

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

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.

EXPERIMENTAL

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 (T₁) y la de la exterior (T₂). 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.

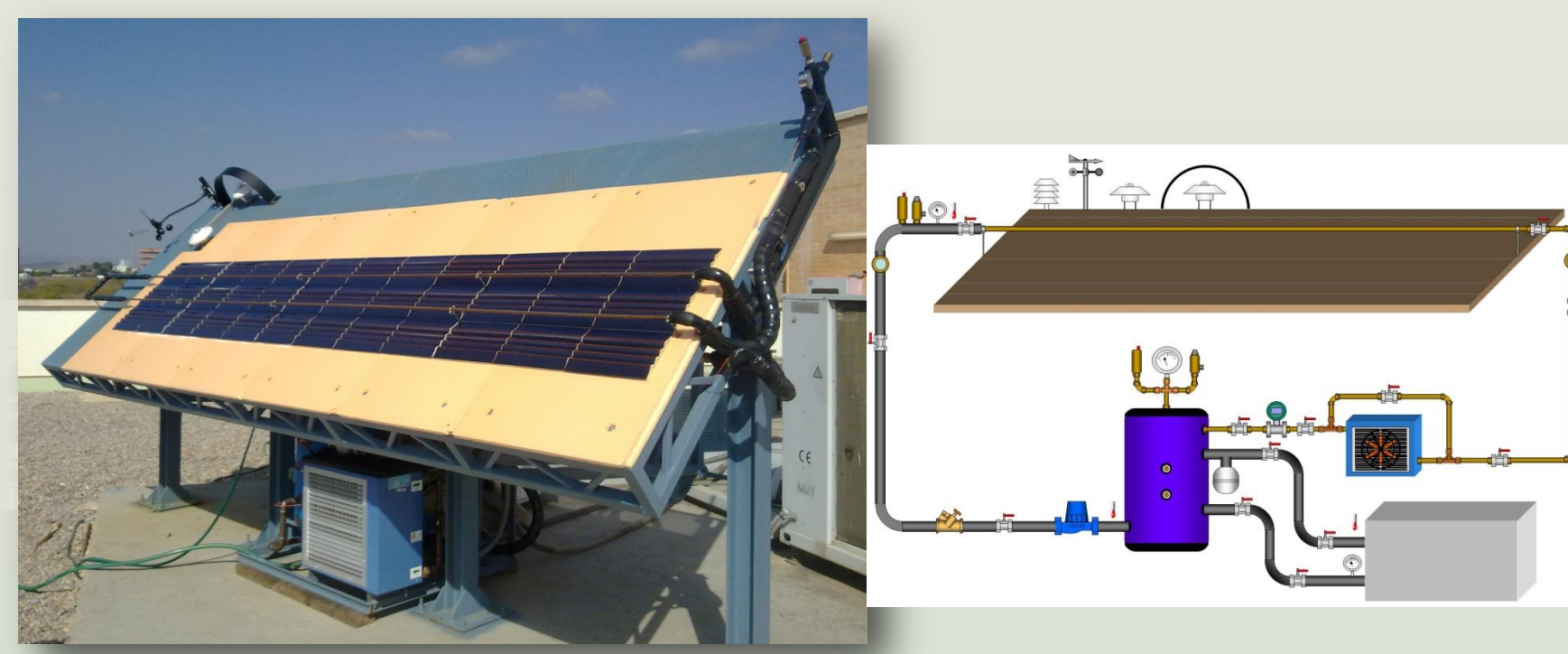
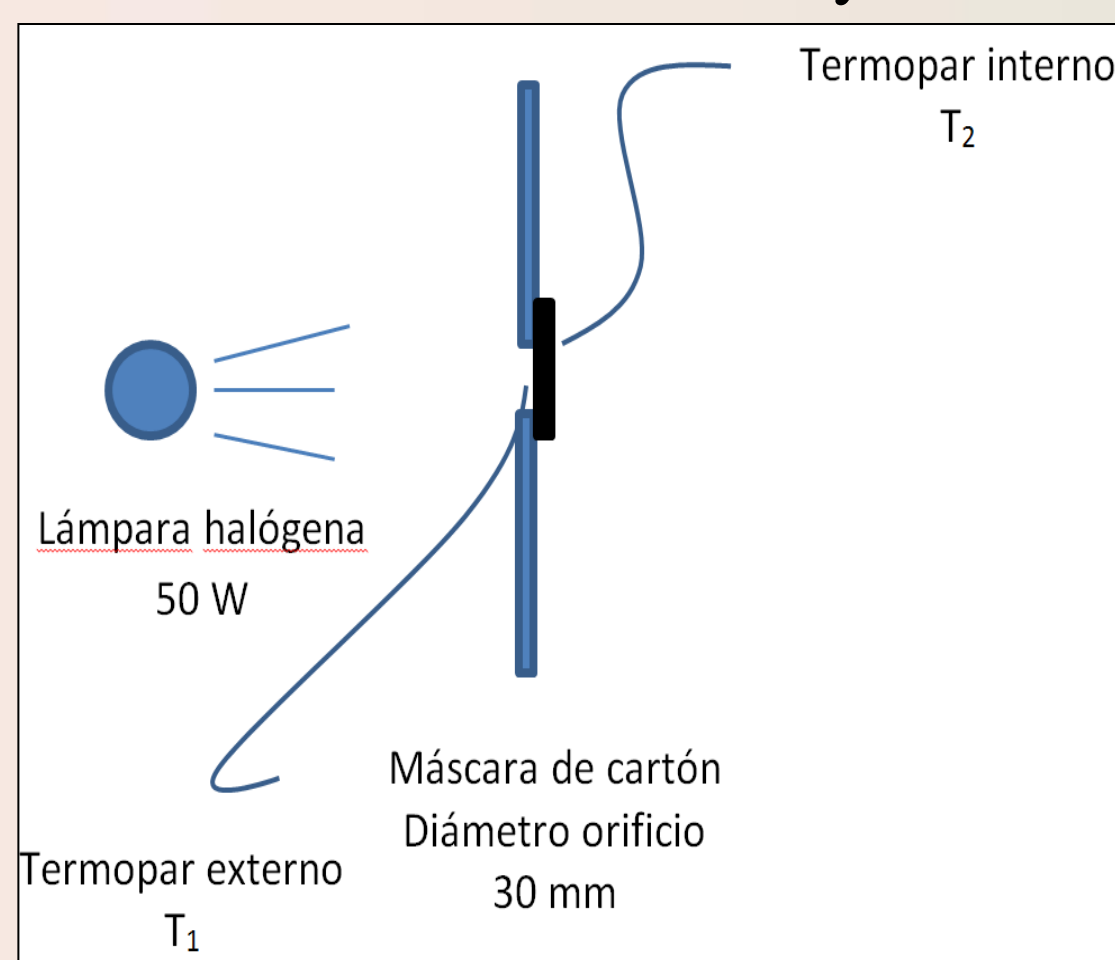
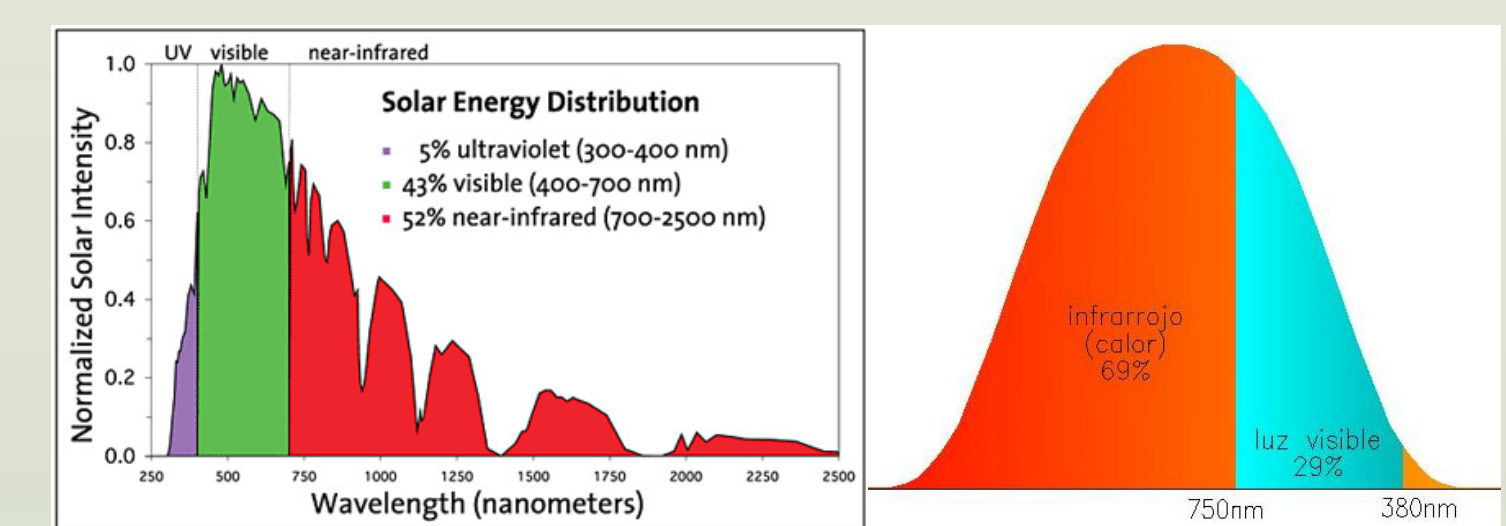


Figura 2. Espectro solar y comparación con la luz de incandescencia.



RESULTADOS

COLORACIÓN CON MEZCLAS DE ÓXIDOS METÁLICOS

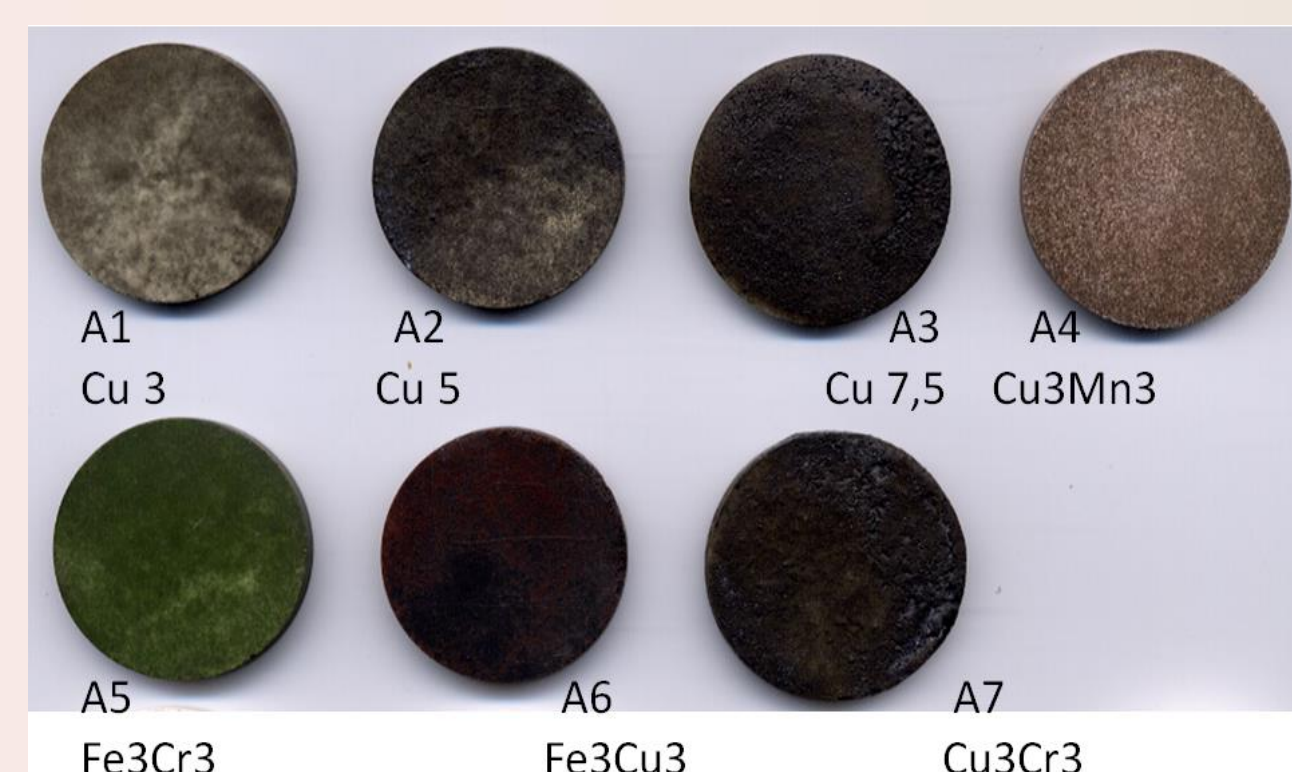
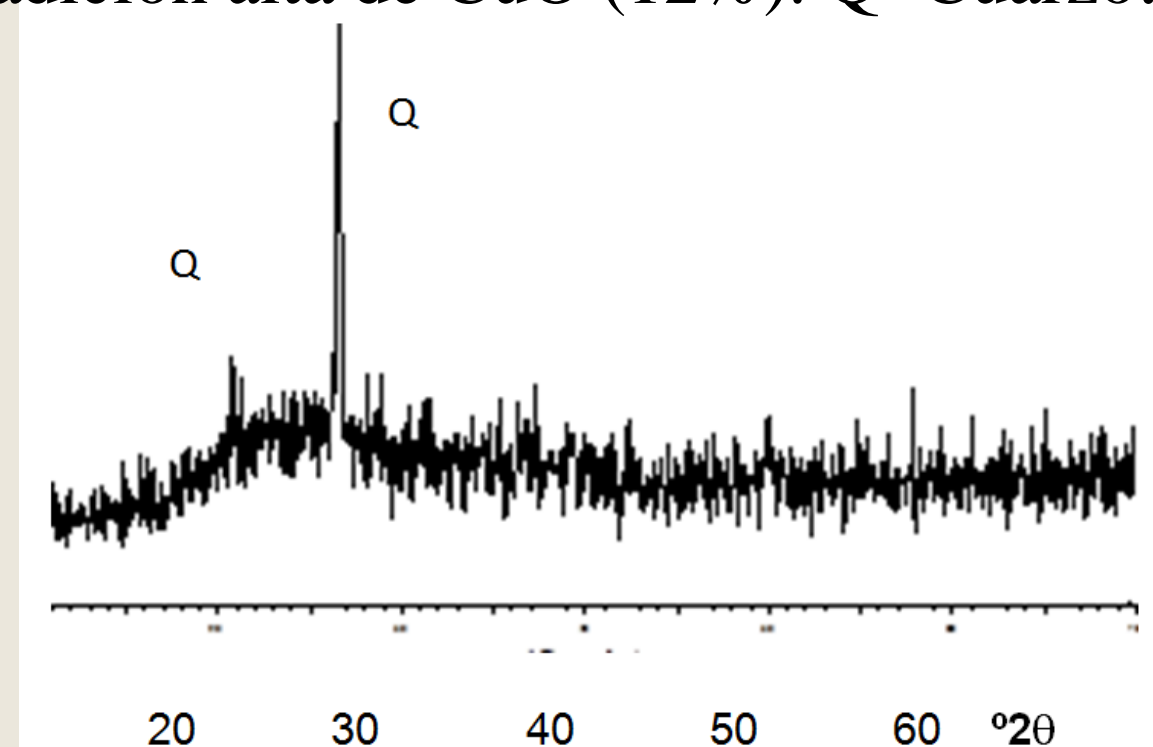


Figura 4. DRX de la pieza obtenida con la adición alta de CuO (12%). Q=Cuarzo.



COLORACIÓN CON PIGMENTOS CERÁMICOS

Porcelánico	5% (Fe _{0,6} Cr _{0,4}) ₂ O ₃	5% CuCr ₂ O ₄	5% MnFe ₂ O ₄
L*a*b*=87,8/1,6/7,9	60,1/0,0/3,8	45,5/-0,3/9,1	82,3/0,9/6,4

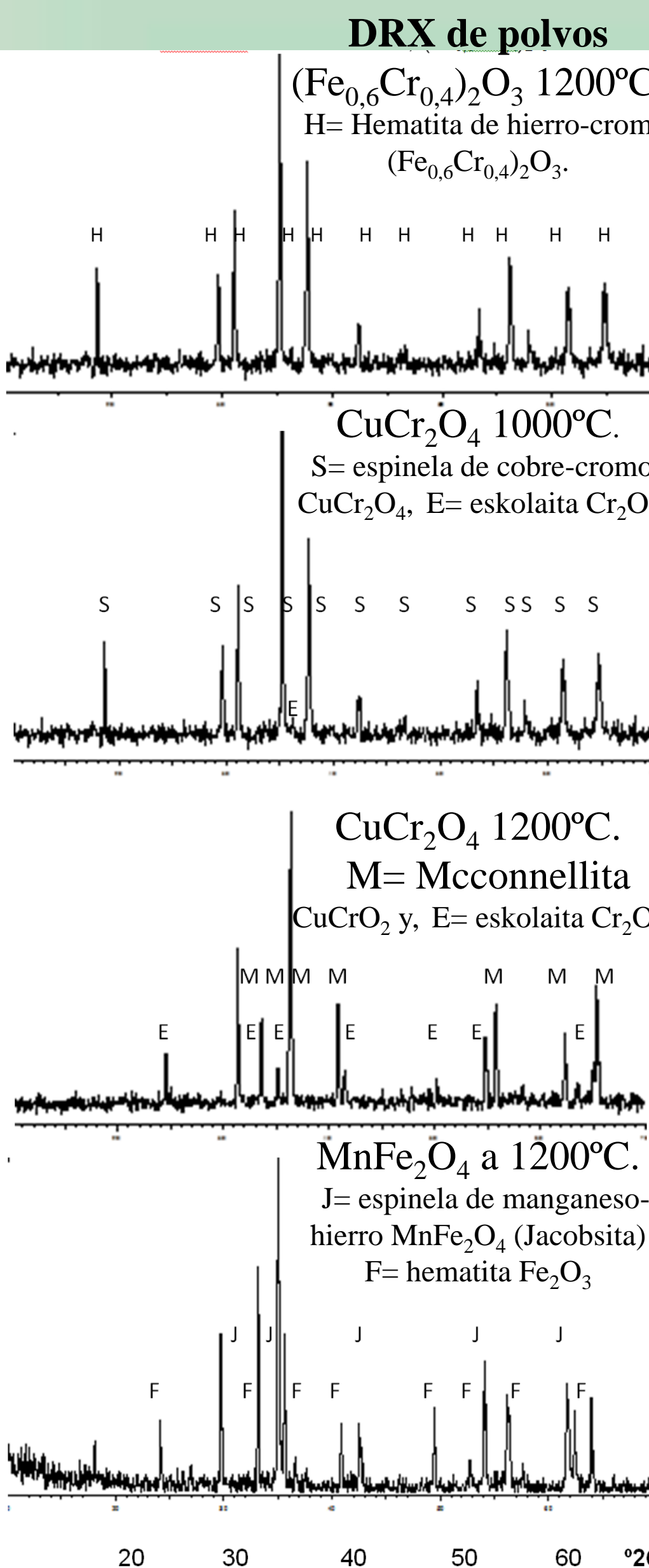


Tabla 3. Contracción de las piezas en la cocción de las piezas calcinadas de coloración en masa de pigmentos.

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

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

MEZCLAS	100% PORCELÁNICO	% Diámetro CONTRACCIÓN	% Espesor CONTRACCIÓN
SIN ADITIVO	ICO	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%	72,4	50,7
A1	3% CuO	79,3	65,3
A2	5% CuO	79,6	65,3
A3	7,5% CuO	77,5	66,4
A4	3% CuO +3% MnO ₂	84,4	68,5
A5	3% Fe ₂ O ₃ +3% Cr ₂ O ₃	77,6	59,4
A6	3% Fe ₂ O ₃ +3% CuO	78,2	69,1
A7	3% CuO +3% Cr ₂ O ₃	82,5	66

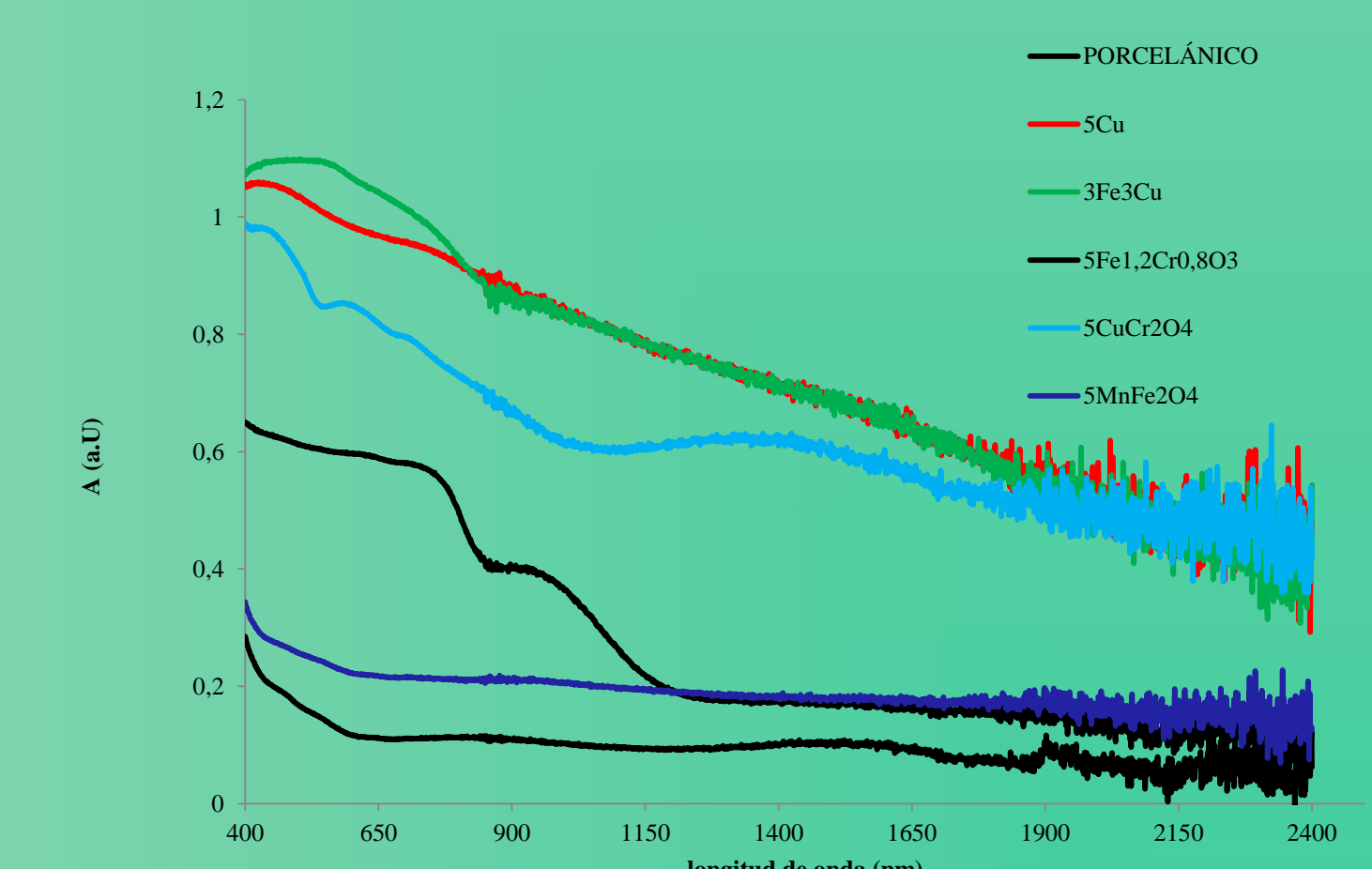
Los mejores resultados estimados tanto para composición, absorción (mayor temperatura alcanzada en la exposición T₂) así como en la conducción térmica (menor pérdida de temperatura en la exposición ΔT) se han indicado en negrita

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%	77±2	50±2
A2	5% CuO	88±1	70,0±0,6
A6	3% Fe ₂ O ₃ +3% CuO	87±4	67±4
P1	5% (Fe _{0,6} Cr _{0,4}) ₂ O ₃	78±2	56±3
P2	5% CuCr₂O₄	86±2	69±1
P3	5% MnFe ₂ O ₄	77±3	56±1

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

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



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.

REFERENCIAS

- (1) Martín 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 procesos 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 copigmentos 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.