

PIGMENTOS FOTOCATALÍTICOS REFRESCANTES PARA AMBIENTES URBANOS

C. Gargori, S. Cerro, N. Fas, M. Llusar, G. Monrós.

Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universitat Jaume I, Avda. Sos Baynat sn., 12071 Castellón, monros@uji.es.

Resumen.

La utilización de recubrimientos coloreados de alta capacidad de reflexión de la radiación solar permite un ahorro significativo en el consumo de energía de climatización en zonas cálidas, además, las bajas temperaturas del recubrimiento preservan tanto al propio recubrimiento como al substrato del estrés térmico de la fuerte insolación. Sin embargo, la utilización de recubrimientos refrescantes de alta reflectividad solar no solo afecta positivamente al propietario del edificio, el ambiente urbano de las ciudades con techos y paredes tapizadas con colores refrescantes mejora en calidad del aire, cuya temperatura se modera por los cubrimientos refrescantes, disminuyen las emisiones de gases de efecto invernadero y se mitiga el efecto de "isla de calor" urbano, con análisis de ciclo de vida positivo incluso en climas fríos. En esta comunicación se discuten las características estructurales y morfológicas de pigmentos refrescantes con capacidad fotocatalítica selectiva (bloqueante de la radiación UV para proteger las matrices poliméricas de las pinturas y fotocatalítica sobre moléculas orgánicas contaminantes resistentes a la oxidación convencional en aguas y otros contaminantes volátiles COVs y óxidos de nitrógeno NO_x): a) son pigmentos de naturaleza inorgánica que presentan siempre altas reflectividades en el intervalo NIR (Infrarrojo Cercano, 800-2500 nm), b) presentan naturaleza compuesta (polifásicos) a nivel submicrométrico, con interacciones sinérgicas entre los componentes (efecto composite), c) son semiconductores cerámicos de banda prohibida relativamente ancha (E_g entre 3,4 y 2,0 eV), aunque la fotosensibilización en el azul permite aumentar la capacidad fotocatalítica (lo que limita la sensibilización a pigmentos verdes, amarillos y magenta), d) los pigmentos negros no son de relevancia en el revestimiento de edificios, donde son desaconsejable por ser muy absorbentes, pero sí de interés en ambientes asfaltados de las ciudades y las carreteras, donde el aumento de la reflectividad incide en una refrigeración del ambiente urbano y del aire en general.

1. Introducción.

Aproximadamente el 50% de la radiación solar es absorbida por la superficie terrestre: las superficies negras absorben del orden del 90% de la radiación mientras que las blancas apenas un 25%. Los casquetes polares y las superficies innivadas hoy en regresión por el efecto del cambio climático desarrollan un potente efecto refrigerante de la superficie de la tierra, su progresiva recesión incentivara el calentamiento global de la tierra. Utilizar superficies coloreadas de alta capacidad de reflexión de la radiación solar tiene una consecuencia inmediata sobre el consumo de energía de climatización en zonas cálidas, una envolvente reflectora de la radiación solar en un edificio evita el calentamiento de su interior desarrollando un efecto refrescante, además las bajas temperaturas de la superficie preserva tanto al propio recubrimiento (pintura o vidriado coloreado) como al substrato que del estrés térmico que la fuerte insolación supone (1). Sin embargo, la utilización de recubrimientos refrescantes de alta reflectividad solar no solo afecta positivamente al propietario del edificio, el ambiente urbano de las ciudades con techos y paredes tapizadas con colores refrescantes mejora la calidad del aire cuya temperatura se modera por los cubrimientos refrescantes, disminuyen las emisiones de gases de

efecto invernadero y se mitiga el efecto de isla de calor urbano (2,3). La evolución de la intensidad de radiación solar, incluso en climas moderados y fríos, hace que las envolventes refrescantes siempre presentan un análisis de ciclo de vida positivo (4). Algunos estados americanos como California o Florida ya prescriben características reflectoras mínimas para la superficie de los edificios (4) con planteamientos que no deberían tardar en implementarse de forma global (5).

1.1. Pigmentos refrescantes (cool pigments) e índice de reflexión solar (SRI).

El modelo CMYK (Cyan-Magenta-Yellow-Key) tiene el mismo fundamento que el modelo CMY con los colores primarios cian (C), magenta (M) y amarillo (Y): cian es el opuesto al rojo, filtrándolo, de manera que su intensidad controla la cantidad de rojo que se mostrará, de la misma manera, el magenta filtra al verde y el amarillo al azul. Teóricamente con los CMY primarios puros es posible obtener toda la gama de colores existente, sin embargo, en la práctica se añade el negro por varias razones: en primer lugar con mezcla de cian, magenta y amarillo no es posible producir un negro perfecto, por otro lado el uso de negro implica menor cantidad de tintas de color, abaratando el color, por último, las impresiones pueden tener mucho negro con el fondo en blanco que supondría mucha tinta de color para producir un negro que además es de inferior nitidez. Una paleta de pigmentos refrescante completa debe contener al menos la cuatricromía CMYK siendo interesante además, por su amplia utilización. un verde.

Las superficies exteriores de los edificios expuestas al sol absorben una parte de la radiación solar (medida por el coeficiente de absorptividad α) y reflejan el resto (medida por el coeficiente de reflectividad $r=1-\alpha$). La radiación absorbida en forma de calor parte es transmitida al interior (medida por la conductividad del material σ) y la otra parte es reemitida al exterior a través de mecanismos de convección y por reemisión de radiación (proporcional a la cuarta potencia de la temperatura absoluta de la superficie de acuerdo con la ley de Stefan-Boltzmann y de las características del material medido por el coeficiente de emitancia ϵ). En el equilibrio térmico de una superficie insolada se cumple la ecuación 1 (6).

$$(1-r)I = \epsilon\beta(T_s^4 - T_{sky}^4) + h_c(T_s - T_a) + \sigma(T_s - T_x)/x \quad (\text{ecuación 1})$$

Donde:

r=reflectancia

β =constante de Stefan Boltzmann, $5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$.

ϵ =emitancia

h_c = coeficiente de convección ($\text{W/m}^2\text{K}$)

T_s =temperatura absoluta de la superficie insolada en el equilibrio.

T_{sky} =temperatura de referencia del cielo.

T_a = temperatura del aire.

x = espesor de la pared

T_x = temperatura en la superficie interior de la pared

Las “condiciones normales o standard de insolación”, a efectos de cálculo posterior, se consideran: irradiación solar $I=1000 \text{ W/m}^2$, temperatura normal del aire $T_a=310\text{K}$, coeficiente convectivo $h_c=12 \text{ W/m}^2\text{K}$ y temperatura aparente del cielo $T_{sky}=300\text{K}$.

Se define el coeficiente de reflexión solar SRI, por sus siglas en inglés, al valor:

$$SRI = \frac{T_b - T_s}{T_b - T_w} 100 \text{ (ecuación 2)}$$

Bajo las condiciones estándar, anteriormente definidas, considerando despreciable la componente de transmisión de calor por conducción:

T_b = temperatura del cuerpo negro ideal, 355.61K (82.6°C)

T_w =temperatura del cuerpo blanco ideal 317.76K (44.7°C).

En las condiciones estándar se puede estimar la temperatura estacionaria de la superficie mediante la ecuación 3.

$$T_s(K)=310,04 + 82,49 \alpha - 2,82\sigma - 54,33 \alpha\sigma + 21,72 \alpha\sigma^2 \text{ (ecuación 3)}$$

Donde α es la absortividad de la superficie ($\alpha=1-r$).

Resultando la ecuación 4 al sustituir datos en la ecuación 2, que relaciona la temperatura absoluta de la superficie insolada en el equilibrio (T_s) con el coeficiente de reflexión solar SRI de la superficie.

$$SRI = 218 - 2.64 T_s \text{ (ecuación 4, con temperatura en } ^\circ\text{C)}$$

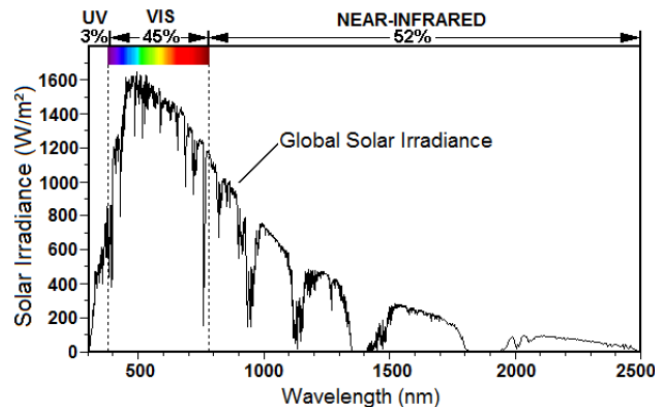
La medida del índice de reflexión solar SRI puede hacerse a través de la metodología anterior: a partir de la temperatura de equilibrio térmico de la superficie T_s en las condiciones estándar de irradiación solar anteriormente descritas o bien por el método de promediación ponderada basado en la medida de la reflectividad total de la superficie mediante la técnica de espectrometría por reflectancia difusa UV-Vis-NIR (300-2500 nm) referida a la del espectro solar estándar (fracción total de energía solar reflejada en condiciones atmosféricas estándar anteriormente descritas). El espectro solar utilizado es el de la American Society for Testing and Materials (ASTM G173-03, 2003), que se presenta en la Figura 1.

Mediante este método se calcula la reflectividad solar total de la superficie R mediante la ecuación 4

$$R = \frac{\int_{300}^{2500} r(\lambda)i(\lambda)d\lambda}{\int_{300}^{2500} i(\lambda)d\lambda} \text{ (ecuación 5)}$$

Donde $r(\lambda)$ es la medida de la reflectancia espectral a cada longitud de onda de la superficie estudiada y $i(\lambda)$ es la irradiancia espectral a la longitud de onda considerada, del espectro solar estándar de American Society for Testing and Materials (ASTM G173-03, 2003) de la Figura 1.

Figura 1. El espectro solar estándar de la American Society for Testing and Materials (ASTM G173-03, 2003),



Con este valor de R (r en ecuación 1) y el de la emitancia de la superficie, se calcula T_s mediante la ecuación 1 en las condiciones estándar y con este valor el de SRI con la ecuación 4. Habitualmente la emisividad ϵ de las superficies está en torno a 0,9 (ej. agua 0,96, cerámicas 0,9, asfalto 0,88) salvo los metales no anodizados (ej. Ag 0,02, Al 0,03, Cu 0,04) que al anodizarlos (generación de una superficie de óxido superficial por oxidación electrolítica) toman valores de sus óxidos, también en torno a 0,9.

En definitiva la respuesta de la envolvente de un edificio a la irradiación solar depende de un número de variables tales como reflectividad, emitancia, absortancia, flujo solar, temperatura sol-aire y la resistencia térmica de la envolvente. Aproximadamente, el 50% del flujo solar es absorbido por la superficie terrestre, las superficies negras absorben hasta el 90% de la radiación, su coeficiente de reflexión solar SRI no supera el 10%, las blancas absorben solo hasta un 25% con un SRI superior al 75%. Las superficies blancas se mantienen más frescas que las negras. Las superficies coloreadas presentan coeficientes de reflexión solar SRI entre el 75 y el 10%.

1.2. Pigmentos, fotocatalisis y fotolisis.

Los pigmentos deben presentar además de una alta capacidad de tinción alta durabilidad así como alta opacidad para cubrir de forma eficiente la superficie coloreada. En el caso de pinturas, el dióxido de titanio destaca por su alto índice de refracción (2,73 para rutilo y 2,55 para anatasa) y presentar un blanco muy puro. La anatasa se utilizó a partir de 1918 como blanqueante y opacificante sustituyendo a los pigmentos tradicionales tóxicos basados en Zn, Sb o Pb como el blanco albayalde $(PbCO_3)_2Pb(OH)_2$ o el blanco litopón (un coprecipitado equimolecular de $BaSO_4$ y ZnS). En 1940 el rutilo sustituyó a la anatasa como opacificante en pinturas por su mayor capacidad de dispersión de la luz dado su mayor índice de refracción y sobre todo por la resistencia a la disgregación y decoloración de los polímeros de las pinturas por su baja capacidad fotocatalítica comparada con la anatasa. La fotocatalisis es un proceso de oxidación avanzada que utiliza los radicales (ej. hidroxilo HO \cdot) generados por la radiación UV-Vis al activar un semiconductor en medios húmedos (agua, aire) para oxidar contaminantes orgánicos. Sin

embargo, la radiación ultravioleta del sol, en el intervalo 300-350 nm, en conjunción con otros factores ambientales tales como el oxígeno, ozono y contaminantes industriales, producen la despolimerización de los plásticos por oxidación fotoquímica (fotólisis). Tanto anatasa como rutilo absorben la radiación ultravioleta de la luz solar protegiendo a las pinturas de su degradación fotolítica, no de la fotocatalítica asociada al carácter semiconductor de la anatasa.

En este sentido, una cuatricromía de pigmentos CMYK de alta capacidad colorante, con altos valores de SRI para cada gama de color que además presenten una alta capacidad fotocatalítica, adecuadamente activados en vidrios y cerámica, les confiere una capacidad autolimpiante y de eliminación de contaminantes del aire, tales como compuestos orgánicos resistentes (azoderivados por ejemplo en aguas residuales) o COVs (Compuestos Orgánicos Volátiles) y NO_x en el aire. En el caso de pinturas, los pigmentos activados pueden presentar actividad fotocatalítica selectiva, preservando los polímeros de la pintura pero degradando los contaminantes del aire. En este sentido, deben actuar degradando fotocatalíticamente a los compuestos orgánicos simples y protegiendo de la radiación UV a los polímeros (efecto bloqueante UV).

2. Experimental.

El objetivo ha sido describir una cuatricromía de pigmentos CMYK de alta capacidad colorante, con altos valores de SRI para cada gama de color y que presenten alta capacidad fotocatalítica adecuadamente activados en pinturas, vidrios y cerámica lo que les confiere capacidad autolimpiante y de eliminación de contaminantes. En el caso de pinturas, los pigmentos activados deben presentar actividad fotocatalítica selectiva preservando los polímeros de la pintura pero degradando los contaminantes del aire. En este sentido actúan degradando fotocatalíticamente a los compuestos orgánicos simples y protegiendo de la radiación UV a los polímeros (efecto bloqueante UV). Para modular la capacidad fotocatalítica se utilizan agentes activadores de base óxido. Para modular el valor de SRI y la tonalidad de la coloración se añaden en las formulaciones de los pigmentos base agentes modificadores y sensibilizadores. Los agentes modificadores alteran la red cristal que se añaden en proporciones molares entre 0,01 y 0,2 moles por peso fórmula. Los sensibilizadores son óxidos que aumentan la reflectividad NIR de la formulación. Activadores, modificadores y sensibilizadores se añaden en proporciones molares entre 0,01 y 0,2 moles por peso fórmula.

En los materiales presentados, la evaluación de la actividad fotocatalítica se ha realizado mediante la medida de la degradación de Naranja II en disolución acuosa y de eliminación de NO_x del aire por oxidación a nitratos. El Naranja II es un persistente colorante sulfonato monoazo $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{SO}_4\text{Na}$, que se utiliza ampliamente como colorante modelo en los estudios de fotodegradación fotocatalítica. El mecanismo de degradación de este compuesto está bien descrito en la literatura (7). Para realizar el seguimiento de la cinética de fotodegradación de los substratos se realizó el montaje que aparece en la Figura 2 con una lámpara de mercurio de media presión de 125 W de potencia, con espectro de emisión que presenta tres líneas características a 254, 313 y 365 nm, empleada como fuente de radiación UV sobre la disolución contenida en un reactor de vidrio de cuarzo (que minimiza el filtrado de la radiación UV de la fuente) refrigerado por una camisa con corriente de agua. Se utilizaron disoluciones del colorante monoazo Naranja II de concentración $0.6 \cdot 10^{-4}$ M tamponadas a pH 7,4 con una mezcla de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, S.A) a la que se añade el polvo

fotocatalizador en suspensiones de 500 mg/l mantenidas en agitación continua. La degradación de Naranja II se siguió por colorimetría a 480 nm. Las curvas de fotodegradación se analizan según el modelo de Langmuir-Hinshelwood (8). Con bajas concentraciones iniciales (C_0) y con baja absorción por el fotocatalizador este modelo cinético sigue la ecuación 6:

$$\ln \frac{C}{C_0} = kKt = K_{app}t \quad (\text{ecuación 6})$$

donde t= tiempo de irradiación, C= concentración actual del colorante.

Al representar $\ln(C/C_0)$ frente al tiempo de irradiación, la cinética que sigue el modelo Langmuir-Hinshelwood presenta un ajuste lineal siendo la pendiente de la recta la constante aparente de velocidad de primer orden K_{app} . El tiempo de semivida ($t_{1/2}$) se puede calcular considerando las expresiones:

$$\ln \frac{C_0/2}{C_0} = K_{app}t_{1/2} \quad t_{1/2} = -\frac{\ln 2}{K_{app}} \quad (\text{ecuación 7 y 8})$$

Las gráficas de $\ln(C/C_0)$ frente al tiempo de irradiación de los materiales estudiados siguen el modelo de Langmuir-Hinshelwood. La capacidad fotocatalítica se evidencia con los parámetros cinéticos de la reacción fotocatalítica $t_{1/2}$ y el cuadrado del coeficiente de correlación lineal R^2 de la recta obtenida calculados con las expresiones anteriores.

Para seguir la fotocatalisis de los óxidos de nitrógeno NO_x del aire por oxidación a nitratos., 2,00 g del polvo fotocatalizador se deposita sobre un embudo cerrado con algodón poroso e irradiado con lámpara UVA de 75W con circulación continua de una corriente de aire de NO_x conocido (en torno a $30 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ de NO_x medidos como NO_2) a través del fotocatalizador en el embudo, de 6 L/min durante 48 h.. En el presente estudio se utilizaron como referencia las medidas ambientales con detector manual de NO_x Gastec promediados cada 12 horas (9). La lámpara negra UVA de 75W es una lámpara incandescente de luz filtrada con vidrio de Wood, un vidrio especial de sílice-sodio-bario dopado con un 9% de níquel (10). El vidrio de color azul-violeta intenso es opaco a la radiación excepto a la radiación roja más larga y la UV más corta, de manera que es prácticamente transparente entre 320 y 340 nm con un pico de intensidad en 365 nm así como a las longitudes de onda más largas del rojo y NIR procedente de la lámpara, por lo que el sistema se mantiene refrigerado con un ventilador. Pasadas las 48 horas de irradiación, se lava el embudo con 10 ml de agua destilada y se miden nitratos en las aguas de lavado por colorimetría a 205 nm.

Figura 2. Montaje preparado para determinar cinéticas de fotodegradación de una disolución de naranja II en función del tiempo con luz UV de lámpara de mercurio (izquierda) y montaje utilizado para la irradiación de la corriente de aire con luz UVA 365 nm de lámpara Wood.



3. Materiales y discusión.

En la literatura existen numerosos estudios de casos particulares de pigmentos con propiedades reflectantes o cool pigments (10-20). Algunos tienen pocas probabilidades de utilización en vidriados y cerámicas dada su inestabilidad térmica. En general, son pigmentos inorgánicos basados en estructuras no definidas como estructuras pigmentantes en la literatura clásica (21,22), son mezclas polifásicas calcinadas de óxidos metálicos semiconductores (Cr_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , MoO_3 ...) y muchas veces se utilizan elementos lantánidos (Y,Ce,Eu..) como elementos estructurales o dopantes, que encarecen los materiales sin grandes desarrollos de SRI. Algunas empresas han desarrollado una línea de pigmentos cool (23-25). Sin embargo, hay pigmentos clásicos que presentan interesantes características como pigmentos refrescantes y con capacidad fotocatalítica. En un trabajo anterior (26) los autores analizaban dos familias CMY de pigmentos clásicos, los basados en circón y rutilo, así como una familia no clásica basada en la geikielita o ilmenita de magnesio MgTiO_3 . A partir de los resultados obtenidos los mejores pigmentos fotocatalíticos y refrigerantes esmaltados en un vidriado convencional del sistema $\text{ZnO-SiO}_2\text{-CaO}$ que madura a 1080°C (conocido como vidriado de monococción porosa o monoporosa) son la paleta CMY basada en el turquesa de vanadio-Circón (48% de reflectancia solar total TSR en el intervalo Vis-NIR y periodo de semivida $t_{1/2}=117$ min. para Naranja II), magenta de hierro-Ilmenita (67%TER y $t_{1/2}=493$ min) o de hierro-Circón (65%NIR y $t_{1/2}=145$ min.) y amarillo de Ni,Sb-rutilo (66%NIR y $t_{1/2}=431$ min) o de Pr-Circón (78%NIR y $t_{1/2}=184$ min.) respectivamente. Solo el dopado con hierro forma de la ilmenita geikielita MgTiO_3 obtiene resultados comparables y en este caso en realidad se trata de pseudobrookita MgTi_2O_5 con rutilo residual.

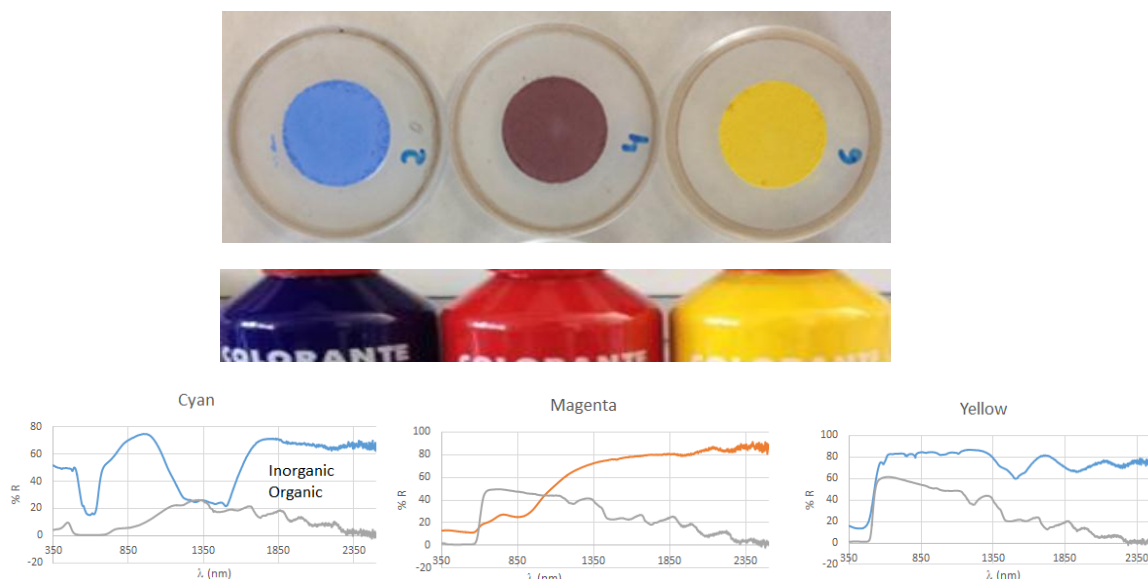
En general, y de acuerdo con la literatura, los pigmentos fotocatalíticos con alta capacidad reflectante siguen las siguientes pautas o criterios:

3.1. Los “cool pigment” son pigmentos inorgánicos.

Los pigmentos inorgánicos (21, 22) producen coloraciones muy uniformes en pinturas y vidriados, son muy estables frente a la luz solar manteniendo el color en aplicaciones exteriores, también frente a la temperatura (lo que los hace aptos, en general, para matrices vidriadas y cerámicas). Además permiten aplicaciones especiales como son las pinturas anticorrosión (molibdato de cinc o metaborato de bario alternativas ecológicas a los clásicos cromatos de cinc o plomo). Por último, no es posible obtener blancos o negros puros con pigmentos orgánicos, en cambio el óxido de titanio (en sus variedades de anatasa o rutilo) es de amplio uso en pinturas blancas dada su pureza cromática, su modulable tamaño de partícula a polvos muy finos y su alta opacidad y poder de tinción lo que permite altos rendimientos en el cubrimiento de superficies y pinturas muy elásticas y resistentes (28). El negro puro se obtiene con espinelas inorgánicas de base $(CoMn)(FeCr)_2O_4$ (21,22).

En la Figura 3 se comparan los espectros de reflectividad total Vis-NIR (350-2500 nm) de tres polvos inorgánicos cian de base Co-Mo, magenta Fe-Mo y amarillo Pr-Mo con los de tintas orgánicas concentradas comerciales cian de base lazurita $(Na,Ca)_8[(S,Cl,SO_4,OH)_2(Al_6Si_6O_{24})]$ (inorgánico aunque térmicamente inestable y de amplio uso en azulados para pintura), magenta y amarillo de base azobenceno (pigmentos azo), se observa una gran diferencia en la reflectividad de los pigmentos en la zona NIR.

Figura 3. Comparación de los espectros de reflectividad total Vis-NIR (350-2500 nm) de tres pigmentos inorgánicos CMY con los de tintas orgánicas concentradas.



3.2. Efecto composite.

Los pigmentos refrescantes presentan naturaleza compuesta a nivel submicrométrico, con interacciones sinérgicas entre los componentes (efecto composite). La obtención de este efecto hace imprescindible una calcinación de los componentes y una molturación hasta tamaño de partícula adecuado del material sinterizado, la utilización de métodos no convencionales como MOD o Sol-Gel son muy interesantes en la obtención de este efecto.

En la Figura 4 se presenta el espectro de absorción de un pigmento refrescante basado en el pink koral de hierro en circón. La difracción de rayos X indica que en este material la fase no es única y aparecen con picos relevantes tanto cuarzo como circona monoclinica residuales, con capacidad reflectora en NIR.

3.3. Los pigmentos con propiedades reflectantes fotocatalíticos son semiconductores de banda prohibida relativamente ancha (E_g entre 3,4 y 2,0 eV).

Obviamente la capacidad fotocatalítica requiere el carácter semiconductor del material, además la necesidad de actuar como bloqueante UV obliga a que haya una transferencia de carga intensa en la zona UV (100-400 nm aunque fundamentalmente en el intervalo UVA de 315 a 400 nm de mayor intensidad en la radiación solar), además para la estabilidad del material y desarrollo de la capacidad fotocatalítica se trata de semiconductores cerámicos de banda prohibida relativamente ancha (E_g entre 3,4 y 2,0 eV) (Figura 5). Sin embargo, la fotosensibilización con hombros de absorción en el azul puede ser interesante para generar actividad fotocatalítica.

Figura 5. Band gap de diferentes semiconductores en eV y longitud de onda umbral frente al Potencial Oxido-Reductor (Potencial ORP en V frente a Electrodo Normal de Hidrógeno ENH). Fuente (29)

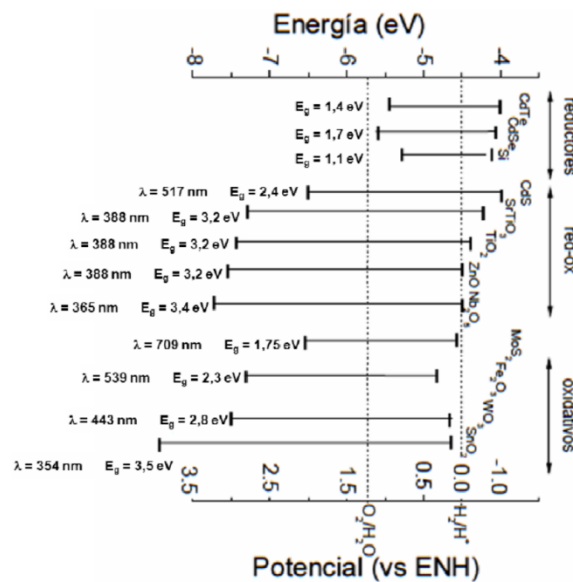


Figura 6. Pigmento de base ilmenita dopada con Ni amarillo (esmaltes al 5% en frita a 1050°C) obtenido por el método cerámico CE tradicional, un método de descomposición orgánica con citratos MOD y un método de hipermineralización con NaCl. Abajo espectros de basorción y de reflectancia Vis-NIR

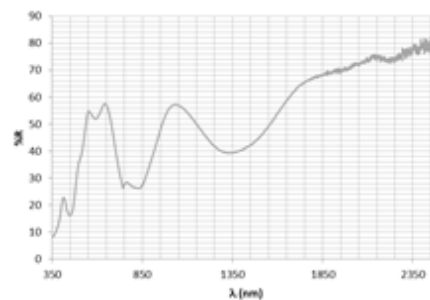
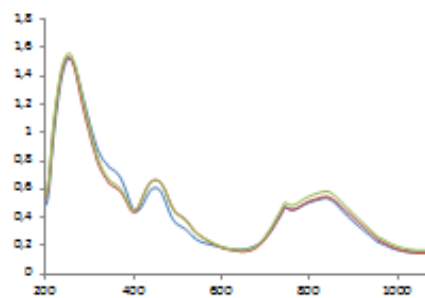
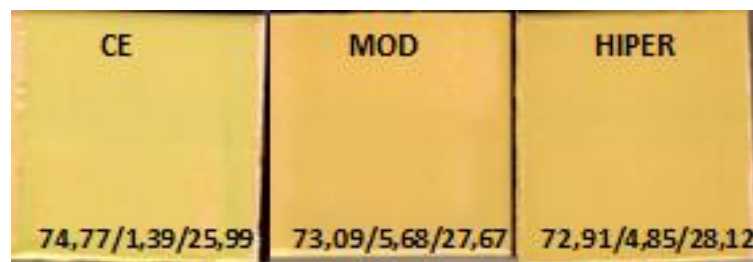
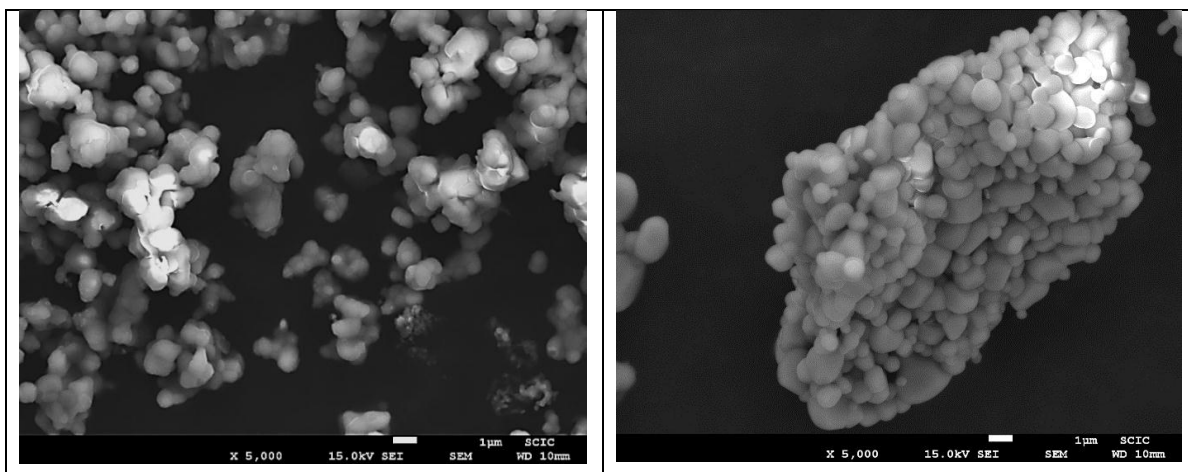
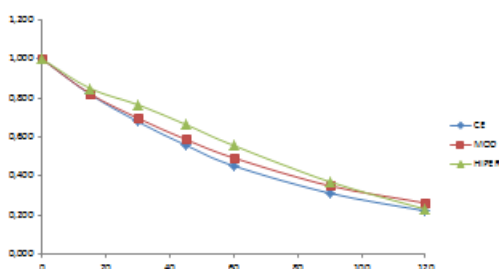


Figura 7. Curvas de degradación de Naranja II y parámetros Langmuir-Hinshelwood de la apacidad fotocatalítica de los pigmentos amarillo de la Figura 6 y microscopia SEM de la muestra cerámica (izquierda) y la no convencional (derecha)

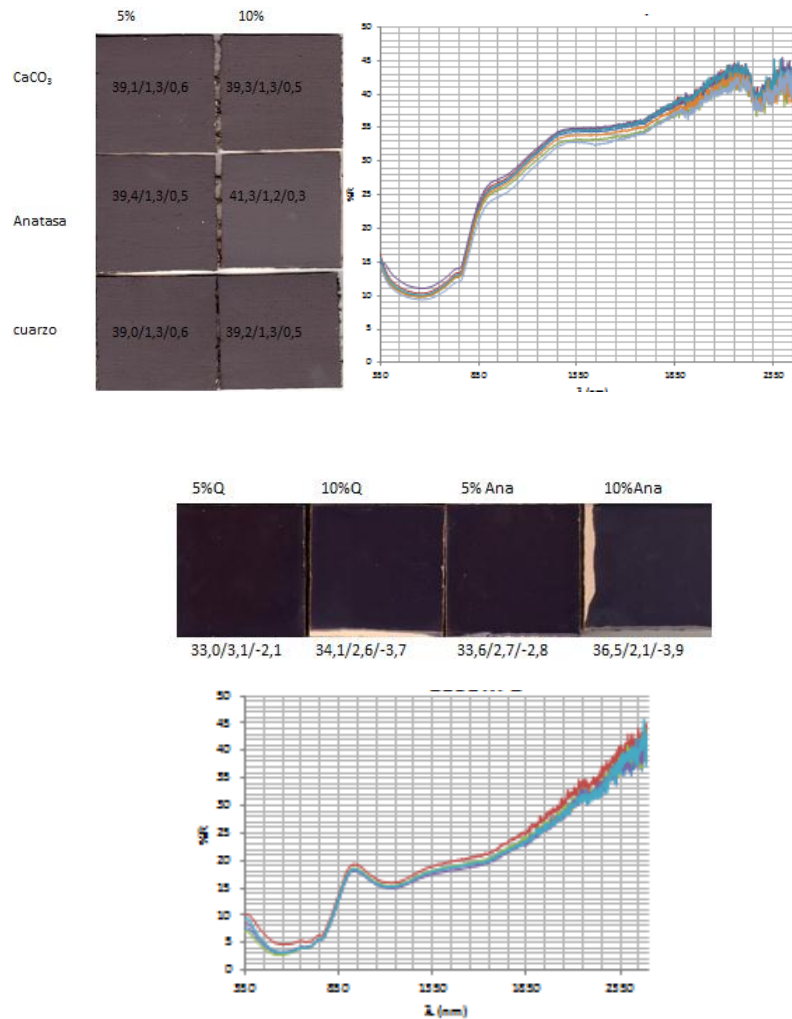
MUESTRA	$t_{1/2}$	R^2
CE 1000	55	0,9991
MOD 1000	62	0,9987
HIPER 1000	58	0,9787



3.4. Caso del pigmento “cool” negro.

El negro tiene poco interés en edificios pero en cambio es de gran interés en obra pública como recubrimiento de asfaltos de carreteras y ciudades. En el mercado se comercializan recubrimientos en base al pigmento comercial Paliogen® Black L 0086 (23) un polvo que naturaleza química basada en el perileno, un hidrocarburo aromático policíclico HAP, que según el productor presenta un valor de Total Solar Reflectance (TSR) del 42%, admitiendo que la matriz del recubrimiento presenta una emitancia del orden del 0,9 su SRI sería del orden de 48 (frente al 5 del negro de carbón ampliamente utilizado en pinturas), con $T_s=64^\circ\text{C}$. Su naturaleza orgánica lo hace inutilizable en matrices cerámicas y su naturaleza como HAP podría inducir efectos ambientales negativos (30). En la Figura 8 se presenta un pigmento inorgánico negro alternativo de gran pureza comercial basado en la disolución sólida $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ aplicado al 5% sobre pintura transparente vinílica convencional y esmaltado en frita de bicocción (1050°C) con las modificaciones indicadas. El valor TSR es del 23% en polvo, 31% en pintura y del 22% en el vidriado con valores de SRI de 23 ($T_s=73,8^\circ\text{C}$), 33 ($T_s=70^\circ\text{C}$) y 22 ($T_s=74,3^\circ\text{C}$).

Figura 8. Pigmento inorgánico negro comercial $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ aplicado al 5% sobre pintura transparente vinílica convencional y esmaltado en frita de bicocción (1050°C) con las modificaciones indicadas.



4. Conclusiones.

Utilizar superficies coloreadas de alta capacidad de reflexión de la radiación solar tiene una consecuencia inmediata sobre el consumo de energía de climatización en zonas cálidas, además las bajas temperaturas de la superficie preservan tanto al propio recubrimiento como al substrato del estrés térmico que la fuerte insolación supone. Sin embargo, la utilización de recubrimientos refrescantes de alta reflectividad solar no solo afecta positivamente al propietario del edificio, el ambiente urbano de las ciudades con techos y paredes tapizadas con colores refrescantes mejora la calidad del aire cuya temperatura se modera por los cubrimientos refrescantes, disminuyen las emisiones de gases de efecto invernadero y se mitiga el efecto de isla de calor urbano, con análisis de ciclo de vida positivo incluso en climas fríos. En esta comunicación se han discutido las características microestructurales de pigmentos refrescantes con capacidad fotocatalítica

selectiva (bloqueante de radiación UV para proteger las matrices poliméricas de las pinturas y fotocatalítica sobre moléculas orgánicas contaminantes resistentes a la oxidación convencional en aguas y otros contaminantes volátiles COVs y óxidos de nitrógeno NO_x). Su naturaleza es la de pigmentos inorgánicos que presentan siempre altas reflectividades en el intervalo del infrarrojo cercano NIR, presentan naturaleza compuesta (polifásica) a nivel submicrométrico, con interacciones sinérgicas entre los componentes (efecto composite) y son semiconductores cerámicos de banda prohibida relativamente ancha (E_g entre 3,4 y 2,0 eV), aunque la fotosensibilización en el azul permite aumentar la capacidad fotocatalítica (lo que limita la sensibilización a pigmentos verdes, amarillos y magenta), por último, los pigmentos negros no son de relevancia en el revestimiento de edificios, donde son desaconsejables por ser muy absorbentes, pero sí de interés en ambientes asfaltados de las ciudades y las carreteras, donde el aumento de la reflectividad incidiría en una refrigeración del ambiente urbano y del aire en general.

Agradecimientos. Los autores agradecen la financiación de la Universidad Jaume I (Proyecto *P1.1B2015-19*), al Ministerio de Educación (Proyecto *MAT2015-69443-P*) y al Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED) a través de REDISA.

Referencias.

- (1) UEMOTO, K. L.; SATO, N. M. N.; JOHN, V. M., Estimating thermal performance of cool colored paints. *Energy and Buildings*, 42(2010)17-22.
- (2) TAHA, H.; AKBARI, H.; ROSENFELD, A.; HUANG, J., Residential cooling loads and the urban heat island – the effects of albedo, *Building and Environment*, 23,4 (1988)271-283.
- (3) GIVONI, B., *Climate considerations in building and urban design*. Van Nostrand Reinhold, New York. (1998).
- (4) SYNNEFA, A.; SANTAMOURIS, M.; AKBARI, H., Estimating the effect of using cool coatings on energy loads and thermal comfort in residential buildings in various climatic conditions. *Energy and Buildings*, 39(2007)1167–1174.
- (5) Hashem Akbari and Ronnen Levinson, Evolution of Cool-Roof Standards in the US, *Advances in Building Energy Research*, 2(2008)1–32.
- (6) UEMOTO, K. L.; SATO, N. M. N.; JOHN, V. M., Estimating thermal performance of cool colored paints. *Energy and Buildings*, 42(2010)17-22
- (7) Konstantyinou I.K., Albanis T.A., 2004, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review, *App. Catalyst B: Environmental* 49:1-14.
- (8) Galindo R., Gargori C., Badenes J., Llusar M., Tena M.A., Monrós G., Photocatalytic degradation of orange II azo dye by low titania doped sol-gel glasses, XIVth Internacional Sol-Gel Conference, Abstracts book, Montpellier (France) 2-7 September, 2007.
- (9) M. Glasius, M.F. Carlsen, T.S. Hansen, C. Lohse, Measurements of nitrogen dioxide in funen using diffusing tubes, *Atmospheric Environment*, 33(1999)1177-1185.
35. www.gastec.co.jp(entrada 7 de enero de 2011).
- (10) R.W. Wood, "Secret communications concerning light rays". *Journal of Physiology* 1919, 5e serie: t IX.
- (11) LEVINSON R., BERDAHLA P., AKBARI H., MILLERB W., JOEDICKEC I., REILLYD J., SUZUKIE Y., MICHELLE VONDRAN, Methods of creating solar-reflective nonwhite surfaces and their application to residential roofing materials, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, (2006), doi:10.1016/j.solmat.2006.06.062.

- (12) LEVINSON R., AKBARI H., REILLY J.C., Cooler tile-roofed buildings with near-infrared-reflective non-white coatings, *Building and Environment*, 42(2007) 2591–2605.
- (13) THONGKANLUANG T., KITTIAUCHAWAL T., LIMSUWAN P., Preparation and characterization of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ green pigment, *Ceramics International* 37(2011) 543–548.
- (14) THONGKANLUANG T., CHIRAKANPHAISARN T., LIMSUWAN P., Preparation of NIR Reflective Brown Pigment, *Procedia Engineering* 32(2012)895 – 901.
- (15) VISHNU V. S., REDDY M. L., Near-infrared reflecting inorganic pigments based on molybdenum and praseodymium doped yttrium cerate: Synthesis, characterization and optical properties, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95(2011)2685–2692.
- (16) SILVESTRI S., KUBASKI ET., SEQUINEL T., PIANARO SA., VARELA JA., TEBCHERANI SM., Optical Properties of the $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$ Particulate System and Its Use as a Ceramic Pigment, *Particulate Science and Technology* 31,5(2013)466-473.
- (17) THONGKANLUANG, T., LIMSUWAN, P., RAKKWAMSUK, P., Preparation and using of high near-infrared reflective green pigments on ceramic glaze, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 118(2010)349-352.
- (18) COSER CA., MORITZ E., KRENZINGER VF., FERREIRA A., Development of paints with infrared radiation reflective properties, *Polimeros-ciencia e Tecnologia* 25,3(2015) 305-310.
- (19) [JIAN-LEI WANG](#) [YUAN-QING LI](#) [YOUNG-JI BYON](#) [SHI-GANG MEI](#) GUANG-LEI ZHANG, Synthesis and characterization of NiTiO_3 yellow nano pigment with high solar radiation reflection efficiency, [Powder Technology](#), 235 (2013) 303-306.
- (20) BYUNGSEO BAE, WENDUSU, SHINJI TAMURA, NOBUHITO IMANAKA, Novel Environmentally Friendly Inorganic Yellow Pigments Based on Gehlenite-type Structure, [Ceramics International](#) 42, 13(2016) 15104–15106.
- (21) G. Monrós, Pigment, Ceramic, *Encyclopedia of Color Science and Technology*, Ronnier Luo ed. Springer 2014. ISBN 978-1-4419-8070-0. ON LINE ISBN 978-3-642-27851-8 <http://www.springerreference.com/docs/html/chapterdbid/348055.html>.
- (22) CPMA Classification and chemical description of the complex inorganic color pigments, fourth ed. Alexandria, Dry Color Manufacturers Association, 2010.
- (23) BASF, Pigments for solar heat management in paints: <https://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/streamer?fid=560474>.
- (24) FERRO, Cool Colors™ Pigments Infrared (IR) Heat and Energy Saving Pigments: http://www.ferro.com/NR/rdonlyres/7814B923-21C7-4E44-90B5-438F6AECE6A9/0/CoolColorsBrochure_EMEA_March2014.pdf.
- (25) [Oregon State University](#) (OSU) YInMn calcinado a 2000°C compuestos azules de manganeso en coordinación bipirámide trigonal: <http://www.european-coatings.com/Raw-materials-technologies/Raw-materials/Coatings-pigments/Cool-roof!-Thanks-to-a-blue-pigment>.
- (26) C. GARGORI, N. FAS, M. LLUSAR, J.A. BADENES, G. MONRÓS. Pigmentos fotocatalíticos con capacidad refrigerante para la sostenibilidad. *Interempresas-Química*. <http://www.interempresas.net/Quimica/Articulos/144219-Pigmentos-fotocataliticos-con-capacidad-refrigerante-para-la-sostenibilidad.html>.
- (27) C. GARGORI, N. FAS, M. LLUSAR, S. CERRO, G. MONRÓS. Effect of molybdenum addition on the cooling and photocatalytic capacity of zircon pigments, *Libro de Comunicaciones*, 17ª Reunion científica plenaria de Química Inorgánica, 11ª reunión científica plenaria de Química del Estado Sólido, Torremolinos (Málaga) 19-22 Junio 2016, ISBN 978-84-608-9065-2.

(28) MICHAEL D. T. CLARK, Surface Coatings. Volume 1 - Raw Materials and Their Usage; Oil and Colour Chemists' Association, Australia, 1983.

(29) M. FARALDOS et al., Guía Práctica de la Fotocatálisis Aplicada a Infraestructuras Urbanas, Comunicación CONAMA2012.

www.eptisa.com/descargas/articulos/conama2012_guia_practica.pdf.

(30) W. XUE, D. WARSHAWSKY, [Metabolic activation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons and DNA damage: A review](#)". Toxicology and Applied Pharmacology. 206 (1) (2005) 73–93. [doi:10.1016/j.taap.2004.11.006](https://doi.org/10.1016/j.taap.2004.11.006).