowack, "The importance of life cycle concepts for the development of safe nanoproducts," *Potential Hazard Nanoparticles From Prop. to Biol. Environ. Eff.*, vol. 269, no. 2–3, pp. 160–169, Oct. 2010.
- [107] C. Bauer, J. Buchgeister, R. Hischier, W. R. Poganietz, L. Schebek, and J. Warsen, "Towards a framework for life cycle thinking in the assessment of nanotechnology," *J. Clean. Prod.*, vol. 16, no. 8–9, pp. 910–926, May 2008.
- [108] ISO, "UNE-EN ISO 14040:2006 Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework." 2006.
- [109] ISO, "UNE-EN ISO 14044:2006 Environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines." 2006.
- [110] R. Hischier and T. Walser, "Life cycle assessment of engineered nanomaterials: State of the art and strategies to overcome existing gaps," *Sci. Total Environ.*, vol. 425, pp. 271–282, 2012.
- [111] D. E. Meyer, M. A. Curran, and M. a. Gonzalez, "An Examination of Existing Data for the Industrial Manufacture and Use of Nanocomponents and Their Role in the Life Cycle Impact of Nanoproducts," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 5, pp. 1256–1263, 2009.
- [112] V. KHANNA, B. R. BAKSHI, and J. L. LEE, "No Title," in *Assessing Life Cycle Environmental Implications of Polymer Nanocomposites*, 2008.
- [113] S. M. Lloyd and L. B. Lave, "Life cycle economic and environmental implications of using nanocomposites in automobiles.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 15, pp. 3458–66, Aug. 2003.
- [114] R. a. Witik, J. Payet, V. Michaud, C. Ludwig, and J. A. E. Månson, "Assessing the life cycle costs and environmental performance of lightweight materials in automobile applications," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 42, no. 11, pp. 1694–1709, 2011.
- [115] C. Koffler, "Life cycle assessment of automotive lightweighting through polymers under US boundary conditions," *Int. J. Life Cycle Assess.*, vol. 19, no. 3, pp. 538–545, 2013.
- [116] C. Tanarro Gozalo, M. E. Sousa Rodríguez, and J. N. Tejedor Traspaderne, "Problemática en el establecimiento de valores límite : el caso de las nanopartículas," *Segur. y Salud en el Trab.*, vol. 61, p. 12, 2011.
- [117] C. Tanarro Gozalo, "NTP 877: Evaluación del riesgo por exposición a nanopartículas mediante el uso de metodologías simplificadas."

- [118] N. Cavallé Oller, "Control banding , una herramienta complementaria a la evaluación cuantitativa en higiene industrial," in *Arch Prev Riesgos Labor* 2010, vol. 13, no. 4, 2010, pp. 177–179.
- [119] D. M. Zalk, S. Y. Paik, and P. Swuste, "Evaluating the Control Banding Nanotool: A qualitative risk assessment method for controlling nanoparticle exposures," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 11, no. 7, pp. 1685–1704, Jun. 2009.
- [120] K. Blok, M. Huijbregts, L. Roes, B. Van Haaster, E. Hertwich, R. Wood, M. Z. Hauschild, P. Antunes, S. Hellweg, and A. Citroth, "A Novel Methodology for the Sustainability Impact Assessment of New Technologies," no. November 2009, pp. 1–23, 2013.
- [121] Proyecto PROSUITE, "Final Deliverable WP6, D6.2: Na- notechonology – Final sustainability assessment," 2009.
- [122] OCDE, "Table of Comparison: Information Gathering Schemes," no. March, 2009.
- [123] Department for Environment Food and Rural Affairs, "UK Voluntary Reporting Scheme for engineered nanoscale materials," 2008.
- [124] Nanotechnology Industries Association, "Databases & Reporting Schemes," 2014. .
- [125] Milieu Environmental Law and Policy, "Final Report Environmental Exposure to Nanomaterials – Data Scoping Study November," 2012.
- [126] M. de la Giroday, "Canada's nanomaterial reporting scheme: it was lost and now it's found, sort of; Health Canada's public consultation and nanoportal," 2010. .
- [127] MINISTÈRE DE L'ÉCOLOGIE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE ET DE L'ÉNERGIE, "La déclaration des nanomatériaux devient obligatoire," 2013. .
- [128] RPA et al and D. E. and Industry, "Study to Assess the Impact of Possible Legislation to Increase Transparency on Nanomaterials (DRAFT)," 2014.
- [129] Comisión Europea, "Aspectos Reglamentarios de los Nanomateriales (COM (2008) 366 final)," 2008.
- [130] V. Oliveras, M. M. González, and M. J. Justes, "APPLYING NANOTECHNOLOGY IN EASY-TO-CLEAN HYDROPHOBIC FABRICS AND ITS USE IN AUTOMOBILES .," in *15th International Congress On Project Engineering*, 2011, pp. 6–8.
- [131] E. F. Aymerich and I. Casanova, "Photochemical Nanomodification Of Polymer Surfaces," in *Imaginenano*, 2011.
- [132] A. Pacheco and J. Llorca, "Effective Synthesis Of Carbon Nanofibers At Low Temperature," in *Imaginenano*, 2011.
- [133] X. Carod de Arriba, E. Ferreté Aymerich, I. Casanova Hormaechea, M. M. González Benítez, and E. Mendoza Gómez, "Nanotecnología para la calefacción de componentes de automóvil," in *16th International Congress on Project Engineering*, 2012, pp. 2165–2176.

- [134] S. Morlat, B. Mailhot, D. Gonzalez, and J. L. Gardette, "Photo-oxidation of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. 1. Influence of Nanoclay and Compatibilizing Agent," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 5, pp. 377–383, 2004.
- [135] S. MORITOMI, T. WATANABE, and Susumu KANZAKI, "Polypropylene Compounds for Automotive Applications," 2010.
- [136] J. Njuguna, *Structural Nanocomposites*. Springer, 2013.
- [137] J. Njuguna, I. Pena, and H. Zhu, "Opportunities and environmental health challenges facing integration of polymer nanocomposites: technologies for automotive applications," *Int. J. Appl. Polym. Technol.*, vol. 1, 2009.
- [138] Z. Zhou, Q. Sun, Z. Hu, and Y. Deng, "Nanobelt formation of magnesium hydroxide sulfate hydrate via a soft chemistry process," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 27, pp. 13387–92, Jul. 2006.
- [139] Y. Ding, G. Zhang, S. Zhang, X. Huang, W. Yu, and Y. Qian, "Preparation and Characterization of Magnesium Hydroxide Sulfate Hydrate Whiskers," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 10, pp. 2845–2852, Oct. 2000.
- [140] J. E. Field, S. M. Walley, W. G. Proud, H. T. Goldrein, and C. R. Siviour, *Review of experimental techniques for high rate deformation and shock studies*, vol. 30, no. 7. 2004.
- [141] M. Schossig, C. Bieroegel, W. Grellmann, R. Bardenheier, and T. Mecklenburg, "Effect of Strain Rate on Mechanical Properties of Reinforced Polyolefins," in *Fracture of Nano and Engineering Materials and Structures SE - 251*, E. E. Gdoutos, Ed. Springer Netherlands, 2006, pp. 507–508.
- [142] ISO, "ISO 527-2:2012 Plastics -- Determination of tensile properties -- Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics." 2012.
- [143] ISO, "ISO 20753:2008 Plastics -- Test specimens." 2008.
- [144] ISO, "UNE-EN ISO 26203-2:2011 Materiales metálicos. Ensayo de tracción a velocidades de deformación elevadas. Parte 2: Sistemas de ensayo servohidráulicos y otros sistemas de ensayo." 2011.
- [145] S. Krimm and A. V. Tobolsky, "Quantitative X-Ray Studies of Order in Amorphous and Crystalline Polymers: Scattering from Various Polymers and a Study of the Glass Transition in Polystyrene and Polymethyl Methacrylate," *Text. Res. J.*, vol. 21, no. 11, pp. 805–822, Nov. 1951.
- [146] A. R. Stokes and A. J. C. Wilson, "The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I," *Proc. Phys. Soc.*, vol. 56, no. 3, pp. 174–181, May 1944.
- [147] G. Shashidhara and S. Devi, "Studies on PP/SBS blends with and without nanoclay," *Indian J. Eng. ...*, vol. 18, no. February, pp. 69–78, 2011.

- [148] R. Benavente, "Ensayo de tracción. Efecto del grado de cristalinidad. Materiales poliméricos, amorfos y semicristalinos." Proyecto CYTED: 311RT0417, p. 23, 2011.
- [149] R. Gensler, C. J. G. Plummer, C. Grein, and H. H. Kausch, "Influence of the loading rate on the fracture resistance of isotactic polypropylene and impact modified isotactic polypropylene," *Polymer (Guildf)*, vol. 41, no. 10, pp. 3809–3819, 2000.
- [150] a van der Wal and R. . Gaymans, "Polypropylene–rubber blends: 3. The effect of the test speed on the fracture behaviour," *Polymer (Guildf)*, vol. 40, no. 22, pp. 6045–6055, Oct. 1999.
- [151] M. L. Poulton, *Fuel efficient car technology*. 1997.
- [152] H. Lu, Y. Hu, L. Yang, Z. Wang, Z. Chen, and W. Fan, "Study of the Fire Performance of Magnesium Hydroxide Sulfate Hydrate Whisker Flame Retardant Polyethylene," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 289, no. 11, pp. 984–989, Nov. 2004.
- [153] Y. Z. Jiang and Y. B. Li, "Study on the Performances and Interfacial Structure of Magnesium Oxysulfate Whiskers/PE Composites," *Adv. Mater. Res.*, vol. 158, pp. 219–223, Nov. 2010.
- [154] L. S. MULLIN, A. AZAR, C. F. REINHARDT, P. E. SMITH, and E. F. FABRYKA, "Halogenated Hydrocarbon-Induced Cardiac Arrhythmias Associated with Release of Endogenous Epinephrine," *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, vol. 33, no. 6, pp. 389–396, Jun. 1972.
- [155] M. Regueiro y González-Barros, "El amianto: mineralogía del riesgo," *Demolición & reciclaje*, vol. 43, pp. 34–53, 2008.
- [156] European Commission, "EU-funded research into the impact of electromagnetic fields and mobile telephones on health," *Heal. Electromagn. fields*, vol. 1994, pp. 1–4, 2006.
- [157] F. Alberto and C. Ruiz, "La incertidumbre y la subjetividad en la toma de decisiones : una revisión desde la lógica difusa," *Lúmina*, vol. 14, pp. 116–141, 2013.
- [158] M. Córdoba, *Metodología para la toma de decisiones*. Madrid: Delta publicaciones Universitarias, 2004.
- [159] R. Jeya Girubha and S. Vinodh, "Application of fuzzy VIKOR and environmental impact analysis for material selection of an automotive component," *Mater. Des.*, vol. 37, pp. 478–486, 2012.
- [160] I. Linkov, J. Steevens, M. Chappell, T. Tervonen, J. R. Figueira, and M. Merad, "Classifying Nanomaterial Risks Using Multi-Criteria Decision Analysis," in *Nanomaterials: Risks and Benefits SE - 13*, I. Linkov and J. Steevens, Eds. Springer Netherlands, 2009, pp. 179–191.
- [161] I. Linkov and E. Moberg, "Multi-Criteria Decision Analysis: Environmental Applications and Case Studies." 2011.
- [162] I. Linkov, F. K. Satterstrom, J. Steevens, E. Ferguson, and R. C. Pleus, "Multi-criteria decision analysis and environmental risk assessment for nanomaterials," *J. Nanoparticle*

- Res.*, vol. 9, no. 4, pp. 543–554, Mar. 2007.
- [163] I. Linkov, F. K. Satterstrom, and L. M. Corey, “Nanotoxicology and nanomedicine: making hard decisions,” *Nanomedicine*, vol. 4, no. 2, pp. 167–71, Jun. 2008.
- [164] T. P. Seager and I. Linkov, “Coupling Multicriteria Decision Analysis and Life Cycle Assessment for Nanomaterials,” *J. Ind. Ecol.*, vol. 12, no. 3, pp. 282–285, Jun. 2008.
- [165] T. Tervonen, I. Linkov, J. R. Figueira, J. Steevens, M. Chappell, and M. Merad, “Risk-based classification system of nanomaterials,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 11, no. 4, pp. 757–766, Nov. 2008.
- [166] S. W. Cunningham and T. E. van der Lei, “Decision-making for new technology: A multi-actor, multi-objective method,” *Technol. Forecast. Soc. Change*, vol. 76, no. 1, pp. 26–38, Jan. 2009.
- [167] L. J. Canis, T. P. Seager, and I. Linkov, “Selecting manufacturing technology Using Integrated Risk, Life Cycle Assessment and Decision Analytical Framework,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 22, pp. 8704–8711, 2010.
- [168] S. F. Hansen, “Multicriteria mapping of stakeholder preferences in regulating nanotechnology,” *J. Nanopart. Res.*, vol. 12, no. 6, pp. 1959–1970, Aug. 2010.
- [169] J. L. James Valverde and I. Linkov, “Nanotechnology: Risk Assessment and Risk Management Perspective,” *Nanotechnol. LAW Bus.*, vol. 25, 2011.
- [170] I. Linkov and T. P. Seager, “Coupling multi-criteria decision analysis, life-cycle assessment, and risk assessment for emerging threats,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 12, pp. 5068–74, Jun. 2011.
- [171] C. E. H. Beaudrie and M. Kandlikar, “Horses for courses: risk information and decision making in the regulation of nanomaterials,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 13, no. 4, pp. 1477–1488, Jan. 2011.
- [172] I. Linkov, M. E. Bates, L. J. Canis, T. P. Seager, and J. M. Keisler, “A decision-directed approach for prioritizing research into the impact of nanomaterials on the environment and human health,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 12, pp. 784–7, Dec. 2011.
- [173] J. Teizer, M. Venugopal, W. Teizer, and J. Felkl, “Nanotechnology and Its Impact on Construction: Bridging the Gap between Researchers and Industry Professionals,” *J. Constr. Eng. Manag.*, vol. 138, no. 5, pp. 594–604, May 2012.
- [174] S. Ghazinoory, M. Daneshmand-Mehr, and A. Azadegan, “Technology selection: application of the PROMETHEE in determining preferences—a real case of nanotechnology in Iran,” *J. Oper. Res. Soc.*, vol. 64, no. 6, pp. 884–897, Oct. 2012.
- [175] I. Linkov, M. E. Bates, B. D. Trump, T. P. Seager, M. a. Chappell, and J. M. Keisler, “For nanotechnology decisions, use decision analysis,” *Nano Today*, vol. 8, no. 1, pp. 5–10, Feb. 2013.

- [176] C. Powers and K. Grieger, "A web-based tool to engage stakeholders in informing research planning for future decisions on emerging materials," *Sci. Total Environ.*, vol. 471, pp. 660–668, 2014.
- [177] V. Subramanian, E. Semenzin, D. Hristozov, A. Marcomini, and I. Linkov, "Sustainable nanotechnology: Defining, measuring and teaching," *Nano Today*, vol. 9, no. 1, pp. 6–9, Feb. 2014.
- [178] M. Cinelli, S. R. Coles, and K. Kirwan, "Analysis of the potentials of multi criteria decision analysis methods to conduct sustainability assessment," *Ecol. Indic.*, vol. 46, pp. 138–148, Nov. 2014.
- [179] F. Wickson, "Gobernanza nanotecnológica: por qué no podemos confiar en evaluaciones de riesgo científicas," *Mundo Nano*, México, p. Vol 4, N°1 33–56, Jan-2011.
- [180] A. Stirling, "'Opening Up' and 'Closing Down': Power, Participation, and Pluralism in the Social Appraisal of Technology," *Sci. Technol. Hum. Values*, vol. 33, no. 2, pp. 262–294, Mar. 2008.
- [181] V. Belton and S. Theodor, *Multiple Criteria Decision Analysis: An Integrated Approach*, 2nd ed. Norwell: Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [182] V. Parodi, "Propuesta metodológica para la evaluación integral de proyectos del sector energético," Universidad Politécnica de Valencia, 2013.
- [183] T. Saaty, "The Analytic Hierarchy and Analytic Network Processes for the Measurement of Intangible Criteria and for Decision-Making," in *Multiple Criteria Decision Analysis: State of the Art Surveys SE - 9*, vol. 78, Springer New York, 2005, pp. 345–405.
- [184] S. Hemmati, F. Shapouri, and A. Keramati, "Evaluating the Iran Mobile Communication Operators by Analytical Network Process (ANP)," *J. Telecommun. Syst. Manag.*, vol. 02, no. 01, pp. 1–8, 2013.
- [185] G. Giner-Santonja, P. Aragonés-Beltrán, and J. Niclós-Ferragut, "The application of the analytic network process to the assessment of best available techniques," *J. Clean. Prod.*, vol. 25, pp. 86–95, Apr. 2012.
- [186] A. Hambali, S. M. Sapuan, N. Ismail, and Y. Nukman, "Material selection of polymeric composite automotive bumper beam using analytical hierarchy process," *Journal of Central South University of Technology*, vol. 17, pp. 244–256, 2010.
- [187] M. R. Mansor, S. M. Sapuan, E. S. Zainudin, a. a. Nuraini, and a. Hambali, "Hybrid natural and glass fibers reinforced polymer composites material selection using Analytical Hierarchy Process for automotive brake lever design," *Mater. Des.*, vol. 51, pp. 484–492, 2013.
- [188] T. L. Saaty, "How to make a decision: The analytic hierarchy process," *Eur. J. Oper. Res.*, vol. 48, no. 1, pp. 9–26, Sep. 1990.
- [189] T. L. Saaty, "Fundamentals of the analytic network process — multiple networks with

- benefits, costs, opportunities and risks," *Journal of Systems Science and Systems Engineering*, vol. 13, no. 3. pp. 348–379, 2004.
- [190] G. Kabir, R. Sadiq, and S. Tesfamariam, "A review of multi-criteria decision-making methods for infrastructure management," *Struct. Infrastruct. Eng.*, vol. 10, no. November, pp. 1176–1210, 2013.
- [191] R. Viñoles Cebolla, M. J. Bastante Ceca, R. López García, J. L. Vivancos Bono, and S. Capuz Rizo, "ANÁLISIS DEL IMPACTO MEDIOAMBIENTAL DE UN AUTOMÓVIL, A LO LARGO DE SU CICLO DE VIDA.," in *International congress on Project Engineering*, 2003, pp. 557–565.
- [192] H. Hayashi, T. Mori, M. Okamoto, S. Yamasaki, and H. Hayami, "Polyethylene ionomer-based nano-composite foams prepared by a batch process and MuCell® injection molding," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 30, no. 1, pp. 62–70, Jan. 2010.
- [193] M. Phiriyawirut, T. Limwongwatthananan, and S. Kaemram, "Natural Rubber / Fluoro Elastomer Blends : Effect of Third Component on Cure Characteristics , Morphology , Mechanical Properties , and Automotive Fuel Swelling," vol. 2013, no. November, pp. 79–85, 2013.
- [194] M. Litaudon and A. Réfabert, *La Dynamique de l'analyse de la valeur*. Paris: Les Éditions d'Organisation, 1988.
- [195] L. D. Miles, "Value Analysis and Engineering," *General Electric Journal*. 1962.
- [196] Parlamento Europeo y Consejo, "Directiva 2000/53/CE Relativa a Iso vehículos al final de su vida útil," *DO L 269 de 21.10.2000*. 2000.
- [197] Parlamento Europeo y Consejo, "Directiva 2013/28/UE relativa a los vehículos al final de su vida útil," *DO L 135 de 22.5.2013*. 2013.
- [198] B. Van Duuren-Stuurman, S. R. Vink, K. J. M. Verbist, H. G. a Heussen, D. H. Brouwer, D. E. D. Kroese, M. F. J. Van Niftrik, E. Tielemans, and W. Fransman, "Stoffenmanager nano version 1.0: Aweb-based tool for risk prioritization of airborne manufactured nano objects," in *Annals of Occupational Hygiene*, 2012, vol. 56, pp. 525–541.
- [199] ISO, "ISO/TS 80004-1:2010, Nanotechnologies - Vocabulary – Part 1: Core terms." ISO, 2010.
- [200] H. Rauscher, K. Rasmussen, and B. Sokull-klüttgen, *Towards a review of the EC Recommendation for a definition of the term " nanomaterial " Part 1 : Compilation of information concerning the experience with the definition Edited by*. 2014.
- [201] German Chemical Industry Association, "VCI position on the definition of the term nanomaterial for use in regulations laying down provisions on substances." 2010.
- [202] M. G. Rosell Farràs and L. Pujol Senovilla, "NTP 797: Riesgos asociados a la nanotecnología," 2008.

- [203] ISO, "ISO/TS 27687:2008 Terminology and definitions for nano-objects. Nanoparticle, Nanofibre and nanoplate." ISO, 2008.
- [204] T. Cosgrove, *Colloid Science: Principles, Methods and Applications, 2nd Edition*. Wiley-Blackwell, 2010.
- [205] ISO, "ISO/TS 80004-4:2011, Nanotechnologies - Vocabulary --Part 4: Nanostructured materials." ISO, 2011.
- [206] ISO/TC229, "ISO/TS 80004-11:2013 DRAFT PROPOSAL: 80004 Nanotechnologies - Vocabulary - Part 11: Nanolayer, nanocoating, nanofilm, and related terms." 2013.
- [207] S. C. Warheit D.B., Webb T.R., Reed K.L, Frerichs S., "Pulmonary toxicity study in rats with three forms of ultrafine-TiO₂ particles: differential responses related to surface properties." *Toxicology*, vol. 230, pp. 90–104, 2007.
- [208] V. Gálvez and C. Tanarro, "Toxicología de las nanopartículas," 2010.
- [209] G. Oberdörster, E. Oberdörster, and J. Oberdörster, "Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles," *Environ. Health Perspect.*, vol. 113, no. 7, pp. 823–839, Mar. 2005.
- [210] C. Ostiguy, "Nanoparticles - Current Knowledge about Occupational Health and Safety Risks and Prevention Measures," Montréal, 2006.
- [211] M. S. R. G.J. Nohynek, J. Lademann, C. Ribaud, "Grey goo on the skin? Nanotechnology, cosmetic and sunscreen safety.," *Crit. Rev. Toxicol.*, vol. 37, pp. 251–277, 2007.
- [212] N. A. M.-R. L.W. Zhang, "Assessment of quantum dot penetration into intact, tape-stripped, abraded and flexed rat skin," *Ski. Pharmacol. Physiol.*, vol. 21, pp. 166–180, 2008.
- [213] P. G. C. M"uhlfeld, B. Rothen-Rutishauser, F. Blank, D. Vanhecke, M. Ochs, "Interactions of nanoparticles with pulmonary structures and cellular responses.," *Am. J. Physiol. Lung Cell. Mol. Physiol.*, vol. 294, 2008.
- [214] S. Baeza-Squiban, Armelle Lanone, "Exposure, Uptake, and Barriers," in *Nanoethics and Nanotechnology P. Houdy et al. (eds.)*, 2011, pp. 37–61.
- [215] Ó. Herrero Felipe and E. de la Peña Torres, "Evaluación de Mutagenicidad y Genotoxicidad," 2004.
- [216] J. M. Reimund, "Stress oxydant au cours des syndromes inflammatoires chroniques.," *Nutr. Clin. Metab.*, vol. 16, 2002.
- [217] Vettorazzi G. (ed), *The ITIC International Dictionary Of Toxicology*. Navarra: ITIC Press, 2001.
- [218] M. Auffan, E. Flahaut, A. Thill, and F. Mouchet, "Ecotoxicology: Nanoparticle Reactivity and Living Organisms," in *Nanoethics and Nanotechnology P. Houdy et al. (eds.)*, 2011, pp. 325–352.

- [219] Parlamento Europeo y Consejo, *Reglamento (CE) n° 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 18 de diciembre de 2006, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y mezclas químicas (REACH)*, 2006, p. 278.
- [220] European Commission, "Follow-up to the 6 th Meeting of the REACH Competent Authorities for the implementation of Regulation (EC) 1907 / 2006 (REACH) Nanomaterials in REACH," 2008.
- [221] Joint Research Centre (EC) and Institute for Health and Consumer Protection, "REACH Implementation Project Substance Identification of Nanomaterials (RIP-oN1)," 2011.
- [222] European Commission, "Commission Staff Working paper SWD(2012) 288 final," 2012.
- [223] R. A. Aitken, A. Bassan, S. Friedrichs, and S. Hankin, "Specific Advice on Fulfilling Information Requirements for Nanomaterials under REACH (RIP-on2)," 2011.
- [224] R. A. Aitken, A. Bassan, S. Friedrichs, and S. Hankin, "Specific Advice on Exposure Assessment and Hazard / Risk Characterisation for Nanomaterials under REACH (RIP-oN 3)," 2011.
- [225] Joint Research Centre (EC) and DG Environment, "NANO SUPPORT Project Scientific technical support on assessment of nanomaterials in REACH registration dossiers and adequacy of available information on analysis and assessment," 2012.
- [226] O. Ruiz, "Nanomateriales y salud laboral. Estudio del impacto económico de una propuesta de solución reglamentaria." UPC Commons, Barcelona, 2015.
- [227] Consejo Europeo, *DIRECTIVA 89/391/CEE del Consejo, de 12 de junio de 1989, relativa a la aplicación de medidas para promover la mejora de la seguridad y de la salud de los trabajadores en el trabajo*. 1989, p. 15.
- [228] Jefatura del Estado. Gobierno de España., *Ley 31/1995, de 8 de noviembre, de prevención de Riesgos Laborales*. 1995, p. 22.
- [229] Parlamento Europeo y Consejo, *Directiva 2001/95/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 3 de diciembre de 2001, relativa a la seguridad general de los productos*. 2002, p. 14.
- [230] Parlamento Europeo y Consejo, *Reglamento (CE) n° 1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 30 de noviembre de 2009, sobre los productos cosméticos*. 2009, p. 151.
- [231] Unión Europea, *Reglamento (UE) N° 528/2012 relativo a a comercialización y uso de biocidas*. 2012, p. 128.

ANEXOS

ANEXO 1

Conceptos básicos sobre la nanotecnología y los nanomateriales

A título general, decir que el prefijo “nano” es un prefijo de unidad de magnitud, concretamente equivale a 1×10^{-9} . Por lo tanto, en temas dimensionales, un nanómetro equivale a 10^{-9} metros, es decir, un nanómetro es una millonésima parte de un milímetro. Es importante este apunte, ya que al asociar dicho prefijo con un término concreto, el significado del mismo quedará estrictamente ligado a estas dimensiones tan pequeñas.

A continuación definiré algunos términos del “nano” que son ampliamente usados a lo largo de la tesis, y cuyo significado es de vital importancia para la correcta comprensión de la investigación:

NANOESCALA

Este término refiere a la escala dimensional usada en términos de nanotecnología y nanociencia. Pese a que no existe una definición concreta, en base a las definiciones recomendadas por la Comisión Europea (EC) [94] y la International Organisation for Standardization (ISO) [199], se definirá como el rango dimensional comprendido entre, aproximadamente, 1 y 100nm.

SUPERFICIE ESPECÍFICA

Es uno de los parámetros más relevantes a la hora de caracterizar a los nanomateriales. Habitualmente se expresa como unidad de superficie por unidad de volumen, en metros cuadrados por centímetro cúbico (m^2/cm^3). La superficie específica aumenta significativamente con la disminución del tamaño de partícula, tal como se aprecia en la Figura A.1.

La gran superficie específica de los nano-objetos es la razón fundamental de su extraordinario comportamiento, ya que en dicha superficie se producen las reacciones de interacción con el entorno.

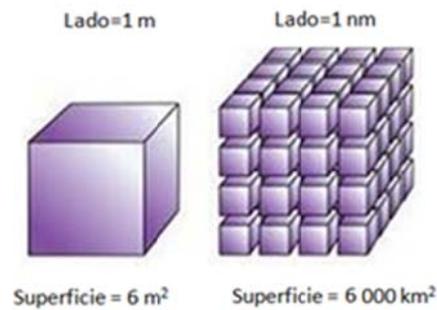


Figura A. 1: Incremento de superficie específica para un mismo volumen.

Fuente: Cortesía de Oriol Ruiz

NANOTECNOLOGÍA.

La nanotecnología se define como la disciplina tecnológica que observa, diseña, aplica y/o manipula la materia en la nanoescala, con la finalidad de obtener materiales, artefactos y sistemas con nuevas propiedades y funciones debido a su reducida dimensión. Se trata de un campo con una amplia base y absolutamente multidisciplinar.

También se entiende por nanotecnología, el instrumental y equipos específicos usados para la obtención y/o procesamiento de nanomateriales.

De forma análoga, se usan términos como nanociencia, nanoingeniería, nanotoxicología, nanoseguridad,... para referirse a dichas disciplinas concretas cuando el estudio de la materia se centra en la nanoescala.

NANOMATERIAL

En 2011, la Comisión Europea publicó una recomendación relativa a la definición de nanomaterial (2011/696/EU) [94]. Y ésta es:

“Por “nanomaterial” se entiende un material natural, accidental o fabricado que contenga partículas, sueltas o formando agregados o aglomerados; y en el que el 50% o más de dichas partículas presente en una o más dimensiones externas una distribución de tamaño de grano en el intervalo comprendido entre 1nm y 100nm.

En casos específicos y cuando así lo justifiquen: la preocupación por el medio ambiente, la salud, la seguridad o la competitividad; el umbral de la distribución del tamaño de 50% podrá ser sustituido por un umbral entre el 1 y el 50%.”

Ha habido numerosas discrepancias en la definición de nanomaterial desde que existe la necesidad de concretar el significado de este término. En un estudio para la revisión de esta primera recomendación de definición realizado por H. Rauscher et al., y publicado en 2014 por la misma Comisión Europea [200], se recogen todas las propuestas de definición de nanomaterial previas a la recomendación y se analizan dichas discrepancias. A título de resumen se puede decir que:

- Existe bastante consenso en considerar nanoescala a las dimensiones comprendidas entre 1 y 100nm, pese a que no hay ninguna evidencia científica para usar estos límites como identificadores.
- Algunos países y comités internacionales consideran que, más que las dimensiones externas, hay que considerar si un material presenta o no propiedades diferenciadas entre su forma “nano” y su forma “no-nano” para poder identificar la frontera entre lo que es nanomaterial y lo que no.
- No hay duda que, para la caracterización de nanomateriales, es más importante el parámetro de superficie específica total que el parámetro de cantidad de masa total. En esta línea, algunos órganos de regulación, como la Asociación Alemana de la Industria Química (VCI) propone también considerar nanomateriales aquellos con una superficie específica mayor que 60 m² / cm³ [201].

La recomendación de definición propuesta por la Comisión Europea se utiliza ya actualmente en los nuevos reglamentos adoptados sobre biocidas y productos sanitarios. Los reglamentos para regulación de cosméticos y alimentos están en proceso de adaptación de la definición de nanomaterial para ponerse en consonancia con la recomendación.

Además, la Comisión está estudiando maneras de utilizar la definición en el contexto de las posibles disposiciones específicas para nanomateriales relacionados con REACH. Además, agencias de la UE como la ECHA y la EFSA, aconsejan extender el uso de esta definición y ya han comenzado a aplicar la recomendación en sus trabajos. A continuación veremos de forma resumida cómo se pueden clasificar los nanomateriales.

Clasificación de los nanomateriales según su origen.

Una forma de clasificar los nanomateriales puede ser según su origen. En este sentido, los nanomateriales se pueden clasificar en tres grandes categorías: [202]

Nanomateriales de origen natural.

Algunos son de origen biológico, como por ejemplo muchos virus y bacterias, y otros de origen mineral o medioambiental como los que contiene el polvo de arena del desierto o las nieblas y humos derivados de la actividad volcánica o de fuegos forestales.

Nanomateriales generados por la actividad humana.

Los nanomateriales generados por la actividad humana pueden ser clasificados a su vez en nanomateriales generados de forma voluntaria o involuntaria.

Nanomateriales generados de forma involuntaria: En este grupo se incluyen todas aquellas nanopartículas producidas “no deseadas” resultado de la actividad humana. Se producen en su mayoría en procesos industriales tales como pirólisis a la llama del negro de carbono, producción de materiales a gran escala por procedimiento a altas temperaturas (como el humo de sílice, partículas ultrafinas de óxido de titanio y otros metales ultrafinos), procesos de combustión (diesel, carbón), obtención de pigmentos, o incluso en procesos domésticos.

Nanomateriales generados de forma voluntaria (Nanomateriales manufacturados): Los nanomateriales manufacturados o ENM's (de las siglas en inglés “Engineered NanoMaterials) son aquellos producidos mediante procesos nanotecnológicos intencionados, es decir, son productos resultantes de procesos orientados a su obtención. A grandes rasgos, la síntesis de nanopartículas es realizada mediante dos tipos de estrategias:

- **Método descendente o “top-down”.** Se reduce el tamaño de las partículas a partir del procesamiento de una partícula “padre” de tamaño no nanométrico, hasta alcanzar la nanoescala.
- **Método ascendente o “bottom-up”.** Aquellos en los que las nanopartículas se obtienen a partir de átomos y moléculas, ensambladas mediante técnicas químicas de síntesis muy diversas.

Clasificación de los nanomateriales según su estructura.

Otra clasificación posible y más distinguida para los nanomateriales es la clasificación según la estructura de los mismos. En la figura A.2 podemos apreciar que se establecen dos niveles de clasificación.



Figura A. 2: Clasificación de nanomateriales según ISO TS 80004. Adaptado de [9]

En primer lugar se realiza una distinción entre los denominados nano-objetos y los materiales nanoestructurados. Los primeros tienen alguna dimensión externa en la nanoescala, mientras que los segundos presentan unas dimensiones externas mayores a la nanoescala, pero en su interior existen estructuras que sí están en la nanoescala, también llamadas nanofases. Posteriormente, cada una de estas familias se subdivide en distintos grupos que se describen a continuación.

NANOPARTÍCULAS Y NANO-OBJETOS

En la Recomendación europea de definición de nanomaterial, se realiza la siguiente en referencia con el concepto de partícula:

“<partícula>: una parte diminuta de materia con límites físicos definidos.”

En definitiva, se puede decir que una partícula de nanomaterial, a la cual podemos llamar nanopartícula, será aquella parte diminuta de la materia que presente una o más dimensiones externas comprendidas entre 1nm y 100nm.

La International Organization of Standardization (ISO) propuso, ya en sus primeros escritos sobre términos generales en nanotecnología, la denominación “nano-objeto” para referirse a las nanopartículas [203].

Cabe resaltar la gran diferencia en la relación de aspecto que tiene un cuerpo tridimensional cuando alguna de sus dimensiones en el espacio es varias órdenes de magnitud inferior al resto. Así, en función del número de dimensiones que estén en la nanoescala, los nanoobjetos se pueden clasificar

en 0D, 1D y 2D. Un claro ejemplo son las nanoformas del carbono, que puede estructurarse en los tres tipos. En la figura A.3 se ilustra esta clasificación con ejemplos, y seguidamente se mencionan algunos detalles de cada grupo de nano-objetos.

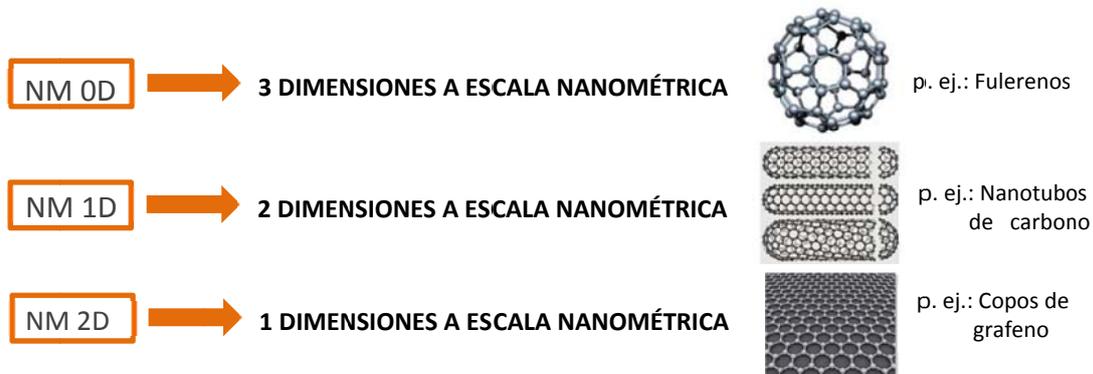


Figura A. 3: Clasificación de nano-objetos en función de las dimensiones en la nanoescala.

Nano-objetos 0D: Tres dimensiones a escala nanométrica.

Estos nano-objetos tienen todas sus dimensiones en el rango nanométrico, es por ello que también reciben el nombre 0D, debido a que ninguna de sus dimensiones se encuentran fuera de la nanoescala. Son denominados comúnmente nanopartículas, ello no limita el uso del nombre nanopartícula al resto de nano-objetos que se describirán posteriormente, pero sus características “finitas” en la nanoescala le confieren un mayor rigor al concepto en sí mismo.

Nano-objetos 1D: Dos dimensiones a escala nanométrica.

Estas nanopartículas se caracterizan por disponer de dos dimensiones en la nanoescala y únicamente una fuera del rango nanométrico, por ello también suelen ser denominadas como materiales o partículas 1D, adoptando una forma alargada. Dentro de esta categoría se pueden distinguir entre nanofibras y nanotubos, en función de si la estructura interna es hueca o no.

Nano-objetos 2D: Una dimensión a escala nanométrica.

Son aquellos en los que una única dimensión se encuentra en la nanoescala, por lo que se trata de un material con forma de película delgada, lámina o copo.

Un nanomaterial 2D se define como aquel que puede ser aislado independientemente de la superficie y que consta de láminas suspendidas de espesor monoatómico o de pocos átomos. En esta definición se pueden incluir también aquellos materiales con varios átomos de espesor, siempre que el espesor global sea menor de 100 nm según la definición de la UE.

AGREGADOS Y AGLOMERADOS

Las nanopartículas, tienen tendencia a presentarse en forma aglomerada, entre ellas se forman grupos unidos por enlaces débiles (por ejemplo: fuerzas de Van der Waals) o por entrelazado físico. Su tendencia para formar aglomerados es en general inversamente proporcional a su tamaño [204]. La recomendación europea que da lugar a la definición de nanomaterial [94], también describe estos estados de interacción de las nanopartículas:

- **Aglomerado:** Conjunto de partículas débilmente ligadas o de agregados en que la extensión de la superficie externa resultante es similar a la suma de las extensiones de las superficies de los distintos componentes.
- **Agregado:** Se considera una partícula compuesta de partículas fuertemente ligadas o fusionadas.

MATERIAL NANOESTRUCTURADO

Cabe señalar que la definición de nanomaterial propuesta por la Comisión Europea cubre aglomerados y agregados, y por lo tanto engloba ciertos tipos de materiales nanoestructurados tal como se definen en la ISO/TS 80004 – Parte 4, que dice [205]:

“Se considera un material nanoestructurado aquel que tenga alguna estructura, interna o superficial, en la nanoescala.”

ISO distingue entre 5 categorías de materiales nanoestructurados:

Polvo Nanoestructurado

Polvo que comprende aglomerados nanoestructurados (aglomerado de nano-objetos o aglomerado de agregados nanoestructurados), agregados nanoestructurados (agregado formado a partir de nano-objetos) u otras partículas de material nanoestructurado. También entran en este grupo, los polvos que contienen partículas de núcleo-corteza (partículas, consistente de un núcleo y la cubierta (s), en el que el diámetro del núcleo o el grosor de la cubierta se encuentran en la nanoescala). Un ejemplo son las cápsulas nanoestructuradas, con espesor de pared en la nanoescala, que pueden incluir, fijar, transportar o liberar sustancias.

Nanocompuesto

Sólido que comprende una mezcla de dos o más materiales en fases separadas, estando una o más fases en la nanoescala. En este grupo se incluyen: nanocompuestos poliméricos (nanocompuesto con al menos una fase mayoritaria de tipo polimérico), nanocompuestos metálicos (nanocompuesto con al menos una fase mayoritaria metálica), nanocompuestos cerámicos (nanocompuesto con al menos una fase mayoritaria de material cerámico).

Sólido nanoespumado

Se trata de una matriz sólida rellena con una segunda fase, por lo general gaseosa, por lo que resulta en un material de densidad mucho más baja; con una matriz nanoestructurada (que tiene puntales y paredes en la nanoescala), una nanofase gaseosa (que consiste de burbujas a nanoescala), o ambas.

Materiales nanoporosos

Material sólido con poros de tamaño nanométrico. Resultan ser materiales con una gran superficie específica y una densidad muy reducida

Nanodispersiones fluidas

Material heterogéneo en el que nano-objetos o una nanofase se dispersan en una fase continua líquida de una composición diferente. Incluye nano-suspensiones (material heterogéneo en el que nano-objetos o una nanofase se dispersan en una fase fluida continua de una composición diferente), nanoemulsiones (nanodispersión de fluido, donde la fase dispersa es un sólido), nanoespumas líquidas (nanodispersión llena de líquido con una nanofase gaseosa), nanoaerosoles (nanodispersión de fluido con la matriz gaseosa y al menos una nanofase líquida o sólida).

Algunos materiales nanoestructurados descritos en la literatura todavía no están definidos específicamente por la ISO, por ejemplo: nanofilms, nanorecubrimientos o superficies con patrón nanoestructurado. ISO está trabajando actualmente en un nuevo documento con el fin de completar la definición y las tipologías de materiales nanoestructurados [206].

ANEXO 2

Aplicaciones de cada familia polimérica y sus compuestos

Si miramos los tipos o familias de plásticos más usados en automoción vemos que por delante tenemos al polipropileno (PP), que con el 37% es el más usado con diferencia; seguido de los poliuretanos (PU) (17,3%) y el ABS con el 12,3% [30]. La cuarta plaza la ocupan los materiales compuestos con fibras de vidrio y carbono, que juegan un papel cada vez más importante en la sustitución de metales y aleaciones ligeras.

A continuación analizaremos las principales familias de polímeros y los compuestos más usados en automoción. Posteriormente hablaré más detalladamente de los polipropilenos, ya que además de ser la familia de polímeros con mayor aplicación en el automóvil, son objeto de investigación en la presente tesis, como veremos más adelante.

La Tabla A. 1 resume las propiedades de cada compuesto y sus aplicaciones en los vehículos:

Familia	Compuesto	Propiedades	Aplicaciones	Observaciones
Polipropileno (PP)	PP Homopolímero	<ul style="list-style-type: none"> - Buena rigidez y aspecto, - Limitada resistencia a impacto, sobre todo en frío 	<ul style="list-style-type: none"> - Escasas debido a propiedades limitadas 	No se usa más que en piezas concretas sin exigencias mecánicas
	PP/PE Copolímero	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento de la resistencia a impacto - Ligera disminución de la rigidez y resistencia térmica - Poca estabilidad dimensional 	<ul style="list-style-type: none"> - Canalizadores de aire - Deflectores - Cajas de batería 	Usado en piezas pequeñas donde es más importante la resistencia a impacto que la estabilidad dimensional.
	PP de alta cristalinidad (HCPP)	<ul style="list-style-type: none"> - Mayor rigidez - Mejor resistencia al rayado - Baja resistencia a impacto 	<ul style="list-style-type: none"> - Montantes, estriberas, consola central - Revestimientos inferiores 	No se aplica en zonas de impacto de los ocupantes.
	PP con cargas reforzantes	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento de la rigidez - Aumento de la estabilidad 	<ul style="list-style-type: none"> - Paneles interiores - Consola central y partes del tablero 	Según el tipo de carga reforzante, las propiedades obtenidas pueden

Familia	Compuesto	Propiedades	Aplicaciones	Observaciones
		dimensional Con algunas cargas: - Disminución de la resistencia a impacto - Disminución de la resistencia al rayado	- Revestimientos y canalizadores en la zona motor	ser muy distintas, igual que la calidad del acabado. Se detallará en el siguiente apartado
	PP con modificador de impacto	- Mejora considerablemente la resistencia a impacto - Disminuye rigidez - Baja resistencia térmica	- Parachoques - Revestimientos en pasos de rueda - Canalizadores en zonas bajas	Es importante usar cauchos compatibles con el PP (como el EPDM), para la obtención de las propiedades deseadas
Poliétileno (PE)	PE de baja densidad (LDPE)	- Blando y flexible - Baja densidad - Excelente resistencia al impacto - Resistente a la permeabilidad - Buen precio	- Depósitos - Depósito de combustible - Paneles aislantes de humedad.	Para el depósito de combustible se debe tratar el PE con flúor durante el proceso de extrusión-soplado.
	PE de alta densidad (HDPE)	- Mejora de las propiedades mecánicas y térmicas respecto al LDPE	- Muy pocas, solamente en algunos depósitos	Cabe vigilar el contenido de los depósitos ya que es poco resistente a tensioactivos.
Poliestireno (PS)	PS puro o PS cristal	- Amorfo y transparente - Rígido pero demasiado frágil - Muy poca resistencia química y térmica - Fácil de transformar, - Precio bajo	- Muy pocas, debido a sus propiedades limitadas.	Combinado con otros polímeros, se obtienen mezclas con propiedades interesantes.
	Poliestireno-butadieno (HIPS)	- Mejora notablemente la resistencia a impacto	-	
	Poliestireno-acrilonitrilo (SAN)	- Mejora la resistencia química	-	Sigue siendo frágil

Familia	Compuesto	Propiedades	Aplicaciones	Observaciones
		y térmica		
	Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)	<ul style="list-style-type: none"> - Buena estabilidad dimensional - Buena resistencia térmica (100°C) y a impacto. - Rígido y duro - Fácil de colorear y de transformar 	<ul style="list-style-type: none"> - Piezas estéticas: carátulas, marcos, rejillas - Revestimientos internos - Componentes de tablero 	En aplicaciones externas es necesario protegerlo contra la radiación UV
	Acrilonitrilo-estireno-éster acrílico (ASA)	Parecidas a las del ABS, pero: <ul style="list-style-type: none"> - Es algo menos rígido - Menor resistencia térmica - Mejor resistencia química y a la radiación UV 	Como el ABS, pero más usado en exteriores: <ul style="list-style-type: none"> - rejillas de radiador - Revestimientos bajo parabrisas - Molduras 	se utiliza en aplicaciones pintadas cuando hay riesgo de que los disolventes de la pintura ataquen al polímero.
Poliamida (PA)	PA 6.6	Es el plástico técnico por excelencia <ul style="list-style-type: none"> - Polímero cristalino - Excelente resistencia térmica - Resistente a fatiga y abrasión. - Bajo coeficiente de rozamiento - Rigidez: sin fibra: hasta 2300 MPa, con fibra: hasta 8500 MPa - Buena resistencia al impacto en frío 	<ul style="list-style-type: none"> - Sustitución de aleaciones metálicas ligeras - Piezas mecánicas (engranajes, refuerzos, soportes, guías, palancas) - Carcasas de motores - Conectores - Ventiladores y rotores - Depósitos con T elevadas. 	La poliamida es higroscópica El agua que absorben actúa como plastificante y esto hace que en función de la humedad cambien las propiedades. Ese fenómeno se traduce en una estabilidad dimensional baja.
	PA6	<ul style="list-style-type: none"> - Mejora el aspecto de las piezas debido a una mayor fluidez que la PA6.6 	<ul style="list-style-type: none"> - Como las de la PA6.6 cuando las piezas son vistas. 	Las poliamidas se acostumbran a reforzar con fibra de vidrio (GF) y otras fibras.
	PA11 y PA12	<ul style="list-style-type: none"> - Reduce la rigidez y la resistencia térmica. - Aumenta la resistencia química y la tenacidad 	<ul style="list-style-type: none"> - Tubos de combustible - Recubrimientos antichoque y anticorrosión 	Son poliamidas con grupos metileno en la cadena,

Familia	Compuesto	Propiedades	Aplicaciones	Observaciones
Policarbonato (PC)	PC Amorfo	<ul style="list-style-type: none"> - Transparente - Resistencia a impacto extraordinaria, - Buena resistencia térmica - Poca resistencia química y a intemperie. 	<ul style="list-style-type: none"> - Faros - Sustitución del vidrio en ventanas pequeñas y fijas - Componentes de iluminación interna 	Las buenas propiedades del PC se aprovechan para hacer mezclas con otros polímeros y así mejorar sus propiedades
	PC+ABS y PC+ASA	<ul style="list-style-type: none"> - Mejora considerable de las propiedades mecánicas y térmicas del ABS - Menor precio que el PC - Con ASA mejora resistencia a intemperie 	<ul style="list-style-type: none"> - Spoilers, rejillas, molduras, carátulas,... - Componentes del tablero con riesgo de impacto cabeza 	Para aplicaciones no expuestas directamente al sol se usa PC+ABS y para las expuestas al sol PC+ASA
	PC+PBT	<ul style="list-style-type: none"> - Buena resistencia a impacto - Mejora la resistencia química 	<ul style="list-style-type: none"> - Parachoques, taloneras, molduras - Aplicaciones de exterior en general 	Ofrece una excelente estabilidad dimensional.
Poliuretano (PUR)	PUR termoplástico	<ul style="list-style-type: none"> - Rigidez variable - Alta tenacidad y resistencia al desgarro - Buen acabado superficial 	<ul style="list-style-type: none"> - Encapsulado de vidrios - Parachoques de series cortas - Protecciones - Absorción de vibraciones y de impactos 	El PUR se obtiene a partir de isocianato y glicol por reacción en el molde (RIM). Pero hay variedades que se pueden procesar por inyección
	PUR Espumado flexible	<ul style="list-style-type: none"> - Espumas de poro abierto. - Buena resistencia química - Flexibles 	<ul style="list-style-type: none"> - Acolchado de tejidos - Relleno de asientos - Relleno de tableros y paneles puerta - Absorbedores acústicos - Filtros 	Hay de tipo poliéster (para mayor flexibilidad) y de tipo poliéter para más duración.
	PUR espumado rígido	<ul style="list-style-type: none"> - Poro cerrado en un 90% 	<ul style="list-style-type: none"> - Absorbedores de impacto para 	Las propiedades a compresión, están

Familia	Compuesto	Propiedades	Aplicaciones	Observaciones
		<ul style="list-style-type: none"> - Muy buenas propiedades a compresión 	<ul style="list-style-type: none"> - parachoques - Revestimientos de techo - Encapsulados 	<p>íntimamente relacionadas con la densidad del compuesto.</p>
Policloruro de Vinilo (PVC)	PVC Plastificado	<ul style="list-style-type: none"> - Interesante relación precio-prestaciones - Autoextinguible - Capacidad de gelificar 	<ul style="list-style-type: none"> - Revestimiento de cables - Revestimiento de paneles inyectados y tablero 	<p>Se pueden modificar sensiblemente la capacidad de procesado y sus propiedades con plastificantes.</p>
Metacrilatos	Polimetacrilato de metilo (PMMA)	<ul style="list-style-type: none"> - Polímero amorfo - Duro y frágil - Excelente transparencia - Excelente resistencia a la intemperie - Buena estabilidad dimensional 	<ul style="list-style-type: none"> - Pilotos posteriores, - Revestimiento del cuadro de instrumentos - Aplicaciones en iluminación si no trabaja a alta temperatura. 	<p>Presenta la mejor transparencia y resistencia a la intemperie entre todos los polímeros técnicos y "commodities".</p>
Acetálicos	Polióxido de metileno (POM)	<ul style="list-style-type: none"> - Altamente cristalino - Duro y tenaz - Buenas propiedades mecánicas - Resistencia a la abrasión y fatiga - Coeficiente de rozamiento bajo. 	<ul style="list-style-type: none"> - Componentes de sistemas de combustible - Rejillas de altavoz - Clips, muelles y resortes - Engranajes y mecanismos sometidos a fricción 	<p>El POM tiene muy poca resistencia a intemperie por lo cual es necesario estabilizarlo incluso en aplicaciones de interior. No se puede pintar.</p>
Terftalatos	Polietilenterftalato (PET)	<ul style="list-style-type: none"> - Poliéter cristalino - Buena resistencia térmica - Transformable en fibras textiles - Resistente a intemperie - Proceso de transformación complicado. 	<ul style="list-style-type: none"> - Tejidos para: asientos, techos, cinturones, moquetas y alfombras - Componentes de retrovisores - Componentes eléctricos (interruptores, conectores,...) 	<p>La adición de fibra de vidrio permite mejorar las propiedades mecánicas. Es un material muy sensible a la presencia de agua en las condiciones de inyección.</p>
	Polibutilenterftalato (PBT)	<p>Similar al PET pero:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Menos rígido - Más tenaz 	<ul style="list-style-type: none"> - Similares a las del PET inyectado. Más apropiado para exteriores 	<p>Desarrollado para compensar los problemas de inyección del PET.</p>

Familia	Compuesto	Propiedades	Aplicaciones	Observaciones
Siliconas	Silicona (SI)	<ul style="list-style-type: none"> - Termoestables - Blandas y tenaces - Poco resistentes al desgarró - Buena resistencia química - Son ignífugos 	Piezas con requerimientos térmicos elevados pero no mecánicos: <ul style="list-style-type: none"> - Conectores eléctricos - Revestimiento de cables especiales. 	Al ser termoestables, mantienen sus propiedades en un rango amplio de temperaturas.
Elastómeros Termoplásticos	Estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS)	<ul style="list-style-type: none"> - Dureza variable - Poca resistencia química, térmica y a intemperie - Elevada deformación residual. - Precio bajo 	<ul style="list-style-type: none"> - Encapsulados de vidrios, - Sobre inyección de perfiles de cierre - Tapas de airbag 	Estos materiales confieren propiedades de un elastómero pero con el comportamiento térmico de los termoplásticos
	Copolímeros y mezclas de PP con Elastómeros (TPO y TPV)	Similar al SEBS pero: <ul style="list-style-type: none"> - Mejores propiedades mecánicas y térmicas - Mayor resistencia química y a intemperie - Precio superior al del SEBS 	Parecidas al SEBS cuando se precisa mayor resistencia térmica y a intemperie <ul style="list-style-type: none"> - Perfiles, tapones, juntas, - Sustitución de cauchos 	Los TPV están parcialmente reticulados (vulcanizados) y por ello tienen mejores propiedades elásticas y menor deformación residual.
Cauchos	Caucho natural (NR)	<ul style="list-style-type: none"> - Elevada elasticidad - Buena resistencia a la abrasión - Baja resistencia al química y al calor 	<ul style="list-style-type: none"> - Perfiles de las raquetas del limpiaparabrisas 	Según la aplicación, el caucho natural se mezcla con otros polímeros para obtener las propiedades deseadas
	Caucho de estireno-butadieno (SBR)	Parecido al caucho natural, pero: <ul style="list-style-type: none"> - Mejora la resistencia al envejecimiento por calor y desgaste - Algo menos tenaz que el NR 	<ul style="list-style-type: none"> - Bandas de rodadura de neumáticos 	Es de origen sintético y también presenta poca resistencia a aceites, grasas e hidrocarburos, como el NR.
	Otras mezclas y copolímeros de caucho	<ul style="list-style-type: none"> - Buscan mejorar la resistencia química y térmica. 	<ul style="list-style-type: none"> - Se aplican para manguitos y tubos flexibles 	Algunos tienen carácter autoextinguible.

Familia	Compuesto	Propiedades	Aplicaciones	Observaciones
Polímeros Expandidos (EXX)	Poliestireno expandido (EPS)	<ul style="list-style-type: none"> - Rígido y frágil - Propiedades mecánicas, químicas y térmicas muy pobres - Bajo precio 	<ul style="list-style-type: none"> - Embalaje de piezas - Protección en el transporte 	Por roce con otros materiales produce chirridos.
	Polietileno expandido (EPE)	<ul style="list-style-type: none"> - Mejores propiedades mecánicas, químicas y térmicas respecto al EPS 	<ul style="list-style-type: none"> - Rellenos - Aislamientos - Absorbedores de energía para parachoques 	Los polímeros expandidos suelen tener un contenido elevado de orgánicos volátiles (COV)
	Polipropileno expandido (EPP)	<ul style="list-style-type: none"> - Mayor resistencia térmica y mecánica que el EPE 	<ul style="list-style-type: none"> - Parecidas al EPE 	Presenta mejor comportamiento al roce

Tabla A.1: Principales polímeros utilizados en automoción. Propiedades y aplicaciones. Elaboración propia.

ANEXO 3

Toxicidad y eco-toxicidad de las nanopartículas

FACTORES DE TOXICIDAD

Con el fin de determinar el impacto de las nanopartículas en la salud, es necesario enumerar los factores químicos y físicos que otorgan a estos materiales su potencial toxicidad. Cabe destacar que existe un número elevado de factores que determinan esta toxicidad y que no existe un consenso unánime al respecto. Es por ello que, a continuación, se describen los considerados más relevantes.

Factores físicos

Es un hecho, que los nanomateriales exhiben propiedades y comportamientos que difieren significativamente de los materiales macroscópicos de idéntica composición. La información de su tamaño, su forma y su superficie específica está relacionada con dichas diferencias a nivel de comportamiento.

Los parámetros físicos que se detallan y que tienen una importancia fundamental en la evaluación toxicológica de los nanomateriales son: el tamaño, la superficie específica, la forma, la estructura y su estado de agregación. Su extremadamente reducida dimensión permite a la nanopartículas su interacción directa con los tejidos biológicos, existiendo una alta probabilidad de penetración a través de los mismos y de su contacto directo, o penetración directa, con las membranas celulares.[207]

En cuanto a la forma y geometría de los nano-objetos, se ha comprobado que, en términos generales y considerando iguales el resto de parámetros toxicológicos, la toxicidad es mayor para las partículas con forma tubular o filamentosa, seguida de formas irregulares y menor para las partículas esféricas [208] [207].

Cabe destacar también el efecto de la estructura en la toxicidad de las nanopartículas. En este sentido, el grado de cristalinidad de algunos compuestos inorgánicos (como la sílice), puede contribuir a modular las propiedades toxicológicas. También en función del grado de aglomeración o agregación, se puede modificar el lugar de depósito de las nanopartículas en el organismo [208], [209].

Factores químicos

La toxicidad potencial de la sustancia en su formato macroscópico tiene influencia en la toxicidad de los nanomateriales de idéntica composición. Pero la composición química de un material en formato micro o nano puede diferir por la presencia de otros compuestos químicos adheridos a su superficie, ya sean impurezas propias de la síntesis o bien funcionalizaciones de la superficie para modificar sus propiedades superficiales.

La elevada área superficial que presentan las nanopartículas es la interfaz de reacción con el medio, donde tendrán lugar los intercambios químicos, electroquímicos así como los procesos de adsorción y desorción [100]. Estos procesos de reacción dependerán fundamentalmente de las características químicas de la superficie, que están íntimamente ligadas a las propiedades químicas de los átomos que la forman.

La solubilidad es el segundo factor químico en orden de importancia en la evaluación toxicológica de las nanopartículas. Dependiendo de su composición química algunas nanopartículas pueden disolverse más rápidamente que otras en los fluidos biológicos. Una vez disueltos, los compuestos pierden su estructura y las propiedades toxicológicas específicas como nanopartícula, siguiendo entonces consideraciones toxicológicas similares a las de cualquier otro contaminante con efectos sistémicos.

BIOCINÉTICA DE LAS NANOPARTÍCULAS EN EL ORGANISMO

Es necesario entender las diferentes etapas del proceso de interacción de las nanopartículas con el organismo desde su entrada hasta su eliminación, si la misma tiene lugar. El proceso que sufren las nanopartículas en el organismo es el siguiente:

- Depósito y absorción de las nanopartículas en dependencia de la vía de exposición.
- Distribución o translocación a los órganos a través de la sangre o el sistema nervioso.
- Metabolización.
- Eliminación total o parcial por diferentes vías.

Vías de exposición y entrada

En términos generales existen tres vías principales de exposición y entrada de nanopartículas

en el organismo de forma accidental o deliberada, éstas son: la vía inhalatoria, la vía dérmica y la vía digestiva.

La vía de entrada más frecuente de las nanopartículas en el organismo es la vía inhalatoria. Las partículas entran en las vías respiratorias durante la inhalación de aire y, en dependencia del diámetro aerodinámico, el cual depende en gran medida del estado de agregación de las mismas [207], [208], podrán depositarse en el sistema respiratorio o ser directamente exhaladas.

Las partículas que se depositan en una de las tres regiones del tracto respiratorio dependiendo del tamaño de las mismas, como podemos apreciar en la figura 4.2. El 90% de las partículas de 1nm de tamaño se depositan en la región nasofaríngea, mientras que únicamente el 20% de las mismas se depositan en la región traqueobronquial y prácticamente ninguna en la alveolar. Por otro lado, las nanopartículas de 5 nm de tamaño se depositan casi en las mismas proporciones en las tres zonas, en cambio las partículas de 20 nm se depositan en un mayor porcentaje en la zona alveolar. [210]

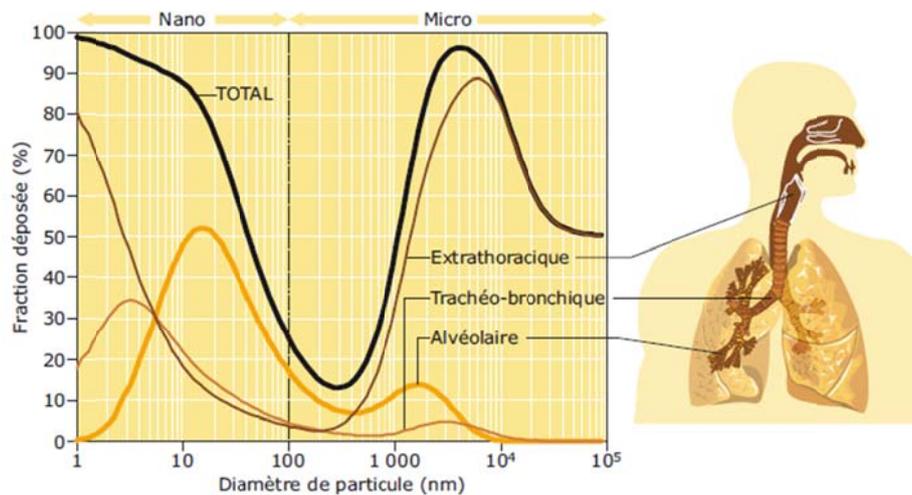


Figura A. 4: Deposición teórica total en el pulmón en función del diámetro de partícula.
Fuente: M. Ricaud, O. Witschger "Les nanomatériaux" 2012.[9]

Otra de las principales vías de entrada potencial de nanopartículas en el organismo es la absorción de las partículas a través de la piel, lo que se conoce como vía dérmica. Si bien la piel presenta porosidades en la nanoescala, la absorción directa de nano-objetos a través de la dermis no es tan sencilla. No obstante, acceso desde la dermis a la circulación linfática y sanguínea es posible, especialmente en el caso de abrasión y lesiones inflamatorias o traumáticas [211], [212].

Una potencial vía de entrada en el organismo es la vía digestiva por medio de la ingestión. Ésta puede ocurrir de manera accidental, por el manejo de estas partículas al pasar de las manos a la boca por una falta de higiene o también puede acompañar a la exposición por inhalación, debido a la deglución de nanopartículas retenidas en las vías altas del sistema respiratorio.

Asimismo, los nanomateriales pueden llegar al sistema digestivo a través de agua, comida, cosméticos y medicamentos. Varios estudios han investigado la absorción intestinal potencial y de translocación de las nanopartículas y ésta tiene lugar principalmente en el tracto gastrointestinal [100].

Transporte y distribución en el organismo

Como resultado de las propiedades físico-químicas de las nanopartículas, éstas tienen la capacidad de atravesar barreras biológicas mediante el fenómeno de translocación. Este proceso permite que las nanopartículas puedan depositarse en partes del organismo diferentes a las de su entrada, manteniendo su integridad como partícula.

El proceso de translocación de nanopartículas está poco estudiado debido a la falta del “know how” necesario para hacerlo. Por el momento se cree que no se produce de una forma arbitraria, sino que aprovecha determinadas rutas, que se describen a continuación:

- **Translocación a través del sistema circulatorio:** Su llegada al torrente sanguíneo se puede producir como resultado de penetración en diferentes zonas del pulmón, a partir de este momento, las partículas pueden acceder al torrente sanguíneo por diferentes vías, por ejemplo a través del canal linfático pulmonar o atravesando el epitelio alveolar a cualquier parte del organismo. [213] Una vez en el corriente sanguíneo, las nanopartículas pueden alcanzar cualquier parte del organismo, aunque principalmente los órganos diana son el hígado y el bazo.
- **Translocación a través del sistema nervioso:** La translocación de partículas sólidas a través de los axones neuronales es una vía aparentemente específica de las nanopartículas. Esta translocación se produce principalmente como resultado de la deposición de las mismas en la región nasal. La corta distancia que existe entre la mucosa olfativa nasal y el nervio olfativo puede permitir su acceso al sistema nervioso. A partir de aquí, las nanopartículas pueden ser transportadas por el nervio olfativo a través de las de las neuronas olfativas, distribuyéndose a lo largo del sistema nervioso central.[209]

Metabolización y eliminación

Las nanopartículas presentes sistemáticamente en el organismo pueden ser eliminadas por dos vías: a través de la orina, una vez filtrada por los riñones, o a través de las heces después de su transferencia a la bilis en el hígado. No existen todavía estudios de la metabolización de las nanopartículas, no obstante, las nanopartículas funcionalizadas pueden perder sus grupos funcionales o simplemente ser modificados [214].

En la mayoría de los casos, las partículas que se depositan en las vías respiratorias son eliminadas por medio de mecanismos de aclaramiento, ya sea por fagocitosis o por disolución, si son solubles, para finalmente eliminarlas del cuerpo. En el caso de las nanopartículas los mecanismos son los mismos pero hay que atender la posibilidad de reabsorción a otros órganos o tejidos durante el proceso.

Los mecanismos de captación, el nivel de transferencia, y la biopersistencia de las nanopartículas siguen siendo mecanismos poco conocidos, aunque está claro que estos aspectos dependen significativamente de las características físico-químicas de las mismas. Existe, en algunos casos, un cierto grado de contradicción entre los resultados de los distintos experimentos que se han realizado, mientras que para otros los resultados son más convergentes.

EFFECTOS TOXICOLÓGICOS DE ALGUNAS NANOPARTÍCULAS

Son muchos los estudios científicos que designan al estrés oxidativo como el mecanismo central del efecto toxicológico de las nanopartículas manufacturadas. Dicho estrés desencadena una serie de eventos celulares y moleculares que tienen diferentes consecuencias: respuesta inflamatoria, modulación de la proliferación y diferenciación celular, e incluso la muerte celular.

Muchos autores consideran que la inflamación es la respuesta primaria, mientras que el estrés oxidativo es solo la consecuencia de ello. De hecho, las partículas son reconocidas por el organismo como cuerpos extraños que deben ser eliminados a través de la reacción inflamatoria. Las interacciones entre las nanopartículas y las proteínas en el entorno biológico juegan un papel decisivo en la capacidad de identificación por parte de las células del sistema inmune responsables de su eliminación.

La inflamación puede entonces acelerar la producción de especies reactivas de oxígeno (ERO) y de nitrógeno (ERN) y de y reducir la capacidad de defensa antioxidante, favoreciendo la aparición del estrés oxidativo y el daño celular asociado [215]. Una concentración alta de especies reactivas de oxígeno, por encima de la capacidad del sistema antioxidante, puede desencadenar, directa o indirectamente, un daño a nivel molecular que puede afectar considerablemente a los mecanismos celulares. Estos productos reactivos actúan de una forma no específica, por lo que todas las moléculas pueden ser afectadas. Sin embargo, existen algunas más sensibles, como los lípidos insaturados, determinados aminoácidos y compuestos aromáticos, como los presentes en las bases nitrogenadas del ADN [215], [216].

Cabe considerar entonces a las nanopartículas como potenciales agentes genotóxicos, es decir, que dañan el material genético de los seres vivos. Este daño puede ser de carácter mutágeno o carcinógeno [217].

La genotoxicidad también se clasifica en primaria y secundaria. Siendo la primaria independiente de cantidades mínimas (umbral) de compuestos reactivos, y la secundaria, donde puedan establecerse umbrales mínimos de dichas sustancias para su aparición.

El potencial genotóxico de las nanopartículas está relacionado con el daño oxidativo del ADN debido a la acción de las especies reactivas de oxígeno y nitrógeno. El mecanismo puede ser clastogénico, directo o indirecto, caracterizando estos últimos como daño directo al material genético en sí mismo, y daño de la información genética durante el proceso de replicación celular, respectivamente.

ECO-TOXICIDAD

Eco-toxicidad en bacterias

Las células microbianas constituyen la mayor parte de la biomasa terrestre a pesar de su pequeño tamaño. Éstas se encuentran en la base de la cadena alimentaria y es uno de los elementos principales de los ciclos bio-geoquímicos.

Es conocido que algunas nanopartículas tienen efectos bactericidas, esto sugiere que las mismas pueden afectar a la viabilidad y la diversidad de los microorganismos, siempre y cuando se alcancen muy altas concentraciones de estas nanopartículas en el medio. Pero es necesario destacar también, que las bacterias tienen un sistema de protección electrónica extracelular que les permite oxidar o reducir elementos demasiado grandes para ser

internalizados.

Entonces, a pesar que algunos estudios demuestren la existencia de interrelaciones entre microorganismos y nanopartículas, la toxicidad dependerá principalmente de dos factores [218]:

- Las propiedades superficiales de las membranas celulares de las bacterias.
- La persistencia del estrés oxidativo inducido por la nanopartícula en cuestión. Con especial incidencia en aquellas químicamente inestables en el medio biológico, como las metálicas.

Eco-toxicidad en organismos acuáticos

La información existente al respecto de la incidencia toxicológica en organismos acuáticos es insuficiente e incompleta no permitiendo llegar a conclusiones generales al respecto.

Una de las dificultades particulares es la evaluación del nivel de concentración alcanzable de nanopartículas en el medio acuático. No obstante, se han realizado ensayos con los modelos biológicos en fase acuosa más utilizados, incluyendo modelos de alga, micro crustáceos, y peces. Como resultado de dichos experimentos, han sido demostrados varios efectos tóxicos, incluyendo efectos letales, pero también sub-letales, bioquímicos, transcripcionales, fisiológicos y de comportamiento.[218]

Eco-toxicidad en plantas (fitotoxicidad)

Como es bien sabido, las plantas han desarrollado un sistema efectivo de captación de nutrientes por dos vías, de la tierra a través de las raíces, y de la atmósfera a través de las hojas y del tallo. Sin embargo, estas rutas pueden, además de captar nutrientes, dar acceso a contaminantes como las nanopartículas. La acumulación de estos contaminantes en las raíces o las zonas aéreas de las plantas pueden causar problemas transitorios o permanentes en el crecimiento y desarrollo de la planta. Este efecto se denomina fitotoxicidad.

Asímismo existe un riesgo posterior, asociado a la acumulación de nanopartículas en plantas cultivadas para su entrada en la cadena alimentaria.[218]

ANEXO 4

Reglamentación y legislación europea en materia de nanomateriales

Reglamentación aplicable a sustancias químicas

En el apartado correspondiente a la reglamentación referente a productos químicos, la comisión hace referencia a la existencia y vigencia del reglamento REACH.[219]

El Reglamento REACH (Reglamento (CE) nº 1907/2006; DO L 396 de 30.12.2006) regula de manera exhaustiva la fabricación, la introducción en el mercado y el uso de las sustancias químicas, tanto por sí solas como en preparados o productos. Este Reglamento se basa en el principio de que corresponde a los fabricantes, importadores y usuarios intermedios garantizar que solo fabrican, introducen en el mercado o usan sustancias que no afectan negativamente a la salud humana o al medio ambiente. Sus disposiciones se basan en el principio de precaución.

Pese a que el Reglamento REACH no contiene en sus primeras versiones disposiciones que se refieran de manera específica a los nanomateriales [129], en la medida en que éstos son compuestos químicos, se encuentran recogidos en la definición de sustancia contenida en el reglamento, por lo que su regulación queda en principio cubierta por REACH, pese a la evidente falta de adecuación de la norma a las exigencias de información actuales. El reglamento REACH no contiene requerimientos específicamente orientados a sustancias en la nanoescala, sin embargo, toda la información requerida por REACH es aplicable para la caracterización de las mismas.[220]

El Reglamento REACH obliga a los fabricantes e importadores de sustancias químicas a la presentación de un expediente de registro de las sustancias fabricadas o importadas en cantidad superior a 1 tonelada anual, debiendo presentar un informe sobre la seguridad química en el caso de que la cantidad sea superior a 10 toneladas.

Así mismo, es competencia de la Agencia Europea de Sustancias y preparados Químicos (ECHA) la exigencia de cualquier información acerca de la sustancia química en cuestión, para la correcta valoración de la misma, con independencia de los requisitos mínimos marcados en el reglamento REACH.

Según lo indicado en el reglamento, si una sustancia química existente que ya ha sido introducida en el mercado como sustancia macroscópica se introduce en el mercado como nanomaterial, el expediente de registro debe actualizarse para incorporar las propiedades específicas de la nanoforma de la sustancia en cuestión. Esto también afecta al reglamento de clasificación, etiquetado y envasado (CLP) de sustancias y mezclas, ya que según los requisitos de información de dicho reglamento, será necesaria la aportación de información adicional específica de la nanoforma y sobre las medidas adicionales de gestión de riesgos, debiendo ser incluidas en el expediente de registro.[220] Las medidas de gestión de riesgos y las condiciones prácticas deben comunicarse a la cadena de suministro.

La comisión europea, en colaboración con la ECHA, ha analizado la metodología de implementación en el reglamento REACH y CLP de los primeros registros de nanomateriales, llegando a la conclusión de que existen defectos que impiden identificar con claridad los aspectos relacionados con las sustancias en la nanoforma.

En este sentido, el centro de investigación conjunta de la comisión (JRC-nanomaterials) ha llevado a cabo una serie de proyectos para la revisión del proceso de implementación de nanomateriales en REACH (Proyectos RIP-oN) [221], [222], [223] y [224] La finalidad de dichos proyectos es evaluar la adecuación de las directrices de registro en REACH para la correcta regulación de los nanomateriales y, en caso necesario, desarrollar las propuestas de mejora específicas que puedan servir para actualizar el reglamento en orientación a un registro más adecuado de los nanomateriales.

El resultado alcanzado por estos proyectos de implementación no es del todo concluyente. Si bien por un lado reconoce que la mayor parte de los métodos existentes son aplicables para el caso de los nanomateriales, también se reconoce la necesidad de realizar actualizaciones en la metodología de registro de sustancias para incorporar los aspectos esenciales de la toxicidad específica de los nanomateriales.

Con respecto a la adopción de metodologías cualitativas Control Banding, pese a reconocer que no pueden ser consideradas como una herramienta de control adecuado de los riesgos, pueden ser útiles en la selección inicial de medidas de control.

Por otro lado, el proyecto NANO SUPPORT [225] plantea una propuesta de modificación del reglamento REACH en dos opciones. Una primera opción base, que plantee únicamente aclaraciones y ampliaciones de información, pero dentro de los campos ya existentes. En segundo término, el proyecto NANOSUPPORT plantea un caso opcional más ambicioso y

complementario al anterior, que incrementaría sustancialmente el impacto sobre el reglamento, el mismo considera la creación de nuevos apartados de requerimiento de información y de realización de nuevos ensayos específicos para nanomateriales no exigidos hasta la fecha.

Esta propuesta de modificación se resume en un total de 21 medidas, de las cuales 12 estarían dispuestas en la propuesta base, y las 9 restantes en el caso opcional adicional. Dichas opciones de mejora en el reglamento REACH se dividen en 5 categorías:

- Identificación de sustancia y propiedades físico químicas.
- Aspectos generales sobre la salud humana, el destino medioambiental y los peligros ambientales.
- Aspectos específicos de riesgo sobre la salud humana.
- Aspectos específicos de riesgo y destino en el medio ambiente.
- Evaluación de la exposición y caracterización del riesgo.

En febrero de 2015, se presentaron los resultados de un proyecto de fin de carrera de la ETSEIB, desarrollado por Oriol Ruiz [226] y co-dirigido por mí, en el que se evaluaba el impacto en la aplicación de estas medidas reglamentarias propuestas en REACH para las empresas, concluyendo que sería un coste asumible para grandes empresas, pero más difícil de afrontar para empresas menores tipo pyme, que se pueden ver forzadas a asociarse para presentar registros comunes.

Reglamentación aplicable a la protección de los trabajadores

La normativa europea regula, en el ámbito de los estados miembros de la Unión, los aspectos relacionados con la protección de los trabajadores. Dicha regulación tiene lugar según la Directiva marco relativa a la aplicación de medidas para promover la mejora de la seguridad y de la salud de los trabajadores en el trabajo.[227]

Esta reglamentación aplica a todas las sustancias y actividades laborales que impliquen la fabricación y utilización de productos químicos en cualquier nivel de proceso, en cualquier cantidad y de forma independiente al número de trabajadores, e impone a los empresarios una serie de obligaciones encaminadas a la adopción de las medidas necesarias para la seguridad y protección de la salud de los trabajadores.

El proyecto RIP-oN3 concluye que las medidas de protección de los trabajadores a la

exposición de determinadas sustancias químicas pueden ser igualmente efectivas para los nanomateriales, no considerándose necesario el desarrollo de medidas específicas de gestión del riesgo. Dichas medidas son del tipo encerramiento de proceso, establecimiento de medidas adecuadas de ventilación y filtración, así como el uso de equipos de protección individual. Las conclusiones también mencionan específicamente la necesidad de seguir investigando en la mejora de estos protocolos y sistemas de protección.

Cabe destacar, que esta Directiva no afecta a las disposiciones nacionales y comunitarias, existentes a la fecha de publicación o futuras, siempre que sean más favorables para la protección de la seguridad y de la salud de los trabajadores. A raíz de esto, tiene lugar la publicación en España de la Ley de Prevención de Riesgos Laborales[228] que transpone las obligaciones marcadas en la Directiva, que amplía significativamente el texto normativo pero sin concretar acciones adicionales.

Reglamentación aplicable a productos

La regulación de productos en el ámbito europeo se encuentra enmarcada de forma general en la Directiva relativa a la seguridad general de los productos.[229]

Esta norma establece de forma universal, en el contexto comunitario, una serie de requisitos mínimos de validación, información y control de los productos presentes en el mercado comunitario, así mismo, la comisión europea considera procedente la regulación especial de determinados productos específicos de acuerdo con el potencial de riesgo asociado a su uso, principalmente sobre la salud humana. Este tipo de productos son los medicamentos, productos fitosanitarios, cosméticos, aditivos de alimentación humana y animal, entre otros.[222]

En general, estos reglamentos exigen la realización de estudios de evaluación del riesgo y la implementación e información de las medidas de prevención necesarias. Ello afecta de igual modo a los nanomateriales, en la medida en que sean parte constituyente de estos productos y sean considerados sustancias con arreglo al reglamento REACH, quedarán sujetos a dicho reglamento y, por tanto, deberán ser sometidos a una evaluación del impacto ambiental.

Existen dos Reglamentos Europeos de Producto que han introducido el concepto de nanomaterial

- **Reglamento de Cosméticos:** El reglamento de productos cosméticos publicado en

2009,[230] fue la primera legislación europea en introducir oficialmente una definición de nanomaterial. Tal regulación, concretamente por lo establecido en su artículo 13, obliga a los fabricantes o distribuidores de productos cosméticos, antes de introducirlos en el mercado, a notificar la presencia de nanomateriales en el producto, su identificación química completa y una previsión razonable de las condiciones de exposición a las nanopartículas.

- **Reglamento de Biocidas** [231]: Este reglamento, más restrictivo, no sólo exige la notificación de cualquier nanocompuesto, si no que requiere de una evaluación específica del riesgo sobre la salud humana, animal y medio ambiental.

Se estudian iniciativas similares a nivel de productos sanitarios que puedan contener nanomateriales, según la cual su introducción en el mercado quede supeditada a una intervención sistemática previa.

Reglamentación orientada a la protección del medio ambiente

Las directivas existentes afectarán a los nanomateriales en la medida en que estos puedan ser sujetos de riesgo y puedan clasificarse como peligrosos, entrando en cada una de las correspondientes definiciones. No obstante, no existe en la actualidad ninguna normativa medioambiental a nivel europeo específicamente orientada a los nanomateriales.

ANEXO 5

Registro de Patente: Procedimiento para la obtención de un calefactor en el automóvil



① Número de publicación: **2 537 400**

② Número de solicitud: 201331772

③ Int. Cl.:

H05B 3/14 (2006.01)

H05B 3/10 (2006.01)

H06B 3/20 (2006.01)

B60R 1/00 (2006.01)

④

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑤ Fecha de presentación:
04.12.2013

⑥ Fecha de publicación de la solicitud:
08.08.2015

⑦ Solicitantes:

SEAT, S.A. (100.0%)
Autovia A-2, km. 686
08760 Martorell (Barcelona) ES

⑧ Inventores:

CAROD DE ARRIBA, Xavier;
CASANOVA HORMAECHEA, Ignaci;
FERRETÉ AYMERICH, Eduard;
MENDOZA GÓMEZ, Ernesto;
GONZÁLEZ BENÍTEZ, María Margarita y
DOCAMPO LÓPEZ, Ramón

⑨ Agente/Representante:

IBERN JARA, Jorge

⑩ Título: Procedimiento para la obtención de un calefactor en un automóvil

⑪ Resumen:

Procedimiento, y dispositivo asociado, para la obtención de un calefactor con nanotubos de carbono, que comprende la preparación de una disolución de un material polimérico, disolvente y un aditivo de carbono, la aplicación de al menos una capa de dicha disolución sobre un sustrato, la disposición de unos medios conductores sobre dicha capa, el recubrimiento de dichos medios conductores con unos medios protectores, siendo el material del sustrato de propiedades similares al material polimérico de la disolución. Así, la invención plantea eliminar la capa interior calefactora compuesta por circuitos metálicos imprimando sobre el propio soporte del espejo una capa con nanotubos permitiendo obtener un calentamiento del espejo de iguales prestaciones omitiendo dicho componente. La invención es igualmente válida para todas aquellas funciones en que se requiera del calentamiento de una superficie o material polimérico por contacto.

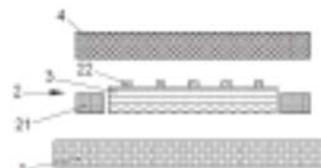


FIG. 1

ANEXO 6:

Artículo pendiente de publicación

Title:

Partial substitution of talc powder by magnesium oxysulfate (MOS) fibers in polypropylene-elastomer blends.

Morphological and mechanical analysis.

Authors:

Carod de Arriba, Xavier (PhD) (1)

Dr. Casanova Hormaechea, Ignasi (2)

(1) Universitat Politècnica de Catalunya

Project Design Department

Av. Diagonal, 647-H 08028 Barcelona (Spain)

Tel: +34 93 401 59 42

xavier.carod@upc.edu

(2) Universitat Politècnica de Catalunya

Center for Research in nanoEngineering (CRnE)

St. Pascual i Vilà, 15 08028 Barcelona (Spain)

Tel: +34 934017350

ignasi.casanova@upc.edu

ABSTRACT

Ensure the mineral reinforcement of polymeric materials is crucial for several applications, especially in automotive industry. Nevertheless, the trends in this field aim the weight reduction of plastic manufactured parts. To overcome both challenges, the most explored way is to use fewer amount of reinforcing agents, but using more efficient ones. Here the size of reinforcing fillers is the key issue, and the compounders are currently experimenting on the incorporation of reinforcing agents close to nanoscale. In this work, a polypropylene – elastomer blend has been selected as polymeric matrix. A progressive substitution of conventional micro talc powder by magnesium oxysulfate whiskers as reinforcing agent has been conducted. Morphological characterization of the blends Show a correct dispersion of the fillers, but no clear effect in crystallinity parameters has been able to be described despite the observed density reduction. Dynamic mechanical analysis and high speed tensile tests have been carried out to evaluate mechanical performance at high strain rates, simulating impact conditions. The results show a slight decline of tensile performances but an improving at flexure ones. In addition curious behavior at strain rates up to $100s^{-1}$ is observed, resulting in peculiar but excellent impact performance of the blends.

KEYWORDS

Polymer composite; Magnesium Oxysulfate whiskers; weight lightening; crystalline structure; high speed tensile test; automotive applications

INTRODUCTION

Polymer composites and nanocomposites are increasingly used in the automotive industry for several different reasons (Tsuzuki 2013). In some cases, they are able to give new properties to polymers which can be translated to new functionalities or performances (Dombovari et al. 2010; Li et al. 2008; Shen et al. 2011; Stankovich et al. 2006). In other known potential applications, composite materials are specially designed to improve specific properties or even to satisfy specific requirements (Panda & Singh 2011; Kim et al. 2005; Garcia et al. 2004). One of the most interesting and studied composites by automotive industry during last years are TPOs (Feng & Isayev 2004; Mishra et al. 2005; Oh et al. 2003). Due to the improved impact properties achieved, TPOs are used in car bumpers, but also in interior parts. Based on the

mixture of TPO, it's consisting of some fraction of PP (polypropylene), PE (polyethylene), BCPP (block copolymer polypropylene), rubber, and reinforcing fillers like clays, glass fibers or talc (Liu & Kontopoulou 2006).

During last decade the major driving force for the applied research in composites, and specially nanocomposites, has been the weight lightening of automobile parts and body panels (Friedrich & Almajid 2012). The substitution of classic steel parts by others made of lighter materials such as polymer composites is considered a double economic and environmental saving (Lloyd & Lave 2003). Despite the intense research focused in this area, changing steel by plastic using nanocomposites is still far from being applied by commercial automotive producers. The main reason is the high cost associated with those composites, but lots of technical and industrial challenges are also influencing (Njuguna et al. 2009).

Currently, the weight and mainly the economic savings are a usual strategy even with the aim of substituting a plastic by other new formulated polymer with reduced density. To reduce the density of TPO composites and PP compounds in general, two strategies are mainly used. The first one consists in foaming the composite by chemical reagents or by physical ways like microcellular foam injection (Hayashi et al. 2010). Also some specific nucleating agents are able to induce the formation of polypropylene β -crystals. These metastable structures are less packed than usual PP α and β crystals, so the resulting composite achieve reduced density, but the composite stiffness is also reduced which is a non-desired feature. Some nucleants are known to induce this metaphase like quinacridone or suberic acid (Vleeshouwers 1997), and also some fibrous additives are reported to induce it (Cao et al. 2010).

The second main strategy, which can be combined with the first one, consists in reducing the weight of mineral fillers using nanosized ones instead of classic microfillers. The larger surface-volume ratio of nanofillers let them achieve reinforcement properties using significantly less amount of filler than in micro-composite systems (Sachse et al. 2013; Duguay et al. 2014). Nevertheless, not only mechanical, but also thermal properties have to be at least maintained, compared with those of conventional polymer composites.

In this study, a commercial grade polypropylene + elastomer (TPE) blend has been partially filled by magnesium oxysulfate (MOS) fibers. These fillers have a similar density compared with talc, but their aspect ratio is more than ten times higher than micro-talc particles. As the total amount of MOS needed to achieve the required mechanical reinforcement for automotive body panels can be reduced, the bulk density of compounded composites decreases from 1,02 - 1,01 g/cm³ for usual talc filled composites to 0.97 – 0.96 for MOS filled ones.

The aim of this paper is to characterize the morphological and mechanical changes in PP+TPE blend when substituting talc by MOS whiskers. Morphology is evaluated in terms of crystallographic modifications in the PP semicrystalline matrix. Mechanical properties are tested under high speed tensile conditions, trying to simulate impact performance. According to EuroNCAP crash tests, strain rates up to 100s⁻¹ can be observed in the region of crash boxes at 64 km/h initial speed (Schossig et al. 2006). Results from high speed tensile test provide useful data, which then, combined with flexion and compression tests, allows getting the main parameters for CAE simulations.

MATERIALS AND METHODS

Material preparation

SCOLEFIN® is the name of a Polypropylene + TPE blend line products supplied by Ravago Plastics. For this study, Scolefin® material, with elastomer content about 3-5%, has been filled with magnesium oxysulfate (MOS) fibers supplied by Milliken. The original 10% talc content (with a medium fineness of 2.3µm) has been partially replaced with MOS fibers to obtain the different materials used in this study. Table 1 shows the respective filler contents.

The materials have been compounded up to 220°C in a TSA-26-35 twin screw extruder and then injected in plates of 10x10x0.3cm with an Arburg 270D-500-210 injection molding machine with 180/195/200/210°C screw temperature profile.

SAMPLE NAME	Hydroxysulfate CONTENT (%)	TALC CONTENT (%)
SCOLEFIN-0 (REF)	0	10
SCOLEFIN-2	2	8
SCOLEFIN-4	4	6
SCOLEFIN-6	6	4

Table1: Filler composition of each sample.

It is largely known that polymer properties are influenced by lots of factors, from the material composition and additives used, to the parameters applied in transformation processes. For that reason, the samples of this study have been prepared as a commercial grade material, with color and antioxidant additives and also keeping constant the same processing variables in the four different mineral reinforcement compositions proposed.

Dumb-bell shaped tensile specimens have been prepared from plates by mechanization. The specimens have a length of 25mm and their section is 3x4mm. These are the dimensions which specimen had in previous material characterization experiments in order to get parameters used in CAE simulations, so the results could be compared with those from the internal database. On the other hand, larger specimen could not be used for achieving the desired strain rates due to testing machine limitation.

Experimental methods

Scanning Electron Microscopy analysis of MOS whiskers and the Scolefin composites was realized with a Zeiss Neon 40 SEM to determine whiskers diameter and length. Width Angle X-Ray Diffraction was carried out in a Bruker D8-Advance diffractometer for structure characterization in both, fibers and composite specimens.

The nucleation effect of mineral fillers was also studied. DSC measurements were carried out in a DSC-Q100 V9.9 TA instrument from 40°C to 250°C at 5 K/min in both, endothermic and exothermic ramps.

High speed tensile tests using a servo-hydraulic Instron VHS 50/20 tensile machine were carried out in order to study mechanical properties under simulated impact conditions. VW Group standard for High Speed Tensile Tests based on DIN EN ISO 26203-2 standard has been followed. Five specimens for each sample have been tested in order to have enough and representative data for the results presented in this study. The data acquired from each test, has been treated and processed according the standard:

1. Deleting the non-useful range before and after the load process.
2. Filtering the signal using a second order Butterworth low pass filter at cutting frequency of 300 Hz.
3. Reducing the sampling frequency when it is possible and necessary to establish the same time base.

Dynamic Mechanical Analysis was performed in a Thermal Analysis DMA Q800 V7.5 instrument. Two different experiments have been conducted. One carried out in a classic multi-frequency mode with a temperature scan ranging from 30°C to 150°C. The other was developed in a multi-strain mode, with constant temperature of 30°C and 100Hz frequency. In

this second case, amplitude sweeps were programmed in order to achieve a strain rate as high as possible.

RESULTS AND DISCUSSION

MOS fibers characterization

Magnesium oxysulfate commercial grade fibers were analyzed in order to determine the quality of the product. Width and length of fibers have been measured directly during observation. The results show a main distribution of length values between 40-60 μm . Nevertheless there are several fibers larger and shorter than these values. Accurate width measurements of fibers have been developed with the profile scanning software. Several measurements, like one showed in figure 1, were performed. Calculated average width of single non-stacked whisker is about 125nm.

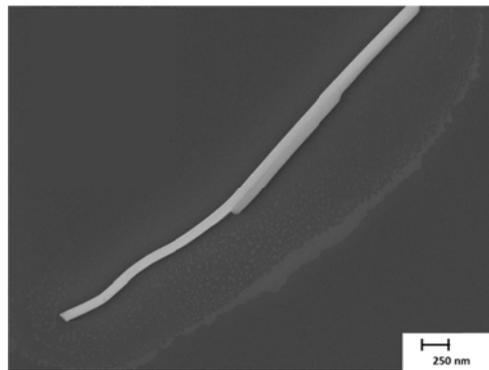


Fig 1: SEM image of hydroxysulfate fibers.

XRD (2theta from 5 to 80 degrees at 0.02° step) and TGA analysis have been developed to understand the structure of the whiskers, and compare it with the theoretical formula and crystallographic pattern. The chemical formula is $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and the unit cell is base centered orthorhombic, as can be found in 00-007-0415 crystallographic pattern. From XRD results it is possible to determine the high purity of commercial fibers. In order to know how inorganic whiskers grow from oxysulfate crystals, a detailed Rietveld analysis is calculated. A preferred orientation of crystals is expected due to the fibrous nature of the powder and also, due to the different intensities distribution observed in comparison with pattern.

XRD results of the inorganic fiber will be useful to detect later the presence of whiskers into the polymer composite. Refined cell parameters calculated from experimental acquisition ($a=15.941 \text{ \AA}$, $b=3.117 \text{ \AA}$, $c=13.405 \text{ \AA}$), match exactly with the pattern ones, and are similar to

those found in bibliography (Zhou et al. 2006; Ding et al. 2000). Nevertheless, using differential analysis, a preferred orientation in 202 direction is found. So it is possible to think that fiber growth occurs through the stacking of monocrystals in a-c crystallographic planes.

PP+TPE MOS composites characterization

Samples from Scolefin 0 and Scolefin 6 were prepared for SEM observation. Injected specimen were frozen with liquid nitrogen during 20-30 minutes and then suddenly broken to obtain a non-strained core surface for the analysis. In figure 2 is possible to see the difference of observed surface when replacing talc by MOS fibers. In the second case, the fibers are oriented as expected due to the injection process. EDS analysis corroborate the different nature of the fillers, showing for Scolefin 6 sample the presence of sulfur, only found in MOS fibers composition.

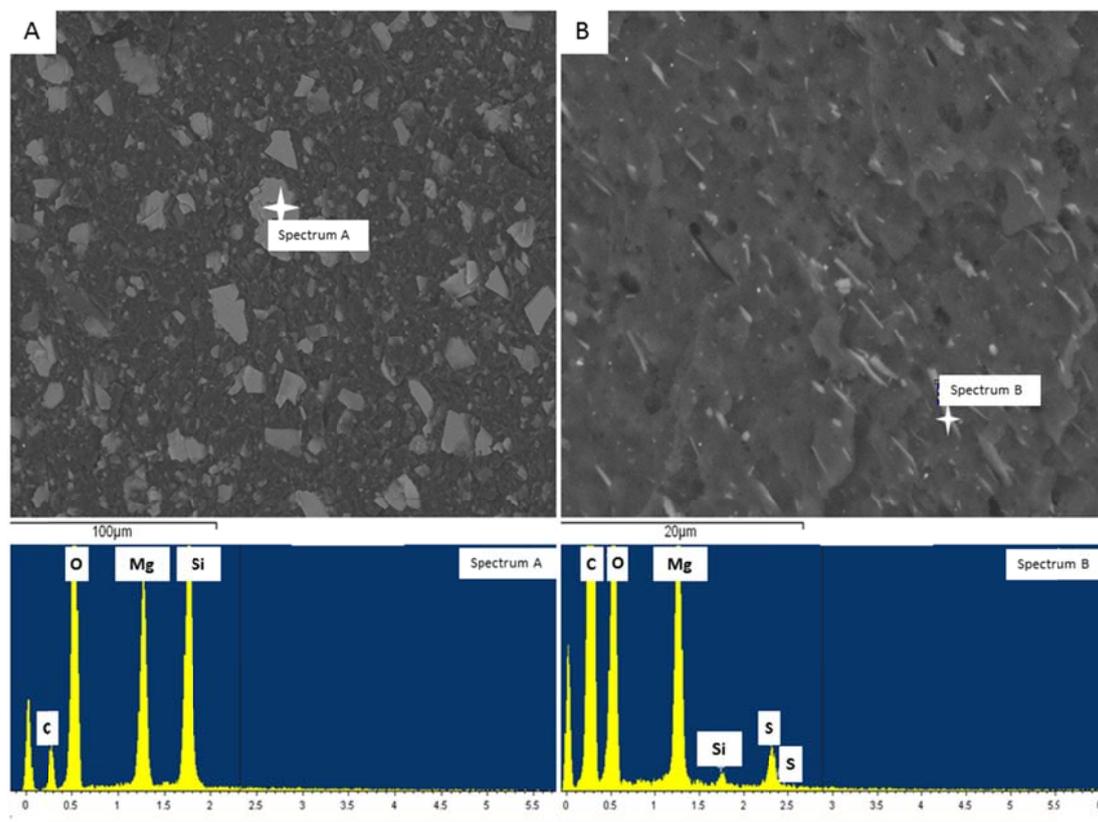


Fig. 2: SEM images of PP+EPDM composites and the respective EDS analysis.

a) Scolefin 0 (10% talc). b) Scolefin 6 (6% MOS + 4% talc)

Other important appreciation in the pictures is the dark dots randomly dispersed, especially appreciable in Scolefin 6 image, but also visible in Scolefin 0 sample at higher magnification.

They are elastomer dispersed particles of about tens of nanometers the finest ones and several hundreds the biggest. Despite the large dispersion of diameter values of those particles is possible to conclude that elastomer content is well dispersed across the matrix.

X-ray diffraction experiments (2theta from 5 to 80 degrees at 0.02° step) have been carried out with the prepared composites. The most intense peaks seen in figure 3 are those corresponding to talc (black arrows), but they are not the object of analysis. Those peaks in the central part of the plot (from 13 to 18 2θ degree) which are wider than the others correspond to polypropylene semicrystalline matrix (green arrows). A more detailed analysis of these peaks will be discussed below.

MOS fibers characteristic peaks are founded in composite samples (red arrows), but their normalized intensities are actually just between 3 and 6%. So, any accurate calculation about the exact amount of fiber content has been able to be performed. Furthermore, the total amount of different components present in the samples increases the complexity of the analysis. However, is clearly observed the intensity of MOS peaks increasing accordingly with the concentration of the fiber. While the talc peaks decrease, which is coherent with composite preparation.

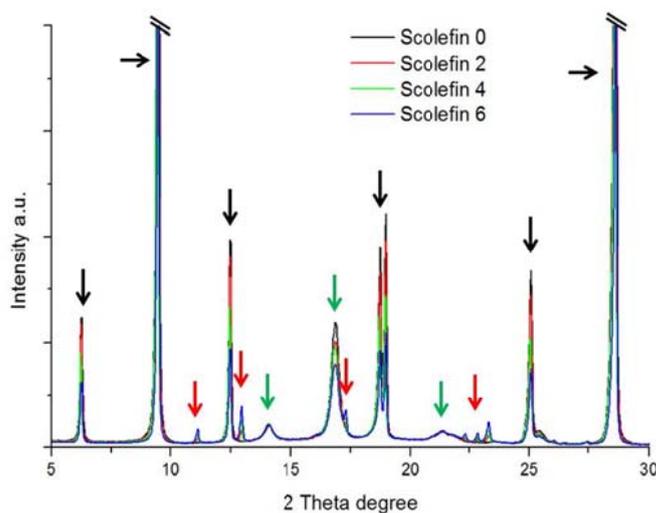


Fig. 3: Composite XRD results. Lines show different sample composition. Arrows are used for peak identification (black: Talc; red: MOS whisker; green: PP matrix)

The quantitative method to determine the degree of crystallinity (Krimm & Tobolsky 1951), is also not suitable in this case due to the heterogeneity of the samples. It is not possible to analyze separately the amorphous halo background because it is masked by the talc intense

crystalline peaks. A more suitable method will be used in DSC analysis to study the degree of crystallinity in the blends.

A detailed analysis of the PP peaks range, from 13.1 to 17.9 2θ degrees, has been performed to accurately compare the area under the peaks. Differences in crystallite size and shape probably occur with the gradual filler substitution. Using the Scherrer equation is it possible to determine the size of crystallites inversely to the peak width. Also Stokes & Wilson (1944) suggested doing it from the inverse of the total area under the peak divided by the peak height. Unfortunately both methods have a limitation, which is the spherical approximation of the crystallite shape. So, no calculations of crystallite dimensions have been carried out, but the main peak parameters have been compared. An accurate treatment of the background and Gaussian deconvolution of attached peaks has been carried out, and the results are shown in table 2.

For PP (110) peak, the values show a little broadening, while for PP (040) peak, the inverse behavior is observed. From these results is possible to think about an anisotropic crystallite growth phenomenon, where the crystallite shape becomes slightly larger in the same direction than MOS fibers, which are oriented along the injection flow. However several other factors can influence the peak broadening, such as the presence of impurities (mineral fillers) or the microstrains probably occurring in discontinuities or domain boundaries. More peaks should be studied, preferably at large diffraction angles, to confirm this hypothesis. And this is not possible here due to sample heterogeneous nature, as commented before.

	Material	Total Area	FWHM	Area / I max
Peak PP 110	Reference	4,247	0,400	0,875
	Scolefin 2	4,479	0,394	0,884
	Scolefin 4	5,694	0,427	0,956
	Scolefin 6	6,848	0,431	0,943
Peak PP 040	Reference	40,418	0,438	0,939
	Scolefin 2	38,297	0,417	0,935
	Scolefin 4	25,981	0,346	0,742
	Scolefin 6	28,575	0,370	0,819

Table 2: Calculated area and FWHM from XRD peak analysis.

Trying to understand what is changing in the matrix semicrystalline structure, DSC measurements have been performed as described above. The results are shown in figure 5. Usually, a first heating ramp is performed in order to erase the thermal history of the material.

Nevertheless in this case, and taking into account that all samples are prepared under the same extrusion and injection conditions, is interesting to evaluate the possible differences between the samples “as received” which are only dependent on the different mineral filler composition.

Figure 4 shows the endothermic ramp. It is possible to see how the peak shape changes slightly with the presence of MOS whiskers. This kind of broadened peak suggests the crystallization of short segments with lower average molecular mass. The peak broadening in the 145 -160 °C region is probably produced by the crystallization of other PP phases due to the presence of defects in the polypropylene crystal packaging. Such defects can be induced by the presence of block ethylene units, residual stresses of the injection molding process, or even, the presence of fibrous reinforcements in oriented crystalline systems (Karger-Kocsis & Shang 1998; Cao et al. 2010). These parameters are probably found in our composite, but no trace of a different crystallographic phase is visible in the XRD results in order to correlate them with this DSC observation.

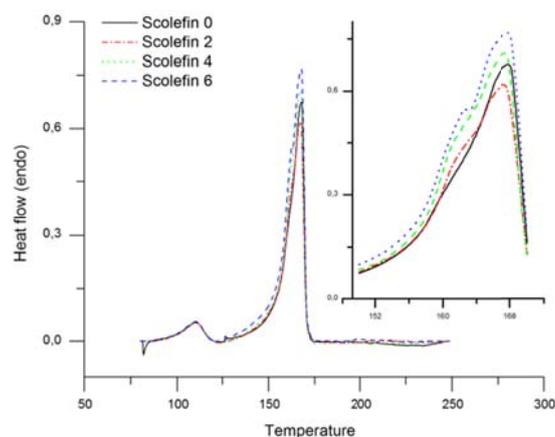


Fig. 4: Endothermic DSC curves of PP+TPE composites with different mineral reinforcement composition.

Analyzing the exothermic part of the DSC curve it is not possible to see any relevant difference in the crystallization temperature by de progressive substitution of the reinforcing agent. No difference in heterogeneous nucleation effect is detected while the inorganic fillers are been replaced. Results showed in figure 5 present, for all samples, a T_c about 130°C so a considerable nucleating effect is achieved in all cases compared with pure PP and even compared with PP – talc systems. These results suggest that the little elastomer particles dispersed into the PP matrix could act as nucleating agents in all the samples studied, as noted

in other studies with similar blends (Shashidhara & Devi 2011). Peak area and peak width are too much similar in all samples, suggesting that no relevant modification in crystallinity rate neither in crystallite size are apparently induced by the progressive substitution of the mineral fillers.

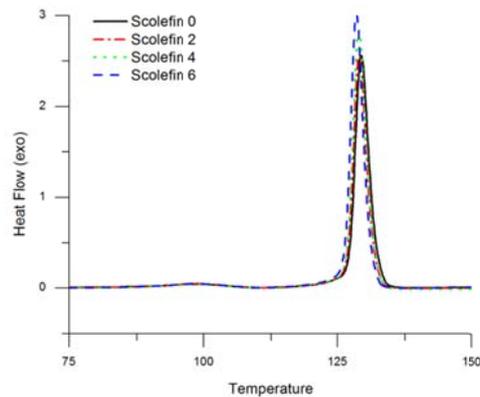


Fig. 5: Exothermic DSC curves (inverted) of PP+TPE composites with different mineral reinforcement composition.

Blends mechanical performance under tensile high speed conditions.

High speed tensile tests have been carried out to prove if the enhanced impact properties, due to the blending of a little TPE amount into polypropylene matrix, are or not modified with the partial replacement of talc by MOS fibers.

Critical impact conditions were reproduced by testing samples at speeds of 250 mm/s and 2500 mm/s. Results are shown in Table 3. The main mechanical parameters are calculated from true stress-strain curves. The values shown are an average of the five specimens tested par sample. The experimental standard point that, at least, 100 data points have to be acquired to get an appropriate stress-strain curve. It should be noticed that, even in the fastest test at 2500 mm/s, the required points were taken.

In the elastic region, the differences of calculated values between samples are too much little to consider any direct effect of filler replacement in the results shown. However, a very clear change in composites stiffness is observed when testing samples up to 2500 mm/s. Basically, a big decrease of the elastic modulus values, which are reduced from 600-700 MPa range to about 250 MPa.

		250mm/s				2500mm/s				Dev.
		Scoelfin 0	Scoelfin 2	Scoelfin 4	Scoelfin 6	Scoelfin 0	Scoelfin 2	Scoelfin 4	Scoelfin 6	
Young Modulus	E (MPa)	684	641	666	642	250	255	252	257	± 15
Yield stress	σ_y (MPa)	22,6	22,7	23,9	24,9	26,0	26,5	25,0	25,6	$\pm 0,6$ \pm
Strain at yield	ϵ_y (%)	3,31	3,54	3,86	4,12	10,43	10,37	9,91	9,98	0,25
Stress at break	σ_b (MPa)	37,4	41,2	39,0	39,5	44,1	42,1	42,6	43,4	± 3
Strain at break	ϵ_b (%)	62,7	74,2	67,1	66,9	64,3	60,4	59,2	65,8	± 8

Table 3: Calculated mechanical properties from tested samples at 250mm/s and 2500 mm/s.

Looking at the calculated standard deviation and clearly visible when the curves were plotted together, values of stress and strain at break are too scattered. The broken specimens have not any neck in the strained region, which suggest a multiple crazing mechanism before fracture (Liang & Li 2000). This can explain the observed scattering of results in plastic region.

In order to deep in the stiffness decrease phenomena observed when highest strain rate is applied, and also to demonstrate if the strain mechanism involved is or not multiple crazing, a set of new tests has been planned. Strain rates from 0.01s⁻¹ to 100s⁻¹ have been applied and the tests have been recorded with a high speed video camera, to get visual info from strain process, absolutely imperceptible at real time. Table 4 shows the different experimented test speeds. All of them have been carried on with Scolefin-0 and scolefin-6 composites, using 5 specimens per sample, as done before.

Test speed	0.25 mm/s	2.5 mm/s	25 mm/s	250 mm/s	2500 mm/s
Strain rate	0.01s ⁻¹	0.1s ⁻¹	1s ⁻¹	10s ⁻¹	100s ⁻¹
Sample acquisition	50 per second	4800 per second	4800 per second	9600 per second	19200 per second

Table 4: data acquisition at each test speed.

Under high speed tensile conditions (strain rates of 10 s⁻¹ and 100 s⁻¹), the filler replacement do not have any significant affectation. Only at lowest speeds, a slight divergence in the elastic modulus values is observed between the two samples, as can be seen in figure 6.

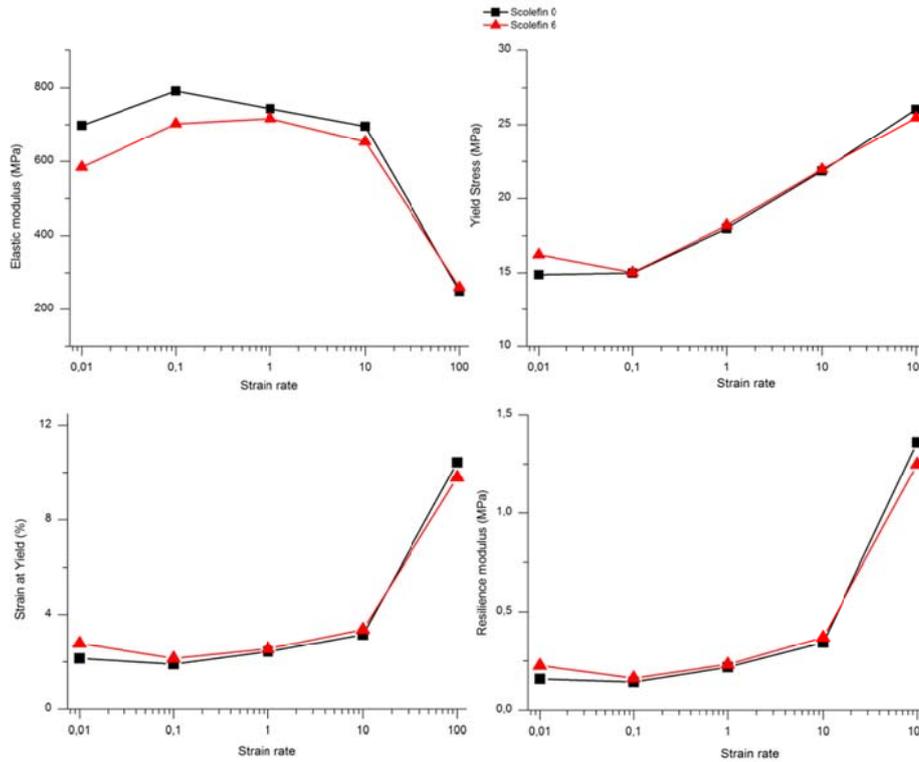


Fig. 6: Evolution of main elastic parameters when increases test speed. Mechanical properties calculated from stress-strain curves of Scolefin-0 and Scolefin-6 samples.

A clear linear correlation between test speed and yield point values can be observed as expected. This increase, combined with the decrease observed in elastic modulus, produce a huge increase of the resilience modulus U_r . In other words, the material seems to be able to absorb more elastic energy when more energy is applied to it.

Tests at 250mm/s and 2500 mm/s carried out with the same material (Scolefin 6) were recorded using the high speed camera. Then, using specific video software to determine the displacement of sample in each photogram, it has been possible to get a plot stacking the data from video and that from sensors. It is shown in figure 7, where also the respective photograms at 20% strain of the specimen are shown.

These images corroborate the existence of a multiple crazing stain mechanism, with no neck formation during the test. But the images also corroborate the fact that elastic modulus is clearly decreased when strain rates about 100s⁻¹ are applied to the composite. For samples tested at 250mm/s, a 20% strain corresponds to the plastic strain regime, so little crazes along the stressed sample are appreciated in the picture. This is not visible in case of samples tested

at 2500 mm/s, where this level of strain corresponds just to the yielding point.

This strange phenomenon is attributed to the rubber content in the blend and has no relation with replacement of the mineral filler. Van der Wal & Gaymans (1999) attribute this behavior to the fact that the large amount of energy applied to the sample changes the straining processes from isothermal to adiabatic, so the temperature of the material in the working region is suddenly increased producing a lower elastic modulus response.

In fact, the amount of energy involved is too hard, so these changes may be attributed to a variation in complex viscosity parameters, turning the deformation mechanism from elastic to more viscous one. It can be also deduced from the different shape of stress - strain curves between 250mm/s and 2500mm/s. The first one has a clear linear relation in elastic regime, while the second one has a more progressive transition from elastic to plastic strain.

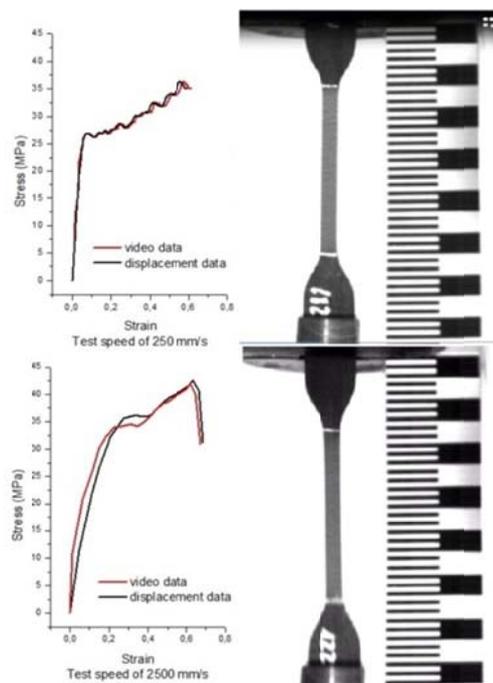


Fig. 7: Stress-Strain plots of Scolefin samples recorded with a high speed camera. Comparative plots between video and sensor data. Frames at 20% strain

Dynamic mechanical analysis (DMA) results corroborate the last hypothesis explaining the observed phenomena of the elastic modulus at 2500mm/s. In figure 8A is observed how tested samples beyond strain rates of 1 s⁻¹ suffer a dramatic decrease of storage modulus value. Then at 100s⁻¹, viscoelasticity phenomena is far to be under lineal behavior, so a reduction of

elastic modulus can be expected. On the other hand, it can be seen in figure 8B the decrease of storage modulus when increasing the temperature for all frequencies tested. Nevertheless, the strain rates achieved are not as speedy as ones applied in tensile tests. And furthermore, loads and strains in this experiment are different from those of high speed tensile tests, so the results are not directly comparable.

DMA experiments were conducted for Scolefin 0 and Scolefin 6 samples, despite in figure 9 only the results of Scolefin 6 samples are shown. The material behavior is the same for the two materials. Just an improvement of stiffness under flexion is detected for MOS fiber containing samples. At 30°C and 1Hz tested frequency, flexural modulus is increased from 1300 MPa for Scolefin 0 to almost 1700 MPa for Scolefin 6.

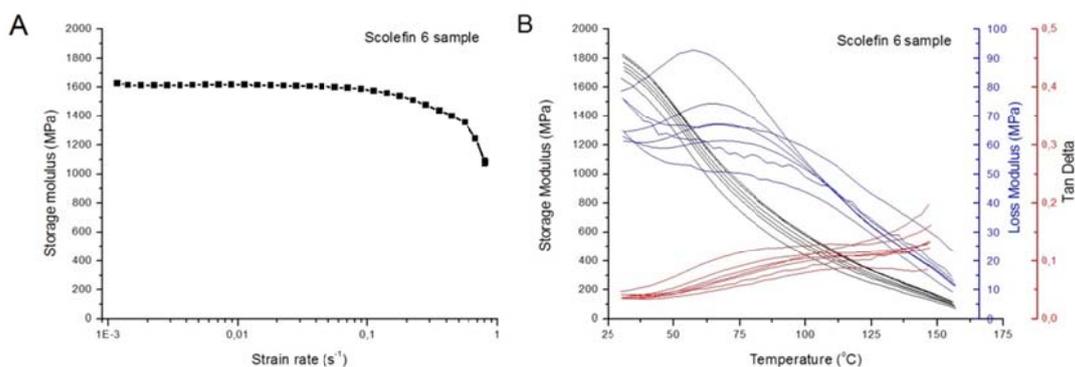


Fig. 8: DMA results. A) multi-strain scanning at 100Hz. B) Temperature scans at 0.02% strain and frequencies of 1, 5, 10, 25, 50, 75 and 100Hz

CONCLUSIONS

Is clearly deducible from the results of this study that the presence of a little amount of elastomer blended in PP matrix, has more relevant effects than the fillers substitution proposed. But, it is important to highlight the observed difference in SEM images between talc containing samples and MOS containing Samples. While the first ones only have talc as mineral reinforcement, the second ones have MOS whiskers substituting part of talc, but talc is still present in samples. Analyzing the images it seems that the presence of MOS fibers promote also a better dispersion of talc particles trough the matrix, no agglomerates are appreciated as in Scolefin 0 micrograph.

Perhaps, the commercial grade of samples studied is a reason that explains the little or

inexistent differences observed when comparing morphological and mechanical results. It has been more difficult to determine a clear effect of the partial substitution of talc by MOS fibers than was expected. Nevertheless, the fact that no drastic changes in mechanical properties have been observed is a good issue concerning the viability of filler substitution in conventional applications of PP + elastomer blends.

In this way, several benefits can be achieved by changing (totally or partially) the reinforcing agent. As commented above, a sensible weight reduction can be achieved. Furthermore, some studies report the benefits of MOS fibers as flame retardant (Lu et al. 2004; Jiang & Li 2010).

However, would be important to consider thermal resistance and ageing performance variations when a specific material wants to be applied in automotive industry. The filler substitution may, or not, take some role on degradation processes due to a major interfacial surface between reinforcement agents and the matrix, and the different chemical nature of fillers themselves. These long term features and scratch performance test will be conducted in future experiments.

ACKNOWLEDGEMENTS

I want to acknowledge Dr. Salvador Galí, from University of Barcelona crystallography department. Also thanks to Joan Aymamí, Triffon Trifonov and Montse Dominguez from Center for Research in nanoEngineering of the Polytechnic University of Catalonia. I would like to do a special mention to SEAT automotive firm for the partial funding of this project and also to Ravago Plastics Company, especially to Jordi Isach, for his always contributing knowledge.

REFERENCES

- Cao, Y., Feng, J. & Wu, P. (2010) Simultaneously improving the toughness, flexural modulus and thermal performance of isotactic polypropylene by α - β crystalline transition and inorganic whisker reinforcement. *Polymer Engineering & Science*, 50(2), pp.222–231.
- Ding, Y. et al. (2000) Preparation and Characterization of Magnesium Hydroxide Sulfate Hydrate Whiskers. *Chemistry of Materials*, 12(10), pp.2845–2852.
- Dombovari, A. et al. (2010) Moderate anisotropy in the electrical conductivity of bulk MWCNT/epoxy composites. *Carbon*, 48(7), pp.1918–1925.
- Duguay, A.J. et al. (2014) Impact properties and rheological behavior of exfoliated graphite nanoplatelet-filled impact modified polypropylene nanocomposites. *Journal of Nanoparticle Research*, 16(3), p.2307.

- Feng, W. & Isayev, a. I. (2004) In situ compatibilization of PP/EPDM blends during ultrasound aided extrusion. *Polymer*, 45(4), pp.1207–1216.
- Friedrich, K. & Almajid, A. (2012) Manufacturing Aspects of Advanced Polymer Composites for Automotive Applications. *Applied Composite Materials*, 20(2), pp.107–128.
- Garcia, M. et al. (2004) Polypropylene/SiO₂ nanocomposites with improved mechanical properties. *Reviews on Advanced Materials Science*, 6(2), pp.169–175.
- Hayashi, H. et al. (2010) Polyethylene ionomer-based nano-composite foams prepared by a batch process and MuCell® injection molding. *Materials Science and Engineering: C*, 30(1), pp.62–70.
- Jiang, Y.Z. & Li, Y.B. (2010) Study on the Performances and Interfacial Structure of Magnesium Oxysulfate Whiskers/PE Composites X. J. Q. Lu J., ed. *Advanced Materials Research*, 158, pp.219–223.
- Karger-Kocsis, J. & Shang, P.P. (1998) A modulated dsc study on the strain-induced $\beta\alpha$ -transformation in a β -form isotactic polypropylene. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 51(1), pp.237–244.
- Kim, J. et al. (2005) Moisture barrier characteristics of organoclay–epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 65(5), pp.805–813.
- Krimm, S. & Tobolsky, A. V. (1951) Quantitative X-Ray Studies of Order in Amorphous and Crystalline Polymers: Scattering from Various Polymers and a Study of the Glass Transition in Polystyrene and Polymethyl Methacrylate. *Textile Research Journal*, 21(11), pp.805–822.
- Li, Y. et al. (2008) Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding characteristics of multiwalled carbon nanotube filled polyacrylate composite films. *Applied Surface Science*, 254(18), pp.5766–5771.
- Liang, J. & Li, R. (2000) Rubber toughening in polypropylene: a review. *Journal of Applied Polymer Science*, pp.409–417.
- Liu, Y. & Kontopoulou, M. (2006) The structure and physical properties of polypropylene and thermoplastic olefin nanocomposites containing nanosilica. *Polymer*, 47(22), pp.7731–7739.
- Lloyd, S.M. & Lave, L.B. (2003) Life cycle economic and environmental implications of using nanocomposites in automobiles. *Environmental science & technology*, 37(15), pp.3458–66.
- Lu, H. et al. (2004) Study of the Fire Performance of Magnesium Hydroxide Sulfate Hydrate Whisker Flame Retardant Polyethylene. *Macromolecular Materials and Engineering*, 289(11), pp.984–989.
- Mishra, J.K., Hwang, K.-J. & Ha, C.-S. (2005) Preparation, mechanical and rheological properties of a thermoplastic polyolefin (TPO)/organoclay nanocomposite with reference to the effect of maleic anhydride modified polypropylene as a compatibilizer. *Polymer*, 46(6), pp.1995–2002.
- Njuguna, J., Pena, I. & Zhu, H. (2009) Opportunities and environmental health challenges facing integration of polymer nanocomposites: technologies for automotive applications. *International Journal of Applied Polymers and Technologies*, 1 (2-3), p.113.
- Oh, J.S., Isayev, a. I. & Rogunova, M. a. (2003) Continuous ultrasonic process for in situ compatibilization of polypropylene/natural rubber blends. *Polymer*, 44(8), pp.2337–2349.
- Panda, A.K. & Singh, R.K. (2011) Catalytic performances of kaoline and silica alumina in the thermal degradation of polypropylene. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 39(3), pp.198–202.
- Sachse, S. et al. (2013) On Nanoparticles Release from Polymer Nanocomposites for Applications in Lightweight Automotive Components. *Journal of Physics: Conference Series*.
- Schossig, M. et al. (2006) Effect of Strain Rate on Mechanical Properties of Reinforced Polyolefins. In: E. Gdoutos (ed.) *Fracture of Nano and Engineering Materials and Structures SE* - 251. Springer

Netherlands, pp. 507–508.

Shashidhara, G.M. & Devi, S.H.K. (2011) Studies on PP / SBS blends with and without nanoclay. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, 18, pp.69–78.

Shen, H. et al. (2011) Electrical Conductivity and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Multiwalled Carbon Nanotubes Filled ABS Composites. *Advanced Materials Research*, 194-196, pp.1554–1557.

Stankovich, S. et al. (2006) Graphene-based composite materials. *Nature*, 442(7100), pp.282–6.

Stokes, A.R. & Wilson, A.J.C. (1944) The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I. *Proceedings of the Physical Society*, 56(3), pp.174–181.

Tsuzuki, T. (2013) *Nanotechnology Commercialization*, Taylor and Francis Group LLC, N.Y.

Vleeshouwers, S. (1997) Simultaneous in-situ WAXS/SAXS and d.s.c. study of the recrystallization and melting behaviour of the α and β form of iPP. *Polymer*, 38(13), pp.3213–3221.

Van der Wal, a & Gaymans, R. (1999) Polypropylene–rubber blends: 3. The effect of the test speed on the fracture behaviour. *Polymer*, 40(22), pp.6045–6055.

Zhou, Z. et al., 2006. Nanobelt formation of magnesium hydroxide sulfate hydrate via a soft chemistry process. *The journal of physical chemistry. B*, 110(27), pp.13387–92.

ANEXO 7

Tablas de datos de los ensayos de tracción a alta velocidad

Cada valor de los que se presentan en las siguientes tablas corresponde a la media de las cinco probetas analizadas para cada muestra.

		Velocidad de ensayo									
		$100s^{-1}$		$10s^{-1}$		$1s^{-1}$		$0,1s^{-1}$		$0,01s^{-1}$	
		0%	6%	0%	6%	0%	6%	0%	6%	0%	6%
PARÁMETROS ELÁSTICOS											
Módulo elástico	E (MPa)	250	255	696	653	744	717	792	703	698	584
Límite elástico	σ_y (MPa)	26,0	26,5	21,9	22,0	18,0	18,2	15,0	15,0	14,9	16,2
Deformación en lím. elástico	ϵ_y (%)	10,43	10,37	3,14	3,36	2,42	2,54	1,89	2,14	2,13	2,78
Módulo de resiliencia	U_r (J/m ²)	1,359	1,373	0,343	0,369	0,218	0,231	0,142	0,161	0,158	0,225
PARÁMETROS PLÁSTICOS											
Tensión máxima	σ_u (MPa)	44,1	42,9	37,8	42,7	29,3	28,9	26,5	25,2	24,3	23,8
Tensión a rotura	σ_f (MPa)	44,1	42,1	37,4	42,6	28,8	28,7	25,2	24,6	23,5	23,1
Deformación a rotura	ϵ_f (%)	64,3	60,4	62,7	78,5	45,9	48,3	49,4	48,8	52,4	54,8

Tabla A. 2: Datos de los ensayos de tracción a alta velocidad para muestras Scolefin 0% y Scolefin 2% a las distintas velocidades de ensayo.

Env. 90°C / Vel. 10s ⁻¹		% fibra MOS			
		Tiempo (h)	0	2	4
PARÁMETROS ELÁSTICOS					
Módulo elástico E (MPa)	0	684	641	666	614
	500	711	530	564	543
	1000	718	667	673	654
	1500	684	657	650	661
	2000	790	761	789	847
Límite elástico σ_y (MPa)	0	22,6	22,7	23,9	24,9
	500	24,1	21,3	22,9	21,0
	1000	25,1	22,8	23,9	23,1
	1500	24,3	23,0	24,1	24,3
	2000	22,9	22,1	21,7	21,8
Deformación en lím. Elástico ϵ_y (%)	0	3,31	3,54	3,86	4,12
	500	3,39	4,02	4,06	3,87
	1000	3,49	3,43	3,55	3,54
	1500	3,55	3,51	3,70	3,67
	2000	2,90	2,90	2,75	2,57
Módulo de resiliencia Ur (J/m²)	0	0,375	0,402	0,429	0,510
	500	0,409	0,428	0,465	0,407
	1000	0,438	0,392	0,424	0,410
	1500	0,431	0,404	0,445	0,445
	2000	0,333	0,321	0,298	0,280
PARÁMETROS PLÁSTICOS					
Tensión máxima σ_u (MPa)	0	37,8	41,2	39,0	39,8
	500	37,4	36,2	36,0	37,3
	1000	38,6	36,3	37,5	36,3
	1500	37,8	36,2	37,9	37,5
	2000	35,4	34,9	36,7	37,0
Tensión a rotura σ_f (MPa)	0	37,4	41,2	39,0	39,5
	500	37,4	36,2	36,0	37,3
	1000	38,2	35,7	37,3	35,8
	1500	37,7	36,1	37,6	37,1
	2000	35,3	34,8	36,7	36,9
Deformación a rotura ϵ_f (%)	0	62,7	74,2	67,1	66,9
	500	56,0	55,9	50,6	58,4
	1000	55,7	53,5	57,0	52,5
	1500	53,2	46,9	52,5	56,4
	2000	47,4	52,2	53,1	54,0

Tabla A. 3: Datos de los ensayos de tracción a 10 s⁻¹ para todas las muestras envejecidas a 90°C durante 2000 h.

Env. 90°C / Vel. 100s ⁻¹		% fibra MOS			
		Tiempo (h)	0	2	4
PARÁMETROS ELÁSTICOS					
Módulo elástico E (MPa)	0	250	255	252	257
	500	274	267	264	270
	1000	281	274	274	290
	1500	260	265	258	286
	2000	267	258	261	261
Límite elástico σ_y (MPa)	0	26,0	26,5	25,0	25,6
	500	26,2	26,0	26,5	24,6
	1000	25,6	25,8	26,6	25,5
	1500	24,8	24,7	25,9	25,0
	2000	24,6	24,7	24,7	25,0
Deformación en lím. Elástico ϵ_y (%)	0	10,43	10,37	9,91	9,98
	500	9,54	9,73	10,04	9,10
	1000	9,14	9,42	9,71	8,79
	1500	9,53	9,31	10,06	8,73
	2000	9,20	9,57	9,49	8,90
Módulo de resiliencia Ur (J/m²)	0	1,359	1,373	1,237	1,279
	500	1,249	1,265	1,328	1,117
	1000	1,172	1,214	1,294	1,122
	1500	1,181	1,150	1,304	1,090
	2000	1,131	1,181	1,174	1,195
PARÁMETROS PLÁSTICOS					
Tensión máxima σ_u (MPa)	0	44,1	42,9	43,3	44,4
	500	40,6	40,5	41,1	45,0
	1000	42,9	40,4	43,8	44,3
	1500	42,3	40,0	43,0	43,1
	2000	42,3	40,3	41,9	41,4
Tensión a rotura σ_f (MPa)	0	44,1	42,1	42,6	43,4
	500	40,6	40,5	41,1	45,0
	1000	42,9	40,4	43,8	44,3
	1500	42,3	40,0	43,0	43,1
	2000	42,3	40,3	41,9	41,4
Deformación a rotura ϵ_f (%)	0	64,3	60,4	59,2	65,8
	500	46,4	51,9	48,9	64,6
	1000	47,1	46,0	50,5	56,3
	1500	47,2	46,0	47,8	48,6
	2000	49,1	50,1	53,2	49,0

Tabla A. 4: Datos de los ensayos de tracción a 100 s⁻¹ para todas las muestras envejecidas a 90°C durante 2000 h.

Env. 150°C / Vel. 10s ⁻¹		Tiempo de muestreo (h)											
		100		150		200		250		300		350	
Porcentaje de fibra MOS		0%	2%	0%	2%	0%	2%	0%	2%	0%	2%	0%	2%
PARÁMETROS ELÁSTICOS													
Módulo elástico	E (MPa)	868	787	894	894	883	882	864	800	938	790	346	267
Límite elástico	σ_y (MPa)	21,6	20,7	21,5	21,8	23,1	21,1	21,9	21,6	21,5	21,0	8,2	8,1
Deformación en lím. elástico	ϵ_y (%)	2,49	2,63	2,40	2,44	2,62	2,39	2,54	2,69	2,30	2,66	2,36	3,05
Módulo de resiliencia	Ur (J/m ²)	0,270	0,273	0,258	0,267	0,302	0,252	0,278	0,290	0,247	0,279	0,097	0,124
PARÁMETROS PLÁSTICOS													
Tensión máxima	σ_u (MPa)	34,8	34,5	35,3	35,6	35,2	33,9	34,8	32,9	32,4	29,5	9,5	8,9
Tensión a rotura	σ_f (MPa)	34,8	34,3	35,1	35,6	34,8	33,5	34,5	32,5	31,9	28,9	9,5	8,9
Deformación a rotura	ϵ_f (%)	46,7	50,1	45,7	51,2	46,7	46,1	42,4	39,8	36,0	31,3	2,7	3,4

Tabla A. 5: Datos de los ensayos de tracción a 10 s⁻¹ para todas las muestras envejecidas a 150°C durante 400 h.

Env. 150°C / Vel. 100s ⁻¹		Tiempo de muestreo (h)											
		100		150		200		250		300		350	
Porcentaje de fibra MOS		0%	2%	0%	2%	0%	2%	0%	2%	0%	2%	0%	2%
PARÁMETROS ELÁSTICOS													
Módulo elástico	E (MPa)	255	252	267	250	271	270	279	267	260	249	33	34
Límite elástico	σ_y (MPa)	24,3	23,7	24,6	22,4	22,7	23,4	21,7	23,1	21,3	20,8	1,5	1,4
Deformación en lím. elástico	ϵ_y (%)	9,52	9,40	9,20	8,98	8,37	8,68	7,77	8,67	8,17	8,36	4,68	4,23
Módulo de resiliencia	Ur (J/m ²)	1,157	1,115	1,132	1,005	0,951	1,018	0,841	1,003	0,868	0,870	0,036	0,030
PARÁMETROS PLÁSTICOS													
Tensión máxima	σ_u (MPa)	38,2	41,5	42,2	39,0	41,9	42,2	43,0	38,7	37,4	36,3	1,8	1,8
Tensión a rotura	σ_f (MPa)	37,3	39,7	41,5	38,0	41,6	41,9	42,4	38,5	36,9	35,7	1,2	1,0
Deformación a rotura	ϵ_f (%)	43,5	55,3	47,6	47,6	48,1	51,0	47,7	42,6	36,1	39,0	10,6	16,0

Tabla A. 6: Datos de los ensayos de tracción a 100 s⁻¹ para todas las muestras envejecidas a 150°C durante 400 h.

ANEXO 8

Encuesta realizada en la sesión de validación de la herramienta AVM

A continuación se adjunta la encuesta realizada al grupo de análisis formado por profesionales de distintas áreas de SEAT. El objetivo es la ponderación de los criterios para la posterior evaluación de alternativas en la selección de compuestos poliméricos para su aplicación en paneles puerta.

Las respuestas indicadas fueron acordadas por consenso de todos los analistas presentes. Del resultado de la encuesta solamente se modificaron ligeramente dos preferencias para que las matrices fueran consistentes. Las preferencias modificadas se indican con una cruz naranja.

PONDERACIÓN DE CRITERIOS AMBIENTALES

Criterios de tercer nivel

¿Cuál de estos dos criterios considera más importante para la valoración de los efectos sobre el medio ambiente?

- Impactos derivados de la producción de materiales y piezas
- Emisiones de CO₂ en la etapa de uso del vehículo

¿Cuánto más importante lo considera respecto al otro?

Igual de importante		moderadamente más importante		Fuertemente más importante		Muy fuertemente más importante		Extremadamente más importante
1	2	3	4	5	6	7	8	9
			X					

¿Cuál de estos dos criterios considera más importante para la valoración de los efectos sobre el uso de recursos naturales?

Origen del material de la matriz

Reciclabilidad del compuesto

¿Cuánto más importante lo considera respecto al otro?

Igual de importante		moderadamente más importante		Fuertemente más importante		Muy fuertemente más importante		Extremadamente más importante
1	2	3	4	5	6	7	8	9
		X						

Criterios de segundo nivel

¿Cuál de estos dos criterios considera más importante dentro del grupo de criterios ambientales?

Efectos sobre la salud de los usuarios

Efectos sobre el medio ambiente

¿Cuánto más importante lo considera respecto al otro?

Igual de importante		moderadamente más importante		Fuertemente más importante		Muy fuertemente más importante		Extremadamente más importante
1	2	3	4	5	6	7	8	9
	X							

¿Cuál de estos dos criterios considera más importante dentro del grupo de criterios ambientales?

Efectos sobre la salud de los usuarios

Efectos sobre uso de recursos naturales

¿Cuánto más importante lo considera respecto al otro?

Igual de importante		moderadamente más importante		Fuertemente más importante		Muy fuertemente más importante		Extremadamente más importante
1	2	3	4	5	6	7	8	9
X	X							

¿Cuál de estos dos criterios considera más importante dentro del grupo de criterios ambientales?

Efectos sobre el medio ambiente

Efectos sobre uso de recursos naturales

¿Cuánto más importante lo considera respecto al otro?

Igual de importante		moderadamente más importante		Fuertemente más importante		Muy fuertemente más importante		Extremadamente más importante
1	2	3	4	5	6	7	8	9
				X				

PONDERACIÓN DE CRITERIOS FUNCIONALES

Criterios de tercer nivel

¿Cuál de estos dos criterios considera más importante para la valoración de la calidad percibida?

Aspecto

Desgaste

¿Cuánto más importante lo considera respecto al otro?

Igual de importante		moderadamente más importante		Fuertemente más importante		Muy fuertemente más importante		Extremadamente más importante
1	2	3	4	5	6	7	8	9
	X							

¿Cuál de estos dos criterios considera más importante para la valoración de la calidad percibida?

Aspecto

Envejecimiento

¿Cuánto más importante lo considera respecto al otro?

Igual de importante		moderadamente más importante		Fuertemente más importante		Muy fuertemente más importante		Extremadamente más importante
1	2	3	4	5	6	7	8	9
	X							

¿Cuál de estos dos criterios considera más importante para la valoración de la calidad percibida?

Desgaste

Envejecimiento

¿Cuánto más importante lo considera respecto al otro?

Igual de importante		moderadamente más importante		Fuertemente más importante		Muy fuertemente más importante		Extremadamente más importante
1	2	3	4	5	6	7	8	9
X	X							

¿Cuál de estos dos criterios considera más importante para la valoración de la funcionalidad de las alternativas?

Sobrecumplimiento de funciones principales / estructurales

Integración de funciones

¿Cuánto más importante lo considera respecto al otro?

Igual de importante		moderadamente más importante		Fuertemente más importante		Muy fuertemente más importante		Extremadamente más importante
1	2	3	4	5	6	7	8	9
		X						

¿Cuál de estos dos criterios considera más importante para la valoración de la funcionalidad de las alternativas?

Sobrecumplimiento de funciones principales / estructurales

Sobrecumplimiento de requisitos de seguridad

¿Cuánto más importante lo considera respecto al otro?

Igual de importante		moderadamente más importante		Fuertemente más importante		Muy fuertemente más importante		Extremadamente más importante
1	2	3	4	5	6	7	8	9
		X						

¿Cuál de estos dos criterios considera más importante para la valoración de la funcionalidad de las alternativas?

Sobrecumplimiento de funciones principales / estructurales

Funciones de procesado y mantenimiento

¿Cuánto más importante lo considera respecto al otro?

Igual de importante		moderadamente más importante		Fuertemente más importante		Muy fuertemente más importante		Extremadamente más importante
1	2	3	4	5	6	7	8	9
X								

¿Cuál de estos dos criterios considera más importante para la valoración de la funcionalidad de las alternativas?

Integración de funciones

Sobrecumplimiento de requisitos de seguridad

¿Cuánto más importante lo considera respecto al otro?

Igual de importante		moderadamente más importante		Fuertemente más importante		Muy fuertemente más importante		Extremadamente más importante
1	2	3	4	5	6	7	8	9
	X							

¿Cuál de estos dos criterios considera más importante para la valoración de la funcionalidad de las alternativas?

Integración de funciones

Funciones de procesado y mantenimiento

¿Cuánto más importante lo considera respecto al otro?

Igual de importante		moderadamente más importante		Fuertemente más importante		Muy fuertemente más importante		Extremadamente más importante
1	2	3	4	5	6	7	8	9
X								

¿Cuál de estos dos criterios considera más importante para la valoración de la funcionalidad de las alternativas?

Sobrecumplimiento de requisitos de seguridad

Funciones de procesado y mantenimiento

¿Cuánto más importante lo considera respecto al otro?

Igual de importante		moderadamente más importante		Fuertemente más importante		Muy fuertemente más importante		Extremadamente más importante
1	2	3	4	5	6	7	8	9
	X							

Criterios de segundo nivel

¿Cuál de estos dos criterios considera más importante dentro del grupo de criterios funcionales?

Calidad percibida

Funcionalidad

¿Cuánto más importante lo considera respecto al otro?

Igual de importante		moderadamente más importante		Fuertemente más importante		Muy fuertemente más importante		Extremadamente más importante
1	2	3	4	5	6	7	8	9
			X					

¿Cuál de estos dos criterios considera más importante dentro del grupo de criterios funcionales?

Calidad percibida

Reducción de peso

¿Cuánto más importante lo considera respecto al otro?

Igual de importante		moderadamente más importante		Fuertemente más importante		Muy fuertemente más importante		Extremadamente más importante
1	2	3	4	5	6	7	8	9
			X					

¿Cuál de estos dos criterios considera más importante dentro del grupo de criterios funcionales?

Funcionalidad

Reducción de peso

¿Cuánto más importante lo considera respecto al otro?

Igual de importante		moderadamente más importante		Fuertemente más importante		Muy fuertemente más importante		Extremadamente más importante
1	2	3	4	5	6	7	8	9
X								

PONDERACIÓN DE CRITERIOS ECONÓMICOS

Criterios de tercer nivel

¿Cuál de estos dos criterios considera más importante para la valoración del coste de la pieza / conjunto?

Coste del material

Coste de fabricación / transformación

¿Cuánto más importante lo considera respecto al otro?

Igual de importante		moderadamente más importante		Fuertemente más importante		Muy fuertemente más importante		Extremadamente más importante
1	2	3	4	5	6	7	8	9
	X							

¿Cuál de estos dos criterios considera más importante para la valoración del nivel de inversión requerido?

Inversiones en el proceso

Costes de la validación del material

¿Cuánto más importante lo considera respecto al otro?

Igual de importante		moderadamente más importante		Fuertemente más importante		Muy fuertemente más importante		Extremadamente más importante
1	2	3	4	5	6	7	8	9
				X				

Criterios de segundo nivel

¿Cuál de estos dos criterios considera más importante dentro del grupo de criterios económicos?

Coste de la pieza / conjunto

Nivel de inversión requerido

¿Cuánto más importante lo considera respecto al otro?

Igual de importante		moderadamente más importante		Fuertemente más importante		Muy fuertemente más importante		Extremadamente más importante
1	2	3	4	5	6	7	8	9
						X		

¿Cuál de estos dos criterios considera más importante dentro del grupo de criterios económicos?

Coste de la pieza / conjunto

Bonificaciones / penalizaciones económicas aplicables

¿Cuánto más importante lo considera respecto al otro?

Igual de importante		moderadamente más importante		Fuertemente más importante		Muy fuertemente más importante		Extremadamente más importante
1	2	3	4	5	6	7	8	9
		X						

¿Cuál de estos dos criterios considera más importante dentro del grupo de criterios económicos?

Nivel de inversión requerido

Bonificaciones / penalizaciones económicas aplicables

ANEXO 9

Publicaciones

Comunicaciones en congresos

Título:	NANOTECNOLOGÍA PARA LA CALEFACCIÓN DE COMPONENTES DE AUTOMÓVIL
Autores:	Carod, X.; F. Aymerich, E.; Mendoza, E.; González, M.; Casanova I.
Congreso:	XVI Congreso Internacional de Ingeniería de Proyectos
Año:	2012 (Valencia)
ISBN	ISBN: 978-84-616-0047-2 pp 2165-2176

Título:	ANÁLISIS DE VALOR MULTICRITERIO PARA LA SELECCIÓN DE COMPUESTOS POLIMÉRICOS EN APLICACIONES DE AUTOMOCIÓN
Autores:	Carod, X.; González, M.;
Congreso:	XIX Congreso Internacional de Ingeniería de Proyectos
Año:	2015 (Granada)
ISBN	Libro de actas pendiente de publicación

Patentes

Título:	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UN CALEFACTOR EN EL AUTOMÓVIL
Solicitante:	SEAT, S.A.
Inventores:	Carod, X.; Casanova I. F. Aymerich, E.; Mendoza, E.; González, M.; Docampo, R.
Año:	2013
Núm. Publicación	ES 2 537 400 A1

