



Pigmentos cerámicos de alta absorción y conductividad térmica para colectores solares

Autor: Carina Gargori García

Institución: Universidad Jaume I de Castelló

Otros autores: Roberto Galindo (Universidad Jaume I de Castelló); Mario Llusar (Universidad Jaume I de Castelló); Natalia Fas (Universidad Jaume I de Castelló); Guillermo Monrós (Universidad Jaume I de Castelló)

Resumen

En la presente comunicación se presenta la síntesis en su caso y la caracterización de pigmentos cerámicos para baldosas cerámicas de gres porcelánico, que incrementan la absorción y conductividad térmica de las mismas, para su aplicación en colectores solares por absorción. Se utiliza pasta de gres porcelánico convencional a la que se añaden, por molturación manual en seco, los pigmentos cerámicos. Los polvos se conforman en prensa de laboratorio a 180 Kg/cm² y posteriormente las piezas de 40 mm de diámetro y 12 g de peso en crudo (5,5 mm de espesor aproximadamente) son cocidas en ciclo convencional de gres porcelánico a 1185°C. Además de óxidos metálicos y sus mezclas, añadidas directamente, se han utilizado la hematita de hierro-cromo (Fe,Cr)₂O₃, la espinela de cobre-cromo CuCr₂O₄ y la espinela de manganeso-hierro (jacobsita). Los mejores resultados, que concuerdan con la alta absorción espectral en el infrarrojo cercano y visible, se obtienen con la la espinela de cobre-cromo, con resultados similares a los pigmentos con óxido de cobre y la mezcla de óxidos de cobre-hierro

Palabras clave: colector solar, pigmento cerámico, absorción térmica, conductividad térmica

1. Introducción y experimental.

En la presente comunicación se presenta la síntesis y la caracterización de pigmentos cerámicos para baldosas cerámicas de gres porcelánico que incrementan la absorción y conductividad térmica de las mismas. Las baldosas de alta absorción y conductividad térmica podrían ser utilizadas como sistemas de absorción en colectores solares resistentes y de bajo coste (1). Se ha utilizado una pasta de gres porcelánico convencional (mezcla triaxial de arcillas plásticas blancas ball-clay 35-45%, feldespato sódico-potásico 25-40% y cuarzo 15-30%) (2) a la que se añaden, por molturación manual en seco, los pigmentos cerámicos. Los polvos se conforman en prensa de laboratorio a 180 Kg/cm² y posteriormente las piezas de 40 mm de diámetro y 12 g de peso en crudo (5,5 mm de espesor aproximadamente) son cocidas en ciclo convencional de gres porcelánico a 1185°C.

Las piezas se caracterizan por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Vis-NIR por reflectancia difusa, medida de color CIEL*a*b* así como medidas de contracción de las muestras cocidas respecto de las conformadas en crudo y la estimación de su absorción y conductividad térmica utilizando el dispositivo de la Figura 1: con una lámpara halógena de 50 w se calienta la superficie exterior de la pieza a través de un orificio circular sobre una pared de cartón de 30 mm de diámetro de exposición, dos termopares miden la temperatura de la superficie externa expuesta directamente a la luz (T_1) y la de la exterior (T_2). Alcanzado el estado estacionario (30 min de exposición aproximadamente), se miden la temperatura interna y la externa. La luz solar presenta un espectro en el que aproximadamente el 55% es radiación infrarroja cercana (NIR 750-1500 nm) y un 45% visible. La luz de incandescencia de lámparas halógenas presentan una intensidad NIR del orden del 69% y visible del orden del 29% (Figura 2).

Figura 1. Estimación de conductividad y absorción térmica.

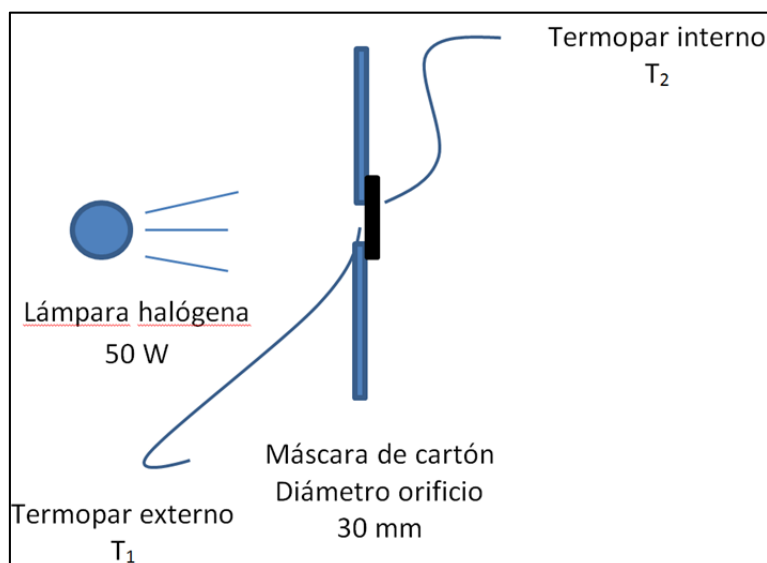
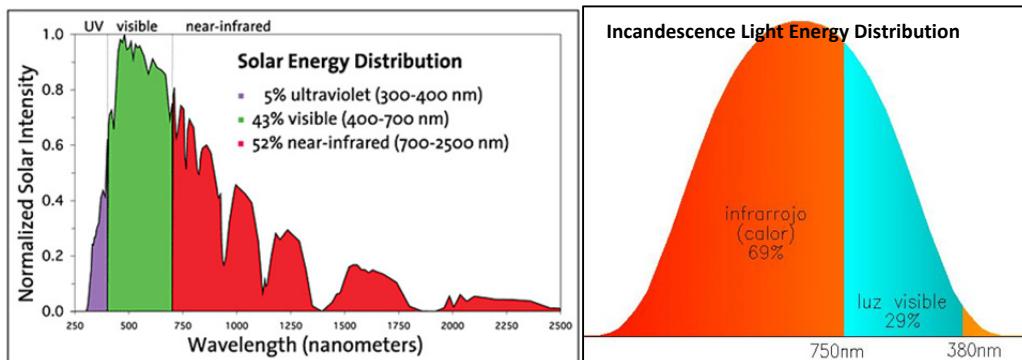


Figura 2. Espectro solar y comparación con la luz de incandescencia.



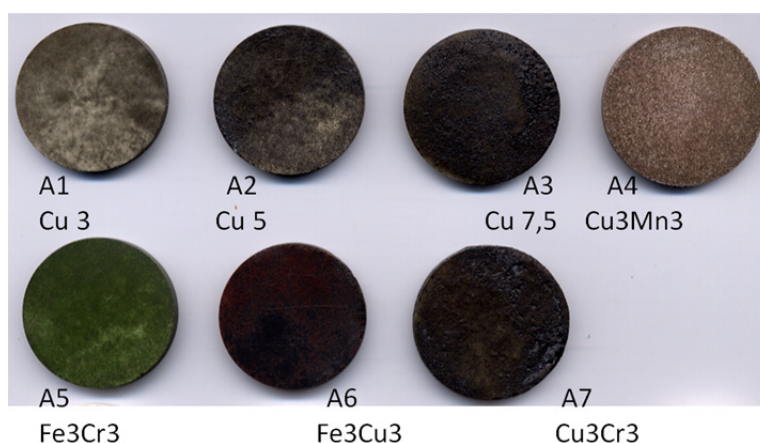
2. Resultados y discusión.

Como se ha indicado anteriormente se han estudiado baldosas de gres porcelánico pigmentadas por adición de óxidos cerámicos (suministrados por Alfarben S.A.) al polvo de gres porcelánico convencional y también pigmentos cerámicos previamente sintetizados a la temperatura óptima en cada caso. Este tipo de pigmentación de las baldosas se conoce en el sector cerámico como “coloración en masa”.

2.1. Baldosas de gres porcelánico pigmentadas con óxidos simples.

Se prepararon muestras con adiciones crecientes de CuO (3%, 5%, 7,5% y 12%) así como mezclas equiponderales de óxidos de cobre con óxidos de manganeso y cromo y también de cromo y hierro. Las piezas calcinadas obtenidas se presentan en la Figura 3.

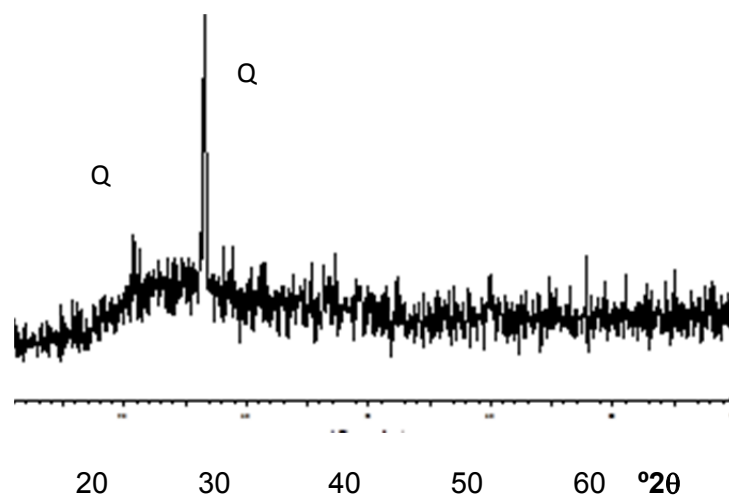
Figura 3. Piezas calcinadas de coloración en masa de óxidos simples.



La caracterización por DRX de las piezas presenta el difractograma de la Figura 4, que corresponde a la pieza obtenida con la adición alta de CuO (12%), descartada por dilatación y desgasificación. En el difractogramán sólo se detectan picos de cuarzo sobre el halo vítreo de sílice. La baja cantidad de óxidos utilizados y su disolución en la fase

vítrea impide la detección en las condiciones de difracción utilizadas (velocidad de goniómetro de $0,05^{\circ}2\theta/s$ y tiempo de irradiación de 10 segundos).

Figura 4. DRX de la pieza obtenida con la adición alta de CuO (12%). Q=Cuarzo.



En la Tabla 1 se presenta Contracción de las piezas en la cocción de las piezas calcinadas de coloración en masa de óxidos simples. Y en la Tabla 2 las medidas térmicas.

Tabla 1. Contracción de las piezas en la cocción de las piezas calcinadas de coloración en masa de óxidos simples.

MEZCLAS		% Diámetro CONTRACCIÓN	% Espesor CONTRACCIÓN
SIN ADITIVO	100% PORCELÁNICO	4,3	4,2
A1	3% CuO	10,7	7,7
A2	5% CuO	7,7	1,8
A3	7,5% CuO	5,3	-1,2 (expande)
A4	3% CuO +3% MnO ₂	10,7	10,1
A5	3% Fe ₂ O ₃ +3% Cr ₂ O ₃	5,8	6,2
A6	3% Fe ₂ O ₃ +3% CuO	10,3	11,2
A7	3% CuO +3% Cr ₂ O ₃	10,1	10,2

Tabla 2. Medidas térmicas de las piezas calcinadas de coloración en masa de óxidos simples.

MEZCLAS		T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	ΔT (°C)
SIN ADITIVO	100% PORCELÁNICO	72,4	50,7	21,7
A1	3% CuO	79,3	65,3	14,0
A2	5% CuO	79,6	65,3	14,3
A3	7,5% CuO	77,5	66,4	11,1
A4	3% CuO +3% MnO ₂	84,4	68,5	15,9
A5	3% Fe ₂ O ₃ +3% Cr ₂ O ₃	77,6	59,4	18,2
A6	3% Fe₂O₃ +3% CuO	78,2	69,1	9,1
A7	3% CuO +3% Cr ₂ O ₃	82,5	66	16,5

Los mejores resultados estimados tanto para composición, absorción (mayor temperatura alcanzada en la exposición T₂) así como en la conducción térmica (menor pérdida de temperatura en la exposición ΔT) se han indicado en negrita en la Tabla 2. Los mejores resultados de conductividad se obtienen con la adición de la mezcla 3% Fe₂O₃ + 3% CuO y también con la adición del 7,5% de CuO, pero la estabilidad del material no es buena en este último caso al descomponer el CuO y producir emisiones gaseosas que aumentan el espesor de la pieza (Tabla 1) por lo que la adición del 5% se considera óptima ya que mejora a la del 7,5% en la estimación de absorción al alcanzar mayor temperatura de exposición T₂. Si bien los resultados térmicos mejoran significativamente a los del gres porcelánico sin aditivos, la estabilidad dimensional de las plaquetas puede ser un problema al presentar contracciones térmicas del orden del 10% frente al 4% del gres porcelánico sin aditivar.

2.2. Utilización de pigmentos cerámicos.

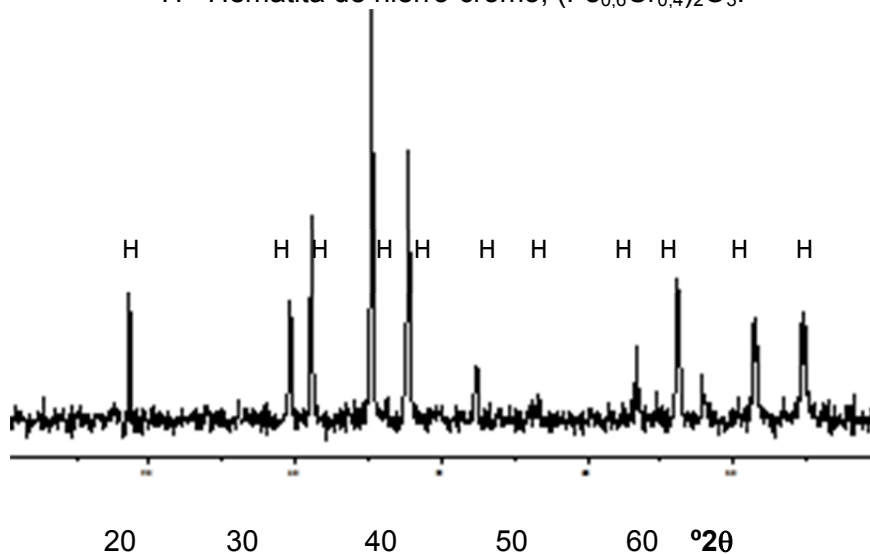
Los pigmentos cerámicos son fases cristalinas de alta estabilidad térmica y frente al ataque por los vidriados (son insolubles en los mismos), manteniéndose sus partículas cristalinas estables en las pastas cerámicas (3,4). Esta estabilidad permite una mayor fiabilidad en las propiedades del material pigmentado. Se han utilizado tres pigmentos negros susceptibles de mayor capacidad absorbente así como susceptibles de poder ser obtenidos con bajo impacto ambiental y a partir de residuos industriales (5,6). Estos pigmentos se han obtenido por el método cerámico a partir de la mezcla de los óxidos suministrados por Alfarben (99% de pureza). Los óxidos se homogeneizan en medio acetona en un mortero de ágata. Evaporada la acetona al aire los polvos son calcinados a su temperatura de síntesis. Los resultados obtenidos en cada caso se discuten a continuación.

a) Hematita de hierro-cromo, $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$.

El pigmento se obtiene por calcinación a 1200°C durante 3 h de una mezcla de hematita Fe_2O_3 y eskolaita Cr_2O_3 suministrados por Alfarben (99% de pureza). La difracción de rayos X de los polvos obtenidos se presenta en la Figura 5 en la que solo se identifican picos de la disolución sólida hematita de hierro-cromo, $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$.

Figura 5. DRX de los polvos de Hematita de hierro-cromo, $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$ a 1200°C.

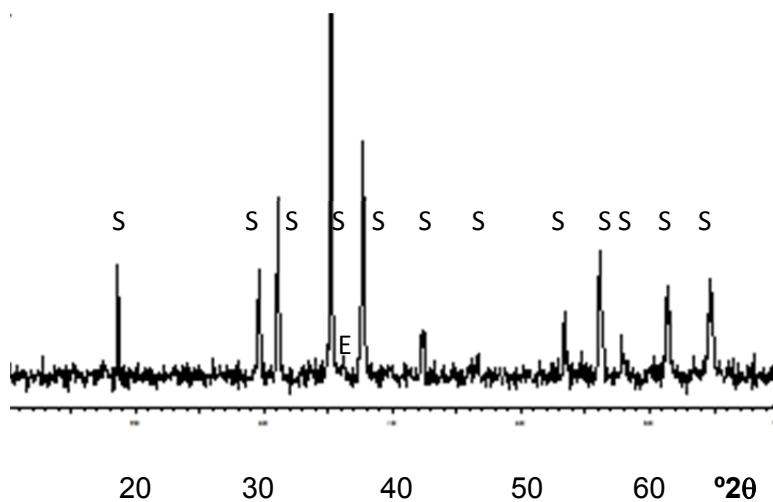
H= Hematita de hierro-cromo, $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$.



b) espinela de cobre-cromo, CuCr_2O_4 .

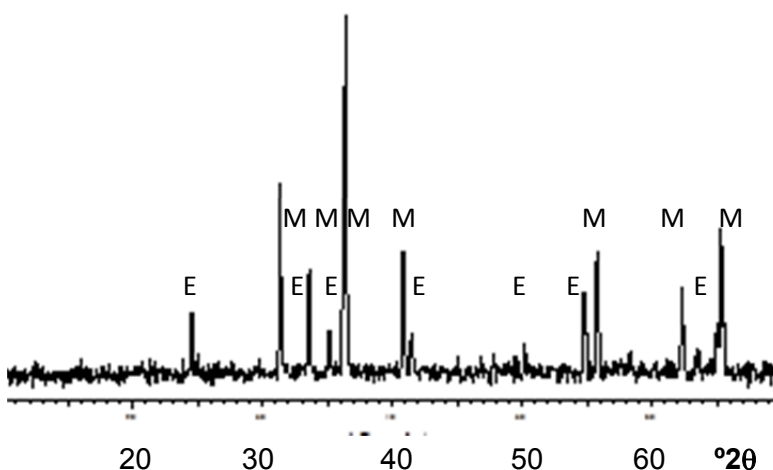
El pigmento se obtiene por calcinación a 1000°C durante 3 h de una mezcla de tenorita CuO y eskolaita Cr_2O_3 suministrados por Alfarben (99% de pureza). La difracción de rayos X de los polvos obtenidos se presenta en la Figura 6 en la que se identifican picos de espinela de cobre-cromo, CuCr_2O_4 y picos residuales de muy baja intensidad de eskolaita Cr_2O_3 .

Figura 6. DRX de los polvos de espinela de cobre-cromo, CuCr_2O_4 a 1000°C .
 S= espinela de cobre-cromo, CuCr_2O_4 , E= eskolaita Cr_2O_3



Sin embargo, la espinela de cobre-cromo, CuCr_2O_4 descompone en Mcconnellita CuCrO_2 y óxido de cromo a la temperatura de cocción del porcelánico tal y como muestra el difractograma de los polvos calcinados a 1200°C de la Figura 7.

Figura 7. DRX de los polvos de espinela de cobre-cromo, CuCr_2O_4 a 1200°C .
 M= Mcconnellita CuCrO_2 y, E= eskolaita Cr_2O_3

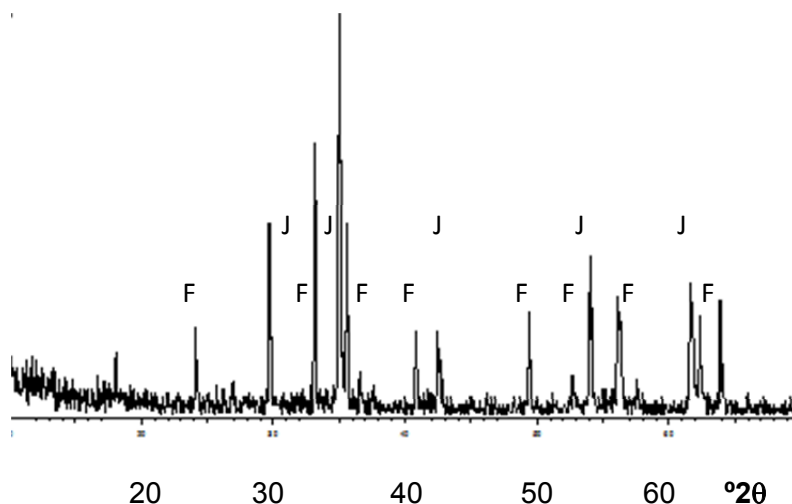


c) espinela de manganeso-hierro MnFe_2O_4 (Jacobsita).

El pigmento se obtiene por calcinación a 1200°C durante 3 h de una mezcla de pirolusita MnO_2 y hematita Fe_2O_3 suministrados por Alfarben (99% de pureza). La difracción de rayos X de los polvos obtenidos se presenta en la Figura 8 en la que se identifican picos

de espinela de manganeso-hierro $MnFe_2O_4$ y picos de media intensidad de hematita Fe_2O_3 .

Figura 8. DRX de los polvos de espinela de manganeso-hierro $MnFe_2O_4$ a $1200^\circ C$.
 J= espinela de manganeso-hierro $MnFe_2O_4$ (Jacobsita), F= Hematita Fe_2O_3



En la Figura 9 se presenta la fotografía de las piezas coloreadas con los pigmentos añadidos al 5% en la pasta de gres porcelánico y la muestra en blanco de gres porcelánico sin aditivos. En la Tabla 3 se presenta el estudio de estabilidad dimensional con la contracción de las piezas en la cocción de las piezas de coloración en masa con pigmentos y en la Tabla 4 las medidas térmicas. En ambos casos se comparan con las mejores piezas obtenidas en el estudio anterior con adición de óxidos simples que se prepararon y midieron de nuevo en las mismas condiciones experimentales que las piezas coloreadas con los pigmentos.

Figura 9. Fotografía de las piezas coloreadas con los pigmentos añadidos al 5% en la pasta de gres porcelánico y la muestra en blanco de gres porcelánico sin aditivos.


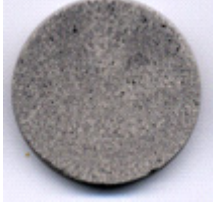


			
Porcelánico sin aditivos $L^*a^*b^*=87,8/1,6/7,9$	5% $(Fe_{0,6}Cr_{0,4})_2O_3$ $60,1/0,0/3,8$	5% $CuCr_2O_4$ $45,5/-0,3/9,1$	5% $MnFe_2O_4$ $82,3/0,9/6,4$

Tabla 3. Contracción de las piezas en la cocción de las piezas calcinadas de coloración en masa de pigmentos.

PIGMENTOS		% Diámetro CONTRACCIÓN	% Espesor CONTRACCIÓN
SIN ADITIVO	100% PORCELÁNICO	4,3	4,2
A2	5% CuO	10,7	7,7
A6	3% Fe ₂ O ₃ +3% CuO	10,3	11,2
P1	5% (Fe _{0,6} Cr _{0,4}) ₂ O ₃	5,2	5,5
P2	5% CuCr ₂ O ₄	7,9	9,3
P3	5% MnFe ₂ O ₄	4,0	4,6

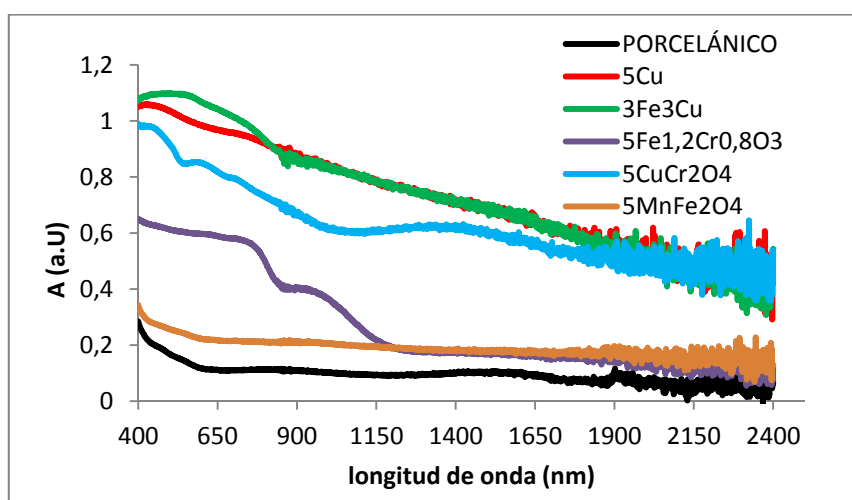
Tabla 4. Medidas térmicas de las piezas calcinadas de coloración en masa de óxidos simples.

PIGMENTOS		T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	ΔT (°C)
SIN ADITIVO	100% PORCELÁNICO	77±2	50±2	27±4
A2	5% CuO	88±1	70,0±0,6	18,0±0,8
A6	3% Fe ₂ O ₃ +3% CuO	87±4	67±4	20,0±0,6
P1	5% (Fe _{0,6} Cr _{0,4}) ₂ O ₃	78±2	56±3	23±1
P2	5% CuCr₂O₄	86±2	69±1	16±2
P3	5% MnFe ₂ O ₄	77±3	56±1	20±2

Los mejores resultados estimados tanto para composición, absorción (mayor temperatura alcanzada en la exposición T₂) así como en la conducción térmica (menor pérdida de temperatura en la exposición ΔT) se han indicado en negrita en la Tabla 4. Los mejores resultados se obtienen con la espinela de cromo-cobre, con resultados similares a los pigmentos con óxido de cobre y la mezcla de óxidos de cobre-hierro. Estos resultados concuerdan con los espectros de absorción Vis-NIR que se presentan en la Figura 10, donde se puede observar la alta absorción espectral en el infrarrojo cercano y visible que se obtiene con la espinela de cobre-cromo, con resultados similares a los pigmentos con óxido de cobre y la mezcla de óxidos de cobre-hierro. A pesar de estos buenos resultados la estabilidad dimensional de las piezas con el pigmento espinela de cobre-cromo es similar a las de las piezas conformadas con la adición de óxidos simples (Tab. 3), si se requiriera una estabilidad dimensional óptima la hematita de hierro-cromo y la

jacobsita mejoran la conductividad térmica del gres porcelánico manteniendo la estabilidad dimensional, aunque la capacidad de absorción es similar.

Figura 10. Espectros Vis-NIR de las piezas coloreadas indicadas.



3. Conclusiones.

Se han caracterizado piezas de gres porcelánico para su posible utilización como absorbentes en colectores solares de absorción. La utilización de adiciones de óxidos simples en coloración en masa induce un aumento de la contracción de las piezas aunque las mejora de forma significativa utilizando tenorita CuO o mezclas equiponderales de tenorita CuO y hematita Fe₂O₃. Con el fin de conferir estabilidad dimensional a las piezas se han utilizado pigmentos negros en coloración en masa al 5% tales como la hematita de cromo-hierro, la espinela de cobre-cromo o la espinela de manganeso-hierro. Los mejores resultados se obtienen con la espinela de cromo-cobre, con resultados similares a los pigmentos con óxido de cobre y la mezcla de óxidos de cobre-hierro. Estos resultados concuerdan con los espectros de absorción Vis-NIR, donde se puede observar la alta absorción espectral en el infrarrojo cercano y visible que se obtiene con la espinela de cobre-cromo, con resultados similares a los pigmentos con óxido de cobre y la mezcla de óxidos de cobre-hierro. A pesar de estos buenos resultados la estabilidad dimensional de las piezas con el pigmento espinela de cobre-cromo es similar a las de las piezas conformadas con la adición de óxidos simples, si se requiriera una estabilidad dimensional óptima la hematita de hierro-cromo y la espinela de manganeso-hierro mejoran la conductividad térmica del gres porcelánico manteniendo la estabilidad dimensional, aunque la capacidad de absorción es similar.

Agradecimientos: los autores agradecen la financiación al “*Ministerio de Economía y Competitividad*” (Proyecto MAT2012-36988-C02-01)

Referencias.

- (1) Martin Roeb, Martina Neises, Nathalie Monnerie, Christian Sattler and Robert Pitz-Paa, Technologies and trends in solar power and fuels, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 2503-2511.
- (2) Biffi, G., 1997, *Gres porcellanato- manuale di fabbricazione e tecniche di impiego*, Gruppo, Editoriale Faenza Editrice. Faenza. Italia. 312 p.
- (3) G. Monrós, Pigment, ceramic, *Encyclopedia of Color Science and Technology*, Ronnier Luo ed., Springer 2014.
<http://www.springerreference.com/docs/html/chapterdbid/348055.html>.
- (4) Monrós G., Badenes J.A., García A., Tena M.A. (2003) *El color de la Cerámica. Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica*, pp. 146-179. ed. Universitat Jaume I.
- (5) G. Costa, V.P. Della, M.J. Ribeiro, A.P.N. Oliveira, G. Monrós, J.A. Labrincha, *Synthesis of black ceramic pigments from secondary raw materials*, *Dyes and Pigments* 77(2008)137-144.
- (6) *Desarrollo de ecopigmentos negros de espinela dopada alternativos a los ferritos tradicionales mediante presión y procesados sol-gel*. Tesis Doctoral, Dr. Javier Calbo Paús, Escuela de Tecnología y ciencias Experimentales de la Universidad Jaume I de Castellón. Enero 2003.