



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias



## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Física

**Desarrollo de una metodología basada en microscopía  
óptica para la caracterización de la estructura  
celular de materiales celulares**

***Autor: Jorge Torre Ordás***

***Tutor/es: Paula Cimavilla Román y  
Alberto López Gil***

***Valladolid, a 29 de junio de 2021***

# Tabla de contenido

<b>ABSTRACT</b> .....	<b>3</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>5</b>
<b>2. ESTADO DEL ARTE. FUNDAMENTO TEÓRICO</b> .....	<b>8</b>
2.1. MATERIALES CELULARES.....	8
2.2. DESCRIPTORES BÁSICOS DE LA ESTRUCTURA CELULAR.....	11
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y MÉTODOS DE ANÁLISIS DE IMAGEN.....	15
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>23</b>
<b>4. MATERIALES</b> .....	<b>24</b>
4.1. ESPUMAS.....	24
4.2. SELECCIÓN DE PINTURAS.....	25
<b>5. TÉCNICAS</b> .....	<b>26</b>
5.1. REOLOGÍA.....	26
5.2. VALORACIÓN COLUMBIMÉTRICA KARL FISCHER.....	28
5.3. MICROSCOPIA ÓPTICA: MICROSCOPIO DIGITAL.....	29
5.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	33
5.4.1. MICROSCOPIA DE DETECCIÓN DE ELECTRONES RETRODISPERSADOS BSE. CÁLCULO DEL PPE.....	34
5.4.2. MICROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ELECTRONES: SEM MANUAL.....	37
5.5. NUEVA METODOLOGÍA DE CARACTERIZACIÓN AUTOMÁTICA: AUTOCELL.....	39
<b>6. METODOLOGÍA</b> .....	<b>42</b>
6.1. DETERMINACIÓN DEL ERROR EXPERIMENTAL Y DEL CAMPO DE VISIÓN ÓPTIMO DEL MICROSCOPIO.....	42
6.2. CARACTERIZACIÓN DE PINTURAS Y EVALUACIÓN DE SU PENETRACIÓN EN LA ESPUMA Y CÁLCULO DEL TAMAÑO DE CELDA.....	43
<b>7. RESULTADOS</b> .....	<b>45</b>
7.1. DETERMINACIÓN DEL ERROR EXPERIMENTAL Y DEL CAMPO DE VISIÓN ÓPTIMO DEL MICROSCOPIO... 45	
7.1.1. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN POR SEM MANUAL.....	45
7.1.2. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN MEDIANTE AUTOCELL.....	46
7.1.3. DETERMINACIÓN DEL CAMPO DE VISIÓN ÓPTIMO.....	50
7.2. CARACTERIZACIÓN DE PINTURAS Y SUS EFECTOS EN LOS MATERIALES CELULARES.....	52
7.2.1. VALORACIÓN COULOMBIMÉTRICA KARL FISCHER.....	52
7.2.2. REOLOGÍA.....	53
7.2.3. NUEVA METODOLOGÍA DE PINTADO.....	54
<b>8. CONCLUSIONES</b> .....	<b>65</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>66</b>

## ABSTRACT

En este trabajo se estudia un nuevo método de caracterización de la estructura celular de materiales celulares poliméricos mediante microscopía óptica. Se parte de la elaboración previa de una macro de ImageJ necesaria para la medición de magnitudes físicas relativas a la estructura celular de espumas, como el tamaño de celda, la ratio de anisotropía, o la densidad de celdas, utilizando imágenes obtenidas mediante microscopía óptica y realizando un segmentado de las celdas automático. Con esto, se someten varias espumas de poliestireno extruido (XPS) a un proceso de preparación basado en corte y pintado, y a una toma de imágenes con el fin de analizar los resultados obtenidos mediante el software de caracterización para distintas condiciones experimentales de *altura y magnificación del microscopio*, con el objetivo de determinar el error experimental asociado a la técnica y de definir el rango de campos de visión óptimo para cada *tamaño de celda, tipo de pintura utilizada y metodología empleada para aplicarla*. Dichos resultados son contrastados con aquellos obtenidos mediante otras técnicas que permiten tomar imágenes de la estructura celular con un mejor contraste y que son tradicionalmente usadas en este tipo de análisis, aunque mediante procedimientos manuales, como la microscopía electrónica de barrido (SEM). Por otro lado, se lleva a cabo una caracterización de tres pinturas distintas mediante reología y coulombimetría Karl Fischer y se propone una nueva metodología de pintado de las muestras más robusta. Con ella, se estudian los efectos de los varios tipos de pinturas en los análisis de espumas de bajos tamaños de celda, menores a  $150\ \mu\text{m}$ , contrastándolos con espumas de mayores tamaños.

## ABSTRACT

A new method of characterization of the cellular structure of polymeric cellular materials by means of optical microscopy is studied in this work. It starts from the previous elaboration of an ImageJ macro necessary for the measurement of magnitudes related to the cellular structure of foams, such as the cell size, anisotropy ratio or cell density, using images obtained from optical microscopy and performing an automatic cell segmentation. Several extruded polystyrene (XPS) foams are subjected to a process of preparation of the sample based on cutting and painting, and then, some images of them are taken in order to analyse the results obtained by the characterization software for different experimental conditions of *height and magnification* of the microscope, to determine the experimental error associated with the

technique and to define the range of optimal fields of view for each *cell size, type of paint used and methodology used to apply it*. These results are contrasted with those obtained using other techniques that allow taking images of the cellular structure with better contrast and that are traditionally used in this type of analysis, although through manual procedures, such as scanning electron microscopy (SEM). On the other hand, a characterization of three different paints is carried out using rheology and Karl Fischer coulombimetry and a new, more reliable painting methodology is proposed. With it, the effects of various types of paints on the analysis of foams with low cell sizes, less than 150  $\mu\text{m}$ , are studied comparing them with foams of larger sizes.

# 1. INTRODUCCIÓN

La sociedad actual demanda, cada vez más, materiales ligeros con propiedades diseñadas a medida para cada aplicación. Se busca comúnmente mejorar propiedades como la capacidad de aislamiento térmico y acústico, el aligeramiento de estructuras o una mayor sostenibilidad en términos medioambientales [1]. Los materiales celulares se han abierto paso en numerosos sectores tecnológicos importantes como la automoción, aeronáutica, construcción, envasado, energías renovables, etc. debido precisamente a que cumplen con dichas premisas y otras adicionales muy importantes como su bajo coste y baja cantidad de materia prima necesaria para su fabricación [2].

Esta demanda creciente de materiales celulares debe ir acompañada del desarrollo de metodologías de caracterización precisas y rápidas que permitan verificar la calidad de los materiales fabricados, así como acelerar las caracterizaciones destinadas al desarrollo de nuevos materiales. Entre estas metodologías, el análisis de la estructura celular es una de las que más importancia tiene debido a que dicha estructura influye de forma clara en propiedades físicas como la resistencia mecánica, la conductividad térmica o la capacidad de absorción acústica, todas ellas propiedades de interés en materiales celulares. Actualmente, no existen métodos de análisis de la estructura celular lo suficientemente completos y automáticos como para obtener resultados precisos en poco tiempo de trabajo, por lo que no se suele tener en cuenta en el control de procesos de producción y se limita a tareas de investigación y desarrollo como el desarrollo de nuevos materiales

Este trabajo está enmarcado dentro de las líneas de investigación del Laboratorio de Materiales Celulares (CellMat) perteneciente al departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid. Los principales objetivos de este laboratorio se centran en diseñar y producir nuevos materiales celulares avanzados, en buscar nuevas rutas de fabricación que mejoren las propiedades y la aplicabilidad de los mismos y en desarrollar nuevas técnicas de caracterización de la estructura celular y de las propiedades físicas asociadas a estos materiales

Los materiales celulares (o espumas) son materiales bifásicos (una fase sólida y otra gaseosa), en los cuales la fase gaseosa ha sido dispersada en todo el sólido formando una estructura porosa

cuyo esqueleto, en este caso, es de base polimérica. La parte gaseosa suele provenir de un agente espumante físico o químico [3]. Existe una variedad muy amplia de materiales celulares sintéticos [4]. Éstos aparecen también en la naturaleza, por ejemplo, en forma de maderas, esponjas, huesos, etc. En todos ellos la estructura interna es, en buena aproximación, de tipo panal de abejas, lo que implica una alta proporción de fase gaseosa con respecto al total, con lo que se trata de materiales de muy baja densidad. En estos materiales la organización de la fase gaseosa, formando celdas, tiene una influencia sustancial en las propiedades y la aplicación final. Esta influencia justifica que en cualquier investigación de las propiedades de estos materiales sea necesario llevar a cabo una caracterización precisa de la estructura interna.

Actualmente, existen varios métodos de caracterización de la estructura celular de materiales celulares. Los principales son[5]: microscopía de barrido de electrones o SEM, tomografía de rayos X y microscopía óptica. Todos ellos se basan en la toma de imágenes por un investigador para, posteriormente, ser analizadas manualmente con ayuda de un programa de cálculo gráfico, como por ejemplo ImageJ [6]. En el caso de microscopía óptica y SEM el análisis de las micrografías pasa por utilizar métodos manuales como el método de las intersecciones, el método de Kumar o el método de la máscara manual, siendo este último el más preciso ya que el investigador en cuestión contornea cada una de las celdas de la micrografía e introduce una escala para que, automáticamente, se midan las dimensiones de las mismas. Para obtener un resultado con un mínimo de precisión tendrá que contornear manualmente, al menos, alrededor de 150 celdas, lo cual requiere mucho tiempo, sobre todo, si se quiere hacer un estudio de varias muestras distintas. Además, el contorneado de las celdas depende de la interpretación de la persona que hace el análisis por lo que varios análisis hechos por distintas personas en la misma imagen pueden llevar a resultados distintos.

La generación automática de máscaras representativas de la estructura celular esta poco extendida. Hay varios motivos que justifican esta falta de automatización, tales como: la complejidad de la estructura o la ausencia de una relación lógica entre los valores de los píxeles de las micrografías y la correspondiente fase en la muestra. En el grupo de investigación en el que se ha hecho este trabajo se había desarrollado una nueva metodología (que de ahora en adelante será referida como AutoCell), para la caracterización de materiales celulares, que permitirá obtener máscaras de la estructura celular de forma automática y a partir de estas, resultados precisos del tamaño de celda, la anisotropía u otras magnitudes características de las

espumas, en cuestión de unos pocos minutos. Esta metodología de análisis se basa en tres aspectos:

1. **Preparación previa de la muestra de material celular** a estudiar mediante un procedimiento de corte y pintado, que permite incrementar el contraste de las celdas
2. Posterior **toma de micrografías** de la muestra ya preparada a través de un microscopio óptico digital.
3. Introducción de dichas micrografías en un **software de análisis** que realiza un proceso de segmentado automático de las celdas, automatiza los cálculos y proporciona los resultados de las distintas características estructurales de la espuma.

Para que el resultado final de un experimento basado en AutoCell sea correcto hay que pasar, por tanto, por una correcta preparación y adquisición de imágenes de la muestra. Este trabajo centra su estudio en aquellos parámetros que más definen las condiciones de un ensayo de AutoCell, estudiando magnitudes entre las cuales se encuentran la magnificación del microscopio y el tipo de pintura y metodología de pintado utilizadas. Asimismo, se focalizará posteriormente la atención en el límite de bajos tamaños de celda (por debajo de 150 micras) donde se observan más imprecisiones en el cálculo del tamaño de celda debido a un excesivo recubrimiento de las mismas por el procedimiento de pintado.

En las siguientes secciones se describe de forma breve una revisión de los principales conceptos que se van a manejar a lo largo del trabajo. Seguidamente se describen los materiales utilizados y su correcta utilización para la toma de imágenes, las técnicas de caracterización, y la metodología de trabajo empleadas. Por último, se detallan los resultados obtenidos y las conclusiones que pueden extraerse de los mismos mediante un completo análisis gráfico.

## 2. ESTADO DEL ARTE. FUNDAMENTO TEÓRICO

### 2.1. Materiales celulares.

Los materiales celulares poliméricos o espumas poliméricas [2] son materiales que presentan una estructura bifásica, una fase sólida continua que forma el esqueleto o matriz, y una fase gaseosa que normalmente es aire. Las celdas de estos materiales les dotan de propiedades excelentes que pueden ser modificadas a medida, por ejemplo: aislamiento térmico y acústico, absorción de energía, ligereza, y muchos otras. Muchas de sus aplicaciones forman parte de importantes sectores de la industria como la construcción, la automoción o el envasado y embalaje, donde frecuentemente se buscan materiales ligeros, aislantes térmicos, con alta resistencia a impactos, etc. Véase la Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Ejemplos de aplicaciones de materiales celulares poliméricos.

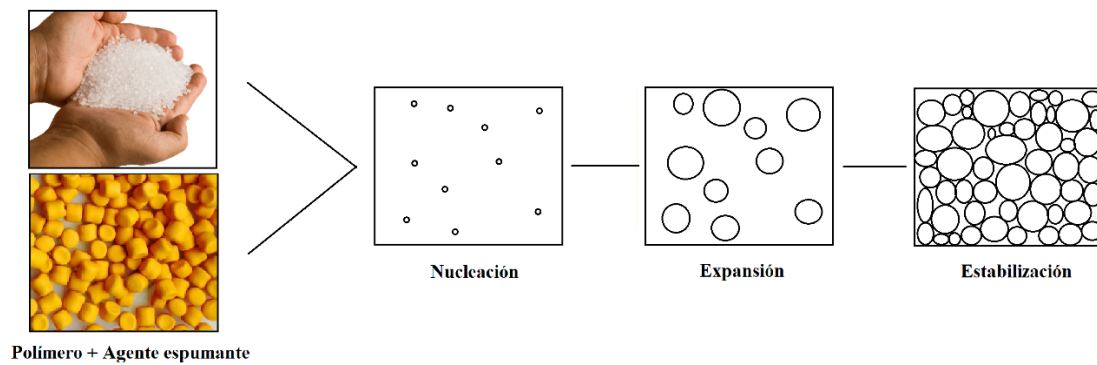
Existen varios métodos de fabricación de materiales celulares que varían en función del tipo de polímero o la aplicación final, pero en líneas generales, el proceso de producción de un polímero celular consta de las siguientes etapas [3]:

- 1) Un gas o agente espumante es dispersado en un polímero, generalmente en estado fundido, formando una mezcla homogénea de agente espumante y polímero.
- 2) A causa de una inestabilidad termodinámica, como puede ser una modificación brusca en las condiciones de presión y temperatura circundantes, se produce una nucleación en la que se forman núcleos que crecen gracias a la progresiva generación de gas que difunde hacia las celdas y que crecen hasta alcanzar una



estructura empaquetada de baja densidad, en la cual la fase sólida se encuentra confinada en regiones de bajo espesor.

- 3) Finalmente, tras la expansión, el material es enfriado y la estructura celular interna del material se estabiliza dando lugar a una espuma estable.



**Figura 2.2:** Etapas del proceso de fabricación de materiales celulares poliméricos.

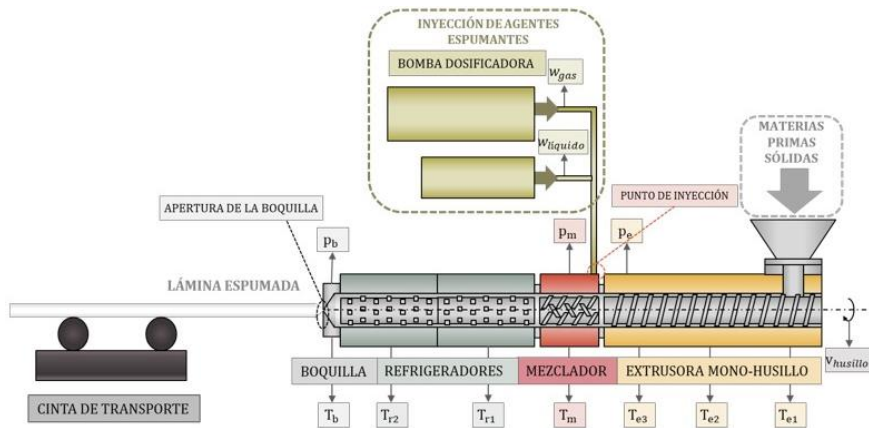
Hay una amplia variedad de espumas debido a la cantidad de variables que entran en juego en su procesado. Se pueden clasificar por su materia prima, su tamaño de celda promedio, su tipo de celda, etc. En este trabajo se usan esencialmente espumas de base polimérica de poliestireno (PS) fabricadas a partir de métodos de extrusión, conocidas por su abreviación XPS.

Las espumas de poliestireno extruido (XPS) [7] son elaboradas a partir de base polimérica de poliestireno y son muy conocidas por su uso en la fabricación de materiales aislantes térmicos. Se crean a partir del monómero estireno, derivado del petróleo. Desde el poliestireno sólido se puede fabricar poliestireno expandido o extruido, dentro de cuyas propiedades se pueden destacar las bajas conductividades térmica y eléctrica, lo que le hace ideal en la fabricación de materiales aislantes (Figura 2.3). También se utiliza en la producción de envases y embalajes debido a su capacidad de absorción de energía (Figura 2.3).



**Figura 2.3:** Ejemplos de aplicaciones del poliestireno extruido espumado XPS: Cubierta aislante térmica resistente al paso de agua, plato y bandejas de poliestireno extruido espumado.

De forma simplificada, el método de extrusión [3] (Figura 2.3) se basa en el esquema general de producción de materiales celulares anterior, es decir, mezcla del polímero con un agente espumante físico con un control de las temperaturas y presiones durante el todo el proceso. Cuando el material se está enfriando, se le hace pasar por una boquilla con la forma deseada y se disminuye su presión para producir la nucleación de las celdas. Una vez nucleadas, éstas crecen gracias al gas generado por el agente espumante y, finalmente, se enfría el material para congelar la estructura celular. En este tipo de espumado es importante controlar en todo momento las variables presión y temperatura ya que, si la temperatura es demasiado elevada, podría provocarse un colapso de la estructura o la generación de un material con un gran porcentaje de celdas abiertas y, por otro lado, cuanto mayor es la caída en la presión en el moldeo a través de la boquilla, mayor es la cantidad de celdas nucleadas y menor el tamaño de celda promedio final. Es un proceso capaz de generar espumas poliméricas con estructuras celulares muy variadas y en un rango amplio de tamaños de celda, por lo que el análisis de la misma es particularmente importante en este proceso ya que se trata de un proceso en continuo y en el que el tiempo de caracterización para actuar en el mismo es crítico. Debido a estas razones, la capacidad de generar distintos tamaños de celda en un amplio rango y la necesidad de un control más crítico de la estructura por ser un método de fabricación en continuo, las espumas de XPS serán las analizadas en este trabajo.

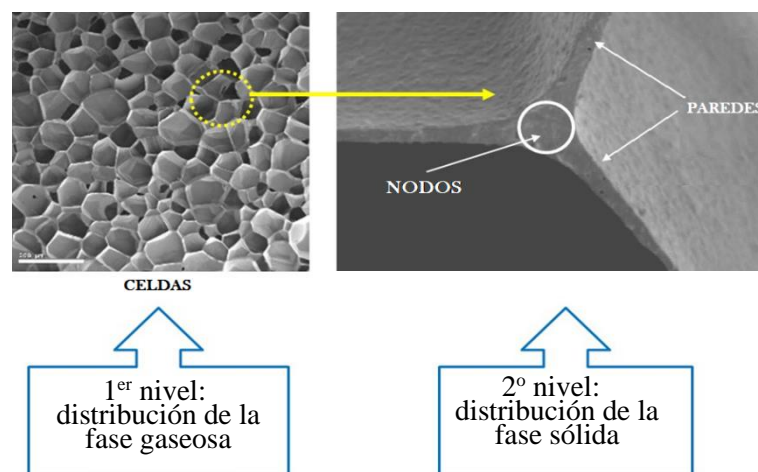


**Figura 2.4:** Vista esquemática de una línea de espumado por extrusión [8]. Nótese el control de temperaturas y presiones en cada punto del procesado.

A través de este tipo de tecnología es común producir espumas de baja densidad cuyas aplicaciones principales estén relacionadas con el aislamiento térmico, absorción de energía o disipación de vibraciones.

## 2.2. Descriptores básicos de la estructura celular.

Una forma común de clasificar los materiales celulares es atendiendo a su estructura celular, la cual se puede entender en dos niveles (Figura 2.5): el primer nivel o distribución de la fase gas en forma de celdas, donde encontramos como parámetros clave el tamaño de celda, el ratio de anisotropía o la densidad de celdas. En el segundo nivel o distribución de fase sólida encontramos parámetros como el espesor de pared o arista y la fracción de masa en las aristas.



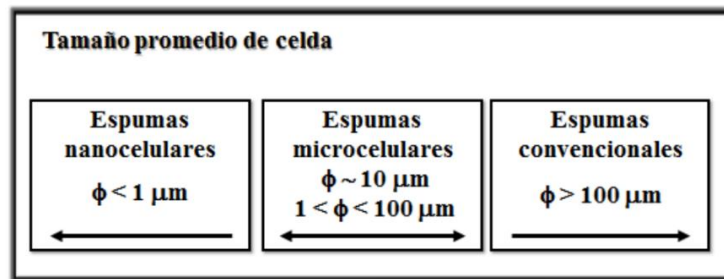
**Figura 2.5:** Distribución de las fases gaseosa y sólida en un material celular.

A continuación, se explican los parámetros más importantes dentro de los dos niveles:

- *Tamaño de celda 3D.*

El tamaño de celda, ( $\phi_{3D}$ ), es una de las características más importantes de las espumas y será la más tratada en este trabajo. Se refiere al diámetro medio de las celdas que forman la estructura interna del material [9]. En el presente documento, los cálculos de este parámetro se limitan a un promediando del ancho y el largo de una celda, multiplicado por un factor 1.273. Esto último se hace para, en buena aproximación, expandir el promediado bidimensional, que se puede obtener mediante una imagen, a tres dimensiones, que solo se podría obtener con un modelado 3D.

Dependiendo del tamaño de celda promedio, las espumas se pueden clasificar según el siguiente esquema:



**Figura 2.5:** Clasificación de materiales celulares por su tamaño de celda promedio.

- *Densidad relativa.*

Se trata de un parámetro que da idea de la expansión sufrida por el polímero durante el espumado, y se define como la proporción entre la densidad de la espuma y la densidad del sólido que constituye la matriz de la espuma [2, 3]:

$$\rho_{Relativa} = \frac{\rho_{Espuma}}{\rho_{Sólido}} \quad (2.1)$$

Además, se puede entender como el porcentaje de fase sólida en el material y en la estructura celular, teniendo en cuenta que la masa del gas es despreciable frente a la del sólido ( $m_s \gg m_g$ ), con este sencillo cálculo:

$$\rho_{Relativa} = \frac{\rho_{Espuma}}{\rho_{Sólido}} = \frac{\frac{m_g + m_s}{V_g + V_s}}{\frac{m_s}{V_s}} \approx \frac{\frac{m_s}{V_g + V_s}}{\frac{m_s}{V_s}} = \frac{V_s}{V_g + V_s} = \frac{V_s}{V_{espuma}} \quad (2.2)$$

Donde  $V_g$  y  $V_s$  son los volúmenes del gas y del sólido respectivamente. Además, se dirá que un material celular es:

- De baja densidad si  $\rho_{Relativa} < 0.3$  .
- De media densidad si  $\rho_{Relativa} \in (0.3, 0.6)$  .
- De alta densidad si  $\rho_{Relativa} > 0.6$  .

- *Densidad celular.*

Se define como el número de celdas por unidad de volumen de la espuma. Las unidades de uso común son  $cm^{-3}$ . Se puede calcular a partir del tamaño de celda y de la fracción de gas en volumen usando la siguiente expresión:

$$N_v = \frac{6V_g}{\pi\phi_{3D}^3} \quad (2.3)$$

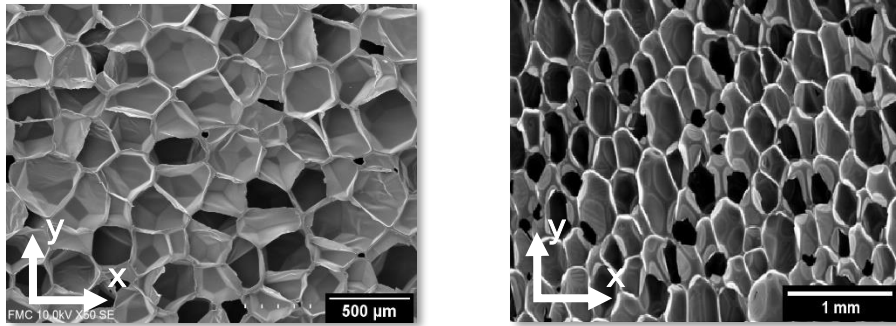
donde  $\phi_{3D}$  es el tamaño de celda promedio 3D y  $V_g$  la fracción de volumen de fase gaseosa. Para la deducción de esta ecuación se ha utilizado una aproximación de celdas esféricas [4].

- *Ratio de anisotropía.*

Para aquellos materiales celulares cuyas celdas no sean perfectamente isótropas se usa la ratio de anisotropía para cuantificar cómo de “alargadas” son dichas celdas respecto a una dirección dada:

$$R = \frac{\Phi(y)}{\Phi(x)} \quad (2.4)$$

donde la letra  $\Phi(x)$  denota el diámetro promedio en una dirección  $x$  dada y similarmente con  $\Phi(y)$ , siendo ambas direcciones perpendiculares entre sí.



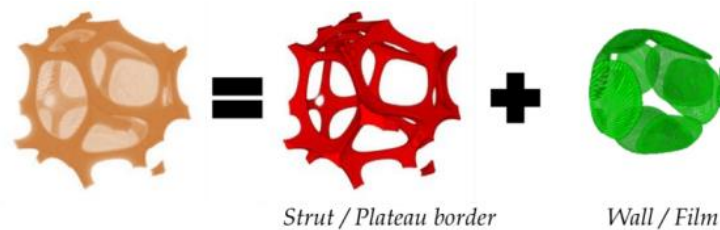
(a)

(b)

**Figura 2.6:** Visualización de la anisotropía celular. Espumas (a) isotrópica, (b) anisótropa (celdas más largas en y que en x).

- *Celda cerrada o celda abierta*

Los materiales celulares están constituidos por celdas de geometría próxima a la de dodecaedros pentagonales. Así pues, las celdas están constituidas por caras (o paredes), aristas y vértices o nodos (conocidos como struts) que forman el esqueleto sólido de la espuma y delimitan el contorno de las celdas.

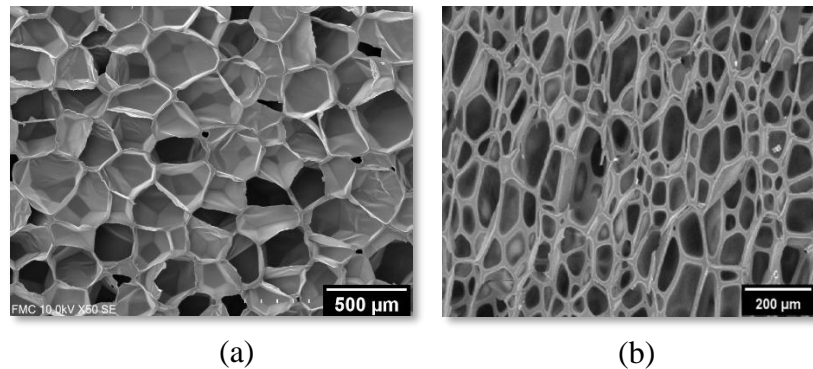


**Figura 2.7:** Estructura de la fase sólida de la espuma.

Dependiendo de si existe o no una membrana sólida que recubra las celdas, se pueden clasificar como [2]:

1. De celda cerrada: la fase gaseosa es discreta, es decir, el interior de cada celda está completamente rodeada de pared, confinando el gas en su interior. Son muy útiles en aplicaciones que requieran aislamiento térmico, absorción de impactos o ligereza, por ejemplo, la automovilística y la industria aeroespacial [10].
2. De celda abierta: la fase gaseosa es continua en el interior del material, es decir, las paredes de la celda están parcialmente rotas o son inexistentes por lo cual el gas no se encuentra

confinado en su interior, sino que puede circular libremente por la espuma. Este tipo de espumas son útiles en empaquetado de protección o en aislamiento acústico entre otros [10].



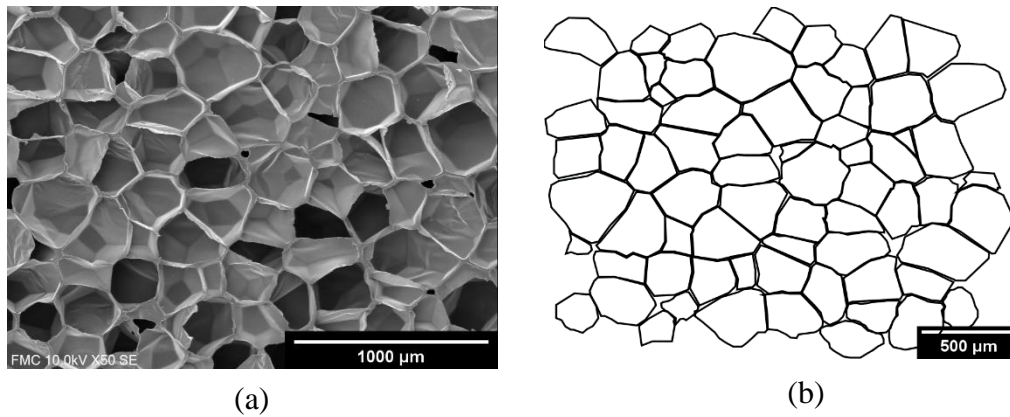
**Figura 2.8:** Espuma de (a) poliestireno extruido (celda cerrada), (b) poliuretano inyectado (celda abierta).

En este trabajo se abordan el análisis de uno de los parámetros estructurales más importantes asociadas a la distribución de la fase gas o primer nivel, como es el tamaño de celda.

### 2.3. Técnicas de caracterización y métodos de análisis de imagen.

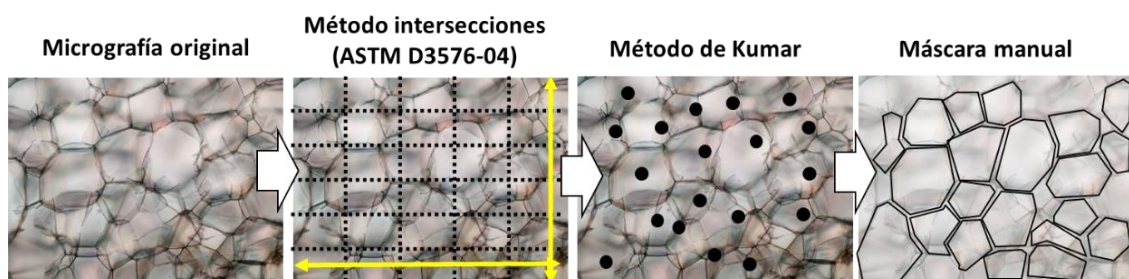
Actualmente existen tres tipos de métodos convencionales de caracterización de la estructura celular de materiales celulares [5]: microscopía electrónica de barrido o SEM, tomografía de rayos X y microscopía óptica. Todos ellos se basan en la toma de imágenes por un investigador para, posteriormente, ser analizadas de forma manual o con ayuda de un programa de cálculo gráfico, como ImageJ [6]. Para el caso de imágenes obtenidas mediante SEM o microscopía óptica, existen varios métodos de análisis de imagen para la caracterización de materiales celulares [4], como:

- *Método de la máscara manual.* Consiste en la creación de una máscara dibujada a mano mediante el contorneado de cada una de las celdas de la imagen (Figura 2.9). Con dicha máscara se puede obtener el tamaño de celda o la anisotropía y otros parámetros característicos de la estructura. Es uno de los métodos más utilizado en este trabajo y será descrito más detalladamente en el apartado de técnicas.



**Figura 2.9:** a) Imagen de espuma de XPS obtenida por SEM. b) Máscara creada manualmente mediante contorneado de las celdas de la imagen a).

- *Método de la aproximación teórica de Kumar.* En este método no se tiene en cuenta la forma de las celdas si no el número total de ellas que aparece en la imagen, el cual se obtiene por conteo manual. A partir del número de celdas y de la magnificación de la imagen se pueden obtener parámetros tales como la densidad volumétrica de celdas, la fracción de volumen de gas o sólido o el tamaño de celda promedio, todo esto asumiendo celdas esféricas [4].
- *Método de las intersecciones.* Es el método que propone la norma de la *American Society for Testing and Material* (ASTM) [11]. Consiste en trazar una malla de líneas equiespaciadas en dos direcciones perpendiculares [11]. Se cuentan el número de celdas interceptadas por cada línea y se construye la terna  $(n_i, n_j)$ . Conociendo la longitud de cada línea se puede obtener el tamaño de celda promedio en 1D y, aplicando factores de corrección, se pueden obtener los tamaños de celda 2D y 3D.



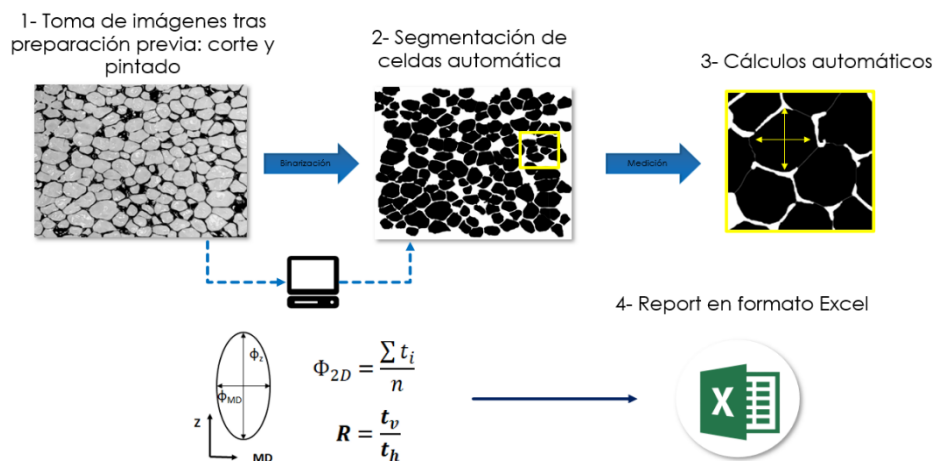
**Figura 2.10:** Resumen gráfico de los distintos métodos de análisis de imagen para la caracterización de espumas.



Estos tres métodos anteriores incluyen la interacción directa de un experimentador ya que realiza dibujos (líneas, puntos o contornos) de forma manual sobre la imagen, el cual puede cometer errores sistemáticos sin darse cuenta. Una forma de evitar de este problema es mediante el uso de un programa o macro capaz de reproducir los mismos pasos que seguiría un experimentador, pero de manera automática. De esta manera, no solo se reducen los posibles errores asociados al usuario sino también el tiempo de cálculo. Un método de caracterización de ese tipo ya ha sido desarrollado en CellMat y se explicará en la siguiente subsección.

***Método automático de análisis de imagen, AutoCell.***

Se trata de la utilización de una macro que permite obtener una máscara con los contornos de las celdas a partir de la binarización de una micrografía que se apoya en la diferencia de color y contraste entre los píxeles y, posteriormente, la realización, mediante algoritmos específicos, de un segmentado de las celdas. A partir de dicha máscara se pueden llevar a cabo, también automáticamente, cálculos del ancho y el largo de las mismas. Magnitudes tan diversas como el tamaño de celda 3D, la anisotropía, la densidad volumétrica de celdas entre otras se pueden obtener con buena precisión mediante este procedimiento. En la siguiente Figura se explican de forma esquemática los pasos principales del método de análisis:

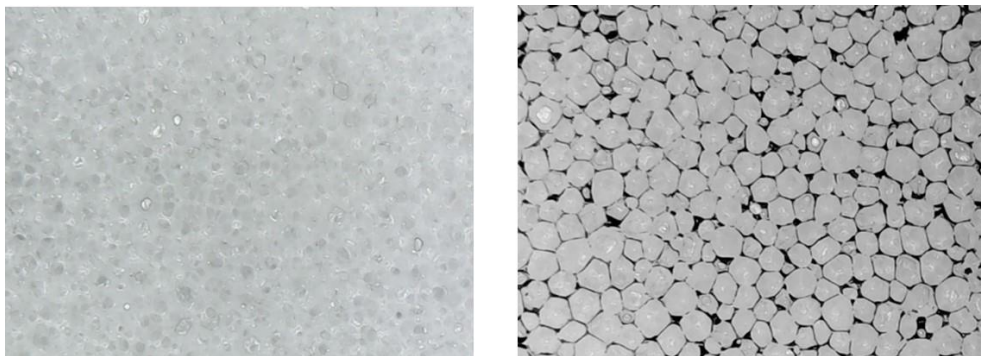


**Figura 2.11:** Diagrama representativo del funcionamiento de AutoCell.

Dado que este último método depende de la eficacia de los algoritmos en ser capaces de diferenciar unas celdas de otras, aparecen nuevas variables que afectan al desempeño del programa que no era necesario tener en cuenta en los otros métodos. Estas son:

- Preparación manual de la muestra.

Para que exista algún tipo de contraste en la fotografía de la espuma, es necesario aplicar una fina capa de pintura sobre los bordes de las paredes de las celdas, que serán detectadas por el software de AutoCell.



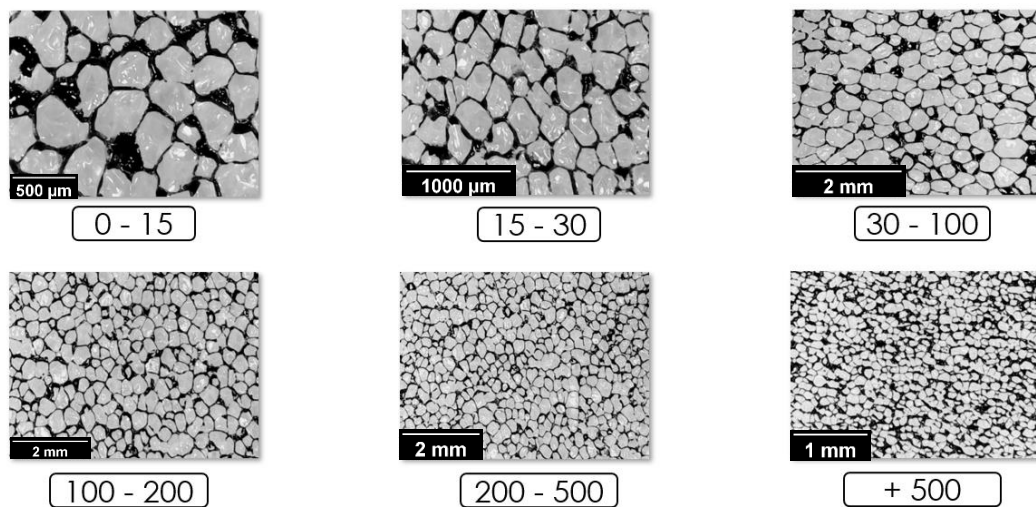
**Figura 2.12:** Ejemplo de espuma antes y después de ser pintada.

Por tanto, es necesario que se realice un buen pintado que dependerá de la pintura utilizada, de su método de aplicación y de la precisión del experimentador. Actualmente, para aplicar la pintura se usa un rodillo de linograbado que el operador aplica sobre la superficie de corte en donde se sitúa la estructura celular que se va a analizar (más detalles en la sección 2.6). En función de la presión aplicada o de la pintura usada, el recubrimiento de la fase sólida de la espuma con la pintura puede ser mayor o menor afectando al análisis.

Este procedimiento manual implica una incertidumbre en la determinación de los parámetros de la estructura celular, por lo que es necesario determinar con precisión el error experimental asociado a la técnica para poder diferenciar si los cambios en la estructura celular son debidos a la propia muestra o al proceso de preparación manual del análisis.

- Selección del campo de visión.

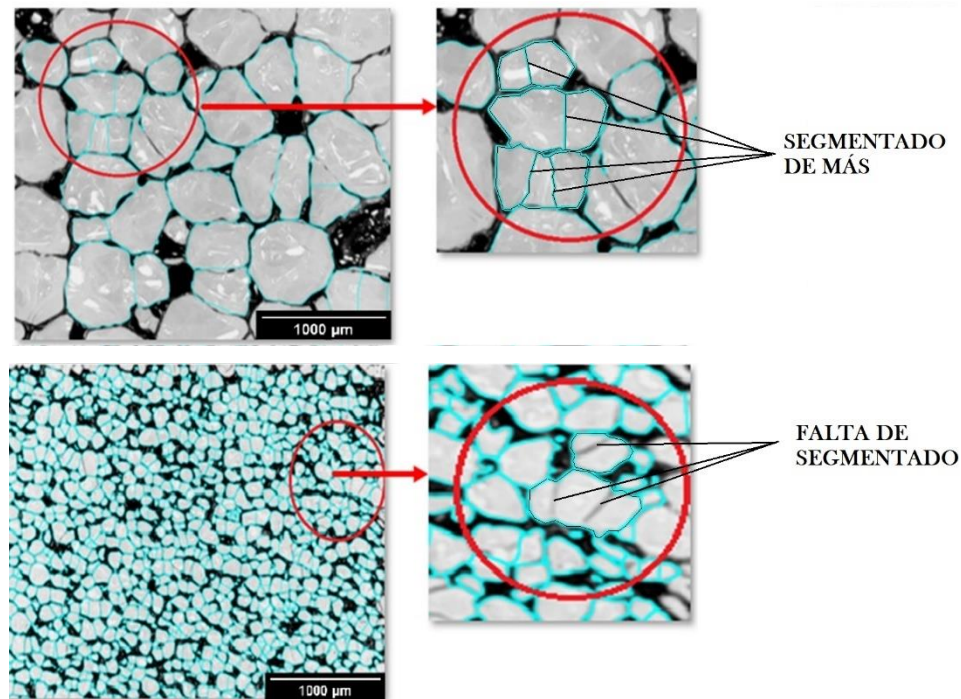
El campo de visión en el análisis de la estructura celular se ha definido a través del número de celdas por imagen y tiene una relación inversa con la magnificación: cuanto mayor es la magnificación, menor es el número de celdas por imagen y viceversa (figura 2.13).



**Figura 2.13:** Visualización del amplio rango de magnificación o campo de visión de un microscopio. El número inferior es la cantidad de celdas por imagen en imágenes tomadas sobre la misma muestra con distintos campos de visión (o alturas del microscopio en relación a la muestra). Muestra: Espuma de XPS 300.

A primera vista, no es fácil saber qué magnificación es la más adecuada para la toma de micrografías. Dependiendo de los aumentos, el segmentado automático de AutoCell será mejor o peor para unas espumas u otras, ya que a muy pocos aumentos donde el número de celdas por imagen es mayor (opción preferida en términos estadísticos, ya que la población muestral es mayor) los bordes de las celdas podrían difuminarse, lo que implica un menor segmentado y un aumento del tamaño de celda real con respecto al real. Por otro lado, en el caso de usar una elevada magnificación, los bordes serían demasiado obvios, llegando a producir un segmentado en exceso en este último caso y a una disminución del tamaño de celda con respecto al real.

Unos ejemplos de resultados del contorneado de celdas automático que realiza el software se muestran en la Figura 2.12 (línea azul). Se observa que, si bien alrededor de un 80% de las celdas son contorneadas correctamente en ambas imágenes, algunos grupos son segmentados de más en el caso de altas magnificaciones y segmentados de menos en el caso de bajas magnificaciones.



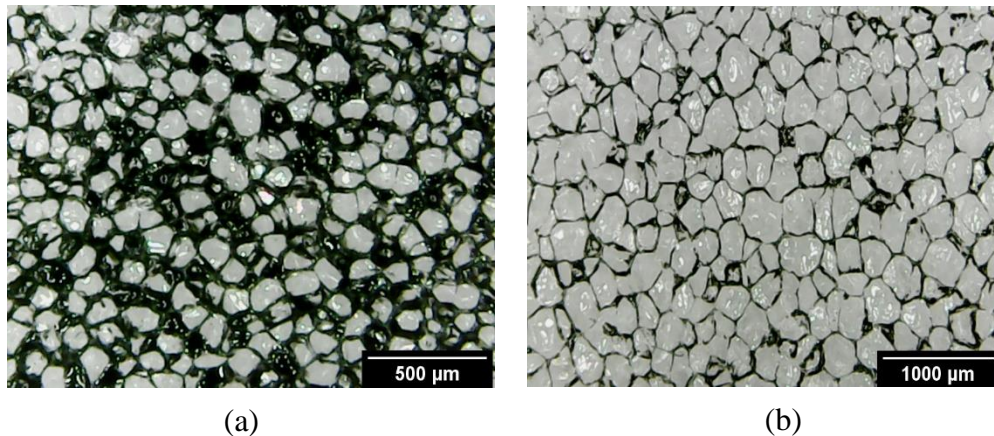
**Figura 2.14:** Ejemplo del mal segmentado de las celdas en los límites de magnificación del microscopio para una muestra de XPS 300. Imágenes arriba: alta magnificación/campo de visión bajo. Imágenes abajo: baja magnificación/campo de visión alto. Línea azul: segmentado de AutoCell.

El rango de aumentos que puede tomar un microscopio puede ser muy grande (ver Figura 2.13), lo cual plantea la disyuntiva de cuál es la magnificación más adecuada para el análisis mediante esta nueva metodología. Por un lado, podría considerarse que una buena opción es tomar una fotografía con muchos aumentos (equivalente a muy pocas celdas por imagen), ya que, de esta manera, los bordes de cada una de las celdas quedarían perfectamente definidas y el contraste sería el más adecuado. Por otro lado, otra opción válida podría ser el tomar una fotografía con muy pocos aumentos (equivalente a muchas celdas por imagen), ya que, como hay mucha más población muestral, los resultados se acercarán más al real en promedio. Es necesario realizar un estudio que permita definir para cada tamaño de celda cual es el campo de visión o rango de campos de visión que permite obtener estimaciones precisas de los parámetros estructurales más importante, como el tamaño de celda,

- Optimización del proceso de pintado.

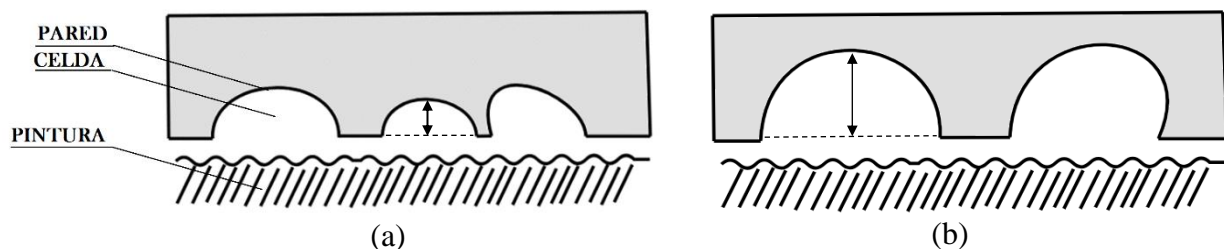
La experiencia previa ha demostrado la existencia de una desviación del tamaño de celda calculado mediante el software automático en comparación con el tamaño de celda real cuando

se caracterizan espumas con bajos tamaños de celda (por debajo de 200 micras; incluyendo las microcelulares). Esta desviación es debida a la excesiva penetración de pintura en el interior de las celdas, haciendo que el área efectiva detectada por el programa se reduzca considerablemente.



**Figura 2.15:** Diferencias de pintado bajo las mismas condiciones en espumas de tamaño de celda de: a) 150  $\mu\text{m}$ , b) 300  $\mu\text{m}$ . Notar como la pintura ha penetrado mucho más en la primera en comparación con la segunda, pintándose zonas interiores de las celdas y no solo el contorno de las mismas.

El hecho de que la pintura penetre con mayor profundidad en espumas de tamaños de celda menores a 200  $\mu\text{m}$  se debe a que, en ese tipo de muestras, el fondo de las paredes de la celda está más cerca de la capa de pintura que a tamaños de celda mayores (ver Figura 2.16). Esto hace que el proceso de recubrimiento dependa mucho del operador y de la presión ejercida sobre la superficie de análisis. Las espumas con menores tamaños de celda, y, por tanto, en las que la distancia entre la superficie de corte/pintado y la pared de celda es menor, son más susceptibles de ser recubiertas parcial o totalmente en la zona interior de las celdas por la pintura, llevando a un mayor error en la determinación del parámetro tamaño de celda.



**Figura 2.16:** Visualización esquematizada de la profundidad de las paredes celulares para tamaños de celda: a) bajos, b) altos. Al ser las celdas de este último más profundas, la pared se pintará menos.

Por tanto, para conseguir la optimización de este nuevo método de caracterización automática de materiales celulares, es necesario **estudiar y resolver estos tres problemas**: características del pintado y determinación del error experimental, selección del campo de visión y/o magnificación y altura del microscopio, y optimización del proceso de pintado para hacerlo más robusto e independiente del operador especialmente en materiales de bajos tamaños de celda donde las celdas son más susceptibles de ser recubierta parcial o totalmente por la pintura.

### 3. OBJETIVOS

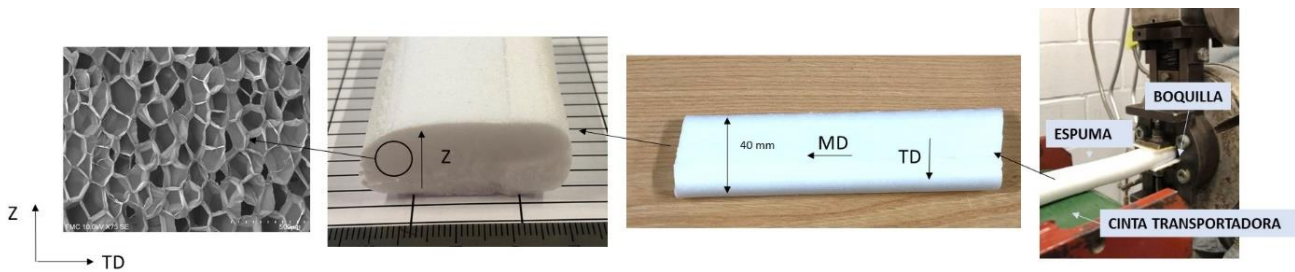
Este estudio se centra en la optimización de una metodología para la caracterización de la estructura de los materiales celulares basada en el análisis y segmentado de celdas automático de micrografías ópticas. El objetivo global de este trabajo consiste en mejorar el rendimiento de la macro para el análisis de las micrografías y encontrar nuevas metodologías de preparación de las muestras con las que obtener resultados de mayor precisión y reproducibilidad. Para lograr este fin y resolver los problemas detallados en el apartado anterior se plantean los siguientes objetivos específicos.

- 1) Realizar análisis detallados de varias muestras de espumas XPS con distintos tamaños de celda mediante el método convencional de preparación (corte y pintado) y de segmentación automática para determinar con precisión el error asociado a la técnica experimental.
- 2) Determinar el rango de campos de visión o magnificaciones óptimo o, equivalentemente, rango de áreas de imagen captada por el microscopio, o número de celdas por imagen para obtener tamaños de celda precisos en espumas de XPS con distintos tamaños de celda.
- 3) Desarrollar un nuevo método de pintado que sea homogéneo y robusto, capaz de disminuir la variabilidad del resultado del tamaño de celda promedio frente a la situación actual.
- 4) Testar varios tipos de pinturas con distintas viscosidad y composiciones químicas para analizar cuál es el efecto de estos parámetros en el resultado del tamaño de celda y en el grado de penetración de pintura en el interior de éstas, especialmente en el caso de espumas con bajos tamaños de celda que son más susceptibles de error.

## 4. MATERIALES

### 4.1. Espumas.

Se han seleccionado 5 espumas de base poliestireno extruido XPS con densidades similares (aproximadamente la misma fracción de fase sólida) y distintos tamaños de celda en un amplio rango (200-600 micras). Se seleccionan con la densidad similar para que el grado de recubrimiento de la espuma con la pintura no dependa de este parámetro, aspecto importante en la segunda parte del trabajo donde se aborda cual es el efecto del tipo de pintura en el grado de recubrimiento y en el tamaño de celda.



**Figura 4.1:** Visualización de los planos según la dirección de la fabricación de la barra de material.

Se recogen en la siguiente tabla las características de las espumas que se han utilizado en el estudio de la magnificación del microscopio óptico:

ESPUMA	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\rho_r$
XPS 600	47.4	0.045
XPS 400	38.4	0.037
XPS 300	39.5	0.038
XPS 200	37.3	0.036

**Tabla 4.1:** Materiales utilizados en la caracterización de espumas XPS de diferentes tamaños de celda a distintas magnificaciones junto a sus densidades y densidades relativas. Para calcular la densidad relativa se ha usado que la densidad de la matriz polimérica es 1050 kg/m<sup>3</sup>.

Como se verá más adelante en conjunto, todas ellas cubren tamaños de celda desde 200 a 600 micras. Nótese que el nombre de la espuma ya da cuenta del tamaño de celda aproximado que se espera encontrar (en base a análisis previos con otros procedimientos convencionales).



Por otro lado, en la sección del trabajo donde se tratan con espumas de bajo tamaño de celda (para analizar el efecto del recubrimiento de la pintura sobre el tamaño de la celda) se han seleccionado dos espumas de XPS, como muestra la siguiente tabla:

NOMBRE	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\rho_r$
XPS 300	39.4	0.038
XPS 150	35.3	0.034

**Tabla 4.2:** Materiales utilizados en la caracterización de espumas con varias pinturas mediante la nueva metodología de pintado.

Se incluye la espuma de XPS 300 para tomarla como referencia en los análisis, ya que, como más tarde se verá, se puede tratar el comportamiento de dicha espuma como el caso ideal. Todas las muestras tomadas a partir de estas espumas han sido seccionadas en el plano Z-MD, que es el plano que contiene a la dirección longitudinal y a la transversal corta. Se ha hecho así por dos razones: asegurar que todas las espumas han sido preparadas en el mismo plano, ya que las propiedades de la estructura celular varían en función de la dirección; y, en particular, se ha escogido el plano Z-MD para conservar la isotropía de las celdas, propiedad que se pierde en ciertos planos a bajos tamaños de celda, entre los cuales no está incluido el Z-MD.

#### 4.2. Selección de pinturas.

Lo ideal es trabajar con una pintura cuyas propiedades sean las adecuadas para adherirse a las paredes de las celdas sin penetrar en el interior de las mismas. En la primera parte del trabajo se usará una pintura negra específica de linograbado en base agua. Mientras que, en una segunda etapa, en cambio, se añadirán dos nuevas pinturas del mismo fabricante que la anterior, pero esta vez, en base aceite. Cada pintura tiene distintas propiedades, en términos de viscosidad y composición química que deberán ser estudiadas para comprender su comportamiento. En total, se utilizan en este trabajo las siguientes tres pinturas:

- Pintura negra de linograbado *Black Noir* en base agua, de densidad 1.3116 g/m<sup>3</sup>.
- Pintura de linograbado color negro *Noir 55981* en base aceite, de densidad 1.2009 g/m<sup>3</sup>.
- Pintura de linograbado color negro *Noir F66* en base aceite, de densidad 1.2538 g/m<sup>3</sup>.

Para no sobrecargar la notación de las pinturas en la exposición de los resultados mediante gráficas y tablas se utilizará también de forma indistinta y ocasionalmente el siguiente esquema de notación en toda la exposición de resultados:

<b>R</b>	<b>B</b>	<b>G</b>
Black Noir	Noir F66	Noir 55981

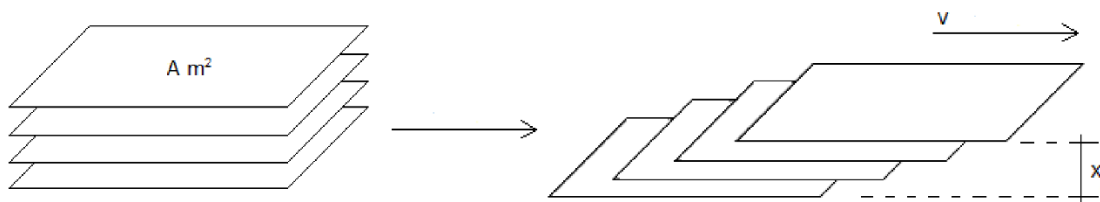
**Figura 4.2:** Esquema de notación para las tres pinturas utilizadas.

## 5. TÉCNICAS

### 5.1. Reología.

La reología es la ciencia que estudia las propiedades de flujo de los materiales, más comúnmente de los líquidos y, en este caso, será aplicada a pinturas. Es habitualmente empleada para describir el comportamiento de los fluidos ante distintos tipos de esfuerzos [12].

Mediante un reómetro es posible medir la viscosidad, que se define como la resistencia de un fluido a ser deformado de forma gradual. Uno de los modelos supone que el comportamiento de un líquido se puede asemejar al de un conjunto de capas superpuestas de una cierta área  $A$ . Al aplicar una fuerza  $F$  de cizalladura, dichas capas se desplazan unas sobre otras sucesivamente hasta llegar a la última, que permanece estática con respecto al soporte (Figura 5.1).



**Figura 5.1:** Modelo de capas en reología.

En este modelo se definen una serie de magnitudes elementales:

- Tensión o esfuerzo de cizalladura: relación entre la fuerza y el área sobre la que se aplica ( $N/m^2$ ).

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (5.1)$$

- Velocidad de deformación o corte: diferencia de velocidades entre la capa superior y la inferior por unidad de longitud de material, que al estar en reposo ésta última, se calcula como ( $s^{-1}$ ):

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{x} \quad (5.2)$$

- Viscosidad: relación entre el esfuerzo de cizalladura y la velocidad de deformación ( $Pa \cdot s$ ).

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (5.3)$$

Adicionalmente, se puede definir la fluidez como el inverso de la viscosidad.

El instrumento con el que se mide la viscosidad de los fluidos en el laboratorio es el reómetro (Figura 5.2). En este trabajo se ha utilizado un modelo AR 2000 EX de TA Instruments con un accesorio de platos paralelos. En función de la geometría del ensayo las magnitudes previas tienen ecuaciones específicas que son las que se tendrán que usar en el cálculo.

Los reómetros de platos paralelos cilíndricos mantienen el fluido entre dos platos, de los cuales el inferior se mantiene fijo y el superior rota a velocidad angular variable, aplicando una fuerza de cizalladura tangencial. La distancia entre placas se denomina GAP, y es una variable a definir en el experimento. En este tipo de reómetros, se pueden calcular la velocidad de deformación máxima, el esfuerzo de cizalladura y la viscosidad mediante las siguientes ecuaciones [13]:

$$\dot{\gamma}_m = \frac{\Omega}{l} R \quad (5.4)$$

$$\tau = \frac{M}{2\pi R^2} \quad (5.5)$$

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{3M}{2\pi R^3 \dot{\gamma}_m} \left[ 1 + 3 \frac{d \ln(M)}{d \ln(\dot{\gamma})} \right] \quad (5.6)$$

Donde:

$R$  = Radio del plato



**Figura 5.2:** Reómetro de placas paralelas.

$$l = GAP$$

$M$  = Par de fuerzas aplicado

$\Omega$  = Velocidad angular

Este tipo de equipos se diseñan, normalmente, de forma que la distancia entre los platos sea lo suficientemente pequeña como para que la velocidad de deformación y el esfuerzo sean aproximadamente constantes a lo largo de la muestra.

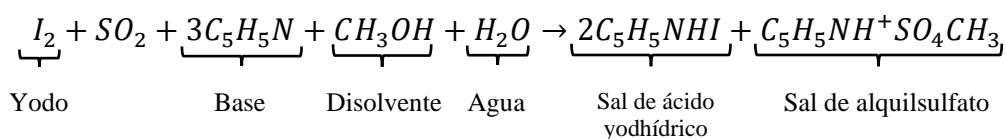
En el laboratorio se han usado los siguientes parámetros experimentales:

GAP / $\mu\text{m}$	T / $^{\circ}\text{C}$	$\dot{\gamma}$ / $\text{s}^{-1}$
50	27	(0.1, 1000)

**Tabla 5.1:** Parámetros experimentales utilizados en el reómetro de platos paralelos para determinar la viscosidad de las pinturas.

## 5.2. Valoración coulombimétrica Karl Fischer.

La técnica que ha sido empleada para medir el contenido de agua en pinturas ha sido la valoración coulombimétrica Karl Fischer. Consiste [14, 15] en la utilización de un reactivo, en este caso piridina ( $C_5H_5N$ ) y dióxido de azufre ( $SO_2$ ), que reacciona con yodo ( $I_2$ ) y con el agua contenidos en un disolvente de metanol ( $CH_3OH$ ). Mientras haya agua en el recipiente de la mezcla se producirá la siguiente reacción:



El metanol reacciona con el  $SO_2$  y la base produciendo sal de alquilsulfito que es, posteriormente, oxidada con yodo resultando en sal de alquilsulfato, reacción que consume agua. Los reactivos agua y yodo se consumen en la misma proporción, produciendo a su vez una diferencia de potencial entre un ánodo y un cátodo que transporta dos moles de electrones por cada mol de agua. Una vez se ha eliminado toda la humedad del sistema, el experimento se da por finalizado y se calcula, en base a la corriente producida, el porcentaje de masa de agua con respecto al total de la muestra.



**Figura 5.3:** Valorador Karl Fischer.

Para evitar la entrada de humedad al sistema del valorador Karl Fischer (Figura 5.3) se utilizan los denominados tamices moleculares, que son materiales porosos capaces de retener agua en su interior gracias al fenómeno de *adsorción* [16].

### 5.3. Microscopía óptica: microscopio digital.

Uno de los pilares en los que se sustenta la nueva metodología de caracterización automática de los materiales celulares es en la utilización de un microscopio para la toma de micrografías.



**Figura 5.4:** Partes clave del modelo de microscopio utilizado.

En un principio, cualquier microscopio óptico con cámara incorporada sería válido en esta tarea. Para este trabajo, se ha utilizado un *Jiusion 40A x1000* (Figura 5.4), que consta de magnificación variable de hasta 120 aumentos aproximadamente, iluminación led incorporada y regulable y, por supuesto, cámara incorporada controlable mediante USB desde un ordenador externo. Tiene un peso de menos de 1 *Kg*, el tamaño de una mano, y es fácilmente transportable. Para la tarea que se va a llevar a cabo en este trabajo, es necesario también contar con un soporte rígido, pero de altura variable (véase la Figura 5.5).

Gracias a experimentos previos, se sabe que existen fluctuaciones en el resultado del cálculo del tamaño de celda u otras magnitudes debido a variables como la magnificación o la altura con respecto a la muestra del microscopio digital (sección 2.3). Por tanto, estas variables deben ser controladas de forma precisa para asegurar la validez de este tipo de métodos de caracterización.

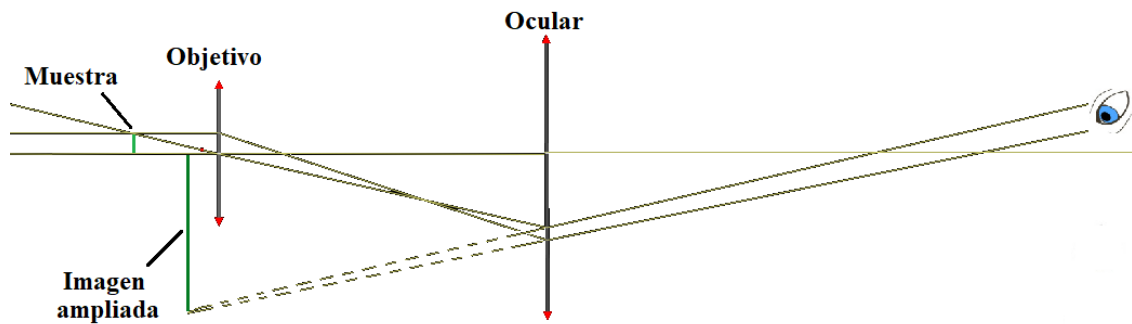
La toma de micrografías se facilita considerablemente gracias al uso de un soporte de altura variable ((Figura 5.5).



**Figura 5.5:** Microscopio óptico y soporte de altura variable utilizados.

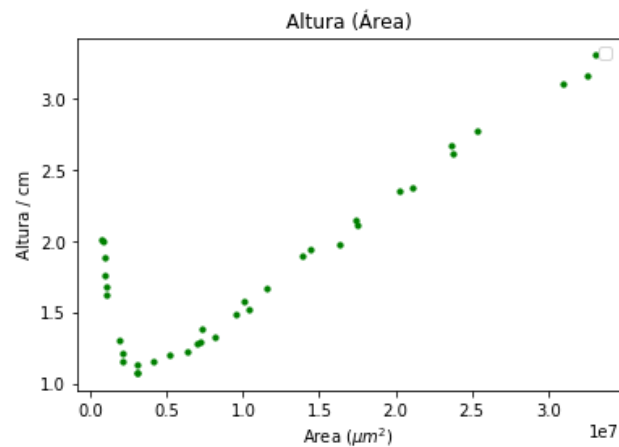
Con ello, siempre es posible encontrar una magnificación a la que el microscopio enfoque la imagen. Además, la altura está íntimamente relacionada con la amplificación del microscopio y, por tanto, también influirá en los análisis. Para explicar la relación entre ambas hay que recurrir a la óptica subyacente (Figura 5.6): para que la imagen enfoque en el receptor a una determinada magnificación (que es equivalente a la distancia entre objetivo y ocular), es

necesario que la muestra esté situada a una cierta distancia / altura fija respecto del aparato, o lo que es lo mismo, del objetivo.



**Figura 5.6:** Diagrama de rayos de un microscopio óptico. Dependiendo de la distancia entre muestra y objetivo, los rayos llegarán al ojo (o cámara) con distintos ángulos, pudiendo llegar a formar imagen nítida o no, dentro del sistema ojo.

Y, la relación entre la altura y el área de la imagen es asintótica, como muestra la siguiente gráfica experimental:



**Figura 5.7:** Representación de la relación asintótica entre la altura del microscopio y el área de la fotografía. El área de la imagen es inversamente proporcional al cuadrado de la magnificación.

Por tanto, la distancia microscopio-muestra también puede afectar al desempeño del software al estar directamente relacionada con el área de la imagen y, por tanto, con el número de celdas contenidas en la misma. Con todo esto, se deducen dos afirmaciones muy importantes:

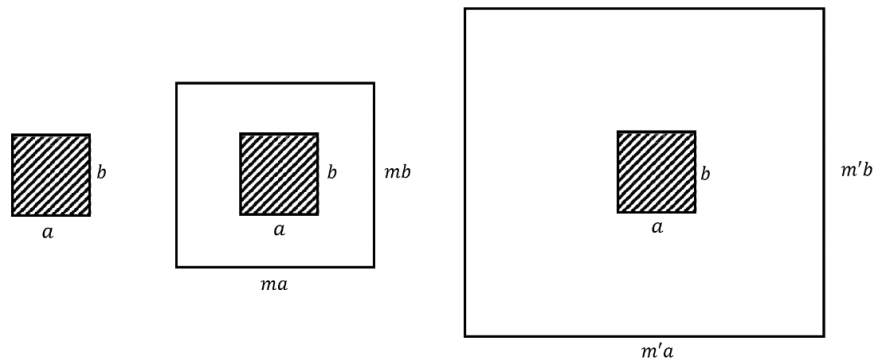
*“La altura a la que se coloque el microscopio óptico con respecto a la muestra no define de manera unívoca las condiciones del experimento.”*

*“La altura no es una buena magnitud a utilizar como variable independiente de los experimentos.”*

La primera es lógica ya que, si se situase el aparato a unos 2 cm de la muestra, habría dos magnificaciones a las que éste enfocaría, produciendo una ambigüedad. La segunda afirmación es consecuencia directa de la primera: no sería correcto decir que el programa funciona bien si el microscopio se sitúa a una determinada distancia ya que, para una de las dos magnificaciones a las que enfoca, los resultados normalmente no son fiables como se verá más tarde en el apartado de resultados del documento. Adicionalmente, es común que los microscopios digitales más básicos no den indicaciones de la magnificación a la que se está trabajando. Parece claro, de nuevo, que la mejor variable independiente a utilizar en estudios relacionados con la posición del microscopio no es ni la magnificación ni la altura, sino el área de la imagen micrografiada, que es fácilmente medible e interpretable. Ésta, a su vez, es proporcional, para una muestra dada, al número de celdas por imagen, con lo cual, a lo largo del trabajo, se usará el área como variable matemáticamente precisa y el número de celdas como variable para mostrar los resultados de una forma más intuitiva. Se sobreentenderá que, a mayor área, más celdas por imagen.

Una vez constatado que se usará como variable el área de la imagen en lugar de la magnificación, conviene estudiar la relación matemática entre ellas. Eso se puede hacer de la siguiente manera [17]: supóngase una sección de una espuma y un microscopio con una magnificación lineal que aplica un factor de  $m$  a cada dimensión espacial. El campo de visión se reduce con los aumentos, de forma que, aunque el microscopio aumente virtualmente el área de la imagen, la fotografía se realizará solo a una sección reducida de la misma, de superficie  $a \cdot b$ , como indica la Figura 5.8.





**Figura 5.8:** Representación de la magnificación virtual de la imagen realizada por el microscopio. El recuadro blanco simula los bordes de la imagen ampliada virtualmente. La superficie rallada es el área que se fotografía, debido al campo de visión reducido.

Se ve con claridad, que el área fotografiada de la muestra es:

$$A = a \cdot b = \frac{A_1}{m^2} \quad , \quad (5.7)$$

cualquiera sea  $m$ , y donde  $A_1$  sería el área de la imagen que se obtendría sin aumentos, o lo que es lo mismo, con  $m = 1$ .

#### 5.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

La microscopía electrónica de barrido SEM es una técnica que utiliza electrones como medio para formar una imagen, de manera que estos, al colisionar contra una determinada superficie, producen distintos tipos de eventos de scattering, que pueden conllevar, o no, pérdidas de energía. Las condiciones de energía con las que dichos electrones alcanzan el detector son las que determinan los distintos tonos de gris de la imagen digital que proyecta el microscopio [18].

El modelo de microscopio utilizado en el laboratorio es el FlexSEM 1000, Hitachi (Figura 5.9).



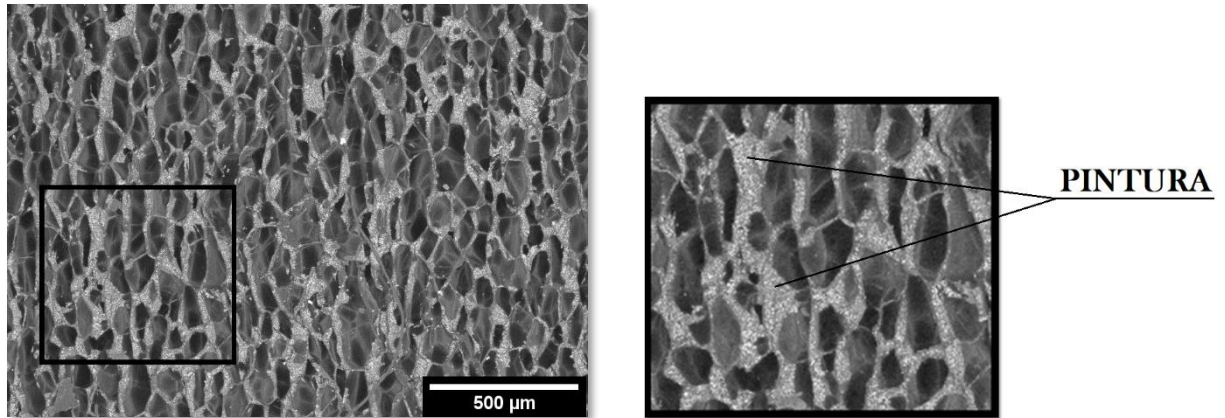
**Figura 5.9:** Modelo de microscopio FlexSEM 1000, Hitachi, utilizado en el laboratorio. A su lado, un ejemplo de imagen espuma de XPS obtenida por SEM.

En ese trabajo se han realizado análisis con imágenes SEM con dos objetivos distintos: el primero es determinar el nivel de penetración de la pintura en la fase sólida de la espuma, para lo cual se utilizarán electrones retrodispersados, y el segundo es determinar el tamaño de celda mediante dibujo de máscara manual, para lo cual se utilizarán imágenes obtenidas mediante electrones secundarios.

#### 5.4.1. Microscopía de detección de electrones retrodispersados BSE. Cálculo del PPE.

El escaneo de superficies mediante electrones retrodispersados (BSE) se basa, al contrario que en SEM, en las dispersiones elásticas [18]. Un rayo de electrones es emitido por un filamento y acelerado por una diferencia de potencial. Al incidir estos electrones en la muestra se pueden producir dos tipos de dispersiones elásticas. La dispersión Rutherford, debida al potencial coulombiano del núcleo, es un único evento de scattering por el cual la dirección de los electrones incidentes es desviada un determinado ángulo, ocasionalmente sobrepasando los  $90^\circ$ . La dispersión múltiple, en cambio, es un conjunto de pequeños eventos de scattering que ocurren en el interior de la muestra. Un porcentaje de estos electrones que se dispersan elásticamente puede ser redirigido hacia fuera como electrones retrodispersados, mientras que, los restantes, son eventualmente absorbidos en su interior. Los primeros pueden ser recogidos en un detector para realizar con ellos un mapeado de la superficie de la muestra en función del número atómico del elemento del que provienen.

A partir de la imagen obtenida se puede, con las herramientas adecuadas en Fiji, obtener el área total de pintura, ya que ésta aparecerá con un tono más blanco que la espuma al estar compuesta de elementos metálicos con mayor número atómico que el polímero (fundamentalmente compuesto de carbono e hidrógeno) (Figura 5.10).



**Figura 5.10:** Imagen de XPS 150 pintada con la pintura Black Noir obtenida por BSE. Se observa la presencia de la pintura en la superficie de la muestra.

La técnica de BSE proporciona una gran fiabilidad, que se apoya sobre todo en la precisión de la escala y en la alta resolución a muchos aumentos.

Con propósito de caracterizar las pinturas y su comportamiento al aplicarse sobre espumas, se define el *Parámetro de Penetración (PP)* como el porcentaje de pintura que ha penetrado en el interior de las celdas:

$$PP = \frac{A_p - A_{fs}}{A_T} \cdot 100 , \quad (5.8)$$

donde  $A_p$  es el área de pintura determinada mediante BSE,  $A_{fs}$  es el área de fase sólida en el plano superior de la imagen, y  $A_T$  el área total, todas referidas a la imagen bajo estudio. Es de interés conocer que el caso ideal de pintado es aquel en el que la pintura no penetra en absoluto en las celdas, es decir,  $A_p = A_{fs}$ , que ocurre cuando solo se pintan los bordes de las mismas. El caso  $A_p < A_{fs}$  es el que se da cuando se ha pintado por defecto, mientras que el caso  $A_p > A_{fs}$  es justo el contrario, pintado en exceso (la pintura ha penetrado en zonas de la fase sólida o

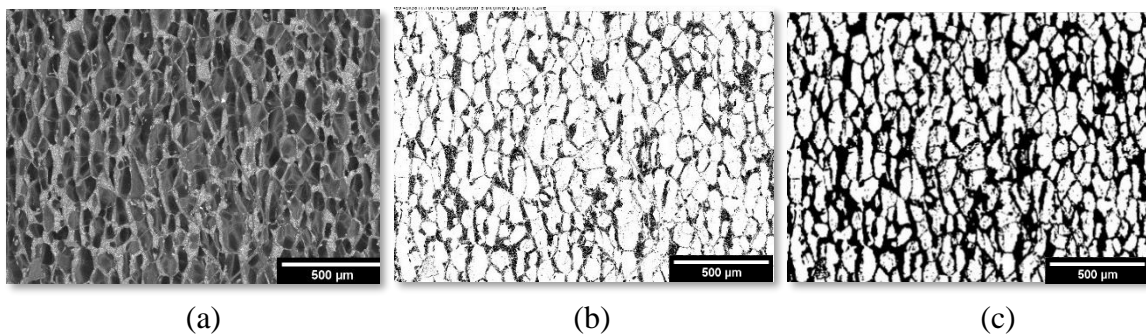
paredes que no se encuentra en el plano superior de la muestra y que es el que está sometido al análisis del tamaño de celda). Normalmente, siempre se va a tender, inevitablemente, al último caso.

Otra definición necesaria es el *Parámetro de Penetración Efectivo (PPE)*, que se define como el porcentaje de pintura que afecta directamente al desempeño del programa:

$$PPE = \frac{A_p - A_{fs} - A_c}{A_T} \cdot 100 , \quad (5.9)$$

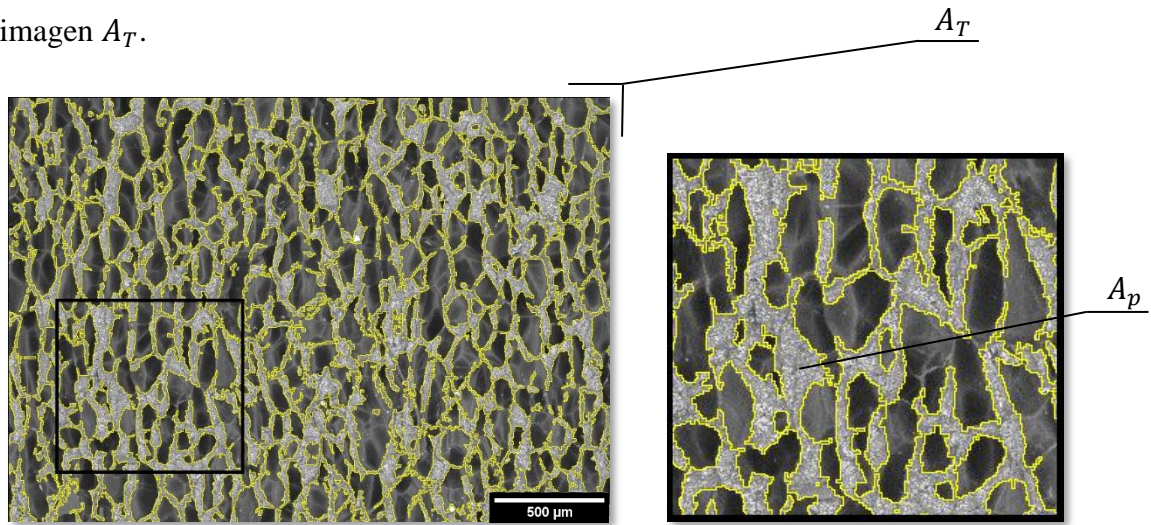
donde  $A_c$  es la suma de las áreas de todas las celdas que han sido completamente cubiertas de pintura. El funcionamiento del software pasa por contornear y segmentar las celdas blancas, que se diferencian, a ojos del programa, de la fase sólida de color negro a causa de la pintura. Si una celda está cubierta casi al completo, el software rodeará solo la parte blanca y la incluirá en los cálculos, dando un tamaño de celda menor al real. En cambio, si la celda está completamente cubierta de pintura, al no detectarse ninguna agrupación de color blanco, no se rodeará ninguna celda y, por tanto, no se introducirán medidas erróneas en los cálculos. Por consiguiente, conviene introducir el PPE, que es el parámetro que da cuenta solo del porcentaje efectivo de pintura que afecta a los cálculos.

El cálculo de dichas áreas mediante la técnica de BSE se hace partiendo de la micrografía obtenida y aplicando un binarizado a la misma, que no es más que reducir todos los tonos de color de cada pixel a simplemente dos: blanco y negro (Figura 5.11). Seguidamente, se aplica un algoritmo de cerramiento y dilatación a la imagen para rellenar huecos y dilatar la selección con el fin de conseguir el máximo acercamiento al área de pintura de la imagen original.



**Figura 5.11:** (a) Imagen original de BSE / (b) Imagen binarizada / (c) Imagen cerrada y dilatada.

Una vez realizada la máscara, que se hace automáticamente (Figura 5.12), se introduce la escala y el programa es capaz de calcular el área total que ocupa la pintura  $A_p$ , además del área total de la imagen  $A_T$ .



**Figura 5.12:** Resultado final del procesamiento de la imagen por BSE de XPS 150 vía Fiji. La máscara (amarillo) se adapta a la perfección a la pintura de la imagen original.

Recordando (5.9), solo falta obtener el área de fase sólida  $A_{fs}$  y  $A_c$ . La primera se obtiene teóricamente recordando que la densidad relativa se puede interpretar como la fracción de fase sólida (ecuación 2.2):

$$\rho_r = \frac{V_{fs}}{V_{espuma}} = \frac{A_{fs}}{A_{T,imagen}} \rightarrow A_{fs} = \rho_r \cdot A_{T,imagen} \quad (5.10)$$

Y  $\rho_r$  se obtiene, o bien mediante la ecuación (2.1), o bien usando la Tabla 4.1 donde ya se dan los valores directamente. Por último,  $A_c$ , se obtiene rodeando a mano las celdas que están completamente cubiertas de pintura y calculando su área con Fiji.

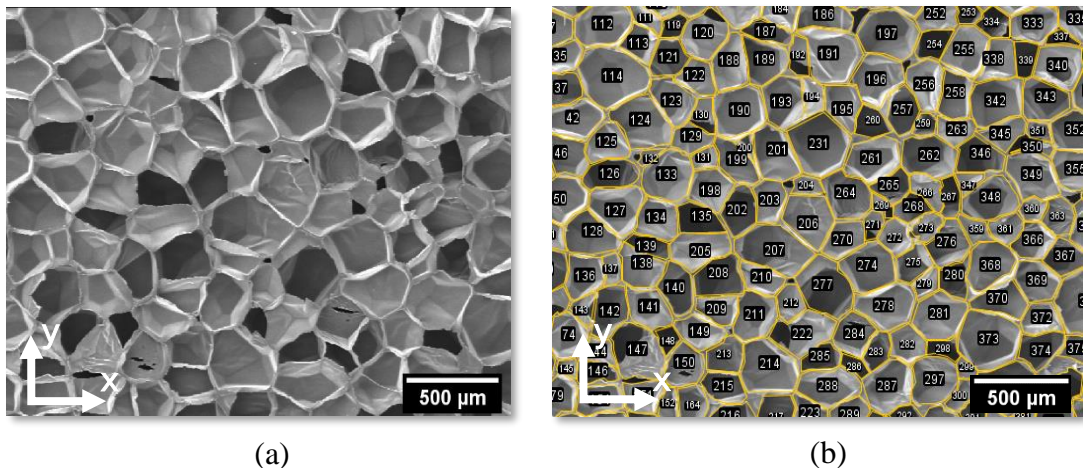
#### 5.4.2 MICROSCOPIA DE DISPERSION DE ELECTRONES: SEM manual.

Tres son principalmente los grupos en los que se pueden clasificar las técnicas de caracterización de materiales celulares actualmente: tomografía de rayos X, microscopía óptica, y microscopía de dispersión de electrones o SEM. Este apartado dedica especial atención a este último. Se tratará de explicar cómo se ha de proceder para caracterizar una espuma a partir de SEM mediante el *método de la máscara manual* descrito en la sección 2.3, además de demostrar

que es un método fiable con el cual comparar los resultados obtenidos mediante otras metodologías.

Un microscopio electrónico de barrido funciona emitiendo electrones y acelerándolos en vacío con un potencial del orden de las decenas de miles de voltios. Estos, al encontrarse con la muestra bajo estudio, la cual ha sido previamente cubierta con una capa finísima de oro, arrancan electrones débilmente ligados de su superficie (electrones secundarios) en un proceso de dispersión inelástica, los cuales alcanzan un detector formando una imagen a partir de la energía de cada uno de ellos [18]. Las resoluciones que se logran son muy altas, pudiendo llegar a un número de aumentos considerablemente alto y con una precisión en la escala de aproximadamente un 99 %.

El microscopio está controlado digitalmente por ordenador y proporciona imágenes con la escala incluida en ellas para que, posteriormente, puedan ser analizadas en un programa de análisis gráfico como puede ser cualquier versión de ImageJ. Este programa tiene herramientas de dibujo con el cual se han de contornear cada una de las celdas de la micrografía como se muestra en la Figura 5.13. Dichas celdas, además, tienen un borde perfectamente definido y fácilmente diferenciable, lo cual aporta aún más fiabilidad a este método.



**Figura 5.13:** (a) Imagen obtenida por SEM manual / (b) Contorneado manual de celdas en Fiji.

Habiendo rodeado un gran número de celdas (preferiblemente en torno a 200 o más), se puede, introduciendo la escala y empleando las funciones de análisis disponibles en ImageJ, obtener el área, la anchura horizontal y vertical, la anisotropía, etc., de cada una de dichas celdas. Con

estos datos ya se podría caracterizar al completo una espuma. Por ejemplo, para calcular el tamaño de celda promedio siguiendo las indicaciones del método de la máscara manual del apartado 2.3. Los tamaños de celda en 2D y 3D se determinan usando las siguientes ecuaciones:

$$\phi_{2D} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\Phi_i(x) + \Phi_i(y)}{2} \quad (5.11)$$

$$\phi_{3D} = 1.273 \cdot \phi_{2D} \quad (5.12)$$

Siendo  $\Phi_i(x)$  y  $\Phi_i(y)$  las anchuras horizontal y vertical (ver ejes de la Figura 5.13) del rectángulo equivalente que encierra la celda obtenida a través de Fiji y  $N$  el número total de celdas contorneadas. De nuevo, el valor 1.273 juega el papel de factor de corrección en esas ecuaciones, para extender el cálculo a 3D. Se compararán, entonces, los resultados obtenidos de tamaño de celda mediante AutoCell automáticamente con los obtenidos vía SEM siguiendo este método, el cual es el más empleado en el estado del arte actual y se considera mucho más fiable tanto como por la precisión de escala como por resolución, aunque requiere de un mayor tiempo de análisis por el hecho de tener que realizar el contorneado de las celdas de forma manual.

## 5.5. Nueva metodología de caracterización automática: AutoCell.

Gracias al programa de código abierto, Fiji, en el grupo de investigación se ha podido elaborar un software de caracterización de materiales celulares automatizado que, en esencia, no es más que una macro escrita en formato de script de código, en el lenguaje de programación ijm característico de ImageJ. Las ventajas de utilizar Fiji se reflejan en la gran facilidad que otorga para el control de análisis gráfico, implementación de algoritmos y macros.

El funcionamiento global es sencillo: dada una determinada espuma cuya fase sólida ha debido ser contorneada previamente con ayuda de una pintura específica, se crea una imagen obtenida mediante microscopía óptica. Seguidamente, AutoCell crea una máscara mediante algoritmos de segmentación y binarización basados en la diferencia de contraste entre píxeles, a partir de la cual realiza cálculos de longitudes y áreas siendo capaz de proporcionar resultados precisos de magnitudes como:

- Tamaño de celda ( $\phi_{3D}$ ).
- Ratio de Anisotropía ( $R$ ).
- Densidad volumétrica de celdas ( $N_v$ ).
- Área de las celdas.
- Número de celdas por unidad de longitud.

El tamaño de celda es el parámetro clave de este trabajo, ya que todos los experimentos se han enfocado entorno al mismo. El método de cálculo matemático que realiza el software para obtenerlo es similar al descrito en el apartado 5.4.2. Se trata de un promediado del ancho y el largo de cada una de las celdas. El tamaño de celda promedio de la espuma será la nueva media aritmética de cada uno de esos valores, multiplicando por un factor 1.273 para extenderlo a tres dimensiones, tal y como indican las ecuaciones (5.13) y (5.14).

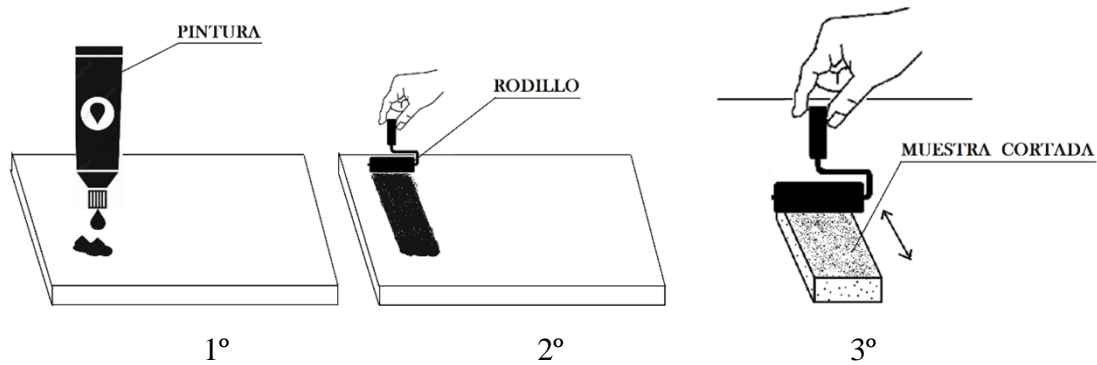
$$\phi_{2D} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\Phi_i(x) + \Phi_i(y)}{2} \quad (5.13)$$

$$\phi_{3D} = 1.273 \cdot \phi_{2D} \quad (5.14)$$

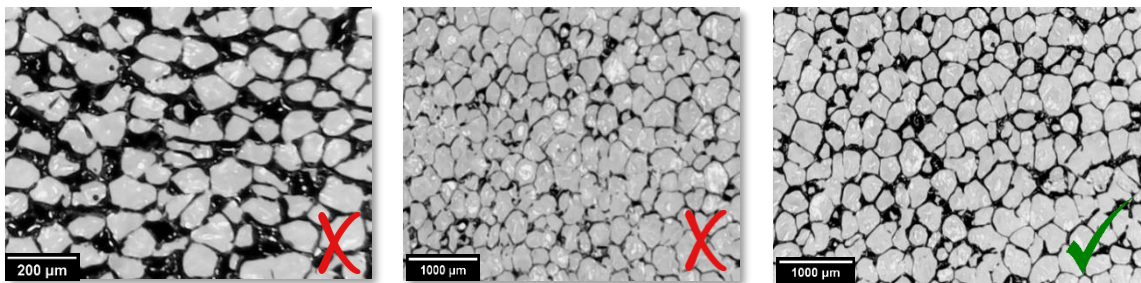
siendo  $\Phi_i(x)$  y  $\Phi_i(y)$  las anchuras horizontal y vertical del rectángulo equivalente que encierra la celda.

Este método requiere una preparación previa de la muestra, antes de la adquisición de las micrografías ópticas (Figura 5.15). Durante el corte, es esencial usar una cuchilla de filo muy afilado para que las paredes de las celdas no se desgarren y el posterior pintado se facilite. Una vez seccionada la muestra a estudiar, hay que efectuar un pintado de la misma con objetivo de contornear la sección cortada de las paredes de las celdas que luego reconocerá el programa gracias al contraste con las paredes no pintadas del fondo. Esto se puede hacer de varias maneras, aunque la empleada actualmente es utilizar un rodillo impregnado de una fina capa de pintura, pasándolo suavemente por encima de la espuma. Hay que tener en cuenta que no debe pintarse en exceso, pero tampoco en defecto, como indican las imágenes de la Figura 5.16. Una posición intermedia entre ambas sería lo ideal: paredes de las celdas bien definidas y poca pintura penetrando en su interior.





**Figura 5.15:** Esquema de la metodología de pintado para la primera parte del trabajo. 1º: vertido de la pintura en una superficie. 2º: Extensión de la pintura con un rodillo para eliminar excesos en el mismo. 3º: Pintado de la muestra previamente cortada con el rodillo.



**Figura 5.16:** Visualización del buen / mal pintado de la muestra.

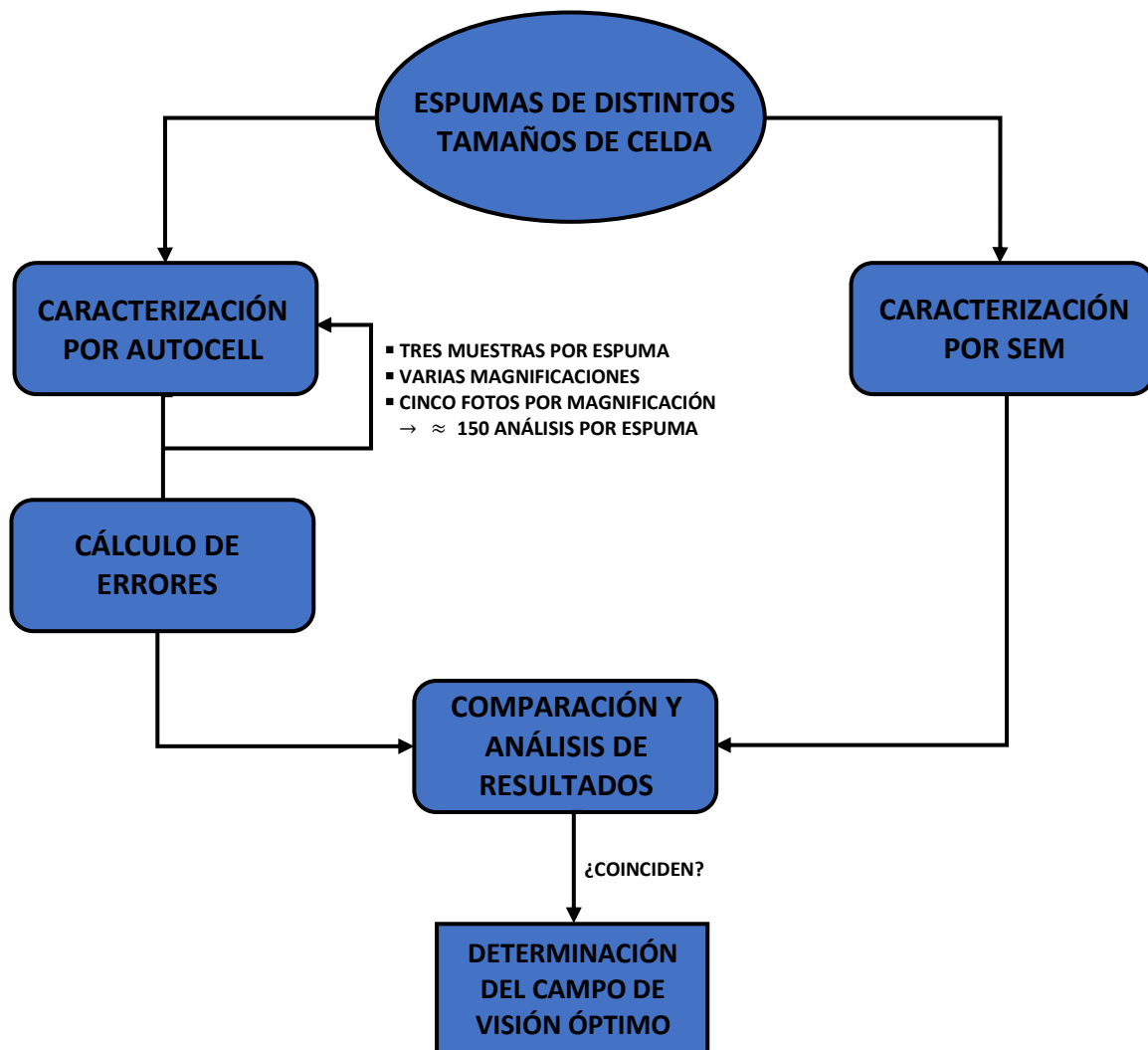
AutoCell también utiliza un filtro para evitar que demasiadas celdas de tamaño demasiado pequeño a causa de la pintura sean tenidas en cuenta en los cálculos y comprometan la validez de los resultados. El filtro más adecuado en cada medida depende del tamaño de celda de la espuma, para lo cual se ha de tener una noción previa de su valor. Así, por ejemplo, en un análisis de una espuma con tamaño de celda de aproximadamente 300  $\mu\text{m}$ , se utilizaría un filtro de 50  $\mu\text{m}$ , mientras que para una espuma de tamaño de 600  $\mu\text{m}$  se utilizaría uno de 100  $\mu\text{m}$ , el doble que el anterior.

## 6. METODOLOGÍA

Este trabajo de investigación se ha dividido en dos partes en función de las distintas problemáticas que se tratan de resolver en relación al análisis de la estructura celular de espumas poliméricas mediante el nuevo método de segmentación automático (AutoCell).

### 6.1. Determinación del error experimental y del campo de visión óptimo del microscopio.

La primera parte de este trabajo consiste la caracterización de espumas XPS de varios tamaños de celda, cubriendo el rango de  $200\ \mu\text{m}$  –  $600\ \mu\text{m}$ , que han sido previamente cortadas y pintadas con un rodillo (método convencional de pintado) y mediante una pintura negra en base agua. Los objetivos son, en primer lugar, determinar el error experimental de las medidas, para lo cual se realizan medidas en varias imágenes y varias muestras de cada espuma y, en segundo lugar, encontrar el intervalo de campos de visión / magnificaciones del microscopio o áreas de imagen óptimas para cada tipo de espuma. Para ello, se caracterizarán dichas espumas por dos métodos: el método automático bajo estudio, AutoCell, y un método con el que compararlo, SEM manual en el que no tiene tanto peso la preparación previa de la muestra (sección 5.4.2). Se escogerá dicho intervalo óptimo basándose en los errores o desviaciones de cada análisis con respecto al valor obtenido mediante SEM. Para que el análisis sea robusto y representativo se tomarán 5 imágenes a varias magnificaciones (un promedio de 10), en tres muestras distintas de la misma espuma. Todo ello hace un total de aproximadamente 150 análisis por espuma. La metodología seguida se recoge en la Figura 6.1.

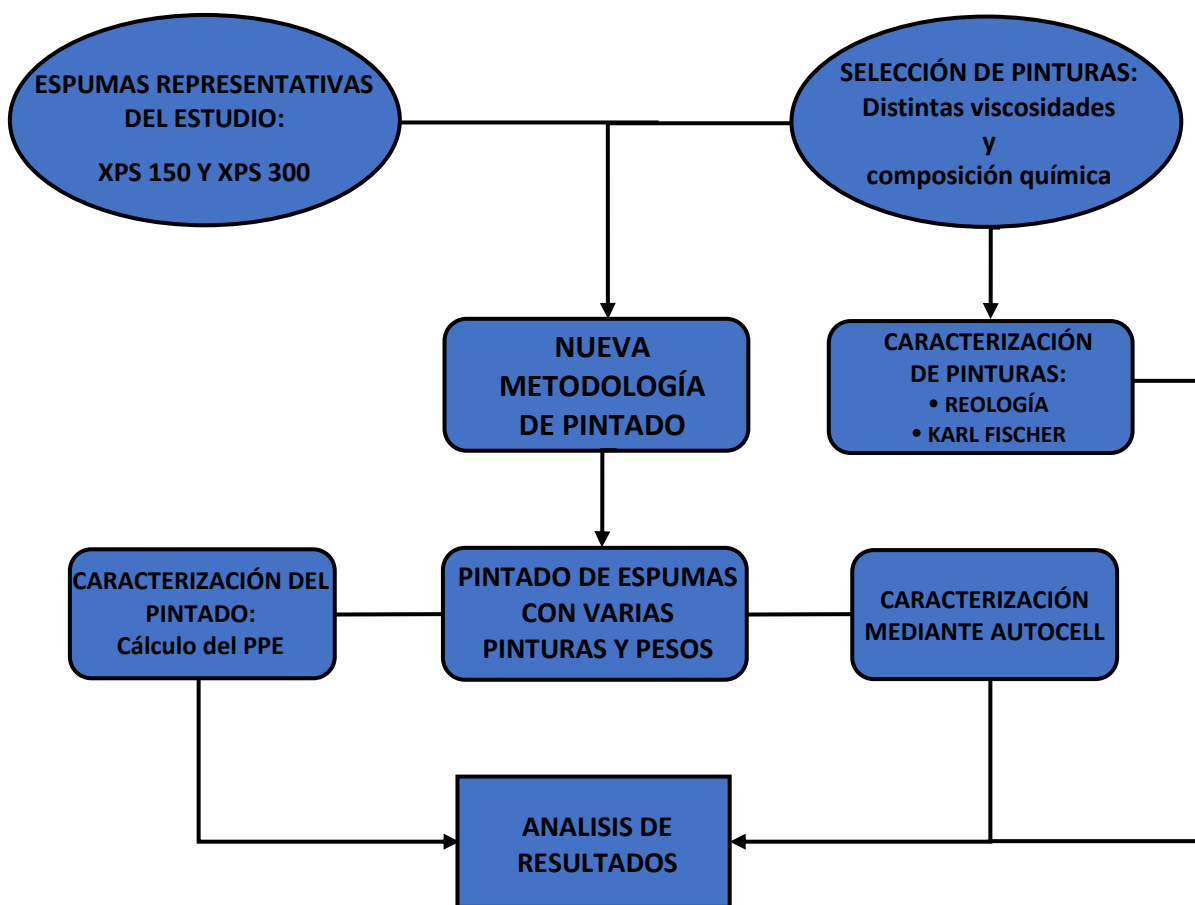


**Figura 6.1:** Esquema de la metodología seguida para la primera parte del trabajo: Determinación del error experimental y del campo de visión óptimo del microscopio.

## 6.2. Caracterización de pinturas y evaluación de los efectos en la penetración en la espuma y determinación del tamaño de celda.

La segunda parte del trabajo trata de comprobar los efectos de distintas pinturas en espumas de bajo tamaño de celda tomando como referencia espumas de tamaño intermedio. Por ello, se han escogido las dos muestras más representativas de estos dos puntos: XPS 150 y XPS 300. Se llevará a cabo una caracterización de las pinturas determinando su viscosidad y composición.

Se propondrá también una nueva metodología de pintado basada en la aplicación de pesos, que es más robusta y que no permite variaciones entre experimentos, al ser la misma para todas las muestras y al no ser necesaria la intervención de un experimentador. Mediante esta metodología, se prepararán una serie de muestras con las tres pinturas descritas en el apartado 4.2 y se caracterizará su pintado y su tamaño de celda para obtener la relación entre ambos y observar el comportamiento de cada pintura. Finalmente, se llevará a cabo un análisis de resultados para tratar de dar explicación a todos los fenómenos observados. La figura 6.2 detalla la metodología de trabajo que hemos seguido.



**Figura 6.2:** Esquema de la metodología seguida para la segunda parte del trabajo: Caracterización de pinturas y caracterización del recubrimiento y determinación del tamaño de celda

## 7. RESULTADOS

### 7.1. DETERMINACIÓN DEL ERROR EXPERIMENTAL Y DEL CAMPO DE VISIÓN ÓPTIMO DEL MICROSCOPIO.

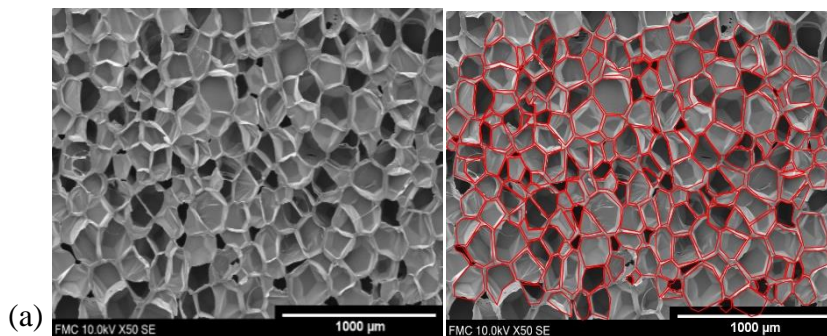
#### 7.1.1. Resultados de la caracterización por SEM manual.

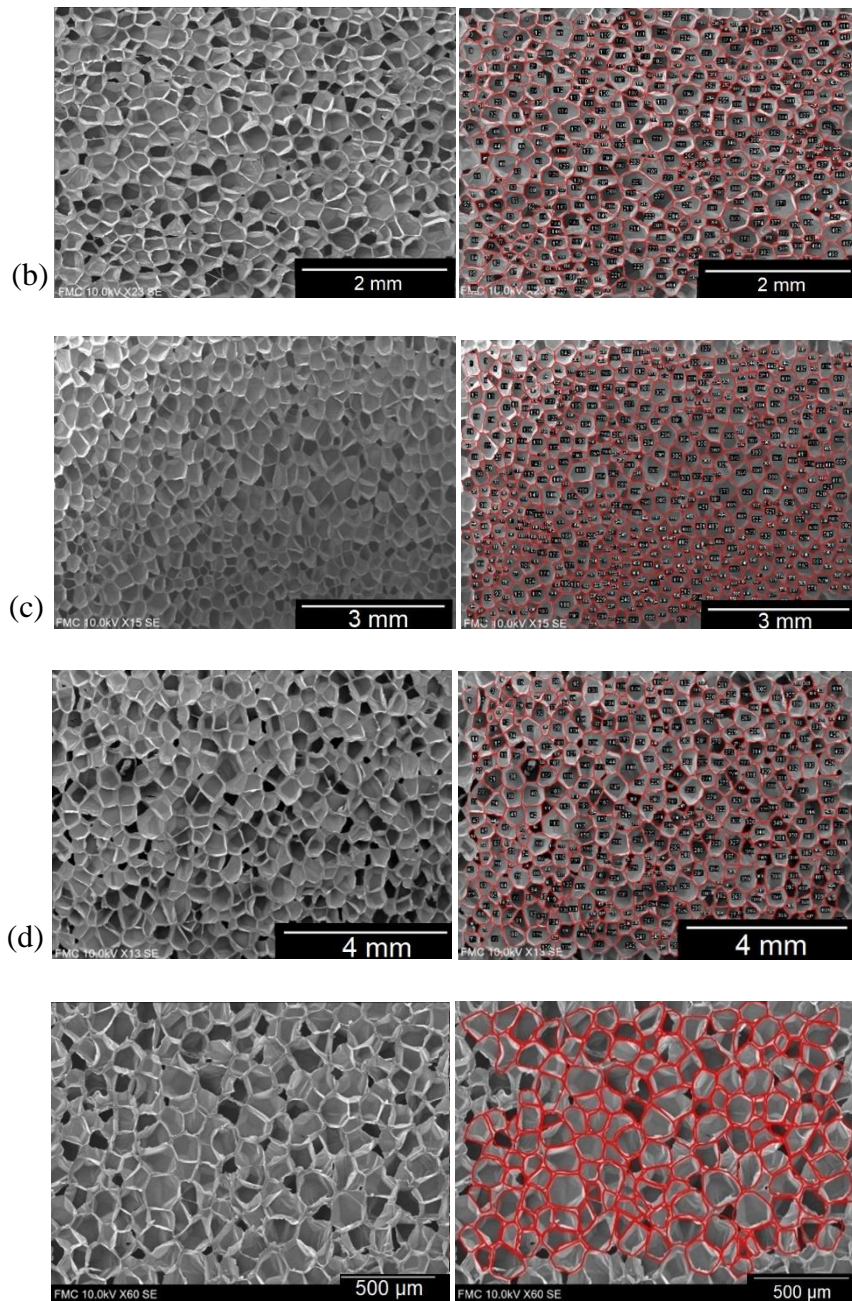
Los resultados de la caracterización de las espumas seleccionadas de la Tabla 4.1 a través del método detallado en el apartado 5.4.2 son los mostrados a continuación:

NOMBRE	$\phi_{3D}$ SEM ( $\mu\text{m}$ )
XPS 600	577.0
XPS 400	414.0
XPS 300	308.0
XPS 200	193.0
XPS 150	162.0

**Tabla 7.1:** Resultados de la caracterización del tamaño de celda 3D mediante SEM manual de las distintas espumas.

Los valores reflejados en la Tabla 7.1 son el resultado del promedio del cálculo del tamaño de celda en alrededor de 300 celdas, lo cual se puede considerar como un análisis representativo de la espuma total. Dichos resultados serán utilizados más adelante como referencia, al haber sido obtenidos mediante SEM, que, como ya se ha comentado, es un método que permite un mejor reconocimiento de las celdas y contorneado manual por el alto contraste que se obtiene entre fase gas y fase sólida. En la Figura 7.1 se observan las imágenes de SEM tomadas en cada espuma y las máscaras manuales sobre las que se han hecho los cálculos del tamaño de celda mediante ImageJ.



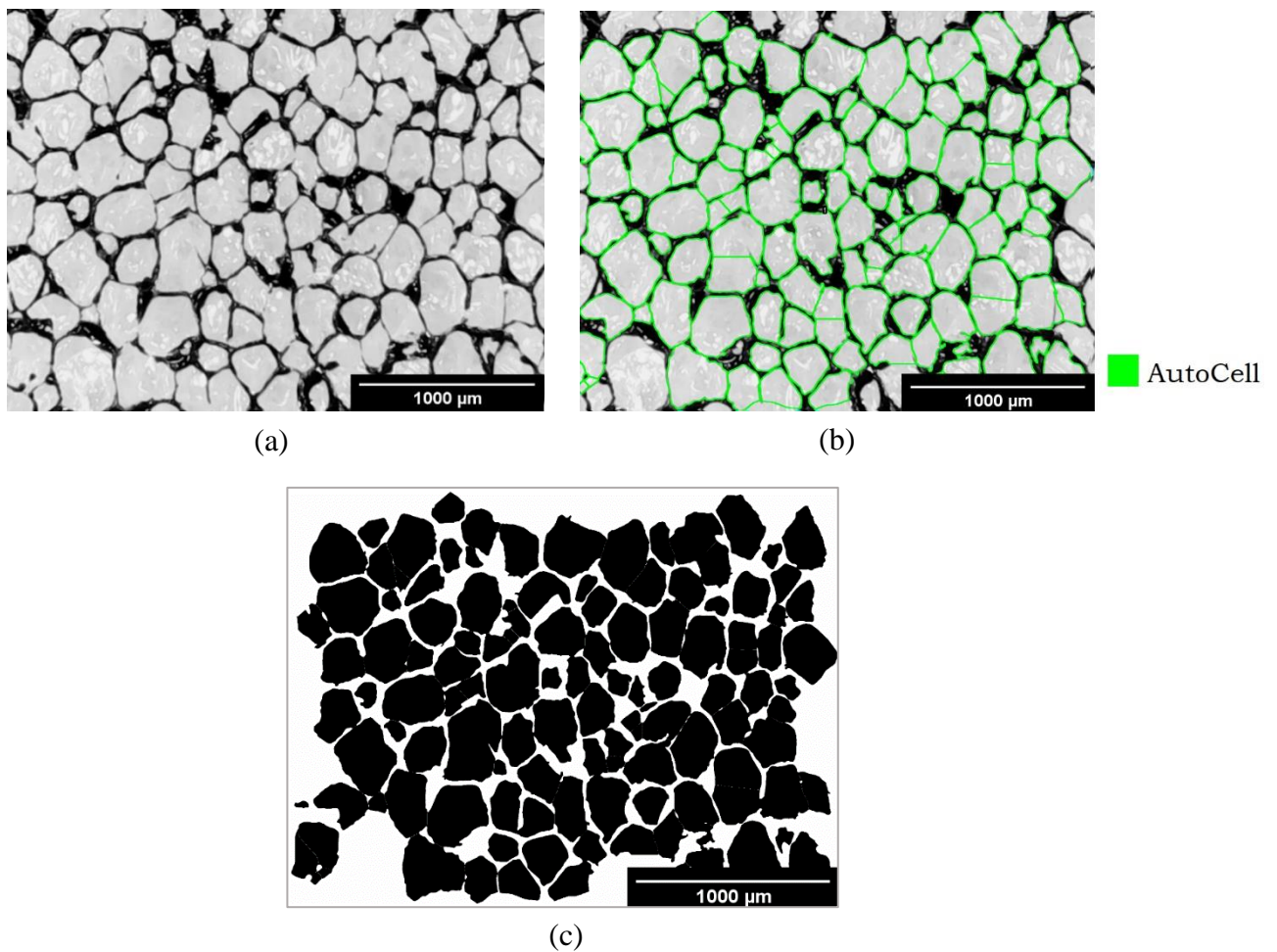


**Figura 7.1:** Resultados del contorneado manual de las celdas en las micrografías obtenidas por SEM. a) XPS 200, b) XPS 300, c) XPS 400, d) XPS 600.

### 7.1.2. Resultados de la caracterización mediante AutoCell.

En esta parte del trabajo, se han cortado cuidadosamente tres muestras para cada espuma XPS de la tabla 4.1 en el plano Z-MD, que es el plano que contiene a la dirección longitudinal y transversal corta de la espuma una vez formada tras el proceso de extrusión (ver Figura 4.1). Cada una de las muestras ha sido pintada siguiendo el método explicado en la sección 5.6. Situando el microscopio a una determinada magnificación, se han tomado cinco imágenes

distintas en cada una de las tres muestras, haciendo un total de 15. Seguidamente, se ha cambiado a otra magnificación y se han vuelto a tomar cinco imágenes por cada muestra. El proceso sigue así un promedio de diez veces por espuma. Antes de cambiar de magnificación, se ha tomado siempre una micrografía de la escala, utilizando un papel patrón que incluye el fabricante en conjunto con el microscopio digital. Esto es para luego introducir la escala en el programa y que se puedan medir correctamente las longitudes de la imagen. Todas las micrografías de las espumas han sido finalmente introducidas en la macro de AutoCell, la cual ha calculado el tamaño de celda de la espuma creando una máscara de la misma (Figura 7.2).



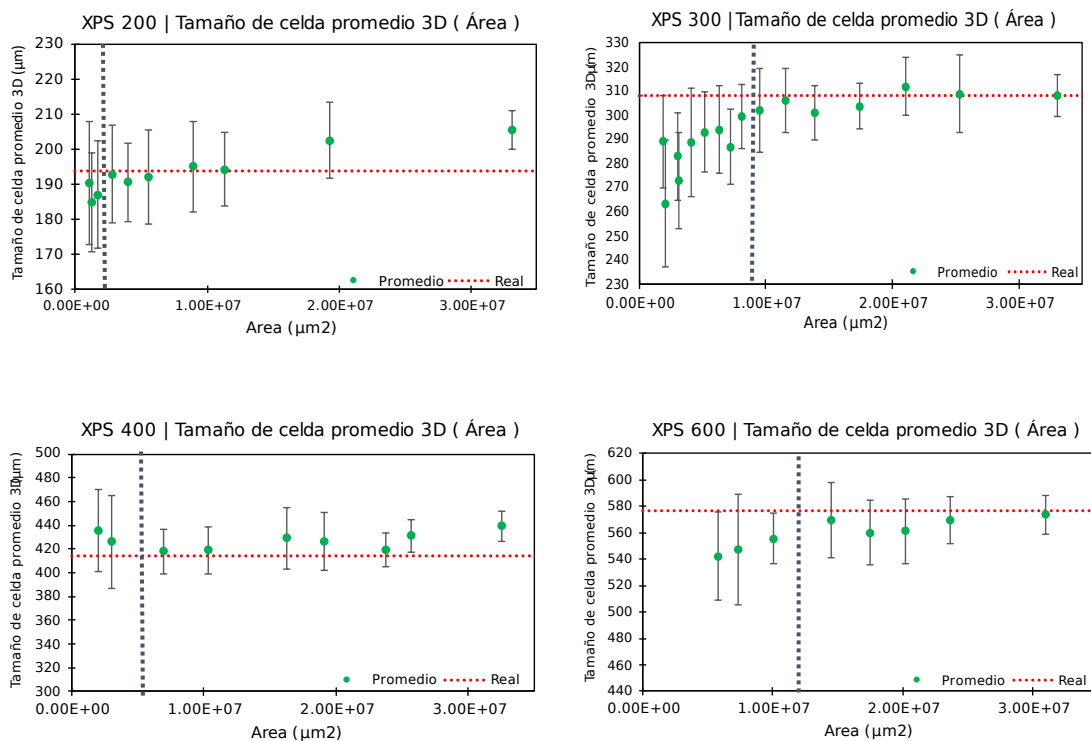
**Figura 7.2:** Ejemplo de los resultados gráficos que arroja AutoCell. a) Imagen original.

b) Contorneado de las celdas. c) Máscara creada.

A partir de la máscara creada (Figura 7.2 c)), se calcula el promedio del ancho y el largo de las celdas, para obtener eventualmente el tamaño de celda, a partir de los cálculos descritos en el

apartado 5.6. La Figura 7.2 b) puede ser muy útil para comprobar que el segmentado automático de las celdas ha sido correcto, o si ha habido un exceso o un defecto.

Como se ha comentado en la sección 5.3, la variable independiente, es decir, el eje horizontal de las gráficas, va a ser el área de las imágenes, la cual es fácilmente obtenible con Fiji. Recordando conceptos, éste área se relaciona con la magnificación mediante la ecuación 5.7. Con lo cual, está claro que, a mayor área de la imagen, menor magnificación. Se representará, por tanto, el tamaño de celda calculado por AutoCell, promediando para las quince imágenes (tres por cada muestra) que han sido tomadas a una misma área.



**Figura 7.3:** Tamaño de celda de las cuatro espumas de la Tabla 4.1 obtenido por AutoCell en función del área de la imagen introducida. La línea roja punteada horizontal es el tamaño de celda obtenido por SEM y la línea gris punteada vertical marca el inicio de los resultados que se considerarían aceptables.

También se representa para cada valor del tamaño de celda promedio el error absoluto ( $E_{abs}$ ) de la medida, que se calcula, usando teoría de errores de la siguiente manera:

$$E_{abs} = E_{acc} + E_{esc} \quad (7.1)$$



donde

$$\bullet E_{acc}(y) = 1.96 \cdot s(\bar{y}) \quad (7.2)$$

$$\bullet s(\bar{y}) = \left(\frac{\partial y}{\partial x_1}\right)^2 s^2(\bar{x}_1) + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2}\right)^2 s^2(\bar{x}_2) + \left(\frac{\partial y}{\partial x_3}\right)^2 s^2(\bar{x}_3) \quad (7.3)$$

$$\bullet s(\bar{x}_j) = \sqrt{\frac{\sum_i (x'_i - x'_j)^2}{N(N-1)}}, \quad (N = 5) \quad (7.4)$$

$$\bullet y = \frac{x_1 + x_2 + x_3}{3} \rightarrow \left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right) = \frac{1}{3} \quad (7.5)$$

$$\bullet E_{esc} = \left|\frac{\partial y}{\partial x_1}\right| E_{esc}(\bar{x}_1) + \left|\frac{\partial y}{\partial x_2}\right| E_{esc}(\bar{x}_2) + \left|\frac{\partial y}{\partial x_3}\right| E_{esc}(\bar{x}_3) = 0.001 \mu m \quad (7.6)$$

$$\bullet E_{esc}(\bar{x}_i) = 0.001 \mu m \quad (\text{Igual en todas}) \quad (7.7)$$

Es decir, el error accidental ( $E_{abs}$ ) de cada punto de las gráficas en la Figura 7.3 se calcula teniendo en cuenta que dichos puntos son el promedio de los ( $x_1, x_2, x_3$ ). Estos, a su vez, son el promedio de 5 tamaños de celda, lo cual se ve reflejado en el cálculo de  $s(\bar{x}_j)$ , en cuya fórmula aparece  $x'_i$  que simboliza el tamaño de celda promedio de cada una de las cinco imágenes. En cuanto al error escalar, se ha tomado una precisión en las medidas de  $0.001 \mu m$ , que es el último decimal de las medidas que recoge AutoCell.

Se comprueba directamente de las gráficas la afirmación anteriormente enunciada en la sección 2.3: para micrografías con poca área, o pocas celdas por imagen, el tamaño de celda promedio es mucho menor al real obtenido por SEM, debido a una segmentación por exceso. Esto se corrige progresivamente a medida que se incrementa el área, o lo que es lo mismo, disminuye la magnificación de las fotografías tomadas con el microscopio. De igual manera, se encuentra que, a pocas celdas por imagen, el error absoluto de las medidas es más alto (también lo es la desviación estándar). Y, como es de esperar, se reduce tan pronto como se aumenta el número de celdas por imagen, incrementando, por tanto, la población muestral. Particularmente, también se observa el fenómeno de segmentado por defecto en la espuma de XPS 200, donde a partir un área de aproximadamente  $1.5 \cdot 10^7 \mu m^2$ , se observa un crecimiento del tamaño de celda por encima incluso del calculado por SEM. Dichos resultados son también considerados erróneos a pesar de su bajo error absoluto.

En términos generales se observa que para cada tamaño de celda hay un rango de áreas (o campos de visión) para los que el análisis permite obtener resultados precisos ya que el error experimental para cada valor promedio cubre el valor obtenido por el método manual basado en SEM y que se toma como referencia.

### 7.1.3. Determinación del campo de visión óptimo.

Para determinar el mejor intervalo de magnificaciones del microscopio, o más intuitivamente, el número óptimo de celdas por imagen, se ha asociado a cada punto de las gráficas un error experimental con un código de colores que depende del cociente del tamaño de celda de cada punto con el del valor calculado por SEM y de la desviación estándar promedio de las medidas. Dicho error tiene la siguiente fórmula (ecuación 7.8), donde  $E_1$  y  $E_2$  son los errores asociados a la desviación del  $\phi_{3D}$  calculado con respecto al valor de SEM, y el error absoluto relativo al valor de SEM respectivamente. Siempre se compara con respecto a  $\phi_{3D,SEM}$  ya que no es lo mismo un error de  $40 \mu m$  en una muestra cuyo tamaño de celda promedio real es de  $600 \mu m$ , que en una de  $300 \mu m$ , ya que en la primera supondría una desviación del 6% y en la segunda un 18%, mucho menos aceptable.

$$\% Error = E_1 + E_2 = \left( \left| 1 - \frac{\phi_{3D}}{\phi_{3D,SEM}} \right| + \frac{E_{abs}}{\phi_{3D,SEM}} \right) \cdot 100 \quad (7.8)$$

De esa manera, se ha podido obtener el diagrama o mapa de calor (Tabla 7.2), donde aparecen los datos promediados (tamaño de celda con error, área y altura.) de todas las medidas que han tenido lugar con un número de celdas por imagen igual al señalado.

- 0 - 6 %
- 6 - 9 %
- + 9 %

Celdas por imagen Espuma	0 - 30	31 - 70	71 - 100	100 - 200	200 - 300	300 - 450	450 - 1000	+ 1000
XPS 600	CS: 547 ± 25.2 $\mu\text{m}$ Area: 7.3E+06 $\mu\text{m}^2$ Height: 0.8 - 1.35 cm	CS: 562.6 ± 14.3 $\mu\text{m}$ Area: 1.25E+07 $\mu\text{m}^2$ Height: 1.35 - 2 cm	CS: 559.8 ± 14.7 $\mu\text{m}$ Area: 1.75E+07 $\mu\text{m}^2$ Height: 2 - 2.6 cm	CS: 568.1 ± 11.4 $\mu\text{m}$ Area: 2.5E+07 $\mu\text{m}^2$ Height: 2.6 - 3 cm	- - -	- - -	- - -	- - -
XPS 400	CS: 430 ± 22.1 $\mu\text{m}$ Area: 3.06E+06 $\mu\text{m}^2$ Height: 1.2 - 1 cm	CS: 418.8 ± 11.2 $\mu\text{m}$ Area: 6.93E+06 $\mu\text{m}^2$ Height: 1 - 1.5 cm	CS: 418.8 ± 12 $\mu\text{m}$ Area: 1.03E+07 $\mu\text{m}^2$ Height: 1.5 - 1.9 cm	CS: 424.7 ± 12.9 $\mu\text{m}$ Area: 2E+07 $\mu\text{m}^2$ Height: 1.9 - 2.8 cm	CS: 435.1 ± 7.8 $\mu\text{m}$ Area: 3.25E+07 $\mu\text{m}^2$ Height: 2.8 - 3.3 cm	- - -	- - -	-
XPS 300	CS: 289 ± 11.4 $\mu\text{m}$ Area: 1.91E+06 $\mu\text{m}^2$ Height: 1.3 - 1.2 cm	CS: 280.4 ± 12.8 $\mu\text{m}$ Area: 3.5E+06 $\mu\text{m}^2$ Height: 1.2 - 1.1 cm	CS: 293 ± 10 $\mu\text{m}$ Area: 5.17E+06 $\mu\text{m}^2$ Height: 1.1 - 1.2 cm	CS: 298.7 ± 9 $\mu\text{m}$ Area: 9.5E+06 $\mu\text{m}^2$ Height: 1.2 - 1.8 cm	CS: 302 ± 6.3 $\mu\text{m}$ Area: 1.5E+07 $\mu\text{m}^2$ Height: 1.8 - 2.3 cm	CS: 308.45 ± 7.4 $\mu\text{m}$ Area: 2.3E+07 $\mu\text{m}^2$ Height: 2.3 - 2.8 cm	CS: 308.04 ± 5.1 $\mu\text{m}$ Area: 3.3E+07 $\mu\text{m}^2$ Height: 2.8 - 3.3 cm	- - -
XPS 200	CS: 190.2 ± 10.5 $\mu\text{m}$ Area: 1.03E+06 $\mu\text{m}^2$ Height: 1.8 - 1.7 cm	CS: 186 ± 8.8 $\mu\text{m}$ Area: 1.5E+06 $\mu\text{m}^2$ Height: 1.7 - 1.1 cm	CS: 192.8 ± 8.3 $\mu\text{m}$ Area: 2.75E+06 $\mu\text{m}^2$ Height: 1.1 - 1.1 cm	CS: 190.5 ± 6.6 $\mu\text{m}$ Area: 4E+06 $\mu\text{m}^2$ Height: 1.1 - 1.2 cm	CS: 192 ± 8 $\mu\text{m}$ Area: 5.6E+06 $\mu\text{m}^2$ Height: 1.2 - 1.3 cm	CS: 194.67 ± 7 $\mu\text{m}$ Area: 1E+07 $\mu\text{m}^2$ Height: 1.3 - 1.6 cm	CS: 202.5 ± 6.5 $\mu\text{m}$ Area: 1.9E+07 $\mu\text{m}^2$ Height: 1.6 - 3 cm	CS: 205.5 ± 3.3 $\mu\text{m}$ Area: 3.3E+07 $\mu\text{m}^2$ Height: 3 - 3.3 cm

**Tabla 7.2:** Mapa de calor indicativo del error experimental cometido en función del número de celdas por imagen en cada tipo de espuma XPS. Cada celda contiene el promedio del valor del tamaño de celda con su error (CS de CellSize), la altura y el área de cada punto perteneciente a cada intervalo de celdas por imagen.

De la Tabla 7.2 se deducen las siguientes conclusiones:

- Los límites de magnificación del microscopio no proporcionan resultados aceptables ni en valor ni en desviación estándar. Lo ideal es mantenerse en los puntos medios.
- Existe un número de celdas por imagen (100 - 200) que funciona bien en todo el rango de espumas utilizadas.
- Existe una altura (2 cm) a la que, manteniendo el microscopio fijo, se puede encontrar una magnificación que enfoca, y en la cual se obtienen errores por debajo del 6% para el intervalo de tamaños de celda de 300 – 600  $\mu\text{m}$ . De esta manera también se reduce el tiempo de análisis al no tener que modificar la altura del microscopio.

Con ayuda de la anterior tabla se pueden obtener nociones básicas de cuál es el intervalo óptimo de trabajo, en relación al campo de visión, del microscopio para cada tamaño de celda y, por tanto, a partir de ahora experimentos realizados se han llevado a cabo teniendo en cuenta dicho intervalo de celdas por imagen.

## 7.2. CARACTERIZACIÓN DE PINTURAS Y SUS EFECTOS EN LOS MATERIALES CELULARES.

En esta parte del trabajo se analiza cómo el pintado realizado sobre la muestra puede afectar al recubrimiento de la fase sólida (paredes y aristas) y esto a su vez, al valor del tamaño de celda. Para ello se usan tres tipos de pinturas con distintas composiciones y viscosidades, y se aplican mediante una técnica nueva mas robusta y menos dependiente del operador. Posteriormente se mide el porcentaje de penetración de la pintura y el tamaño de celda, y se analizan como el primero afecta al segundo. El objetivo final es tratar de entender que parámetros en las pinturas y/o en el proceso de pintado afectan más a la relación entre ambos parámetros.

### 7.2.1. Valoración Coulombimétrica Karl Fischer.

Existen muchos tipos de pinturas [19] dependiendo de su composición química. Se pueden clasificar por medio de su disolvente, que es el líquido que diluye la pintura y varias propiedades como la viscosidad, consistencia o tiempo de secado. Existen pinturas cuyo disolvente es agua, lo cual les proporciona buena fluidez y menor tiempo de secado mientras que, otras, tiene como disolvente aceite, lo cual las hace más viscosas y tardan más en secarse. Dos de las tres pinturas que se han usado en este trabajo entran dentro de esta última categoría, aunque su contenido en agua no es nulo. La coulombimetría Karl Fisher es capaz de proporcionar el porcentaje de agua sobre el total que contiene una muestra. Por ello, se ha llevado a cabo una valoración Karl Fischer de las tres pinturas descritas en el apartado 4.2 mediante la técnica detallada en el apartado 5.1.

Karl - Fisher	Black Noir	Noir 55981	Noir F66
Exp. 1	10.47%	0.84%	0.64%
Exp. 2	10.31%	1.60%	0.48%
Exp. 3	11.07%	1.24%	0.72%
PROMEDIO	10.62%	1.23%	0.61%
Desv. est.	0.40%	0.38%	0.12%

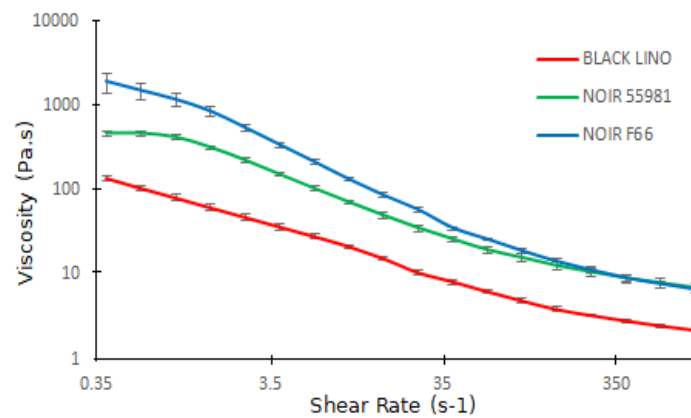
**Tabla 7.3:** Porcentaje de agua de las tres pinturas obtenido mediante coulombimetría Karl Fischer.

Se encuentra, según la Tabla 7.3, que la pintura que más contenido en agua tiene es la Black Noir, seguida de la Noir 55981 y, finalmente, la Noir F66, Es razonable que estas dos últimas

tengan en comparación mucho menor porcentaje de agua, ya que han sido fabricadas en base aceite, mientras que la primera lo ha sido en base agua. En cualquier caso, se observan diferencias de contenido de agua entre ellas que podrían afectar al grado de recubrimiento y como consecuencia al cálculo del tamaño de celda.

### 7.2.2. Reología.

Conocer la viscosidad de una pintura puede ayudar a entender y predecir su comportamiento al ser aplicadas en las paredes de las celdas de una espuma. El análisis de reología mediante el método descrito en el apartado 5.2 ha sido llevado a cabo en las pinturas descritas en el apartado 4.2.



**Figura 7.4:** Viscosidad de las tres pinturas en función de la velocidad de giro del plato superior.

Los resultados (Figura 7.4) reflejan un comportamiento similar al de un fluido no newtoniano, es decir, la viscosidad del fluido decrece a medida que aumenta la velocidad de cizalla, fenómeno conocido como *shear thinning* o *estrechamiento por cizalla* [19, 20]. Se observa una clara diferencia de viscosidades entre todas ellas independientemente de la velocidad de cizalla, siendo la menos viscosa la pintura Black Lino, seguida de la Noir 55981 y, finalmente, la Noir F66. Este experimento ofrece el cálculo de la viscosidad a varias velocidades angulares y, dado que las espumas se preparan con la pintura prácticamente en reposo, los valores de viscosidad que conviene extraer son los de menor velocidad, es decir,  $0.35 \text{ s}^{-1}$ .

Reología	Black Noir	Noir 55981	Noir F66
Viscosidad / Pa.s	137	466	1905

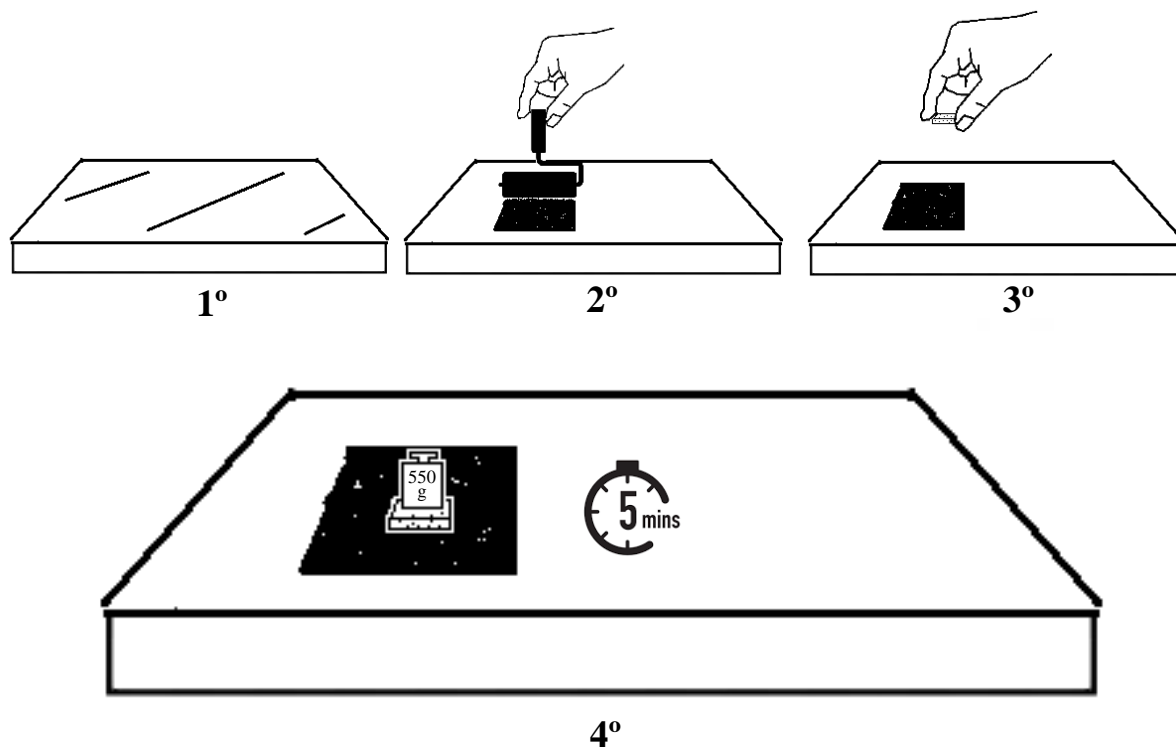
**Tabla 7.4:** Viscosidad de las tres pinturas en las inmediaciones del reposo obtenidas mediante reología.

A bajas velocidades de cizalla, que son las que representan mejor la realidad de aplicación de la pintura en el nuevo método desarrollado (más detalles en sección 5.6) se observa una clara diferencia de viscosidad entre las tres pinturas (Tabla 7.4). La menor viscosidad de la pintura “Black Noir” es esperada debido a que es en base agua. Es interesante observar como las dos pinturas en base aceite (tipo Noir) presentan cambios de viscosidad importantes entre ella, al menos a bajas velocidades de cizalla. La pintura Noir F66 presenta una viscosidad mucho más alta lo cual puede deberse a su menor contenido de agua, aunque pueden tener un efecto también otras sustancias presentes en la formulación que no se están analizando en este trabajo.

### 7.2.3. Nueva metodología de pintado.

La imprecisión a la hora de aplicar la pintura durante la preparación utilizando tan solo un rodillo obliga a encontrar nuevos métodos que garanticen que todas las muestras se preparen bajo las mismas condiciones, es decir, que garanticen la reproducibilidad de los experimentos.

Se propone una nueva metodología que consiste (Figura 7.5) en emplear una lámina de caucho como base sobre la que se aplica una fina capa de pintura con un rodillo sobre la cual se colocan las muestras para ser presionadas mediante un peso durante un tiempo de 5 minutos.

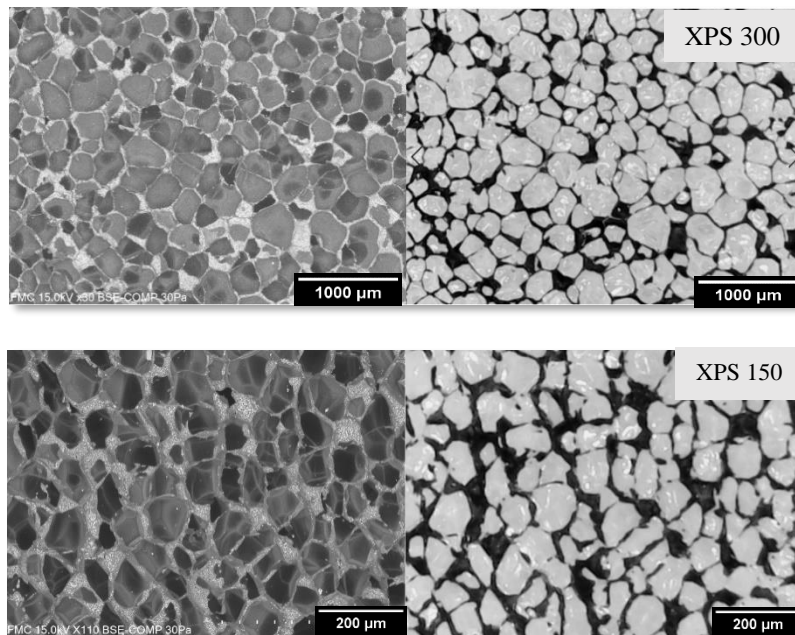


**Figura 7.5:** Esquema de la nueva metodología de pintado. 1º: Obtención de una lámina de caucho limpia. 2º: Revestimiento de una capa de pintura mediante un rodillo impregnado. 3º: Colocación de la muestra encima de la capa de pintura. 4º: Colocación del peso encima de la muestra durante 5 min.

Antes de proceder con la toma de datos, conviene hacer un apunte. La caracterización de espumas de varios tipos ha dado indicios de la existencia de un problema con las muestras de tamaños de celda cercanos a  $200 \mu\text{m}$  e inferiores. Para abordar el estudio de este problema y como forma de entender mejor el comportamiento de la pintura al ser aplicada en espumas se introduce el *Parámetro de Penetración Efectivo (PPE)*, que ya ha sido definido y discutido en la sección 5.4.1. La forma más precisa de obtenerlo es mediante la técnica BSE, descrita en ese mismo apartado, por las razones que ahí se indican. Sin embargo, conviene hacer una comparación de dicha técnica con una análoga, diferenciándose tan solo en el empleo de imágenes extraídas del microscopio digital en lugar de BSE, reduciendo así el tiempo de análisis. Para ello, se ha calculado el PPE en dos micrografías de dos espumas por ambos métodos.

BSE	XPS 150	XPS 300	Microscopio digital	XPS 150	XPS 300
Fase sólida ( $A_{fs}$ )	4.21%	3.70%	Fase sólida ( $A_{fs}$ )	4.21%	3.70%
Pintura total ( $A_p$ )	28.86%	22.37%	Pintura total ( $A_p$ )	31.58%	24.06%
Celdas llenas ( $A_c$ )	1.42%	0.66%	Celdas llenas ( $A_c$ )	1.85%	0.37%
PPE	23.23%	18.01%	PPE	25.52%	19.99%

**Tabla 7.5:** Resultados de la caracterización del pintado de ambas espumas por electrones retrodispersados vs. microscopía digital.



**Figura 7.6:** Comparación de micrografías obtenidas por electrones retrodispersados vs. microscopía óptica.

Los resultados, tal y como indica la Tabla 7.5 son razonablemente similares en ambos métodos y así lo reflejan también las imágenes de la Figura 7.6. Se usarán a partir de ahora, por tanto, imágenes extraídas del microscopio digital para los próximos cálculos del PPE, ya que, como se verá después, son un número grande de ellos y de esta forma se reduce considerablemente el tiempo de análisis y utilización de los equipos.

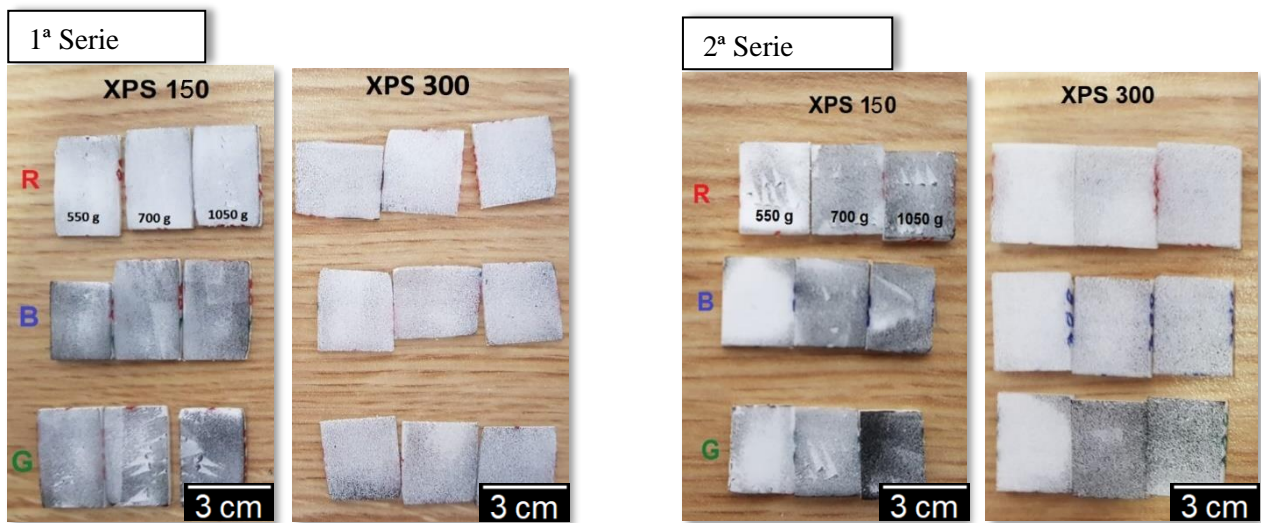
Volviendo a la toma de datos del pintado según la nueva metodología, se han escogido los pesos, resumidos en la Tabla 7.6.



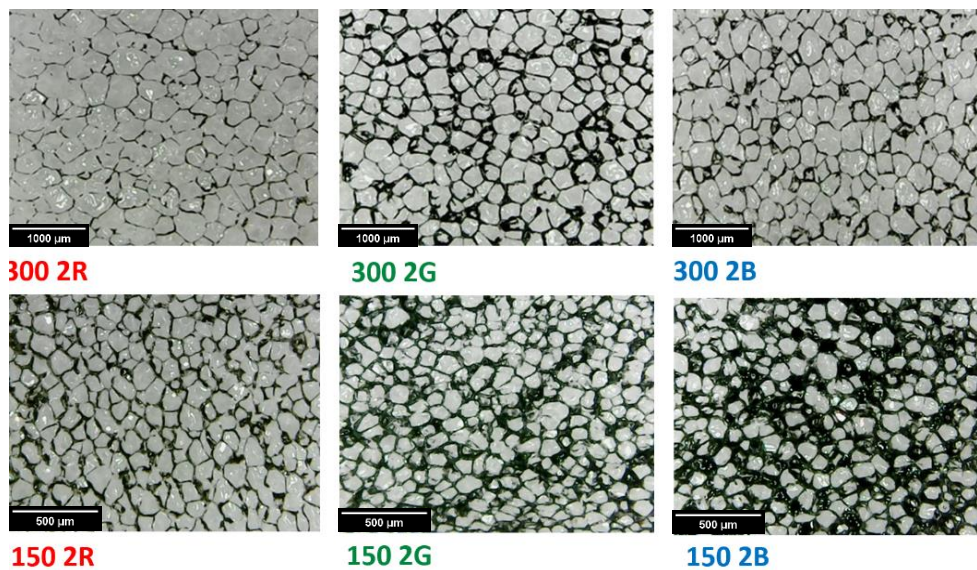
Código de peso	1	2	3
Peso / kg	0.55	0.700	1.050

**Tabla 7.6:** Pesos empleados en la preparación de las muestras.

Para las espumas de la Tabla 4.2, se han preparado mediante este método dos series de una muestra para cada peso y para cada tipo de pintura recogida en el apartado 4.2, con objetivo de comprobar las diferencias en los efectos de cada tipo de pintura en términos de penetración en el interior de las celdas para varios pesos.



**Figura 7.7:** Resultados del pintado según la nueva metodología para dos series de muestras. Los órdenes de peso y pinturas son marcados por las imágenes de la izquierda, utilizando el código de la Figura 4.1 en este último caso.

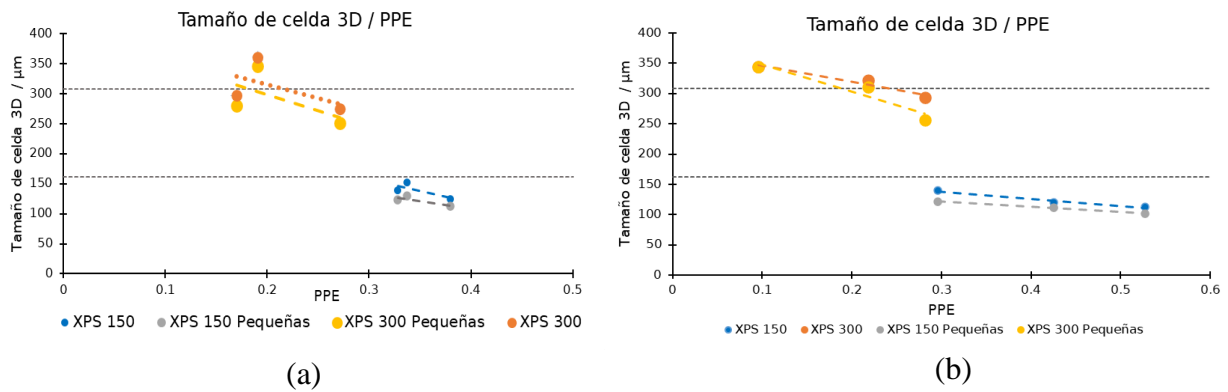


**Figura 7.8:** Resultados del pintado según la nueva metodología para las muestras de segundo peso de la serie 2. El código 300 2R representa la muestra XPS 300, con el peso 2 y con la pintura R (Red) según el esquema de la Figura 4.1.

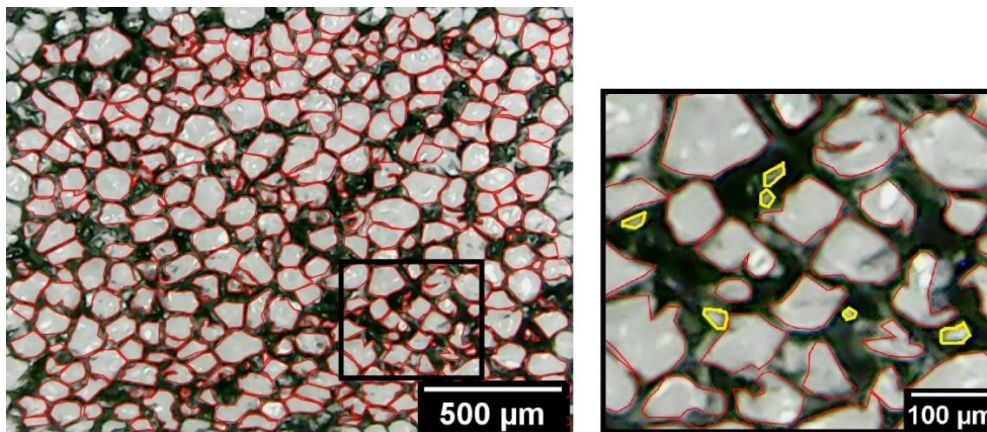
En vista de los resultados macroscópicos de la Figura 7.7 vista se puede observar que, a mayor peso, más intenso es el pintado de la muestra. Por otro lado, según los resultados microscópicos de la Figura 7.8 se aprecia que las pinturas B y G, cubren más área de las celdas que la R. La discusión de por qué las pinturas más viscosas dan como resultado una mayor penetración en el interior de la celda será tratada más adelante con el apoyo del análisis gráfico.

Una cuestión que merece ser tratada es cómo varía el tamaño de celda con el PPE. En principio, lo que se debería observar es una clara reducción de dicho valor a medida que aumenta el PPE (Figura 7.9). Para resolver dicha cuestión, se ha realizado un contorneado a mano de todas las celdas para las muestras preparadas con el peso de 700 g. El análisis gráfico ha sido manual para evitar el problema del uso de un filtro de AutoCell (que se ha comentado en la sección 5.6), ya que, para poder entender el efecto de la penetración de la pintura en el tamaño de celda, el uso de filtros sería estar dejando de lado celdas que disminuyen el tamaño de celda tanto como cualquier otra. Entonces, para realizar este estudio, se ha procedido de dos maneras:

- 1) Una primera forma en la que, durante el contorneado de celdas, no se han tenido en cuenta celdas demasiado pequeñas (tamaños de celda menores al 20% del promedio de la muestra), con motivo de analizar el efecto de cómo la pintura recubre las paredes laterales de las celdas.
- 2) Una segunda forma en la que sí se han incluido celdas pequeñas (aquellas en las que la pared del fondo ha sido casi completamente cubierta (Figura 7.11)), con el fin de comprobar los efectos reales que se producen al pintar una espuma y caracterizarla sin tener en cuenta ningún tipo de filtros.

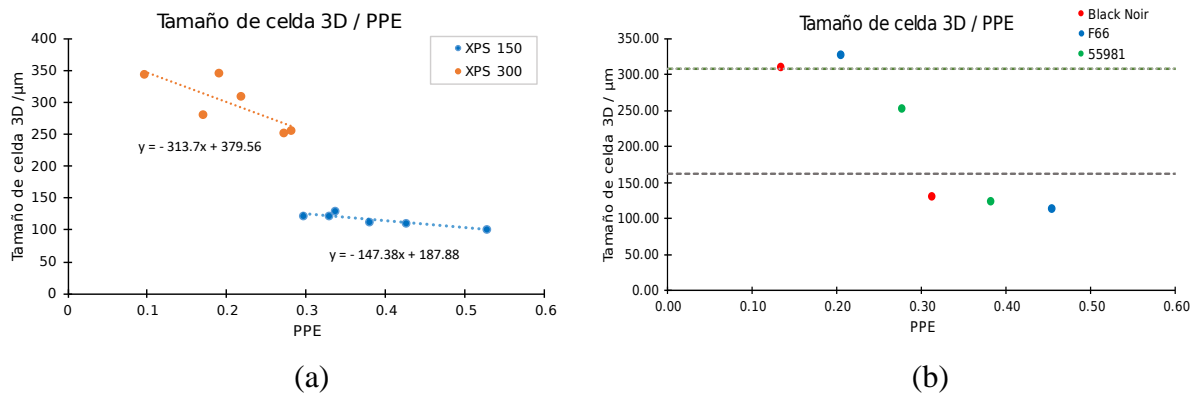


**Figura 7.10:** Resultados de la caracterización manual de espumas de peso medio de XPS 300 y XPS 150 según se tengan en cuenta o no celdas pequeñas en el análisis manual. a) Serie 1. b) Serie 2.

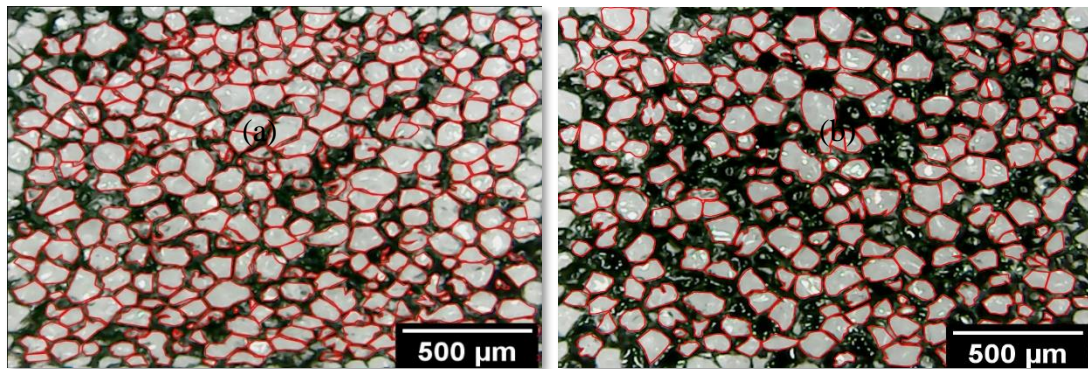


**Figura 7.11:** Ejemplo de celdas que muy pequeñas que no se han tenido en cuenta en un análisis, pero si en el otro (amarillo). Nótese que son de tamaños incluso menores a 50 micras.

Los primeros resultados (Figura 7.10) ya indican que el tamaño de celda tiende a decrecer con el aumento del PPE, justo como era de esperar: al estar la celda más cubierta de pintura, el tamaño de celda efectivo delimitado por el área no pintada es menor. El efecto en los resultados al tener en cuenta celdas pequeñas y no tenerlas es, obviamente, una bajada general del tamaño de celda. Una forma de ver la relación entre ambas variables es graficando los resultados de ambas series en una sola gráfica, según el análisis que tiene en cuenta celdas pequeñas. Efectivamente, se observa en la Figura 7.12 a) que el tamaño de celda tiende a decrecer con el PPE, a razón de, aproximadamente,  $-31.37$  veces por cada 0.1 puntos de PPE que aumenta en XPS 300, y  $-14.78$  veces en XPS 150. Además, el valor calculado resulta dar por debajo del valor de SEM, como era de esperar.



**Figura 7.12:** a) Resultados del tamaño de celda calculado a mano en función del PPE de las micrografías tomadas para las muestras de peso medio de ambas series. b) Resultado del tamaño de celda de las muestras de peso medio de ambas series promediado para cada pintura en cada tipo de espuma por separado.

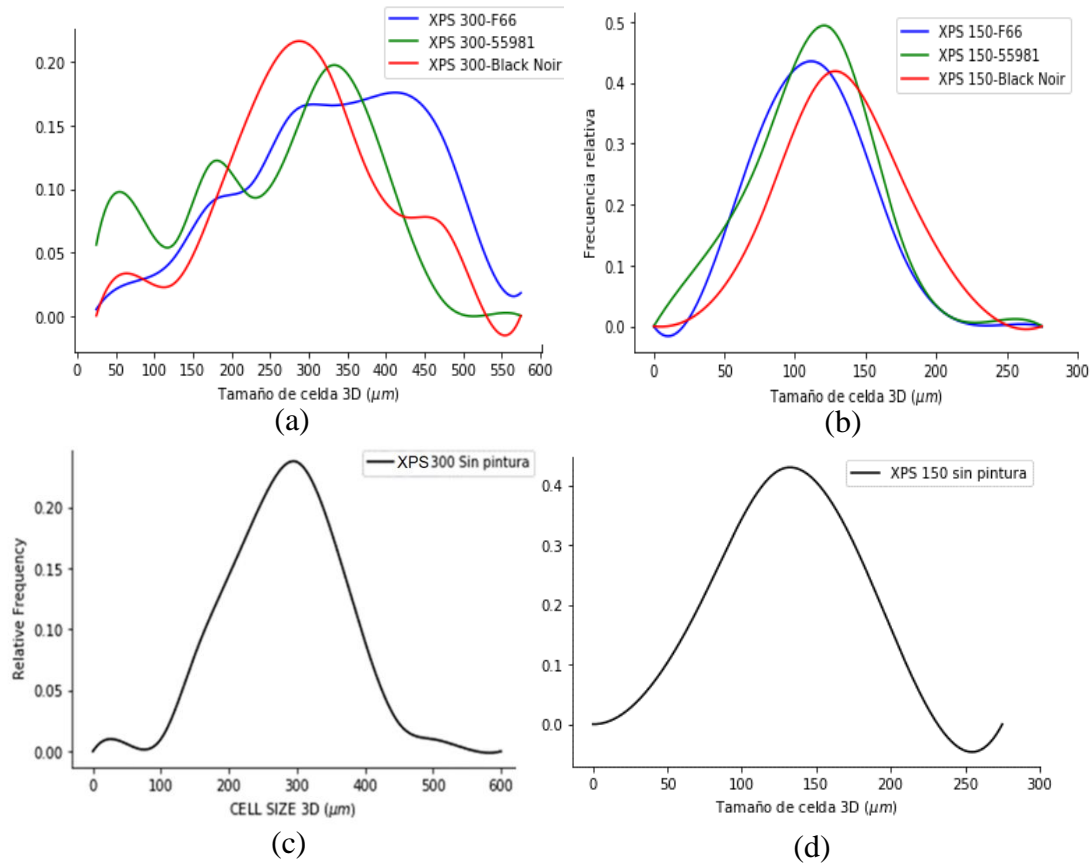


**Figura 7.13:** Ejemplos del contorneado manual de las imágenes de la Figura 7.8 en los casos a) 150 2G y b) 150 2B.

Y, para comprobar cuales han sido las pinturas que más han penetrado en el interior de las celdas y en qué cantidad, se han graficado los promedios de las muestras de ambas series que fueron pintadas con la misma pintura, es decir, según la Figura 7.7, se ha promediado el tamaño de celda y el PPE de las muestras 300 2R de ambas series, y lo mismo para todas las demás (Figura 7.12 b)). Se comprueba finalmente que las pinturas en base aceite son más penetrantes ya que sus puntos están situados más a la derecha (más PPE).

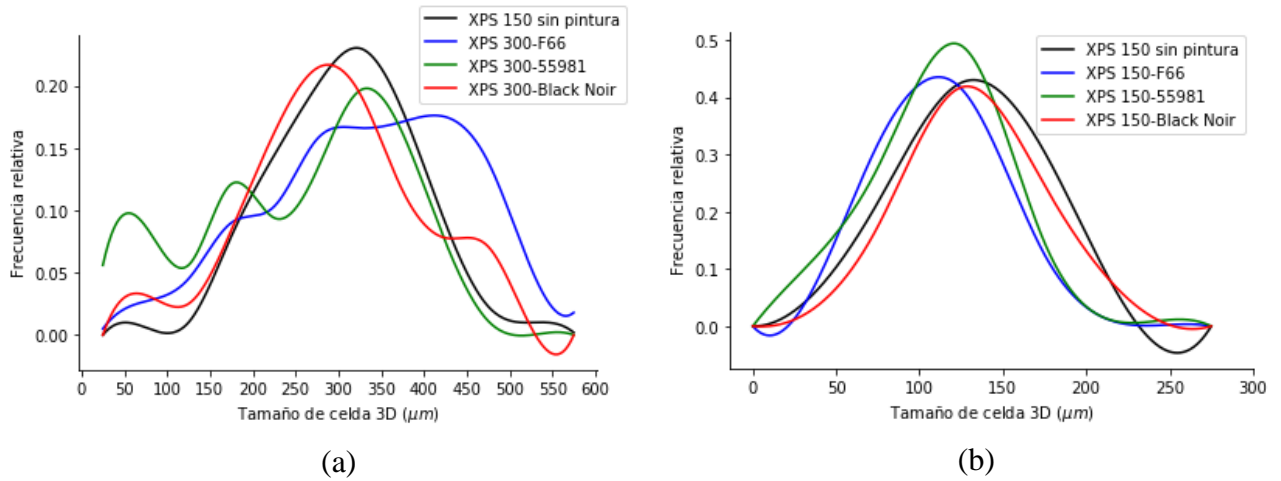
La distribución estadística o histograma de frecuencias de tamaños de celda refleja que, tras la aplicación de la pintura, surge un número alto de celdas con tamaños menores al 20% del promedio real de la muestra. Estas minúsculas celdas son producto del pintado y no de la

muestra en sí. Esto se deduce al ser éstas más frecuentes en la espuma con el menor tamaño de celda, pero sobre todo al compararlas con las distribuciones antes del pintado (ver Figuras 7.13 c) y d)).



**Figura 7.13:** Histograma de frecuencias de tamaños de celda calculados manualmente para las espumas XPS 300 y XPS 150 en la serie 2 en los casos a) y b) tras la aplicación de pintura; y c) y d) antes de la aplicación de pintura.

También se observa que, tras la aplicación de la pintura, el máximo de la curva se desplaza hacia la izquierda en todos los tipos de pintura. Esto es debido a que, en promedio, todas las celdas han sido cubiertas en su interior por un cierto porcentaje de pintura que podría considerarse como el PPE. Con lo cual, el tamaño de celda de todas ellas se ha debido reducir una cierta cantidad en promedio, la cual es retratada en el desplazamiento de los histogramas hacia la izquierda (ver Figura 7.14). En las pinturas de base aceite, en ambos casos, se observa la aparición de numerosas celdas a bajos tamaños de celda, cosa que parece contrastar la idea de que dichas pinturas penetran más acusadamente.



**Figura 7.14:** Histograma de frecuencias de tamaños de celda calculados manualmente para las espumas XPS 300 y XPS 150 de la serie 2, todas las curvas juntas.

Puede surgir la duda de si realmente se debería esperar un comportamiento lineal entre las variables tamaño de celda y PPE y si, en cualquier caso, se debería esperar una pendiente (entendida como la derivada en cada punto) mayor para el XPS 300 que para el XPS 150. Esto no es del todo intuitivo ya que, al ser el área una magnitud que depende del cuadrado del radio, la reducción del  $\phi_{3D}$  con el PPE podría ser distinta para tamaños de celda menores que para mayores. El resultado se demuestra de la siguiente manera:

Si se suponen celdas redondas, el radio de la celda se relaciona con su área tal que:

$$A = \pi r^2 \rightarrow r = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (7.9)$$

Aplicando las indicaciones del apartado 2.2 para el cálculo del tamaño de celda  $\phi$  en celdas circulares se obtiene:

$$\phi_{3D} = 1.273 \cdot 2r \quad (7.10)$$

Por otro lado:

$$PPE = \frac{A_p}{A_T} \quad (7.11)$$

donde  $A_p$  y  $A_T$  son el área pintada y el área total respectivamente. Esa expresión denota el PPE de una única celda donde se ha despreciado el área de fase sólida, que idealmente debería de ser nula. se obtiene que el área no pintada de la celda  $A$  se calcula tal que:

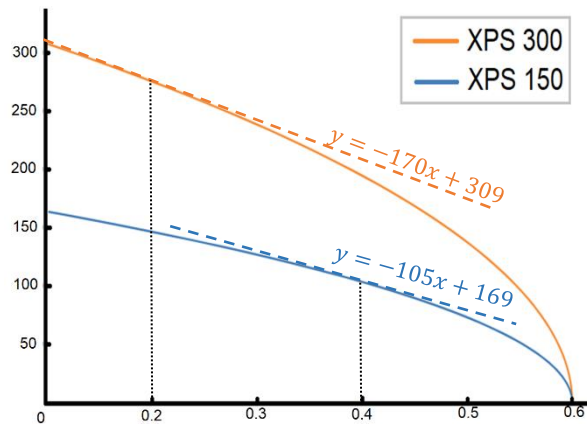
$$A = A_T - A_p = A_T - PPE \cdot A_T = A_T(1 - PPE) \quad (7.12)$$

Con lo que el tamaño de celda  $\phi_{3D}$  en función del PPE queda:

$$\phi_{3D} = 1.273 \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A_T(1 - PPE)} = 1.273 \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\pi r_T^2(1 - PPE)} \quad (7.13)$$

$$\rightarrow \boxed{\phi_{3D} = \phi_{3D,i} \sqrt{1 - PPE}} \quad (7.14)$$

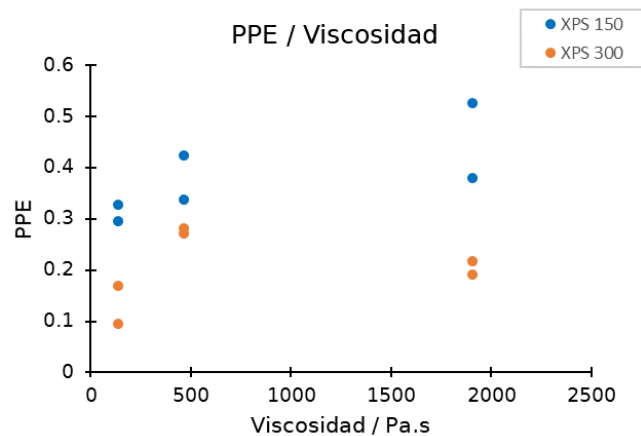
Donde  $\phi_{3D,i}$  denota el tamaño de celda en el instante inicial previo a la aplicación de la pintura. Se puede obtener por ejemplo vía SEM. Si se grafican las dos curvas correspondientes a las dos espumas estudiadas se obtiene:



**Figura 7.15:** Relación entre el tamaño de celda 3D y el PPE en el modelo de celdas esféricas.

Se concluye, entonces, que la relación esperada no debe ser exactamente lineal, aunque, en los puntos en los que se ha trabajado, es decir, para un PPE alrededor 0.2 en el caso de XPS 300 y alrededor de 0.4 para el XPS 150, se puede aproximar con poco error a una recta. Las ecuaciones de las rectas tangentes no parecen estar en buen acuerdo con las experimentales. Resulta que, en realidad, el tamaño de celda decrece aproximadamente al doble del ritmo teórico en esos intervalos. Esto se debe a que al aplicar la pintura surgen muchas más celdas con tamaños muy reducidos como muestran las Figuras 7.13 a) y b), reduciendo considerablemente el tamaño de celda. En cambio, el modelo teórico asume que todas las celdas son iguales ante el comportamiento de la pintura y la distribución sería una delta de Dirac.

Tras todo este desarrollo previo, solo falta tratar de visualizar la relación existente entre viscosidad y el PPE que producen las pinturas. Ya que la viscosidad es la cualidad de las pinturas de oponerse al movimiento, todo parecería indicar que las más viscosas deberían penetrar con más dificultad en el interior de la celda. Si se representan los valores del PPE obtenidos para ambas series de muestras descritas en el apartado anterior en función de la viscosidad de la tinta utilizada, se obtiene la siguiente gráfica:



**Figura 7.15:** Relación del PPE de las micrografías en las espumas de peso medio de ambas series con la viscosidad de las pinturas con las que fueron pintadas.

Se observa, en líneas generales, una tendencia del PPE a aumentar con la viscosidad, aunque no parece haber acuerdo en cuál de las pinturas es la más penetrante. En el caso del XPS 150 lo es la Noir 55981, mientras que para el XPS 300, lo es la Noir F66. No se cumple, por tanto, la idea de que las pinturas más viscosas penetran menos en el interior, al menos de manera general.



## 8. CONCLUSIONES

Se ha realizado un conjunto de caracterizaciones vía AutoCell de varias espumas de poliestireno extruido (XPS) con el fin de determinar las condiciones óptimas de trabajo en términos de campo de visión / magnificación o área de la imagen, altura del microscopio y preparación de la muestra. Mediante el cálculo del tamaño de celda y el error absoluto de las micrografías, se ha encontrado, comparando con los resultados de SEM, un intervalo óptimo situado entre las 100 y 300 celdas por imagen en el que los análisis de todas las espumas comprendidas en el rango de 200 – 600  $\mu\text{m}$  proporcionan buenos resultados.

En lo que concierne al estudio del pintado en términos de tipo de pintura y metodología para aplicarla sobre la muestra, se ha llevado a cabo una caracterización de las tres pinturas distintas, una en base agua y dos en base aceite, en términos de viscosidad y porcentaje de agua. Los resultados reflejan una mayor viscosidad en las pinturas de base aceite, lo que está en acuerdo con que, a mayor porcentaje de disolvente de agua, menor viscosidad. Las pinturas han sido utilizadas, posteriormente, en el pintado de dos muestras: XPS 150 y XPS 300, representativas del tamaño de celda mediano y bajo respectivamente. Mediante una nueva metodología de pintado más robusta y que garantiza la reproducibilidad de los experimentos al minimizar la interacción con el usuario, se han preparado varias muestras con distintos pesos y pinturas. El cálculo de los PPEs de las muestras preparadas con un peso de 0.700 *kg* muestra que mayores pesos provocan mayor penetración de la pintura en el interior de la espuma. Por otro lado, la caracterización mediante la creación de una máscara manual de dichas espumas demuestra que el tamaño de celda tiende a decrecer con el PPE siguiendo una tendencia aproximadamente lineal, pero más acusada que según los cálculos teóricos. Esto resulta ser debido a la aparición, tras el pintado, de numerosas celdas de tamaños de celda por debajo del 20% del valor promedio de la muestra. La comparación entre un análisis manual que no incluye dichas celdas y otro que sí lo hace proporciona evidencias empíricas de este efecto en la reducción del tamaño de celda.

Finalmente, un análisis que relaciona la viscosidad de las pinturas en función del PPE que han producido en las espumas preparadas mediante la nueva metodología con el peso de 0.700 *kg* indica que las pinturas en base aceite tienden a ser más penetrantes que la de base agua.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] «Sustainable Development Goals», *European Commission - European Commission*. [https://ec.europa.eu/info/strategy/international-strategies/sustainable-development-goals\\_en](https://ec.europa.eu/info/strategy/international-strategies/sustainable-development-goals_en) (accedido may 08, 2021).
- [2] L. J. Gibson, «Modelling the mechanical behavior of cellular materials», *Materials Science and Engineering: A*, vol. 110, pp. 1-36, mar. 1989, doi: 10.1016/0921-5093(89)90154-8.
- [3] C. Sáiz Arroyo, «Fabricación de materiales celulares mejorados basados en Poliolefinas. Relación procesado-composición-estructura-propiedades», Universidad de Valladolid, 2012. doi: 10.35376/10324/1759.
- [4] J. Pinto, E. Solórzano, M. A. Rodríguez-Perez, y J. A. de Saja, «Characterization of the cellular structure based on user-interactive image analysis procedures», *Journal of Cellular Plastics*, vol. 49, n.º 6, pp. 555-575, nov. 2013, doi: 10.1177/0021955X13503847.
- [5] S. Pérez Tamarit, «Structural characterization of solid cellular polymers by X-ray tomography and light scattering», Universidad de Valladolid, 2019. doi: 10.35376/10324/36273.
- [6] Schindelin, J., Rueden, C. T., Hiner, M. C., & Eliceiri, K. W. (2015)., *ImageJ*. [En línea]. Disponible en: The ImageJ ecosystem: An open platform for biomedical image analysis. *Molecular Reproduction and Development*, 82(7–8), 518–529. doi:10.1002/mrd.22489
- [7] «What is Extruded Polystyrene - XPS - Definition». <https://www.thermal-engineering.org/what-is-extruded-polystyrene-xps-definition/> (accedido may 10, 2021).
- [8] «CellMat Technologies – Línea de espumado por extrusión – PBA». <http://www.cellmattechnologies.com/linea-de-espumado-por-extrusion/> (accedido jun. 23, 2021).
- [9] R. Brezny y D. J. Green, «The effect of cell size on the mechanical behavior of cellular materials», *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 38, n.º 12, pp. 2517-2526, dic. 1990, doi: 10.1016/0956-7151(90)90263-G.
- [10] FOAMTECH, «Open Cell Foam Vs. Closed Cell Foam: Best Definitive Guide», *FOAMTECH*. <https://www.foamtechchina.com/open-cell-foam-vs-closed-cell-foam/> (accedido may 09, 2021).
- [11] D20 Committee, «Test Method for Cell Size of Rigid Cellular Plastics», ASTM International. doi: 10.1520/D3576-20.
- [12] «Alberto Cruz, Optimización de pinturas decorativas base agua mediante aditivos dispersantes y espesantes».

- [13] «Esther Pascual Gutiérrez, Estudio Del Comportamiento Reológico De Un Fluido Reo-Espesante».
- [14] E. Scholz, *Karl Fischer Titration*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984. doi: 10.1007/978-3-642-69989-4.
- [15] «EMD Chemicals AQUASTAR Tech Notes, KF\_Titration\_Basics».
- [16] «Desiccant Types - SorbentSystems.com». [https://www.sorbentsystems.com/desiccants\\_types.html](https://www.sorbentsystems.com/desiccants_types.html) (accedido may 11, 2021).
- [17] «Learn Areal Magnification in 2 minutes.» <https://www.toppr.com/ask/content/story/areal-magnification-7894/> (accedido may 09, 2021).
- [18] D. H. Krinsley, Ed., *Backscattered scanning electron microscopy and image analysis of sediments and sedimentary rocks*. Cambridge, U.K. ; New York: Cambridge University Press, 1998.
- [19] J. V. A. Felipe, «PINTURAS, BARNICES y AFINES: Composición, formulación y», p. 235, 2020.
- [20] R. Inc, «Viscosity of Newtonian and Non-Newtonian Fluids». <https://www.rheosense.com/applications/viscosity/newtonian-non-newtonian> (accedido jun. 26, 2021).
- [21] E. Laguna Gutierrez, «UNDERSTANDING THE FOAMABILITY OF COMPLEX POLYMERIC SYSTEMS BY USING EXTENSIONAL RHEOLOGY», Universidad de Valladolid, Valladolid.