



Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea
The University of the Basque Country



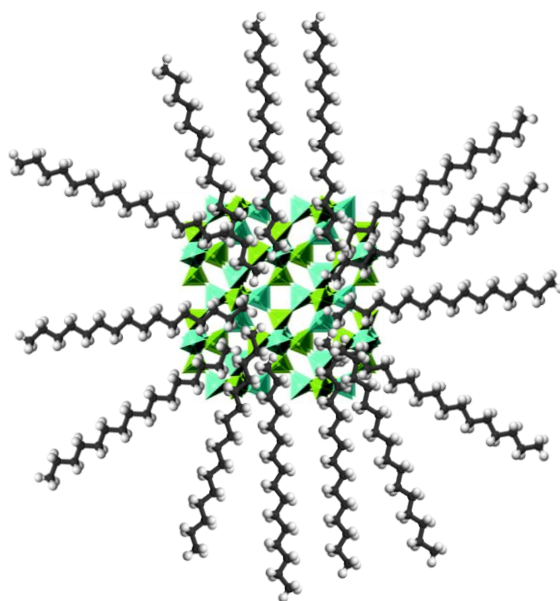
ZTF-FCT

Departamento de Mineralogía y Petrología

Facultad de Ciencia y Tecnología

UPV/EHU

DESARROLLO DE PIGMENTOS CERÁMICOS MULTIFUNCIONALES ORIENTADOS A LA MEJORA DE LA EFICIENCIA ENERGÉTICA EN EDIFICACIÓN



MEMORIA presentada por **Estíbaliz Aranzabe Basterrechea**

Para optar al grado de Doctora por la UPV/EHU

Leioa, Diciembre 2016

Desarrollo de Pigmentos Cerámicos Multifuncionales Orientados a la Mejora de la Eficiencia Energética en Edificación

Tesis Doctoral

Estíbaliz Aranzabe Basterrechea

estibaliz.aranzabe@tekniker.es

Directoras

Dra. María Isabel Arriortua Marcaida- Dra. Ana Aranzabe García

(UPV/EHU)

IK4-TEKNIKER

A mis padres,

A Arrate.

Agradecimientos

Llevo tiempo imaginando cómo completar esta hoja en blanco y ahora la encuentro tan vacía como a mí misma. Vacía porque una dimensión me impide abrazar a tres personas que sé que hoy estarán más felices que nadie. Tres personas que me vieron empezar este trabajo pero que no han podido verlo finalizado. Permittedme, los que tanto me habéis ayudado, que les reserve a ellos la primera fila de mis agradecimientos.

A mis padres. Sin palabras. Por darme todas las herramientas para construir mi felicidad. Por preocuparos y ocuparos de mi educación personal y profesional. Aita, seguiré admirando tu inteligencia casi infinita y tu honestidad. Ama, gracias por la dedicación absoluta que tuviste con nosotros y por querernos sin límites. Os imagino agarrados de la mano, como siempre, y orgullosos de lo que construisteis.

A Arrate. Dicen que los cuentos de princesas siempre tienen un final feliz. Tal vez ese fue el problema; tú nunca fuiste princesa...pero tampoco quisiste serlo. Inesperado y cruel. Así lo definiste la última vez y así lo sigo sintiendo. Me quedo con tu generosidad, nuestras risas y nuestros llantos en esos catorce años en los que compartimos tanto. Esta tesis me duele porque la empecé contigo y por ti, y porque la tuya quedó inacabada. Sé que hoy estarás sonriendo, como siempre lo hiciste, incluso en los momentos de miedo y de dolor.

Comienzo ahora, la larga lista de justos y merecidos agradecimientos a todos los que me habéis apoyado en esta locura.

A mis Directoras de Tesis (Maribel, Ana). Gracias.

Maribel, mil gracias por acogerme y por empujarme día a día. Gracias por anteponer lo personal a lo profesional (por iniciar nuestras conversaciones siempre preguntando por mi familia). Mi más sincera admiración por la ilusión e implicación que contagias.

Ana, mi prima, mi amiga. Gracias por enseñarme, por aconsejarme, por animarme... siempre en el momento y con las palabras adecuadas. Admiro tu capacidad ilimitada. Contigo al fin del mundo. Gracias por todo el valor que has aportado a este trabajo.

A Aitor Larrañaga. Gracias por casi todo. Por tu dedicación, tu interés, y lo más importante... por tu tiempo.... gracias por cada segundo que me has regalado sin esperar nada a cambio. Gracias también por esos ánimos cuando más los he necesitado. Te estaré eternamente agradecida.

Gracias a la gente del Departamento de Mineralogía y Petrología de la UPV/EHU. Gracias por hacerme siempre un hueco y estar siempre dispuestos a ayudar. Karnele, mil gracias por estar siempre dispuesta a ayudarme. Gracias también a los compañeros de los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la UPV/EHU.

Millones de gracias a la Unidad de Química de Superficies de Tekniker. A los que están y a los que estuvieron en algún momento. De todos ellos he aprendido. Gracias por el

apoyo constante. Me siento orgullosa de lo que hemos construido estos años y orgullosa de todas las personas que lo han construido.

Amaia, Miren. Gracias por vuestra implicación en Nanopigmy. Sin vosotras, imposible. Gracias por darme cobertura durante mi baja maternal y por darme la seguridad de que todo estaba en buenas manos.

Gracias también a Marta y a Miren por tirar del carro en mi ausencia, por todo el trabajo y esfuerzo que habéis dedicado y dedicáis a la unidad.

Agradezco también a los miembros del Tribunal el haber aceptado juzgar este trabajo de investigación.

A mis compañeros de Club (Jose, Eneko, Ana, Marta, Oscar, Charlie, Jon). Mis favoritos... con los que comparto momentos únicos (comidas, cañitas, conversaciones, desvaríos y discusiones varias). Charlie, no recuerdo un momento importante (bueno o malo) en el que no hayas estado apoyándome.

A Tekniker. A las muchísimas personas que me han animado con este trabajo en algún momento y casi siempre sin saberlo (Ane, Mercedes, Virginia, Lucía, Borja, Raquel, Cristobal, Javi, Iban, Josean y un largo etcétera). Gracias también por las miles de facilidades que me habéis dado para que hoy mi tesis sea una realidad.

A todos los que habéis participado en mi formación y me dejasteis huella: Javi Galarreta en EGB (en mi querido Ibaigane), José Luis Negro y Pedro en BUP (La Salle). Gracias también a Mentxu y Mikel por enseñarme a creer en las personas.

Gracias a mis amigos. A esos que me quieren incondicionalmente, y que sé que lo seguirán haciendo pase lo que pase. Gracias especiales a mis chicas: Elena, Pili, María. Gracias por todos los momentos buenos que me dais y por los que me daréis.

A mi familia. A mis hermanos Iratxe y Javier. Hemos pasado un par de años malos, terribles... pero seguimos y seguiremos juntos. Os quiero. Gracias también a mis sobrinos a los que adoro y a mi tía Maite que siempre está ahí en los momentos importantes.

A mi marido, Pedro. Tú iniciaste todo esto y siento que juntos todo es alcanzable. Te quiero hasta enfadado. Gracias por darme una vida plena y feliz, con muchas sumas y pocas restas. Por último, gracias a mis hijos (Naia y Unai) por enseñarme a relativizarlo todo y ver la vida con un optimismo pleno.

Resumen

El sector de la edificación y en concreto la climatización de edificios es un sector prioritario a la hora de implementar mejoras de eficiencia energética. Así lo demuestra la estrategia energética de la Unión Europea (objetivo 20-20-20) y la Estrategia Energética de Euskadi 2020 que establecen claras líneas de actuación entre las cuales se encuentra la reducción del consumo de energía en los edificios y en el hogar.

La rehabilitación de edificios se presenta como una de las claves para la consecución de dichos objetivos y el desarrollo de materiales avanzados se convierte en una solución potencial para la reducción de dicho consumo tanto en calefacción como en aire acondicionado.

Desde el punto de vista de la industria química, existen varias soluciones relativas a materiales avanzados con gran potencial para ser empleados en rehabilitación de edificios, siendo la incorporación de materiales cambio de fase (PCM) y el empleo de recubrimientos “fríos”, dos estrategias prioritarias.

La fabricación e incorporación de este tipo de “aditivos activos” en materiales constructivos, presenta limitaciones relacionadas con la complejidad del proceso de fabricación e incorporación, el coste y la mono-funcionalidad de los mismos.

Los materiales están en continua evolución, requiriéndose cada vez más funcionalidades “extra”, generalmente alcanzables a través de la incorporación de diferentes aditivos. La implementación de varias funcionalidades pasa, por tanto, por la adición de varios “aditivos activos” aumentado, de este modo, la complejidad del procesado final de los materiales.

Se presenta por ello la necesidad del desarrollo de nuevos aditivos multifuncionales de bajo coste, que mejoren la eficiencia energética, y que su fabricación e incorporación en los materiales finales, no conlleve procesos complejos.

En este contexto, surge la oportunidad de superar técnico-económicamente a los pigmentos de altas prestaciones existentes, desarrollando una nueva generación de pigmentos que provea a los materiales de las multifuncionalidades deseadas a través de la modificación de un pigmento de bajo coste. De este modo, se lograría un nuevo tipo de pigmento no existente en el mercado, que combine la capacidad de almacenamiento térmico y la alta reflexión en el infrarrojo cercano, capaz de transferir dichas funcionalidades al material en el que se dispersa, a un bajo coste y sin necesidad de cambiar el proceso productivo del material final.

Índice

1. Introducción.	1
1.1. Consumo energético.	4
1.2. Consumo energético en edificación.	6
1.3. Estrategias para la eficiencia energética en edificación.	10
1.4. Aplicación de materiales cambio de fase en construcción.	14
1.5. Empleo de recubrimientos fríos en edificación.	25
1.6. Pigmentos de altas prestaciones.	27
1.7. Proyecto Nanopigmy.	28
2. Motivación y objetivos del trabajo.	29
3. Visión global de los hallazgos.	35
4. Sección 1: Desarrollo de pigmentos con capacidad de almacenamiento térmico.	41
4.1. More than color: pigments with thermal storage capacity; processing and degradation behavior (<i>Advances in Materials Physics and Chemistry</i> 5 , 171-184 (2015)).	47
4.2. Easily scalable production process for a pigment having thermal storage capacity (<i>American Journal of Chemistry and Applications</i> 2(4) , 98-105 (2015)).	67
4.3. Ultramarine blue pigment with thermal storage for buildings (10th Conference on Advanced Building Skins, Oral Contribution, Bern, Switzerland (2015)).	81
5. Sección 2: Desarrollo de pigmentos altamente reflejantes en el infrarrojo cercano.	95
5.1. Preparation and characterization of high NIR reflective pigments based in ultramarine blue (<i>Energy and Buildings</i> 126 , 170-176 (2016)).	99
5.2. Validación del pigmento con alta reflexión en el NIR a nivel de laboratorio- <i>Nota técnica Tekniker</i> .	115
6. Sección 3: Desarrollo de pigmentos multifuncionales.	121
6.1. Designing multifunctional pigments for an improved energy efficiency in buildings (<i>Energy and Buildings</i> - under Referees).	125
7. Resumen global de los hallazgos.	139
8. Conclusiones y perspectivas de futuro.	143
9. Bibliografía.	147
10. Técnicas instrumentales.	165
11. Anexo I: Publicaciones	185
12. Anexo II: Curriculum Vitae	

1. INTRODUCCIÓN

- 1.1. Consumo energético.
- 1.2. Consumo energético en edificación.
- 1.3. Estrategias para la eficiencia energética en edificación.
- 1.4. Aplicación de materiales cambio de fase en construcción.
- 1.5. Empleo de recubrimientos fríos en edificación.
- 1.6. Pigmentos de altas prestaciones.
- 1.7. Proyecto Nanopigmy.

El rápido crecimiento económico, el aumento de la población y los altos estándares de vida, han generado un incremento del consumo energético que ha tenido consecuencias directas en la contaminación y en el cambio climático. El sector de la edificación contribuye a este consumo en un 40%, convirtiéndose en un sector prioritario a la hora de implementar mejoras de eficiencia energética, siendo la climatización, que genera la mitad de todo el consumo del sector, el foco prioritario de actuación.

La estrategia energética de la Unión Europea propone, como uno de los objetivos¹, dentro del 20-20-20, el aumento de la eficiencia energética con el fin de ahorrar un 20% del consumo energético. En el sector de la edificación, la Unión Europea avala² la rehabilitación de edificios y, dentro de ella, el desarrollo de materiales avanzados se convierte en una solución potencial para la reducción de dicho consumo tanto en calefacción como en aire acondicionado. Dichos objetivos se alinean con la Estrategia Energética de Euskadi 2020³ que establece claras líneas de actuación entre las cuales se encuentra la reducción del consumo de energía en los edificios y en el hogar.

Desde el punto de vista de la industria química, existen varias soluciones relativas a materiales avanzados con gran potencial para ser empleados en rehabilitación de edificios, siendo la incorporación de materiales cambio de fase (PCM) y el empleo de recubrimientos fríos (“cool coatings”), dos estrategias prioritarias.

La incorporación de materiales cambio de fase en materiales constructivos, posee aún ciertas barreras técnico-económicas que deben ser superadas. La microencapsulación y la impregnación en soportes porosos son actualmente las tecnologías más cercanas al mercado, presentando aún limitaciones en cuanto a coste, estabilidad mecánica, complejidad de proceso y propiedades térmicas.

Los recubrimientos fríos se obtienen principalmente mediante la dispersión de pigmentos altamente reflejantes en el infrarrojo cercano en diferentes matrices. Dichos pigmentos, englobados dentro de los denominados pigmentos de altas prestaciones (High Performance Pigments, HPP), tienen un precio elevado en comparación con los pigmentos convencionales (40€/kg frente a 2-4€/kg del pigmento azul ultramar).

Planteados los retos existentes en el campo de la eficiencia energética, esta investigación tiene, entre otros, como objetivo el desarrollo de un HPP multifuncional no existente en el mercado, que combine la capacidad de almacenamiento térmico y la alta reflexión en el infrarrojo cercano, capaz de transferir dichas funcionalidades al material en el que se dispersa, a un bajo coste y sin necesidad de cambiar el proceso productivo del material final.

¹ Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the council of the 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directive 2001/77/EC and 2003/30/EC (2009).

² Directive 2010/31/EU of the European Parliament and of the council of 19 May 2010 on the energy performance of buildings (2010).

³ EVE (Ente Vasco de la Energía). Estrategia Energética de Euskadi 2020 (2015).

Dicha investigación, no solo está alineada con las ya mencionadas Estrategias Energéticas Europea y Vasca, sino que además, nace del interés de los grupos de investigación que han tomado parte en la misma.

IK4-Tekniker establece la Ingeniería de Superficies como una línea de especialización clave que da servicio a diferentes ámbitos de aplicación prioritarios como son Energía e Infraestructuras.

El Departamento de Mineralogía y Petrología de la UPV/EHU, tiene como objetivo profundizar en el conocimiento de las relaciones entre estructura y las propiedades de los materiales. En este sentido el trabajo con el pigmento ultramar con estructura similar a la sodalita (silicato de fórmula $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$ y grupo espacial $\text{P}\bar{4}3\text{m}$), encaja con el estudio de las estrategias de diseño de materiales que dicho grupo desarrolla.

1.1. Consumo energético

En el año 2014 el consumo energético mundial se elevó a 13.541Mtep⁴, habiéndose duplicado en los últimos 40 años. Este incremento producido en los últimos tiempos, es consecuencia directa del crecimiento socioeconómico y del aumento de la población mundial que alcanzará los 9.150 millones en el año 2050.

Como norma general, un mayor desarrollo económico implica un crecimiento de consumo energético. Esta norma, se pone de manifiesto al observar la relación, prácticamente lineal, existente entre el Producto Interior Bruto (PIB) de los países y su consumo de energía (ambos per cápita). La Figura 1.1. muestra dicha relación observándose menores consumos energéticos en los países con menor desarrollo y en consecuencia, con menores PIB (Brasil, Argentina, China). Por el contrario, se observan altos consumos energéticos en países muy desarrollados como Estados Unidos (USA).

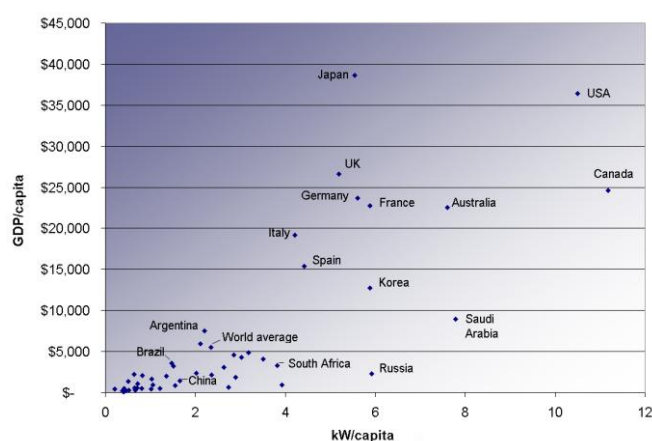


Figura 1.1.- Relación entre el PIB y el consumo energético per cápita de los países⁵.

⁴ International Energy Agency. Key World Energy Statistics (2015).

⁵ <http://dfc-economiahistoria.blogspot.com/2011/12/la-insostenibilidad-del-paradigma.html>.

Los combustibles fósiles son la principal fuente energética mundial, y el 80% de las emisiones de dióxido de carbono provienen de su consumo y transformación en energía. Por tanto, el incremento del consumo energético, tiene una relación directa con la generación de gases con efecto invernadero (Figura 1.2.), superando ampliamente en los últimos años, los máximos acordados en el protocolo de Kioto⁶.

El desafío actual reside en la búsqueda de una política energética que logre un equilibrio entre la eficiencia económica y la sostenibilidad, empleando herramientas que permitan desligar el consumo de energía del crecimiento económico y el consumo de energía de la contaminación.

La ruptura de la ligazón entre el crecimiento económico y el aumento del consumo energético requiere de un uso más eficiente de la energía, y esto afectará positivamente a la reducción de la contaminación.

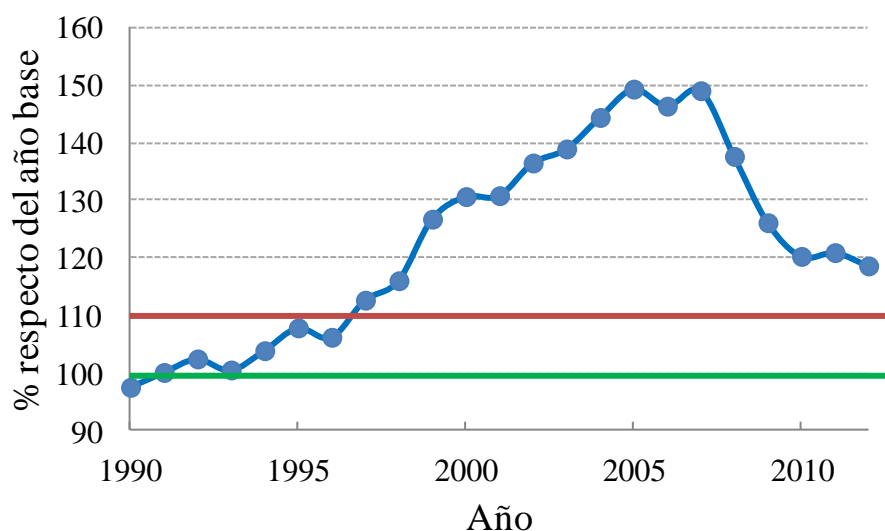


Figura 1.2.- Evolución de las emisiones de gases de efecto invernadero en España (1990-2013)⁷.

Por otro lado, el empleo de energías procedentes de fuentes renovables es la herramienta que permite desligar el consumo de energía de la contaminación.

En este sentido, la jerarquía energética⁸, permite priorizar las opciones que conducen hacia un sistema independiente del crecimiento económico y de la contaminación. Dicha jerarquía prioriza la prevención del uso innecesario de la energía mediante la mejora de la eficiencia energética, así como la producción más sostenible de la energía.

⁶ Naciones Unidas (1998). Protocolo de Kioto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático.

⁷ <http://www.terra.org/categorias/articulos/emisiones-de-gases-de-efecto-invernadero-en-espana-1990-2012>.

⁸ https://en.wikipedia.org/wiki/Energy_hierarchy.

Para la aplicación de cualquier medida energética, es necesario conocer, en detalle, en qué sectores se consume dicha energía. Industria, edificación y transporte, contribuyen equitativamente a este consumo. Aproximadamente el 40% del consumo energético en la Unión Europea se debe al consumo en edificios siendo el 29% cuando se trata de España y un 21% en Euskadi (Figura 1.3.).

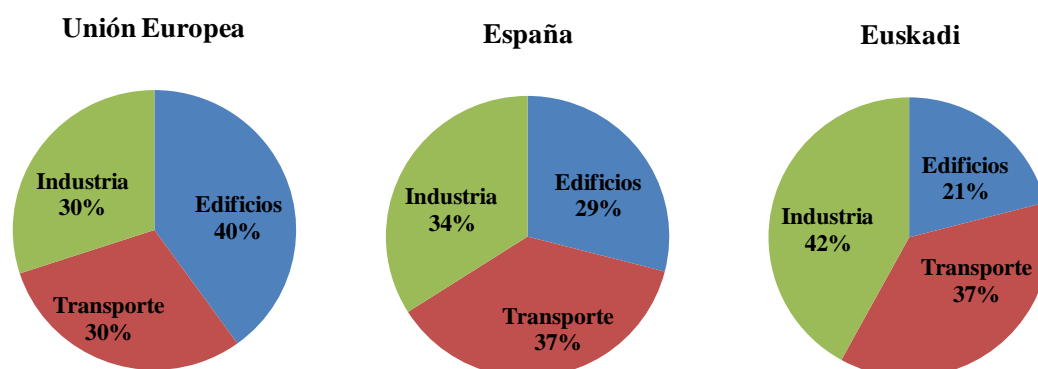


Figura 1.3.- Consumo energético porcentual por sectores (edificación, transporte e industria)⁹ en la Unión Europea (izquierda) y en España (derecha).

En el presente escenario, se pone de manifiesto la necesidad de abordar la mejora de la eficiencia energética en el sector de la edificación.

1.2. Consumo energético en edificación

1.2.1. Marco legislativo

Tal y como se ha mencionado anteriormente, en Europa, los edificios comerciales y residenciales consumen aproximadamente un 40% del total de energía. Este consumo se ha incrementado desde 1990 en un 0.6% anual en el caso de los edificios residenciales y en un 1.5% anual en el caso de no residenciales¹⁰.

En este escenario, la Unión Europea ha generado una nueva legislación con el fin de reorientar su estrategia energética y convertirla en un modelo más sostenible.

La estrategia energética de la Unión Europea (Europa 2020: Una estrategia para un crecimiento inteligente, sostenible e integrador) propone, como uno de los cinco objetivos principales -aprobado en el Consejo Europeo de marzo de 2007 e incorporado a la legislación en 2009¹¹-, el conocido como 20-20-20:

⁹ <http://www.energiayrehabilitacion.com/sostenibilidad/consumo-energetico/consumo-de-energia-segun-sectores/>.

¹⁰ <http://www.ipcc.ch/ipccreports/tar/wg3/index.php?idp=96>.

¹¹ Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the council of the 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directive 2001/77/EC and 2003/30/EC (2009).

- Reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero en un 20% respecto de 1990 con el compromiso, bajo acuerdo internacional, de elevar el objetivo hasta el 30%.
- Alcanzar el 20% de fuentes renovables en el consumo energético de la Unión Europea en 2020 y un 10% en el sector del transporte.
- Aumentar la eficiencia energética con el fin de ahorrar un 20% del consumo energético de la UE respecto de las proyecciones para el año 2020.

En relación con la eficiencia energética, en una comunicación de julio de 2014¹², la Comisión Europea indica que con las medidas establecidas y la tendencia actual, la Unión Europea logrará unos ahorros de energía del 18-19% en 2020. Sin embargo, indica que si todos los Estados Miembros ponen en marcha de manera correcta la legislación vigente, no es posible lograr el 20% sin medidas adicionales.

Esta reorientación de la estrategia energética europea unida a otras directivas enfocadas al fomento de la eficiencia energética en edificios^{13,14} ponen de manifiesto el compromiso institucional existente en cuanto a la sostenibilidad energética¹⁵.

Como respuesta a las directrices fijadas por Europa, y con objeto de lograr el cumplimiento de los objetivos europeos, la política energética española se ha consolidado, entre otras, a través de diversos planes: Plan de Acción 2011-2020 de la Estrategia de Ahorro y Eficiencia Energética en España (E4), Plan de Energía Renovables 2011-2020 o la Planificación Energética Indicativa 2012-2020 (según lo dispuesto en la Ley 2/2011, de 4 de marzo, de Economía Sostenible).

En marzo de 2014, la Comisión Europea publicó una Comunicación que hacía balance de la Estrategia Europa 2020 cuatro años después de lanzarse: “Balance de la estrategia Europa 2020”. Dicha comunicación concluía que los avances en el logro de los objetivos de la Estrategia Europa 2020 habían sido desiguales y habían estado marcados por la crisis económica europea, que ha limitado los avances hacia la consecución de los demás objetivos, con la excepción de su efecto en la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero.

En el ámbito regional, el Plan de Ciencia y Tecnología e Innovación (PCTI) Euskadi 2020¹⁶, se alinea con la puesta en marcha de la Estrategia Europa 2020. El propósito último del PCTI Euskadi 2020 es mejorar el bienestar, favorecer el crecimiento económico sostenible y el empleo en la sociedad vasca mediante el

¹² Energy Efficiency Communication 2014. Comisión Europea, 23 julio 2014.

http://ec.europa.eu/energy/efficiency/events/2014_energy_efficiency_communication_en.htm.

¹³ Directive 2012/27/EU of the European Parliament and of the Council of 25 October 2012 on energy efficiency, amending Directives 2009/125/EC and 2010/30/EU and repealing Directives 2004/8/EC and 2006/32/EC Text with EEA relevance.

¹⁴ Directive 2010/31/EU of the European Parliament and of the Council of 19 May 2010 on the energy performance of buildings.

¹⁵ Aste, N., Caputo, P., Buzzetti, M. & Fattore, M. Energy efficiency in buildings: What drives the investments? The case of Lombardy Region. *Sust. Cities Soc.* **20**, 27–37 (2016).

¹⁶ Gobierno Vasco. PCTI Euskadi 2020: una estrategia de especialización inteligente (2014).

desarrollo de una política de investigación e innovación basada en la especialización inteligente y en la mejora de la eficiencia del Sistema de Ciencia, Tecnología e Innovación.

En consonancia con la Estrategia Europa 2020, este nuevo planteamiento está orientado a incrementar la colaboración entre los diferentes agentes a lo largo de toda la cadena de investigación e innovación, posibilitando reducir el tiempo que transcurre entre la concepción de una idea y su introducción en el mercado.

Las estrategias de investigación e innovación para la especialización inteligente (RIS3- Research and Innovation Smart Specialisation Strategy) forman parte de las distintas estrategias globales impulsadas por la UE y pretenden concentrar sus recursos e inversiones en áreas donde existen claras sinergias con las capacidades productivas existentes y potenciales de la región. La especialización inteligente implica por ello, identificar las características y activos exclusivos de cada región, subrayar sus ventajas competitivas y reunir a los participantes en torno a una visión de futuro compartida. El objetivo central de todo el proceso RIS3 es apoyar la transformación productiva con objeto de generar empleo y bienestar a medio y largo plazo.

El Gobierno Vasco ha definido 3 prioridades de especialización inteligente relacionadas con la fabricación avanzada, la energía y las biociencias (Figura 1.4.).

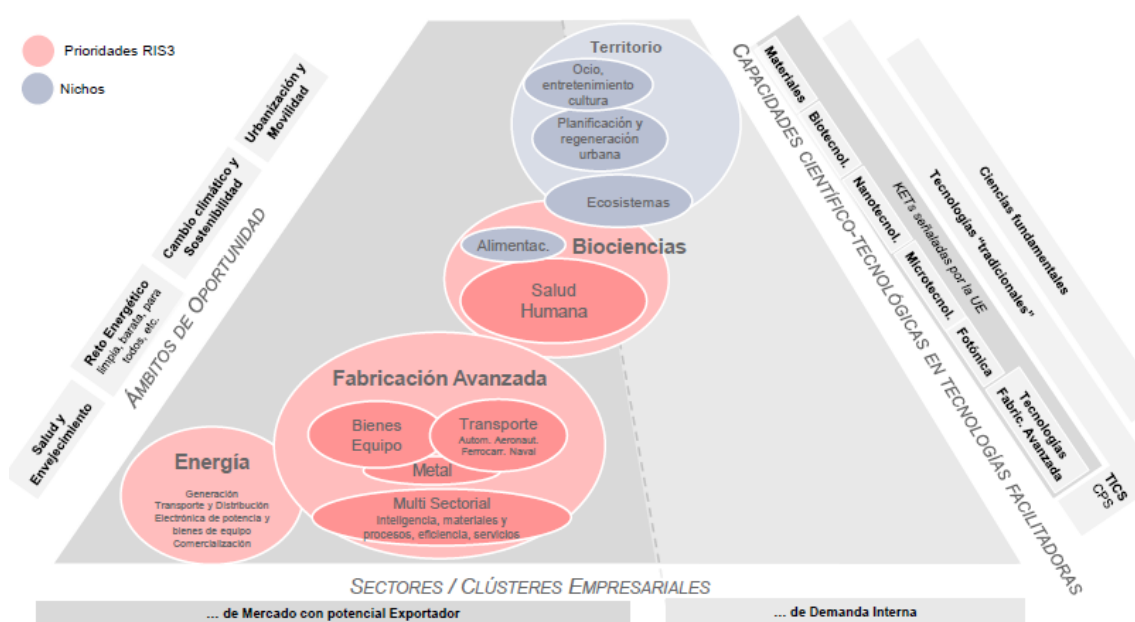


Figura 1.4.- Estrategia RIS3.

La vigente Estrategia Energética de Euskadi 2020¹⁷ marca como uno de los objetivos el alcanzar un ahorro de energía primaria de 880.000 tep anuales entre 2016 y 2025, lo que equivaldría al 12% de la demanda en 2025. Para ello, establece líneas de actuación entre las cuales se encuentra la reducción del consumo de energía en los

¹⁷ Ente Vasco de la Energía (EVE). Estrategia Energética de Euskadi 2020. (Diciembre 2015).

edificios y en el hogar. La promoción del uso de energías renovables¹⁸ y la priorización de la eficiencia energética y reducción de consumo son las claves para alcanzar los objetivos planteados.

1.2.2. Consumo energético en edificación por usos

Abordar cualquier estrategia que permita avanzar en la eficiencia energética, hace necesario comprender los diferentes factores que afectan al consumo energético en edificación:

- ➔ Localización del edificio: el clima afecta al consumo en iluminación, calefacción y aire acondicionado.
- ➔ Tipología del edificio: en el caso de los edificios residenciales, existen casas unifamiliares o pisos con consumos muy diferentes.
- ➔ Edad del edificio: la edad del edificio está totalmente relacionada con el nivel de energía empleada. El 40% de los edificios de Europa tienen más de 50 años.

La edad del edificio será un factor decisivo para abordar una rehabilitación del mismo o no, mientras que la localización y tipología del edificio podrán ser factores que descarten estrategias concretas por no ser las idóneas para determinadas casuísticas.

Considerando el conjunto de servicios y equipamiento disponible en los hogares españoles, y la diversidad de factores que afectan al consumo, es el servicio de acondicionamiento térmico el mayor demandante de energía, con cerca de la mitad de todo el consumo del sector^{19,20} (Figura 1.5.).

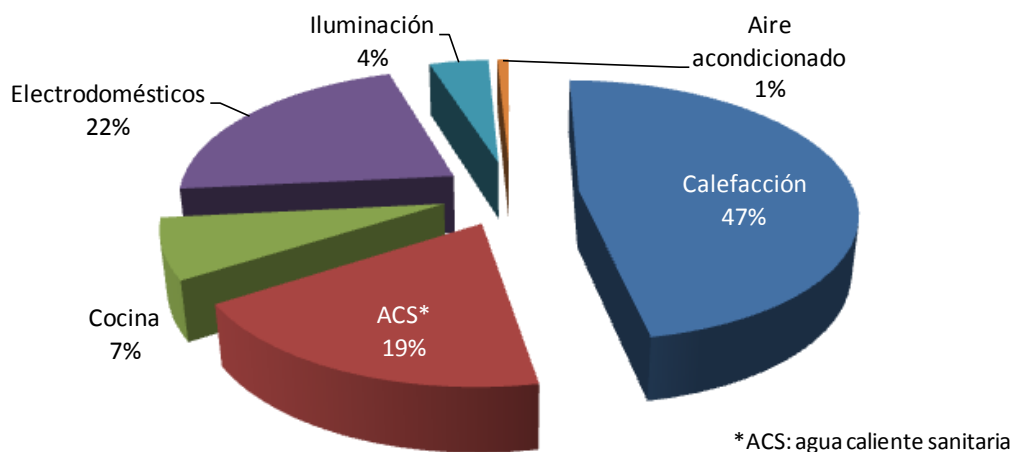


Figura 1.5.- Consumo energético en edificación en función del uso final.

¹⁸ Vieites, E., Vassileva, I. & Arias, J. E. European initiatives towards improving the energy efficiency in existing and historic buildings. *Energy Proc.* **75**, 1679–1685 (2015).

¹⁹ Pérez-Lombard, L., Ortiz, J. & Pout, C. A review on buildings energy consumption information. *Energy Build.* **40**, 394–398 (2008).

²⁰ Instituto para la diversificación y ahorro de energía (IDAE). Análisis del consumo energético del sector residencial en España. *Dpto. Planif. Est.* (2014).

Existe, por tanto, una necesidad clara de mejora de la eficiencia energética en términos de acondicionamiento térmico de edificios, teniendo como objetivo último la reducción de consumo energético en calefacción y aire acondicionado.

1.3. Estrategias para la eficiencia energética en edificación

Teniendo en cuenta que el 40% de los edificios europeos tiene más de 50 años, se considera que la mejora de la eficiencia energética en edificación podría reducir los consumos en un 5-6%, disminuyendo con ello las emisiones de CO₂ en un 5%.

La Directiva de Eficiencia Energética tiene como objetivo la creación de un marco común de medidas para el fomento de la eficiencia energética que permitan asegurar que los países de la Unión Europea conseguirán el 20% de ahorro energético ya comprometido con anterioridad en la Directiva “Triple 20”. Además, esta directiva obliga a los estados miembros a una renovación de, al menos, el 3% de los edificios públicos de más de quinientos metros cuadrados. Por tanto, la rehabilitación de los edificios existentes es una prioridad Europea y el desarrollo de materiales apropiados debe contribuir al cumplimiento de estos objetivos.

Los materiales, siempre han sido claves en el desarrollo de la historia y en cualquier cambio relevante de la humanidad. Cualquier desarrollo de un nuevo material siempre ha estado ligado a la búsqueda del bienestar humano orientado a la mejora de la salud, la comunicación, la sostenibilidad o el suministro de energía. En el momento actual nos encontramos ante el desafío de contribuir a la sostenibilidad a través del desarrollo de nuevos materiales que puedan ser aplicados en la rehabilitación de edificios.

Desde el punto de vista de la industria química, existen tres soluciones principales relativas a materiales avanzados, con gran potencial para ser empleados en rehabilitación de edificios²¹ con el objetivo final de reducir el consumo energético en calefacción y aire acondicionado:

- ➔ Materiales cambio de fase
- ➔ Recubrimientos de exterior altamente reflejantes
- ➔ Nuevos materiales aislantes

A continuación se detalla el modo de funcionamiento de dichas soluciones.

1.3.1. Materiales cambio de fase

El almacenamiento por calor latente o Latent Heat Storage (LHS), está basado en la absorción o liberación de calor cuando un material sufre un cambio de fase. Así, el calor latente, se define como la cantidad de calor que necesita una sustancia para pasar de

²¹ Bax, L., Cruxent, J. & Komornicki, J. Advanced materials for energy efficient buildings. Key to innovation integrated solution. Innovative chemistry for energy efficiency of buildings in smart cities. Cefic. *Eur. Chem. Ind. Coun.* (2013).

estado sólido a líquido, de líquido a gas, de sólido a gas, o de sólido a sólido, mientras su temperatura se mantiene constante.

Este tipo de almacenamiento, es particularmente atractivo debido a su habilidad de proporcionar gran densidad de energía de almacenamiento y a su capacidad de almacenarla a temperatura constante. En este sentido, en las últimas tres décadas²², las investigaciones se están centrando en el uso de materiales de cambio de fase (más conocidos como Phase Change Materials (PCM)), para el almacenamiento térmico ya que son capaces de almacenar energía térmica mientras mantienen constante su temperatura²³⁻²⁵.

La capacidad de almacenamiento térmico de un PCM viene determinada por la energía de cambio de fase (calor de transición de estado). Los materiales seleccionados para una aplicación concreta, deben exhibir un alto calor de transición, alta densidad, apropiada temperatura de transición, baja toxicidad y una apropiada relación de coste/eficiencia²⁶. Los cambios de fase se pueden producir entre sólido-sólido, sólido-líquido, sólido-gas, líquido-gas y viceversa²⁷. En las transiciones sólido-sólido, el almacenamiento de calor se genera mediante el cambio entre las diferentes fases cristalinas del material. Aunque esta transición conlleva una menor cantidad de calor latente, los cambios en el volumen del material son menores que en el resto de transiciones. Este cambio mínimo de volumen al producirse la transición, ofrece ventajas de almacenamiento que no ofrecen los demás debido a que los contenedores o encapsulamientos necesarios son menos exigentes.

Las transiciones sólido-gas y líquido-gas presentan los mayores calores latentes entre las posibles transiciones de estado, pero los cambios de volúmenes que sufren durante el proceso son muy elevados y dificultan su uso en sistemas de almacenamiento térmico. Por el contrario, aunque las transiciones sólido-líquido presentan entalpías algo menores que las transiciones a estado gaseoso, sus cambios de volumen se mantienen en un nivel aceptable (~10%).

Se concluye por tanto que el empleo de transiciones sólido-líquido en sistemas de almacenamiento térmico es técnicamente más ventajoso a la vez que proporciona una densidad de almacenamiento de energía relativamente elevada.

²² Hawes, D. W., Banu, D. & Feldman, D. Latent heat storage in concrete. *Sol. Energy Mater.* **19**, 335–348 (1989).

²³ Oró, E., De Gracia, A., Castell, A., Farid, M. & Cabeza, L. Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications. *App. Energy* **99**, 513–33 (2012).

²⁴ Mondal, S. Phase change materials for smart textiles—An overview. *App. Therm. Eng.* **28**, 1536–1550 (2008).

²⁵ Raoux, S. & Ibm, T. J. Phase change memory (PCM) materials and devices. *Adv. Non-Vol. Mem. Sto. Tech.* **1**, 161–199 (2014).

²⁶ Zhou, D., Zhao, C. Y. & Tian, Y. Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications. *App. Energy* **92**, 593–605 (2012).

²⁷ Bruno, F., Belusko, M., Liu, M. & Tay, N. H. S. Using solid-liquid phase change materials (PCMs) in thermal energy storage systems. *Adv. Therm. Energy Stor. Sys.* **4**, 201–246 (2015).

En los últimos años, los PCM se han incorporado en los materiales de construcción para aumentar la eficiencia energética de los edificios residenciales. Estos materiales se utilizan en combinación con el calor radiante y la energía solar para ampliar la eficiencia de la calefacción y la refrigeración. Así, los PCM se incorporan en paredes, yesos, aislamientos, tableros de fibras, tejas, azulejos, baldosas, techos, etc.

1.3.2. Recubrimientos de exterior altamente reflejantes (“cool coatings”)

La Figura 1.6. muestra el espectro electromagnético de la radiación solar en el que se aprecia que la irradiancia solar contiene aproximadamente un 5% de radiación Ultravioleta (UV), un 43% de radiación visible (VIS) y un 52% correspondiente al Infrarrojo cercano (NIR).

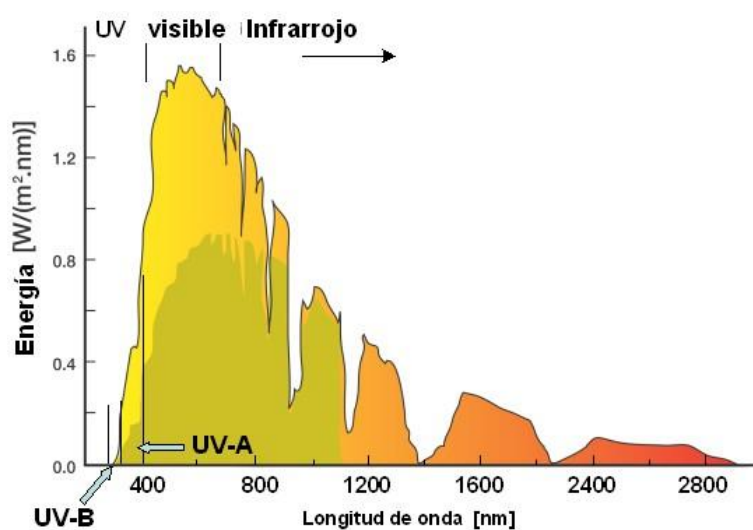


Figura 1.6.- Espectro solar²⁸. Intensidad espectral en los diferentes intervalos del espectro electromagnético.

El intervalo ultravioleta del espectro solar consiste en la radiación que tiene lugar entre las longitudes de onda de 300 nm y 380 nm. Esta región es la causante de ciertos daños en determinadas superficies. El intervalo visible es la región situada entre 380 nm y 780 nm que corresponde a la región en la que el ojo humano es capaz de detectar diferentes colores. Por último la región del espectro situada entre 780 nm y 2500 nm es la correspondiente al infrarrojo cercano (NIR: near infrared), no detectable por el ojo humano pero que contiene más de la mitad de la energía solar que llega a la tierra.

Al incidir la radiación solar sobre una superficie, parte de la radiación es reflejada y otra parte es absorbida. La radiación que se absorbe genera calor y éste se transporta por conducción térmica a través del material. El empleo de colores oscuros, favorece la

²⁸ <http://www.intechopen.com/books/biofuels-economy-environment-and-sustainability/the-possibility-of-future-biofuels-production-using-waste-carbon-dioxide-and-solar-energy>.

absorción de la radiación en el intervalo visible del espectro, generando, de este modo, un calentamiento de la superficie²⁹.

Generalmente, una superficie empleada en edificación (como puede ser un tejado o una fachada) posee unos requerimientos estéticos que hacen que la elección del color y su absorción en el intervalo del espectro visible, no sean modificables.

Los llamados recubrimientos fríos o “cool coatings”, son superficies con alta reflectividad en el infrarrojo cercano (780- 2500 nm) capaces de reducir el calentamiento de los materiales en los que se aplica. Esta propiedad hace que los “cool coatings” sean muy eficientes en tejados de edificios que acumulan gran cantidad de radiación solar al ser superficies horizontales o con poca inclinación.

Los tejados fabricados con este tipo de recubrimientos, maximizan su reflectividad en el espectro visible si son blancos. Sin embargo, la estética y el diseño en la edificación, ha generado la necesidad de investigar en “cool coatings” coloreados. Estos materiales, tienen una respuesta en el espectro visible que hace posible obtener una superficie del color deseado, pero presentan una alta reflectividad en el intervalo espectral del infrarrojo cercano. Para el logro de este tipo de materiales se trabaja actualmente en el desarrollo de pigmentos fríos o “cool pigments”, que son capaces de dotar a cualquier material de esta propiedad de alta reflectividad en el NIR.

1.3.3. Nuevos materiales aislantes

El aislamiento térmico es la piedra angular de la edificación sostenible. El aislamiento de fachadas, cubiertas y suelos reduce las pérdidas de energía debidas a la diferencia de temperatura entre recintos con independencia de cómo se ha generado el frío o el calor. Los materiales de aislamiento pueden emplearse en diferentes configuraciones de rehabilitación de fachadas: aislamiento de fachadas por el exterior, aislamiento de fachadas por el interior o relleno de cámaras de aire³⁰. Un parque de casi 6 millones de edificios existentes fue construido antes de 1980³¹ (con aplicación de la NBE-CT79³²). El código Técnico de la Edificación y su Documento Básico de Ahorro de Energía³³ derogaron esta normativa estableciendo procedimientos que aseguran la satisfacción de las exigencias básicas relativas al ahorro de energía, haciendo un uso racional de la misma para el consumo habitual en los edificios.

La renovación térmica del 1% de los edificios construidos antes de 1980 supondría anualmente el ahorro de 1 millón de toneladas de CO₂.

²⁹ <http://www.colourcoil.com/radiativeproperties.html>.

³⁰ Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE). Guía técnica para la rehabilitación de la envolvente térmica de los edificios. Soluciones con aislamiento de poliuretano (2007).

³¹ Instituto Nacional de Estadística (INE). Censo de Edificios (2011).

³² Real Decreto 2429/79, de 6 de Julio. Norma Básica de la Edificación NBE-CT79 sobre Condiciones Térmicas en los edificios (1979).

³³ Real Decreto 314/2006, de 17 de marzo, por el que se aprueba el Código Técnico de la Edificación (2006).

El desarrollo de materiales avanzados para la mejora del aislamiento está generando un gran interés en el mundo científico e industrial.

Zhu et al.³⁴ han trabajado recientemente en el desarrollo de espumas de vidrio cerámico a partir de residuos sólidos obteniendo un material con muy buenas propiedades de conductividad térmica (0.36 W/mK) y de resistencia a compresión (>5MPa).

Otro ejemplo son los desarrollos de Celik et al.³⁵ que fabricaron paneles de cemento con aditivos como perlita o piedra pómez para reducir su densidad y su conductividad térmica, mejorando de este modo, sus propiedades aislantes.

Los desarrollos realizados en investigaciones recientes van orientados, por tanto, a la obtención de materiales con un valor de conductividad térmica extremadamente bajo y con un peso y espesor reducido³⁶⁻⁴¹. Ejemplos de estos materiales son los paneles de vacío, paneles rellenos de gases o los aerogeles. El coste de estos sistemas, unido a su pobre resistencia mecánica han hecho que su introducción en el mercado haya sido limitada.

La eficiencia energética en términos de acondicionamiento térmico de edificios puede verse, por ello, mejorada, mediante el desarrollo de materiales adecuados, siendo las soluciones preferenciales los materiales que muestran capacidad de almacenamiento térmico (PCM) y los que presentan una alta reflectividad en el intervalo del espectro del infrarrojo cercano (recubrimientos fríos).

1.4. Aplicación de materiales cambio de fase en construcción

La incorporación de materiales cambio de fase (PCM) en el sector de la construcción, se presenta como una tecnología de interés para el almacenamiento térmico y la mejora de la eficiencia energética global de los edificios.

³⁴ Zhu, M., Ji, R., Li, Z., Wang, H., Liu, L. & Zhang, Z. Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass. *Constr. Build. Mater.* **112**, 398–405 (2016).

³⁵ Celik, S., Family, R. & Menguc, M. P. Analysis of perlite and pumice based building insulation materials. *J. Build. Eng.* **6**, 105–111 (2016).

³⁶ Petter Jelle, B. Start-Up Creation. *Elsevier*, 119-181 (2016).

³⁷ Biswas, K., Shrestha, S. S., Bhandari, M. S. & Desjarlais, A. O. Insulation materials for commercial buildings in North America: An assessment of lifetime energy and environmental impacts. *Energy Build.* **112**, 256–269 (2016).

³⁸ Chabriac, P. A., Gourdon, E., Gle, P., Fabbri, A. & Lenormand, H. Agricultural by-products for building insulation: Acoustical characterization and modeling to predict micro-structural parameters. *Constr. Build. Mater.* **112**, 158–167 (2016).

³⁹ Sierra-Pérez, J., Boschmonart-Rives, J., Dias, A. C. & Gabarrell, X. Environmental implications of the use of agglomerated cork as thermal insulation in buildings. *J. Clean. Prod.* **126**, 97–107 (2016).

⁴⁰ Schiavoni, S., D'Alessandro, F., Bianchi, F. & Asdrubali, F. Insulation materials for the building sector: A review and comparative analysis. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **62**, 988–1011 (2016).

⁴¹ Abdul Mujeebu, M., Ashraf, N. & Alsuywayigh, A. H. Effect of nano vacuum insulation panel and nanogel glazing on the energy performance of office building. *App. Energy* **173**, 141–151 (2016).

Teniendo en cuenta que en la construcción moderna existen conceptos clave como la inercia térmica o la ligereza de los materiales, los PCM permiten aumentar la inercia térmica de materiales constructivos (como yeso o espumas aislantes) sin aumentos de masa ni de volumen⁴².

1.4.1. Conceptos de almacenamiento térmico: sistemas activos y sistemas pasivos

Los conceptos de almacenamiento térmico aplicados al sector de la construcción pueden clasificarse en sistemas activos y sistemas pasivos en función de la manera en la que se transfiere el calor al medio de almacenamiento^{43,44}.

En los sistemas activos, el medio de transferencia térmica contribuye, en buena parte, al almacenamiento. Se emplean para almacenar calor a baja o media temperatura (entre 40°C y 90°C generalmente) y el medio de transferencia comúnmente empleado es el agua.

En el caso de los sistemas pasivos, el medio de transferencia térmica no contribuye, de manera significativa, al almacenamiento (aire generalmente) y el calor se almacena en un intervalo de baja temperatura (entre 20°C y 60°C). Los sistemas pasivos de almacenamiento térmico, son capaces de aprovechar el calor con el fin de mantener las condiciones de confort del edificio minimizando, de este modo, los sistemas de calefacción y aire acondicionado mediante la reducción de las fluctuaciones de temperatura. Son sistemas que no consumen energía al no emplear dispositivos mecánicos y/o eléctricos.

El concepto general del funcionamiento de diferentes sistemas pasivos de almacenamiento térmico mediante el empleo de PCM es el siguiente⁴⁵: el calor durante el día funde el material cambio de fase absorbiendo, de este modo, el calor en el propio material. Al descender la temperatura, el material libera ese calor almacenado volviendo a su estado sólido.

1.4.2. Materiales cambio de fase: clasificación

La selección del material de cambio de fase adecuado para la aplicación debe basarse fundamentalmente en criterios térmicos. El material cambio de fase debe tener una temperatura de fusión/cristalización adecuada y equivalente a la temperatura que se considere confort. Así mismo, es importante emplear materiales con altos valores de entalpía de fusión/cristalización para asegurar una alta capacidad de almacenamiento por unidad de masa.

⁴² Gálvez, A. Materiales para almacenamiento energético y estructuras compuestas en cerramientos eco-eficientes. Jornada técnica sobre materiales de construcción y eficiencia energética. Madrid (2014).

⁴³ Konstantinidou, C.V. Integration of thermal energy storage in buildings. The University of Texas at Austin (2010).

⁴⁴ International Energy Agency (IEA). State of the Art Review: Applying energy storage in building of the future. Subtask A&B Report. Annex 23 (2013).

⁴⁵ Goitandia, A. M. Materiales con cambio de fase (PCMs) soportados en matrices inorgánicas: preparación, estudio y aplicación. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco (2015).

No obstante, el coste y la accesibilidad del material deben evaluarse para una futura explotación comercial del sistema. Por otro lado, los PCM deben ser compatibles con los materiales de construcción o con el encapsulado y no deben ser tóxicos.

La Figura 1.7. muestra la relación entre la temperatura y las entalpías de fusión de las diferentes familias de materiales. Se observa que los PCM con potencial de ser empleados en edificación (temperatura de fusión en torno a 20°C), son las parafinas, ácidos grasos, sales hidratadas y mezclas eutécticas, fundamentalmente.

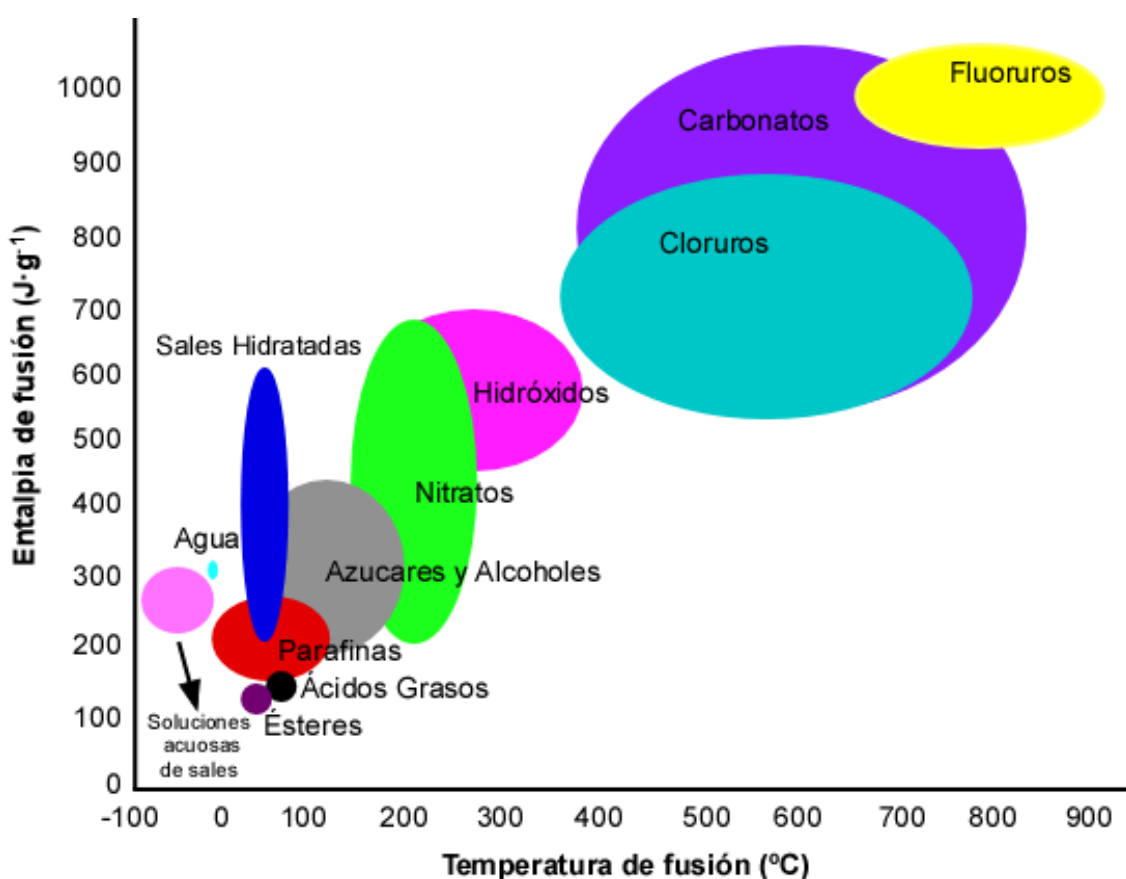


Figura 1.7.- Temperatura de fusión y entalpías de diferentes materiales⁴⁶.

Existen diferentes clasificaciones de PCM's siendo las más empleadas las realizadas en función de:

- Temperatura de operación: materiales de baja (5-25°C), media (60-350°C) y alta temperatura (>350°C).
- Naturaleza química: orgánicos, inorgánicos y eutécticos (Figura 1.8.).

⁴⁶ International Energy Agency. Implementing agreement on energy conservation through energy storage. Annex 17 "Advanced thermal energy storage through phase change materials and chemical reactions – Feasibility studies and demonstration projects". Final Report (2001).

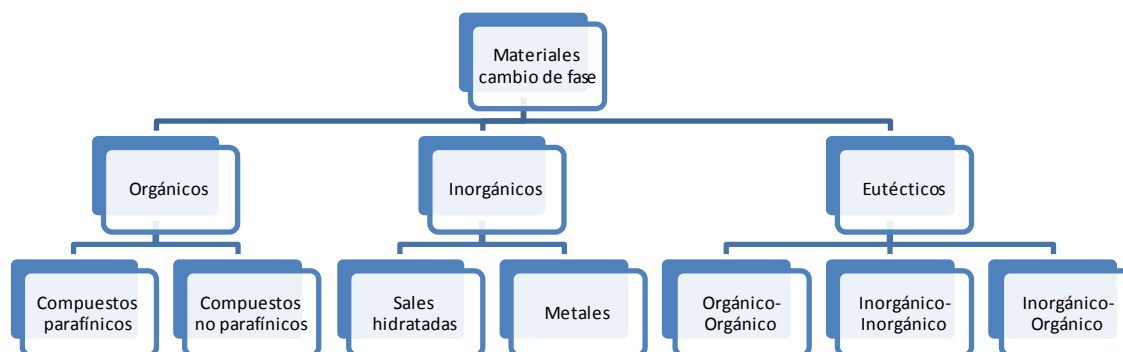


Figura 1.8.- Clasificación de PCM en función de su naturaleza química.

La clasificación en función de su naturaleza química es la más referenciada en bibliografía⁴⁷⁻⁵⁰.

PCM orgánicos

Los PCM orgánicos se clasifican en compuestos parafínicos y no parafínicos. Las parafinas son mezclas de n-alcános lineales ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_3$) que incrementan su temperatura al alargar su cadena lineal. Son los materiales comúnmente empleados como PCM por sus altos valores de calor latente, por su variedad de intervalos de temperaturas de transición, baja presión de vapor y buena estabilidad química (Tabla 1.1.). Son no tóxicos y una alternativa disponible en el mercado.

Tabla 1.1.- Temperatura y entalpía de fusión de parafinas en función del número de átomos de carbono.

Número de átomos de carbono	Temperatura de fusión (°C)	Calor latente de fusión (J/g)
14	5.5	228
15	10	205
16	16.7	237
17	21.7	213
18	28.0	244
19	32.0	222
20	36.7	246
21	40.2	200

⁴⁷ Tyagi, V. V. & Buddhi, D. PCM thermal storage in buildings: A state of art. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **11**, 1146–1166 (2007).

⁴⁸ Khudhair, A. M. & Farid, M. M. A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials. *Energy Convers. Manag.* **45**, 263–275 (2004).

⁴⁹ Kuznik, F., David, D., Johannes, K. & Roux, J. A review on phase change materials integrated in building walls. *Renew. Sustain. Energy. Rev.* **15** (1), 379–391 (2012).

⁵⁰ Zhou, D., Zhao, C. Y. & Tian, Y. Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications. *App. Energy* **92**, 593–605 (2012).

No obstante, presentan ciertas propiedades no deseables como son su baja conductividad térmica y el ser moderadamente inflamables.

Los PCM no parafínicos, engloban ésteres, ácidos grasos, alcoholes y glicoles^{51,52}. Las propiedades más destacadas de este tipo de materiales son: gran calor latente de fusión, baja toxicidad, y estabilidad hasta altas temperaturas. Por otro lado, en relación a los aspectos desfavorables, ha de mencionarse que también muestran inflamabilidad y baja conductividad térmica. La mayor limitación de los ácidos carboxílicos es su coste, ya que es dos o tres veces superior al de las parafinas.

PCM inorgánicos

Los materiales inorgánicos se clasifican en dos grupos principalmente, sales hidratadas y metales^{53,54}.

Existe un amplia gama de sales hidratadas con fórmula $A_xB_y \cdot nH_2O$ cuyo proceso de deshidratación-rehidratación reversible es termodinámicamente comparable al proceso de fusión-cristalización que presentan los cambios de estado líquido-sólido. La transformación de sólido a líquido sucede cuando una sal hidratada pierde parte o la totalidad de sus moléculas de agua de cristalización, quedando disuelta por las mismas moléculas de agua dentro de un intervalo de temperatura. Superada una temperatura, todas las moléculas de agua se volatilizan para dar lugar a un sólido anhidro.

Las sales hidratadas son uno de los grupos más importantes dentro de los PCM y se han estudiado extensamente en sistemas de almacenamiento térmico. Sus propiedades más atractivas son: gran calor latente de fusión por unidad de volumen (Tabla 1.2.), gran conductividad térmica (casi el doble que en el caso de las parafinas) y pequeños cambios de volumen durante las transiciones de fase. No son materiales muy corrosivos, son compatibles con recipientes plásticos y no son tóxicos. El mayor problema de trabajar con sales hidratadas es que, en la mayoría de los casos, los n-moles que contiene la sal no son suficientes para disolver toda la sal y, por tanto, la solución resultante está sobresaturada, dando lugar a una fusión incongruente. Debido a este fenómeno sucede un proceso irreversible de fusión-cristalización que a lo largo de los ciclos afectará, de manera notable, en el rendimiento del PCM.

⁵¹ Abhat, A. Development of a modular heat exchanger with an integrated latent heat storage. Report BMFT FBT 81-050. Germany. Ministry of Science and Technology Bonn (1981).

⁵² Buddhi, D. & Sawhney, R. L. Proceedings on thermal energy storage and energy conversion (1994).

⁵³ Charlsson, B., Stymme, H. & Wattermark, G. An incongruent heat of fusion system $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ made congruent through modification of chemical composition of the system. *Sol. Energy* **23**, 333–350 (1979).

⁵⁴ Sharma, A., Tyagi, V. V., Chen, C. R. & Buddhi, D. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **13**, 318–345 (2009).

Tabla 1.2.- Temperatura y entalpía de fusión de sales empleadas como PCM inorgánicos.

Material	Temperatura de fusión (°C)	Calor latente de fusión (J/g)
FeBr ₃ ·6H ₂ O	21.0	109
Mg(NO ₃)·10H ₂ O	47.0	142
MgCl ₂ ·6H ₂ O	117.0	167

En el grupo de los compuestos metálicos, destacan algunos metales con bajo punto de fusión y algunas aleaciones eutécticas. Son materiales apreciados debido a su gran cantidad de calor latente desprendido por unidad de volumen. Algunas de las características más destacadas de estos materiales son: bajo calor de fusión por unidad de peso, alto calor de fusión por unidad de volumen, alta conductividad térmica, y presiones de vapor relativamente bajas.

PCM eutécticos

Los PCM eutécticos son compuestos con una composición de dos o más componentes, cada uno de los cuales, funde y cristaliza, congruentemente, formando una mezcla de componentes cristalinos durante la fase de cristalización. El punto eutéctico se corresponde con un punto de cero grados de libertad en el diagrama de fases, es decir, ocurre a una temperatura y composición determinadas.

Las parafinas se presentan como los PCM idóneos para su incorporación en materiales constructivos. En el presente estudio, se trabaja con un material parafínico (hexadecano) cuyo punto de fusión (en torno a 21°C), es cercano a la temperatura considerada “confort”.

1.4.3. Incorporación de PCM en materiales constructivos

En los sistemas pasivos, los PCM se incorporan directamente en los materiales y sistemas constructivos con el fin de incrementar su capacidad de almacenamiento térmico. Existen diferentes métodos de incorporación de los PCM en los materiales constructivos, siendo los más empleados los siguientes: (i) incorporación directa, (ii) inmersión, (iii) encapsulación e (iv) impregnación en soportes porosos.

Incorporación directa

La incorporación directa consiste en mezclar directamente el PCM (en fase líquida o en fase sólida en forma de polvo) con el material de construcción (fundamentalmente yeso u hormigón) durante su proceso de producción⁵⁵.

⁵⁵ Oliver, A. Integración de materiales de cambio de fase en placas de yeso reforzadas con fibras de polipropileno. Aplicación a sistemas de refrigeración y calefacción pasivos para almacenamiento de calor latente en edificios. Tesis Doctoral. E.T.S. Arquitectura, Universidad Politécnica de Madrid (2009).

Cellat et al.⁵⁶ estudiaron el efecto de incorporar diferentes cantidades de butilestearato en hormigón hasta un máximo de un 10%, concluyendo que la fuerza de compresión del hormigón disminuía al aumentar la cantidad de PCM adicionada, siendo la dosis máxima recomendada de PCM de un 5%.

Este método de incorporación de PCM, presenta ciertas limitaciones técnicas como la exudación que puede presentar el PCM cuando se lleva a cabo su proceso de fusión tal y como se ha referenciado en diferentes trabajos de investigación⁵⁷⁻⁶⁰.

En 1991, Feldman et al.⁵⁹ incorporaron un 21-22% de butilestearato en un panel de yeso durante su proceso de producción facilitada por la adición de agentes dispersantes. Obtuvieron un panel con propiedades físico mecánicas similares a las del panel estándar pero con diez veces más de capacidad de almacenamiento térmico. Este desarrollo experimental mostró que este método de adición de PCM es un concepto aplicable a gran escala.

Li et al.⁶¹ investigaron la exudación que se producía al adicionar parafina al hormigón, relacionándolo con el ratio agua/hormigón empleado.

Así mismo, es importante verificar que las propiedades mecánicas del material se conservan tras la adición de los PCM, ya que pueden producirse reducciones en la resistencia a la compresión de los mismos⁶², especialmente si la cantidad del PCM es superior al 20% en peso⁵⁴ en el caso del yeso o superior al 5% en el caso del hormigón.

Inmersión

Este método de incorporación de PCM consiste en la inmersión de los materiales constructivos porosos⁶³ (como yeso, espuma de poliuretano o ladrillos) en el material cambio de fase en estado líquido, de manera que el PCM se absorba por capilaridad. La

⁵⁶ Cellat, K., Beyhan, B., Kazanci, B., Konuklu, Y. & Paksoy, H. Direct incorporation of butyl stearate as phase change material into concrete for energy saving in buildings. *J. Clean Energy Tech.* **5**, 1, 64–68 (2017).

⁵⁷ De Gracia, A. & Cabeza, L. F. Phase change materials and thermal energy storage for buildings. *Energy Build.* **103**, 414–419 (2015).

⁵⁸ Hawes, D. W., Banu, D. & Feldman, D. Latent heat storage in concrete. *Sol. Energy Mater.* **19**, 335–348 (1989).

⁵⁹ Feldman, D., Banu, D., Hawes, D. & Ghanbari, E. Obtaining an energy storing building material by direct incorporation of an organic phase change material in gypsum wallboard. *Sol. Energy Mater.* **22**, 231–242 (1991).

⁶⁰ Cui, Y., Xie, J., Liu, J. & Pan, S. Review of phase change materials integrated in building walls for energy saving. *Procedia Eng.* **121**, 763–770 (2015).

⁶¹ Li, H., Chen, H., Li, X. & Sanjayan, J. G. Development of thermal energy storage composites and prevention of PCM leakage. *App. Energy.* **135**, 225–233 (2014).

⁶² Karaipekli, A. & Sari, A. Development and thermal performance of pumice/organic PCM/gypsum composite plasters for thermal energy storage in buildings. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **149**, 19–28 (2016).

⁶³ Zhou, D., Zhao, C. Y. & Tian, Y. Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications. *App. Energy* **92**, 593–605 (2012).

estructura porosa de los materiales realiza la función de transportar el calor a los poros en los que se encuentra el material cambio de fase.

En 1989 Kedl and Stovall⁶⁴, presentaron el concepto de un panel de yeso impregnado con octadecano para la aplicación de almacenamiento térmico. Dicho proceso fue escalado desde muestras pequeñas hasta paneles de tamaño real demostrando que el proceso de inmersión podía lograr mayores capacidades de almacenamiento que la adición de pellets rellenos de PCM durante el proceso de fabricación del panel.

Posteriormente, Shapiro^{65,66} estudió la incorporación en yeso de otros PCM basados en metil-ésteres y en mezclas de ácidos grasos, obteniendo resultados prometedores en cuanto a capacidad de almacenamiento.

Fue también en el año 1989 cuando Hawes et al.⁶⁷ introdujeron la técnica de inmersión de PCMs en el hormigón. Concluyeron que la eficiencia y el tiempo de inmersión requerido por el PCM para rellenar los poros del hormigón dependía, fundamentalmente, de la capacidad de absorción del hormigón, del PCM empleado y de la temperatura del PCM. Posteriormente, Lee et al.⁶⁸ observaron que el empleo de parafinas para la técnica de inmersión en hormigón producía fugas en algunas tipologías de mismo.

Al igual que en el caso de la incorporación directa, se han constatado problemas de exudaciones a largo plazo y la eventual interacción con algunos componentes del edificio, provocando una reducción de la durabilidad de los elementos constructivos^{69,70}.

Encapsulación

Debido a los problemas de exudación y durabilidad que presentan las soluciones expuestas anteriormente, la encapsulación de los PCM se presenta como una potencial alternativa para su inclusión en los materiales constructivos. Mediante la encapsulación, el PCM queda confinado en el interior de una matriz que previene de la exudación y con

⁶⁴ Kedl, R. J. & Stovall, T. K. Activities in support of the wax-impregnated wallboard concept. U.S. Department of Energy: thermal energy storage researches activity review. New Orleans, Louisiana, USA (1989).

⁶⁵ Shapiro, M. Development of the enthalpy storage materials, mixture of methyl stearate and methyl palmitate. Florida Solar Energy Center (1989).

⁶⁶ Shapiro, M. Development of the enthalpy storage materials, mixture of capric acid and lauric acid with fire retardants. Florida Solar Energy Center (1989).

⁶⁷ Hawes, D.W., Banu, D. & Feldman, D. Latent heat storage in concrete. *Sol. Energy Mater.* **19**, 3–5, 335–348 (1989).

⁶⁸ Lee, T., Hawes, D.W., Banu, D. & Feldman, D. Control aspects of latent heat storage and recovery in concrete. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **62**, 217–237 (2000).

⁶⁹ Soares, N., Costa, J. J., Gaspar, A. R. & Santos, P. Review of passive PCM latent heat thermal energy storage systems towards buildings' energy efficiency. *Energy Build.* **59**, 82–103 (2013).

⁷⁰ Memon, S. A. Phase change materials integrated in building walls: A state of the art review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **31**, 870–906 (2014).

la capacidad suficiente para soportar las variaciones de volumen que se producen en el cambio de fase (Figura 1.9.).

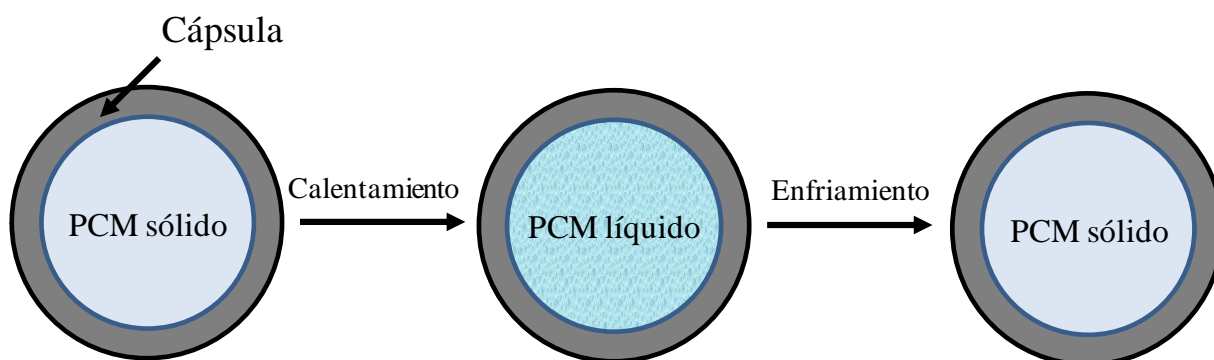


Figura 1.9.- Funcionamiento de los PCM encapsulados.

La encapsulación, además, presenta otras ventajas añadidas:

- ➔ Incrementa la eficacia debido al elevado ratio superficie-volumen cuando está adecuadamente disperso en el material.
- ➔ Facilita la incorporación de los PCM en diferentes matrices.
- ➔ Los PCM encapsulados tienen un menor impacto en la textura, morfología, viscosidad del material donde se aplican comparándolo con el PCM no encapsulado.

Los principales retos de la encapsulación son: conseguir cápsulas a un coste razonable, que puedan asumir los cambios de volumen provocados durante el cambio de fase del PCM y que, a su vez, sean materiales compatibles con el PCM.

En general, se describen dos métodos de encapsulación: microencapsulación y macroencapsulación.

Mediante macroencapsulación, es posible contener una cantidad significativa de PCM (hasta varios litros) en contenedores con forma de esfera, tubos o paneles que se empleen en elementos constructivos. Un ejemplo es el del PCM dentro de la estructura metálica tubular de paredes⁷¹ o en el interior de paneles sándwich⁷². Los materiales metálicos son los idóneos en cuanto a capacidad de transferencia térmica pero también son los más reactivos con algunos de los PCM. Un ejemplo es el llevado a cabo por Zhang et al.⁷³ que diseñaron un encapsulamiento de tubo de acero inoxidable AISI 321 para una mezcla de sales ($\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$), de modo que el cambio de volumen producido durante su fusión y la presión asociada, no afectaba mecánicamente al tubo.

⁷¹ Zhang, M., Medina, M. A. & King, J. B. Development of a thermally enhanced frame wall with phase-change materials for on-peak air conditioning demand reduction and energy savings in residential buildings. *Int. J. Energy Res.* **29**, 795–809 (2005).

⁷² Carbonari, A., De Grassi, M., Di Perna, C. & Principi, P. Numerical and experimental analyses of PCM containing sandwich panels for prefabricated walls. *Energy Build.* **38**, 472–483 (2006).

⁷³ Zhang, H.L., Baeyens, J., Degrève, J., Cáceres, G., Segal, R. & Pitié, F. Latent heat storage with tubular-encapsulated phase change materials (PCMs). *Energy* **76**, 66–72 (2014).

Se considera que este tipo de técnica puede causar un impacto negativo en algunos componentes por el deterioro que puede provocar en la estructura del edificio.

La microencapsulación hace posible integrar el PCM dentro de una cápsula compatible con los materiales constructivos sin afectar negativamente a su durabilidad⁷⁴. Así mismo, ofrece una mayor velocidad de transferencia térmica ya que proporciona una mayor área superficial por volumen. Existen PCM microencapsulados de naturaleza orgánica e inorgánica.

Sari et al.⁷⁵ prepararon cápsulas de polimetilmetacrilato (PMMA) que contenían un 43% en peso de n-octacosano en su interior, obteniendo una distribución del tamaño de partícula homogénea controlada con una estructura química estable que no se modificaba con los ciclos térmicos. Existen varios productos comerciales de la compañía química BASF (Badische Anilin- und Soda-Fabrik), como por ejemplo la marca Micronal⁷⁶ que contiene PCM parafínicos con diferentes intervalos de fusión y que pueden ser añadidos a diferentes materiales constructivos.

En general, la mayor desventaja de las cápsulas de naturaleza orgánica es su inflamabilidad y su baja conductividad térmica que podrían mejorar mediante el empleo de cápsulas de naturaleza inorgánica⁷⁷.

Una de las últimas innovaciones, se centra en el desarrollo de micro/nanocápsulas de sílice rellenas de PCM, sintetizadas vía sol-gel, combinado con emulsiones de aceite en agua (Oil in Water emulsion, O/W)⁷⁸. Así, las microcápsulas de sílice poseen formas y tamaños apropiados para poder introducir los PCM en cualquier tipo de sistema dado que permiten formar una matriz homogénea y, en consecuencia, evitan el uso de estructuras secundarias y/o fugas del PCM.

Zhang et al.⁷⁹ mostraron la microencapsulación de n-octadecano mediante esta tecnología estudiando el efecto de diferentes ratios de n-octadecano/tetraetilortosilicato (TEOS) y de diferentes pH y obteniendo morfologías esféricas de tamaños entre 7 y 16 μm .

⁷⁴ Salunkhe, P. B. & Shembekar, P. S. A review on effect of phase change material encapsulation on the thermal performance of a system. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **16**, 5603–5616 (2012).

⁷⁵ Sari, A., Alkan, C., Karaipekli, A. & Uzun, O. Microencapsulated n-octacosane as phase change material for thermal energy storage. *Sol. Energy* **83**, 1757–1763 (2009).

⁷⁶ http://www.micronal.de/portal/basf/ien/dt.jsp?setCursor=1_290823.

⁷⁷ Fang, G., Chen, Z. & Li, H. Synthesis and properties of microencapsulated paraffin composites with SiO₂ shell as thermal energy storage materials. *Chem. Eng. J.* **163**, 154–159 (2010).

⁷⁸ Giro-Paloma, J., Martínez, M., Cabeza, L. & Fernández, I. Types, methods, techniques, and applications for microencapsulated phase change materials (MPCM): A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **53**, 1059–1075 (2016).

⁷⁹ Zhang, H., Wang, X. & Wu, D. Silica encapsulation of n-octadecane via sol-gel process: A novel microencapsulated phase-change material with enhanced thermal conductivity and performance. *J. Coll. Inter. Sci.* **343**, 246–255 (2010).

Liang et al.⁸⁰ han investigado la nanoencapsulación de n-octadecano con la misma técnica de hidrólisis interfacial y policondensación en miniemulsión. Estudiaron la obtención de diferentes morfologías y tamaños (entre 160 y 560nm) mediante la modificación de los ratios agua/etanol en la miniemulsión. Así mismo, analizaron el efecto del tamaño en los cambios de fusión del material.

Destaca así mismo, el trabajo realizado por Goitandia⁸¹ en el que se llevó a cabo el encapsulado de hexadecano, optimizando tanto el proceso de emulsificación de los PCM (O/W) como el proceso sol-gel de crecimiento de una coraza de sílice sin desestabilizar las gotas de PCM. Posteriormente, se incorporaron las cápsulas a una espuma rígida de poliuretano analizando las peculiaridades del proceso de espumado. Su incorporación, demostró que modificaba ligeramente la estructura celular original de las espumas de poliuretano, obteniéndose espumas con celdas de menor tamaño que contribuían a mejorar las propiedades mecánicas de las nuevas espumas presentando esfuerzos de compresión un 30 % superiores al de la espuma convencional.

La mayor desventaja del empleo de microcápsulas de PCM reside en su coste de fabricación y en que sufren sobre-enfriamiento y segregación de fases durante su transición⁸², haciendo que el PCM se mantenga líquido por debajo de su punto de cristalización. Esto se debe a que las geometrías microscópicas se comportan de manera diferente a las macroscópicas⁸³.

Impregnación en soportes porosos

Otra alternativa para incorporar los PCM en componentes constructivos está basada en la infiltración en soportes porosos⁸⁴⁻⁸⁶, que posteriormente se dispersan en los materiales constructivos. Este método se diferencia del método de inmersión anteriormente explicado, en que dicha inmersión se realizaba directamente en los materiales constructivos (como el yeso) y, en este caso, el material poroso que se impregna es generalmente micrométrico y, posteriormente, se dispersa en el material

⁸⁰ Liang, S., Li, Q., Zhu, Y., Chen, K., Tian, C., Wang, J. & Bai, R. Nanoencapsulation of n-octadecane phase change material with silica shell through interfacial hydrolysis and polycondensation in miniemulsion. *Energy* **93**, 1684–1692 (2015).

⁸¹ Goitandia, A. M. Materiales con cambio de fase (PCMs) soportados en matrices inorgánicas: preparación, estudio y aplicación. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco (2015).

⁸² Tyagi, V.V., Kaushik, S.C., Tyagi, S.K. & Akiyama, T. Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **15**, **2**, 1373–1391 (2011).

⁸³ Huang, L., Günther, E., Doetsch, C. & Mehling, H. Subcooling in PCM emulsions—Part 1: Experimental. *Thermoch. Acta* **509**, 93–99 (2010).

⁸⁴ Sari, A. & Karaipekli, A. Preparation, thermal properties and thermal reliability of palmitic acid/expanded graphite composite as form-stable PCM for thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 571–576 (2009).

⁸⁵ Goitandia, A. M., Beobide, G., Aranzabe, E. & Aranzabe, A. Development of content-stable phase change composites by infiltration into inorganic porous supports. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **134**, 318–328 (2015).

⁸⁶ Zalba, B., Marín, J., Cabeza, L. F. & Mehling, H. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *App. Therm. Eng.* **23**, 251–283 (2003).

constructivo. Existen dos métodos de infiltración⁸⁷: la impregnación capilar, que se lleva a cabo a presión atmosférica, y la impregnación a vacío que ha demostrado ser más eficiente en algunos sistemas.

Diversos investigadores han trabajado con materiales macroporosos como soportes, siendo el grafito, la diatomita y la perlita los más estudiados. Jeong et al.⁸⁸ trabajaron en el desarrollo de composites de PCM/diatomita empleando hexadecano y octadecano como PCM y obteniendo hasta un 50% de PCM en el composite final mediante un proceso de impregnación a vacío. Posteriormente, Konuklu et al.⁸⁹ estudiaron la fabricación de un composite mediante impregnación directa al considerarse un proceso simple y de aplicación industrial. Mediante esta tecnología lograron fabricar composites con hasta un 32% de PCM.

Más recientemente, algunos autores han trabajado con composites basados en soportes mesoporosos. Concretamente, Goitandia et al.⁸¹ estudiaron sólidos con diferente tamaño de poro cubriendo desde microporos hasta macroporos y optimizaron los procesos de impregnación a vacío para los diferentes sólidos (bentonita, zeolita, tierras diatomeas y grafito expandido). Concluyeron que el PCM exudaba de los materiales macroporosos pero no sucedía lo mismo en el caso de los materiales mesoporosos con canales nanométricos.

1.5. Empleo de recubrimientos fríos en edificación

La obtención de materiales coloreados con buen comportamiento frente a la radiación solar, hace necesario el empleo de pigmentos con alta reflectividad en el infrarrojo cercano (“cool pigments”) que al ser añadidos a una formulación de recubrimiento o pintura, les aporte el color y el efecto térmico deseados. Existen varios desarrollos de pigmentos que consisten en óxidos de metales de transición y de tierras raras que muestran dos desventajas principales: el precio y su baja disponibilidad. Muchos de estos pigmentos contienen, además, en su formulación metales tóxicos por lo que su consumo está siendo limitado⁹⁰.

⁸⁷ Nomura, T., Okinaka, N. & Akiyama, T. Impregnation of porous material with phase change material for thermal energy storage. *Mater. Chem. Phys.* **115**, 846–850 (2009).

⁸⁸ Jeong, S., Jeon, J., Lee, J. & Kim, S. Optimal preparation of PCM/diatomite composites for enhancing thermal properties. *Int. J. Heat. Mass. Trans.* **62**, 711–717 (2013).

⁸⁹ Konuklu, Y., Ersoy, O. & Gokce, O. Easy and industrially applicable impregnation process for preparation of diatomite-based phase change material nanocomposites for thermal energy storage. *App. Therm. Eng.* **91**, 759–766 (2015).

⁹⁰ Raj, A. K. V., Prabhakar Rao, P., Sameera, S. & Divya, S. Pigments based on terbium-doped yttrium cerate with high NIR reflectance for cool roof and surface coating applications. *Dye. Pigment.* **122**, 116–125 (2015).

Existen diferentes estudios centrados en la obtención de “cool pigments” en los que se utilizan diferentes estrategias: (i) nanopigmentos⁹¹, (ii) pigmentos dopados y (iii) sustitución por otros metales.

Las nanopartículas tienen un alto ratio superficie/volumen y por tanto una mayor área superficial para reflejar la radiación solar que les incide. Sin embargo, dependiendo de la geometría de la partícula, ésta puede generar scattering de luz generando un fenómeno de absorción y obteniendo, por ello, el efecto contrario al deseado.

Soumya et al.⁹² fabricaron nanopigmentos de ZnO dopados con aluminio de un tamaño aproximado de 260nm y los dispersaron posteriormente en PMMA (polimetilmetacrilato) para la fabricación de recubrimientos. Se obtuvo una reducción del calor en la superficie de vidrio pintada con un 0.7% del pigmento fabricado.

Existen algunos desarrollos de nanohilos de $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ que aportan una mejora sustancial en su capacidad de reflejar la radiación⁹³, siendo su reflectancia espectral de entre 62% y 76% en el intervalo de 700 a 1000nm o el caso de los pigmentos de color verde basados en Y_2BaCuO_5 ⁹⁴ que aportaban un 61% de reflectancia en la longitud de onda de 1100nm.

En relación a los pigmentos dopados, Zou et al.⁹⁵ trabajaron con estructuras de rutilo dopado con algunos metales que son capaces de aportarles el color deseado. Existen otros desarrollos como el pigmento amarillo de BiVO_4 dopado con tántalo⁹⁶ que exhibe una reflectancia de hasta un 86.6%.

Se referencian otros grupos de investigación centrados en la sustitución de los metales tóxicos por otros con menor impacto. Un ejemplo es el desarrollo de pigmentos en base itrio ($\text{YFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$)^{97,98} dopado con hierro que también presentan alta reflectancia.

⁹¹ Song, J., Qin, J., Qu, J., Song, Z., Zhang, W., Xue, X., Shi, Y. & Zhang, T. The effects of particle size distribution on the optical properties of titanium dioxide rutile pigments and their applications in cool non-white coatings. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **130**, 42–50 (2014).

⁹² Soumya, S., Mohamed, A.P., Mohan, K. & Ananthakumar, S. Enhanced near-infrared reflectance and functional characteristics of Al-doped ZnO nano-pigments embedded PMMA coatings. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **143**, 335–346 (2015).

⁹³ Han, A., Zhou, Y., Ye, M., Feng, S., Du, H. & Yang, R. Near-infrared reflectance and thermal performance of $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ nanoribbon as a novel cool brown pigment. *Dye. Pigment.* **123**, 242–247 (2015).

⁹⁴ Jose, S., Prakash, A., Laha, S., Natarajan, S. & Reddy, M. L. Green colored nano-pigments derived from Y_2BaCuO_5 : NIR reflective. *Dye. Pigment.* **107**, 118–126 (2014).

⁹⁵ Zou, J., Zhang, P., Liu, C. & Peng, Y. Highly dispersed (Cr, Sb)-co-doped rutile pigments of cool color with high near-infrared reflectance. *Dye. Pigment.* **109**, 113–119 (2014).

⁹⁶ Kumari, L. S., Rao, P. P., Radhakrishnan, A. N. P., James, V., Sameera, S. & Koshy, P. Brilliant yellow color and enhanced NIR reflectance of monoclinic BiVO_4 through distortion in VO_4^{3-} tetrahedral. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **112**, 134–143 (2013).

⁹⁷ Jose, S., Jayaprakash, A., Laha, S., Natarajan, S., Nishanth, K. G. & Reddy, M. L. P. $\text{YIn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ –ZnO nano-pigment exhibiting intense blue color with impressive solar reflectance. *Dye. Pigment.* **124**, 120–129 (2016).

En el caso del color azul, los pigmentos basados en cobalto se presentan como los más importantes dentro del mercado de los “cool pigments”. Sin embargo, el cobalto es escaso y tiene un precio elevado⁹⁹ y el desarrollo de una alternativa a este pigmento se muestra como una oportunidad de mercado de alto interés.

1.6. Pigmentos de altas prestaciones

Los pigmentos de altas prestaciones (High Performance Pigments o HPP) son pigmentos¹⁰⁰ que confieren características especiales al producto en el que están dispersos. Son pigmentos que muestran un comportamiento superior con el calor, luz, humedad o resistencia química en la aplicación final. En general, los HPP son excelentes en comportamiento, duraderos en la aplicación y deben proporcionar un valor añadido al usuario final a pesar de tener un precio elevado.

En general, el término HPP se aplica a pigmentos orgánicos, ya que existe una limitación importante en cuanto a la química disponible para los HPP inorgánicos y en las últimas décadas se han desarrollado muy pocos productos nuevos¹⁰¹.

Algunos autores consideran los “cool pigments” como una subfamilia de los HPP¹⁰¹ y han logrado cuantificar el beneficio en relación a la sustitución de un pigmento convencional por un “cool pigment” siendo de 15€ por kilo y año.

Los pigmentos comerciales inorgánicos existentes dentro de los cool pigments, forman parte de la familia de los CICP (Complex Inorganic Colored Pigments) siendo óxidos con estructuras similares al rutilo, hematites o espinela y que incluyen metales de transición que les aportan el color (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu).

El precio de los HPP es significativamente superior al de los pigmentos clásicos y existen muy pocos fabricantes de este tipo de producto.

⁹⁸ Han, A., Ye, M., Zhao, M., Liao, J. & Wu, T. Crystal structure, chromatic and near-infrared reflective properties of iron doped YMnO_3 compounds as colored cool pigments. *Dye. Pigment.* **99**, 527–530 (2013).

⁹⁹ Bao, W., Ma, F., Zhang, Y., Hao, X., Deng, Z., Zou, X. & Gao, W. Synthesis and characterization of Fe^{3+} doped $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ inorganic pigments with high near-infrared reflectance. *Powder Technol.* **292**, 7–13 (2016).

¹⁰⁰ http://www.inkworldmagazine.com/issues/2003-08/view_features/high-performance-pigments-105024#sthash.mCv8xiVM.dpuf.

¹⁰¹ Faulkner, E. B. & Schwartz, R. J. High Performance Pigments, 2nd Edition. ISBN: 978-3-527-31405-8 (2009).

1.7. Proyecto Nanopigmy

Planteados los retos existentes en el campo de la eficiencia energética, IK4-Tekniker trabajó en el desarrollo de HPP multifuncionales no existentes en el mercado, en el marco del proyecto Nanopigmy (More than color: Applying nanotechnologies for the multifunctional ceramic pigments development (FP7- Grant Agreement: 280393)) financiado por la Unión Europea bajo el contexto del Séptimo Programa Marco (antecesor del actualmente vigente Horizon 2020).

El consorcio estuvo compuesto por socios de diferentes países que cubrían la cadena de valor de los desarrollos: Nubiola (fabricante de pigmentos), Pinova (fabricante de pinturas), PMB (fabricante de masterbatches), Acciona (usuario final del sector de la construcción), CRF (usuario final de sector de automoción), BSRIA (responsable de llevar a cabo el estudio de ciclo de vida y costes de los productos desarrollados).

Dicho proyecto se desarrolló en los años (2012-2015) y fue coordinado científicamente por Estíbaliz Aranzabe (IK4-Tekniker) que opta al grado de doctor mediante el presente trabajo.

El objetivo global del proyecto era la fabricación de pigmentos multifuncionales cerámicos que pudieran aportar a materiales (pinturas, cementos, plásticos) pertenecientes al sector automoción y construcción, las funcionalidades requeridas, sin necesidad de cambiar los procesos productivos de dichos materiales.

Dicho proyecto finalizó en 2015 generando varias formulaciones de pigmento que actualmente se encuentran bajo secreto industrial. El impacto específico del pigmento investigado en esta tesis se traduce en la reducción de consumo energético, la reducción de la huella de carbono y la fabricación de productos de alto valor añadido que permiten situar a Europa en clara posición de liderazgo en lo que a la fabricación de pigmentos se refiere.

2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO



2.1. Motivación

El rápido crecimiento económico, el aumento de población y los altos estándares de vida, han generado un aumento de consumo de energía y, principalmente, de la energía procedente de los combustibles fósiles. La combustión, extracción, elaboración y transporte de estos combustibles fósiles tienen una consecuencia directa en la contaminación y en el cambio climático.

Este escenario ha llevado a reconsiderar la ecuación energética aplicada en nuestra sociedad buscando convertir nuestro sistema energético actual en un sistema más sostenible. En este sentido, la jerarquía energética se considera una de las claves de esta reorientación. Esta clasificación permite priorizar las opciones energéticas que conducen hacia un sistema energético más sostenible dentro de las cuales, destacan el ahorro y la eficiencia energética, en consonancia con lo que propone el nuevo concepto de economía circular¹. Producir, usar y tirar es la vieja ecuación de la economía "lineal". Entramos en la era de la economía "circular", donde reducir, reusar y reciclar son los principales componentes de esta nueva ecuación. En términos energéticos, el ahorro y la eficiencia se definen como las claves dentro de este nuevo modelo de economía sostenible.

Teniendo en cuenta que los edificios son los responsables de 40% del consumo energético a nivel europeo y que aproximadamente el 70% de este consumo tiene como fin último el acondicionamiento de espacios, se plantea como estratégico y prioritario aplicar la mejora de la eficiencia energética en edificios y centrarla en la climatización de los mismos, logrando, de este modo, una rehabilitación energética.

Para cumplir dicho objetivo, el material constructivo es clave y así mismo, lo son, las tecnologías y procesos que se emplean para su fabricación. Actualmente, existen dos estrategias empleadas, de manera prioritaria, para la mejora de la eficiencia energética en edificación. Ambas consisten en la dispersión de "aditivos activos" en los materiales constructivos finales (yeso, cemento, pintura, polímeros) siendo ambas estrategias compatibles entre sí:

- El empleo de materiales cambio de fase (PCM) que almacenan y liberan calor a demanda actuando, de este modo, como "amortiguadores" de los cambios de temperatura exterior. Este tipo de solución proporciona un efecto a nivel masa (bulk) que aumenta su capacidad de almacenamiento con la cantidad de material añadido y que se activa con los cambios de temperatura.
- La utilización de pigmentos fríos ("cool") para la obtención de materiales fríos, que reflejan parte del calor emitido por la radiación solar para evitar el excesivo

¹ Communication from the commission to the European Parliament, the council, the European economic and social committee and the committee of the regions closing the loop - an EU Action plan for the circular economy. COM/2015/0614 final (2015).

calentamiento de los edificios. Estos materiales proporcionan un efecto a nivel superficial que se activa con la radiación solar.

La fabricación e incorporación de este tipo de “aditivos activos” en materiales constructivos, presenta limitaciones relacionadas con la complejidad del proceso de fabricación e incorporación, el coste y la mono funcionalidad de los mismos.

Los materiales están en continua evolución, requiriéndose cada vez más funcionalidades “extra”, generalmente alcanzables a través de la adición de diferentes aditivos. La incorporación de varias funcionalidades pasa, por tanto, por la adición de varios “aditivos activos” aumentado, de este modo, la complejidad del procesado final de los materiales.

Se presenta por ello la necesidad del desarrollo de nuevos aditivos multifuncionales de bajo coste, que mejoren la eficiencia energética, y que su fabricación e incorporación en los materiales finales, no conlleve procesos complejos.

A continuación se detallan las limitaciones asociadas a las dos estrategias mencionadas:

Materiales cambio de fase

Una de las aplicaciones más importantes donde los PCM están encontrando mercado es el almacenamiento térmico en edificación, pero su incorporación en diferentes materiales constructivos (yeso, cemento, pintura, polímero), puede causar derrames y fugas de PCM durante su proceso de fusión.

Los últimos esfuerzos de investigación orientados a resolver esta problemática, señalan a la microencapsulación de los PCM como potencial alternativa a los materiales actuales. Sin embargo, esta tecnología, tiene aún ciertas barreras que superar: es una tecnología cara, en algunos casos las cápsulas se rompen por los cambios de volumen que generan los cambios de fase y la conductividad térmica a través de la cápsula es baja. Algunos autores²⁻⁴, han presentado los materiales porosos (que actúan como meros soportes no activos), como una alternativa a la microencapsulación ya que poseen una conductividad térmica mejorada, son capaces de absorber los cambios de volumen que suceden en estos materiales durante su cambio de fase y reducen el coste de fabricación. No obstante, la dispersión de PCM soportados en materiales porosos, requiere cambios en el proceso productivo del material final (yeso, cemento, pintura, polímero) afectando al coste de fabricación de los mismos. Así mismo, dichos materiales porosos no son

² Sari, A. & Karaipekli, A. Preparation, thermal properties and thermal reliability of palmitic acid/expanded graphite composite as form-stable PCM for thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 571–576 (2009).

³ Goitandía, A. M., Beobide, G., Aranzabe, E. & Aranzabe, A. Development of content-stable phase change composites by infiltration into inorganic porous supports. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **134**, 318–328 (2015).

⁴ Zalba, B., Marín, J., Cabeza, L. F. & Mehling, H. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *App. Therm. Eng.* **23**, 251–283 (2003).

funcionales, actúan como meros soportes y en caso de requerir el material final funcionalidades añadidas, éstas deberán ser otorgadas por medio de la adición de otro tipo de aditivos.

Materiales o recubrimientos fríos (“cool”)

Recientemente, se ha incrementado el uso de pigmentos funcionales (englobados dentro de los denominados High Performance Pigments o HPP). La simplificación de su aplicación reside en que el fabricante del material constructivo final, tan solo cambia un pigmento por otro, sin necesidad de cambiar sus procesos productivos (como ocurre en el caso de la adición de los materiales cambio de fase encapsulados o soportados en materiales porosos). En este sentido, existe una tipología de pigmentos denominados “cool pigments” con propiedades como la alta reflexión en el espectro solar, cuyo precio es aún muy elevado en comparación con los pigmentos cerámicos actuales (40€/kg frente a 2-4€/kg del pigmento cerámico azul ultramar) debido a sus complejos procesos de fabricación. En este caso, los pigmentos proporcionan color y una funcionalidad de superficie fría pero, si se requirieran funcionalidades añadidas, éstas deberán ser otorgadas por medio de la adición de otro tipo de aditivos.

En este contexto, y tomando como base la simpleza de aplicación de los HPP en los que el fabricante del material constructivo final, tan solo cambia un pigmento por otro, sin necesidad de cambiar sus procesos productivos, surge la oportunidad de superar técnico-económicamente a los HPP, desarrollando una nueva generación de pigmentos que provea a los materiales de las multifuncionalidades deseadas a través de la modificación de un pigmento de bajo coste. De este modo, se logra un nuevo tipo de pigmento no existente en el mercado, que combina la capacidad de almacenamiento térmico y la alta reflexión en el infrarrojo cercano, capaz de transferir dichas funcionalidades al material en el que se dispersa, a un bajo coste y sin necesidad de cambiar el proceso productivo del material final.

2.2. Objetivos

En este trabajo de investigación, se desarrolla una alternativa a los materiales existentes en el mercado orientados a la mejora de la eficiencia energética en edificios, superando las problemáticas que presentan actualmente. Para ello, la investigación se centra en el desarrollo de un nuevo HPP multifuncional, con capacidad de almacenamiento térmico y alta reflectancia en el infrarrojo cercano, basado en un pigmento de bajo coste como es el azul ultramar. De este modo, ambas funcionalidades son transferidas al material a través de la doble funcionalidad del pigmento, que ya de por sí posee, además, la función de dar color al material final. Por tanto, se logra la simplificación en la fabricación del material constructivo final, al producirse mediante el cambio un pigmento por otro, sin necesidad de cambiar sus procesos productivos. Este desarrollo permite, así mismo, aumentar el espectro de empleo del pigmento a otros sectores.

Los objetivos específicos son los siguientes:

- Fabricar un pigmento con capacidad de almacenamiento térmico a través de la modificación del pigmento cerámico azul ultramar, generando un tipo de pigmento funcional no existente en el mercado.
- Fabricar un pigmento con una alta reflexión en el espectro solar a partir de un pigmento de bajo coste (azul ultramar) generando, de este modo, un pigmento de un coste un 30% menor a los actuales denominados cool pigments.
- Fabricar un pigmento con las dos funcionalidades descritas, en un único pigmento (de base azul ultramar) generando, de este modo, un pigmento multifuncional (actualmente no existente en el mercado), de un coste menor a los actuales denominados High Performance Pigments (HPPs), de unas prestaciones superiores y de un espectro de aplicación más amplio que los pigmentos convencionales.
- Escalar a nivel de planta piloto los desarrollos obtenidos.
- Validar a escala de laboratorio los pigmentos funcionales desarrollados.
- Validar a escala real al menos uno de los pigmentos funcionales desarrollados.

A través de la consecución de estos objetivos se ha logrado que este material desarrollado (pigmento multifuncional) pueda ser aplicado en la rehabilitación energética de edificios reduciendo, de este modo, el consumo energético por climatización y teniendo una repercusión directa en la disminución de la contaminación.

Estos objetivos están, por tanto, alineados con las estrategias vasca y europeas de aumento de la eficiencia energética y se enmarcan dentro del concepto de economía circular en el que se prima reducir (reducción del consumo energético) y reusar (rehabilitación de edificios).

3. VISIÓN GLOBAL DE LOS HALLAZGOS



La primera sección de esta memoria (*Sección 1: Desarrollo de pigmentos con capacidad de almacenamiento térmico*), muestra la fabricación de un pigmento con capacidad de almacenamiento térmico (actualmente no existente en el mercado). El pigmento azul ultramar se ha sometido a un proceso de impregnación a vacío en el que se han optimizado las variables de proceso con objeto de obtener un calor latente máximo. Se ha obtenido un composite con 44 J/g de calor latente de fusión. Tras la demostración de la capacidad de fabricación, se ha estudiado la estabilidad en el tiempo de la capacidad de almacenamiento térmico del material. Para ello se han realizado dos tipologías de ensayo diferentes: (i) en un primer ensayo, se ha evaluado la exudación del PCM del pigmento cuando permanecía fundido durante 1000 horas, midiendo, mediante calorimetría diferencial de barrido, su calor latente a diferentes tiempos y (ii) en un segundo ensayo, se ha sometido al pigmento a 100 ciclos de fusión-cristalización (desde 4°C hasta 34°C), observando la intensidad de la señal producida en un termodifractograma durante la transformación del PCM de amorfo a cristalino y que refleja la cantidad de material que ha cambiado de fase. La pérdida de capacidad de almacenamiento térmico en ambos ensayos ha sido inferior al 5%, considerándose un material apropiado para su empleo en el sector de la construcción.

Después de comprobar la capacidad de fabricar un pigmento con capacidad de almacenamiento térmico y con una durabilidad adecuada, se ha decidido evaluar las diferentes tecnologías existentes para llevar a cabo el escalado de su fabricación, siendo la impregnación capilar la tecnología con mayor potencial de escalabilidad. Tras la optimización de las variables de proceso, se ha obtenido un pigmento con 41 J/g de calor latente de fusión al que se le ha sometido a los mismos ensayos de durabilidad que al obtenido mediante impregnación a vacío. En este caso, la pérdida de capacidad de almacenamiento térmico encontrada está en torno al 10% (superior al obtenido en impregnación en vacío pero con una capacidad de fabricación en masa sustancialmente superior). Los resultados obtenidos muestran la viabilidad de este tipo de materiales compuestos. Una vez comprobada la durabilidad del nuevo pigmento, se ha decidido evaluar la escalabilidad de su proceso de fabricación empleando para ello una planta piloto de fabricación de 5 kg/batch de pigmento. Tras su caracterización se ha verificado que el pigmento obtenido tiene propiedades equivalentes al obtenido a escala de laboratorio.

Por último, se ha procedido a la validación del pigmento desarrollado. Este pigmento se ha dispersado en la resina epoxi Araldite LY 1568 en un 17% (m/m) al que se le ha añadido el endurecedor correspondiente. Con este material se han fabricado 4 paneles de dimensiones x/y/z de 205/250/190 cm, que se han incorporado en una caseta demostrativa. Durante 14 días se ha monitorizado el consumo energético de un calentador de 1200W que se activaba cuando la temperatura descendía de 21.5°C y que se desconectaba al alcanzar los 23°C. Este test se ha realizado en una caseta de referencia (paneles con el pigmento no modificado) y en una caseta de testeo (paneles con el pigmento modificado). El consumo energético en el caso de la caseta de testeo ha sido un 7.4% menor que el consumo de la caseta de referencia.

En la segunda sección de esta memoria (*Sección 2: Desarrollo de pigmentos altamente reflejantes en el infrarrojo cercano*), se presenta el desarrollo de pigmentos con alta reflectividad en el intervalo del infrarrojo cercano, a partir de la modificación del azul ultramar. Hoy en día, la reflectividad del pigmento se basa en la medición del valor de TSR (reflectividad solar total o Total Solar Reflectance) del pigmento en polvo. La TSR es el porcentaje de energía irradiada que es reflejada por un objeto. El cálculo de este valor, requiere de la realización de una media ponderada con el espectro solar y se realiza bajo la norma ASTM G173. Teniendo en cuenta que la TSR de un pigmento es un valor relativo, ya que depende del poder colorante del pigmento, y de la matriz en la que el pigmento se disperse, se considera que esta medición no es suficiente para comparar un producto con otro. Por ello, se ha decidido diseñar una metodología para evaluar la capacidad de un pigmento de reflejar la radiación procedente del infrarrojo cercano para una matriz concreta (pintura base agua) midiendo la TSR y la coordenada de color L (luminosidad) para pinturas con diferentes porcentajes de pigmento. Estas mediciones han permitido obtener ecuaciones lineales que relacionan TSR y L y, de este modo, ha sido posible calcular la TSR para un L concreto (en este caso se ha seleccionado un L de 65 por recomendación del fabricante de pintura, (Pinova AG)).

Se han fabricado 12 diferentes pigmentos con el mismo procedimiento: el pigmento se ha dispersado en agua, y sobre esta dispersión, se ha añadido un precursor de titanio hidrolizado que contiene, en cada caso, una cantidad y un tipo diferente de nanopartículas. Las muestras obtenidas se han analizado con la metodología desarrollada verificando, de este modo, que todos los pigmentos recubiertos superan los valores de TSR a L=65 del pigmento original. El pigmento que ha proporcionado la mayor TSR ha sido el pigmento con un recubrimiento base de TiO_2 que contiene un 6% en porcentaje masa-masa (m/m) de nanopartículas de titanio disperso en su formulación.

Este pigmento se ha dispersado en un 10% (m/m) en una pintura en base agua. Se ha trabajado con prototipos de laboratorio de dimensiones x/y/z de 4/4/4 cm en las que el tejado está compuesto por una chapa de 1 mm de espesor de acero inoxidable pintada con una capa de 50 μm de pintura. El tejado se ha iluminado con una lámpara infrarroja a 30 cm del mismo durante 20 minutos y se ha registrado la evolución de la temperatura interior (centro del prototipo- T_2) y de la temperatura interior de la superficie superior (T_1). Este test se ha realizado en un prototipo de referencia (pintura con el pigmento no modificado) y en un prototipo de testeo (pintura con el pigmento modificado). Se ha observado que la temperatura interior (T_2) al final del ensayo es un 8% menor en el caso del prototipo de testeo. Así mismo, se ha observado que la temperatura interior del tejado (T_1) al final del ensayo es un 11.8% menor en el caso del prototipo de testeo.

La tercera y última sección de esta investigación (*Sección 3: Desarrollo de pigmentos multifuncionales*), se ha centrado en la combinación de las propiedades anteriormente descritas, para lo cual, se ha desarrollado un pigmento multifuncional con las funcionalidades descritas en las secciones anteriores y se ha demostrado la aplicación de los pigmentos en materiales constructivos, evaluando los beneficios que

aportan en cuanto a mejora de la eficiencia energética (mediante la medición de TSR a $L=65$ y la medición de su calor latente).

El pigmento multifuncional (con capacidad de almacenamiento térmico y alta reflectividad en el infrarrojo cercano (NIR: Near Infrared)), se ha fabricado mediante los procesos definidos en las Secciones 1 y 2 (en ese orden) y se ha dispersado, al igual que el pigmento descrito en la Sección 2, en una pintura en base agua al 10% (m/m) Se ha llevado a cabo el mismo ensayo de validación (con prototipos de laboratorio) que el realizado con el pigmento descrito en la Sección 2. En este caso, se ha observado que la temperatura interior (T_2) al final del ensayo es un 10.9% menor en el prototipo de testeo. En relación a la temperatura interior del tejado (T_1), se ha observado que es un 12.3% menor en el prototipo de testeo.

Se han visto claramente diferenciados ambos efectos. Se ha comprobado que más del 75% de la reducción de temperatura procede del efecto reflejante del pigmento debido a la fina capa de pintura aplicada sobre la chapa (y por tanto con poca capacidad de almacenamiento térmico). El efecto de reflectividad en el NIR del pigmento proporciona un efecto a nivel superficial que se activa con la radiación solar mientras que el efecto de almacenamiento térmico es un efecto a nivel de material que se activa con los cambios de temperatura. Este hecho es de gran importancia ya que será crítico a la hora de la aplicación del producto y a la hora de seleccionar las matrices en las que debe de ser disperso.

Por tanto, los resultados más relevantes de este trabajo, mantienen un orden cronológico, y se recogen en tres bloques principales siendo los capítulos 4, 5 y 6 de la presente memoria y que se recogen en las contribuciones científicas¹⁻⁴ que se encuentran en el Anexo tal y como describe la Figura 3.1.

¹ Aranzabe, E., Villasante, P. M., March, R., Arriortua, M. I., Larrañaga, A. & Aranzabe, A. More than Color: Pigments with Thermal Storage Capacity; Processing and Degradation Behavior. *Adv. Mat. Phy. Chem.* **5**, 171-184 (2015).

² Aranzabe, E., Arriortua, M. I., Larrañaga, A., Villasante, P. M., Aranzabe, A. & March, R. Easily scalable Production Process for a Pigment Having Thermal Storage Capacity. *Am. J. Chem. App.* **2-4**, 98-105 (2015).

³ Aranzabe, E., Villasante, P. M., March, R., Arriortua, M. I., Larrañaga, A. & Aranzabe, A. Preparation and characterization of high NIR-reflective pigments based in ultramarine blue. *Energy Build.* **126**, 170–176 (2016).

⁴ Aranzabe, E., Villasante, P. M., March, R., Arriortua, M. I., Larrañaga, A. & Aranzabe. Designing multifunctional pigments for an improved energy efficiency in buildings. *Energy Build.* (under referees).

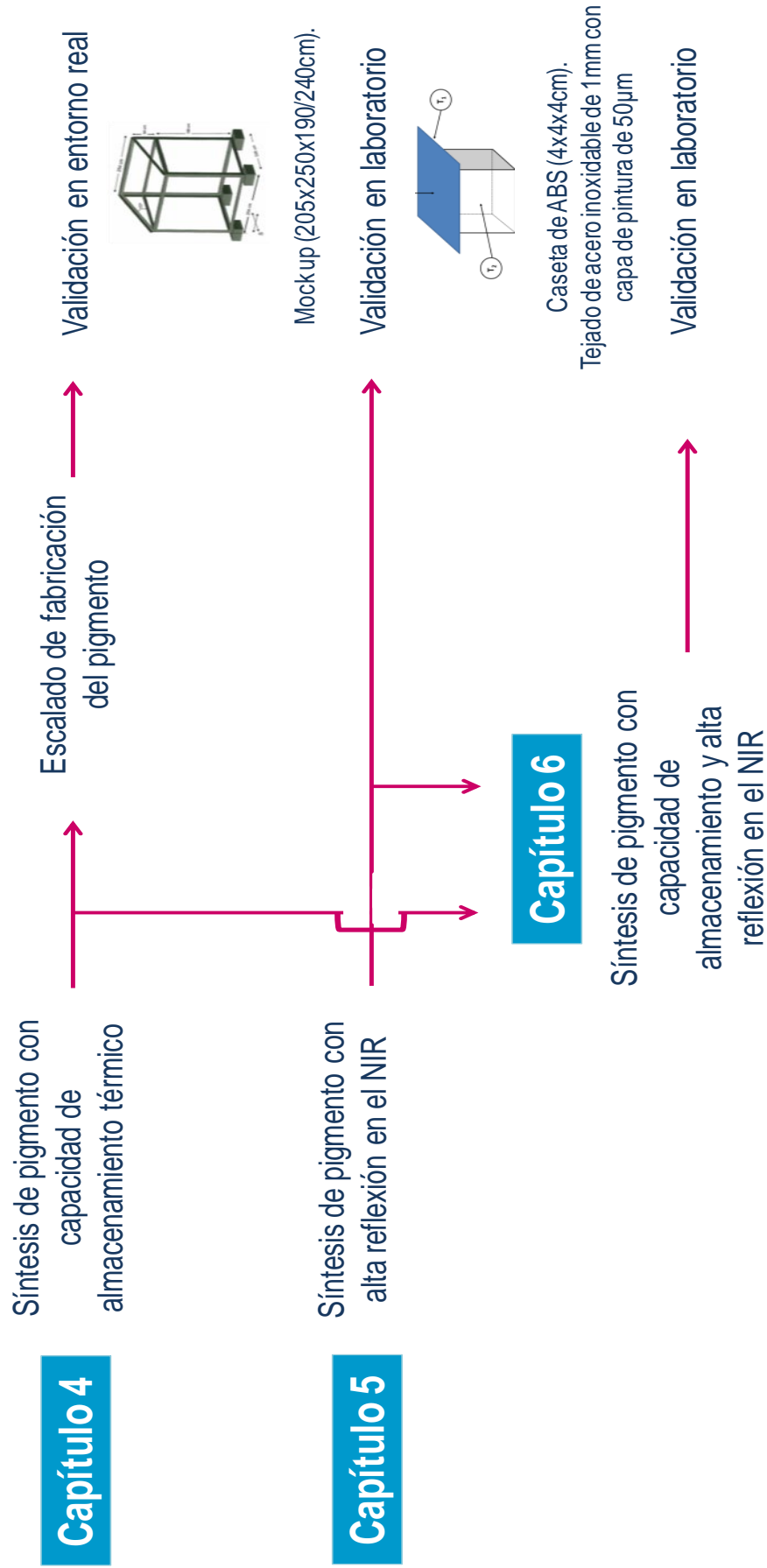


Figura 3.1.- Resumen del trabajo mostrado en los capítulos 4, 5 y 6.

4. Sección 1: DESARROLLO DE PIGMENTOS CON CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO TÉRMICO

- 4.1. More than color: Pigments with thermal storage capacity; processing and degradation behavior (*Advances in Materials Physics and Chemistry* **5**, 171-184 (2015)).
- 4.2. Easily scalable production process for a pigment having thermal storage capacity (*American Journal of Chemistry and Applications* **2(4)**, 98-105 (2015)).
- 4.3. Ultramarine blue pigment with thermal storage for buildings (*10th Conference on Advanced Building Skins*, Oral Contribution, Bern, Switzerland (2015)).

Resultados más relevantes

El *resultado principal* derivado de esta investigación ha sido el desarrollo de un pigmento con capacidad de almacenamiento térmico. El trabajo mostrado en esta sección ha dado lugar a dos artículos y una ponencia oral. La metodología llevada a cabo ha sido: la síntesis de un pigmento con capacidad de almacenamiento térmico (añadida a su inherente propiedad de aportar color a los materiales), su escalado pre-industrial y la validación del mismo en un entorno real. Es importante resaltar la ausencia en el mercado de pigmentos con esta propiedad.

La investigación se ha llevado a cabo siguiendo los pasos mostrados en la Figura 4.1.

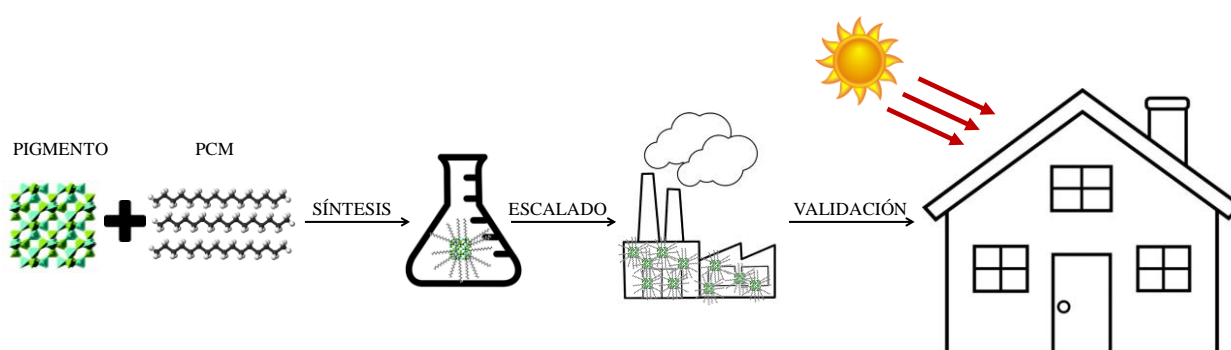


Figura 4.1.- Esquema de la investigación mostrada en la Sección 1.

La metodología empleada durante esta investigación ha derivado en la obtención de los siguientes resultados parciales:

Síntesis del pigmento

- ➔ Se ha realizado la síntesis optimizada de un composite PCM/pigmento (siendo el PCM, una parafina como el n-hexadecano y, el pigmento, un azul ultramar con estructura similar a la sodalita) mediante impregnación a vacío obteniendo un material con un calor latente de 44 J/g. Las condiciones óptimas de procesado han sido las siguientes: Ratio pigmento:hexadecano de 1:0.8; tiempo del pigmento en condiciones de vacío: 15 minutos; tiempo de contacto pigmento-hexadecano en condiciones de vacío: 15 minutos; tiempo de contacto pigmento-hexadecano en condiciones de presión atmosférica: 15 minutos y estrategia de limpieza: éter de petróleo.
- ➔ La estabilidad a largo plazo de la capacidad de almacenamiento del pigmento fabricado mediante impregnación a vacío se ha contrastado bajo dos condiciones de degradación acelerada:
 - Estabilidad del pigmento en fundido (propensión a exudación): el calor latente de fusión del pigmento se ha reducido en un 3% tras mantenerlo

en estado fundido durante 1000 horas a 30°C (simulando 41 días de temperaturas superiores a 30°C).

- Estabilidad del pigmento frente a ciclos de fusión-cristalización: mediante termodifracción se ha analizado el pigmento durante 100 ciclos de carga-descarga (desde 4°C hasta 34°C). La señal del termodifractograma correspondiente a la transformación del PCM de amorfo (líquido) a cristalino (sólido), y en consecuencia la capacidad de almacenamiento del pigmento, se ve reducida en un 5%.
- ➔ Una vez obtenido el producto, se ha planteado el escalado de su fabricación, presentándose el proceso de impregnación capilar como el proceso idóneo. Tras la optimización de las variables de proceso se ha obtenido un pigmento con una entalpía de 41 J/g (comparable a la alcanzada en el proceso a nivel de laboratorio). Las condiciones óptimas de procesado han sido las siguientes: Ratio pigmento: hexadecano de 1:1.5; tiempo de procesado: 10 minutos; temperatura de procesado: 25°C y estrategia de limpieza: éter de petróleo.
- ➔ La estabilidad del composite PCM/pigmento fabricado mediante impregnación capilar se ha validado bajo las mismas condiciones que el pigmento fabricado mediante impregnación a vacío, concluyendo que la estabilidad del pigmento frente a ciclado es ligeramente inferior a la alcanzada mediante el proceso de vacío (reducciones de aproximadamente un 10% de la capacidad de almacenamiento térmico frente al 5% obtenido mediante el proceso a vacío).
- ➔ Tras evaluar la capacidad de almacenamiento entre el pigmento obtenido mediante impregnación capilar y el logrado mediante impregnación a vacío ($\Delta H = 41$ J/g frente a $\Delta H = 44$ J/g) y su estabilidad en 100 ciclos (reducción de un 10% de capacidad de almacenamiento frente a una reducción del 5%) se ha seleccionado el proceso de impregnación capilar como el idóneo para la fabricación de este tipo de pigmentos.

Fabricación pre-industrial del pigmento

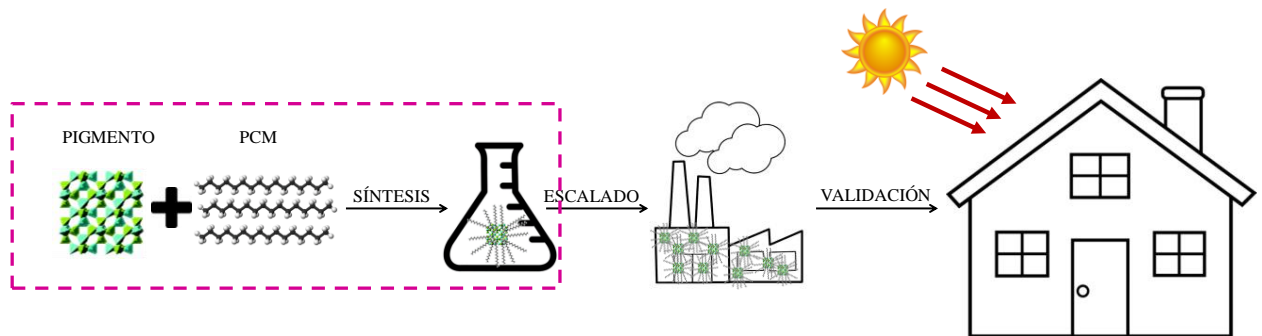
Una vez comprobada la estabilidad y la capacidad de fabricación del composite PCM/pigmento mediante impregnación capilar se ha decidido escalar la fabricación a una cantidad de 5 kg de pigmento/lote con objeto de evaluar si las características del pigmento obtenido han sido o no, semejantes a las obtenidas a escala de laboratorio (20 g). Para esta actividad, se ha trabajado con 5 kg de pigmento y el mismo proceso en dos lotes diferentes. Se han fabricado 6 kg de pigmento, modificado en cada caso, teniendo propiedades similares a las obtenidas a escala de laboratorio (42 J/g).

Validación del pigmento

Una vez realizada la fabricación del pigmento a escala piloto, se ha procedido a la demostración de la aplicación del pigmento desarrollado en un material constructivo y la evaluación de su efecto.

Para ello, se ha dispersado el pigmento desarrollado en la resina epoxi Araldite LY 1568 en un 17 % en peso y se le ha añadido el endurecedor correspondiente. Con este material se han fabricado 4 paneles de dimensiones x/y/z de 205/250/190 cm, que se han incorporado en una caseta demostrativa. Se ha monitorizado el consumo energético de un calentador que durante 14 días ha mantenido la temperatura de la caseta demostrativa entre 21.5°C y 23°C (se encendía si la temperatura descendía de 21.5°C y se apagaba al alcanzar los 23°C). Este test se ha realizado en una caseta de referencia y en una caseta de testeo (paneles con el pigmento modificado). El consumo energético en el caso de la caseta de referencia ha sido un 7.4 % mayor que el de la caseta de testeo.

4.1. More than color: pigments with thermal storage capacity; processing and degradation behavior (*Advances in Materials Physics and Chemistry* **5**, 171-184 (2015))



Se ha empleado un pigmento azul ultramar estándar para la fabricación de un material compuesto mediante la adsorción de n-hexadecano alrededor de la superficie del pigmento, con el objetivo último de obtener un pigmento capaz de proporcionar almacenamiento térmico además de su inherente propiedad de aportar color a los materiales.

La impregnación a vacío ha sido el método utilizado y se ha realizado una optimización de las variables de proceso para la obtención de un material con el máximo calor latente. Así mismo, se ha estudiado la estabilidad de dicho material.

El pigmento desarrollado que proporciona mayor capacidad de almacenamiento, ha logrado un calor latente de fusión de 44 J/g que equivale a un 20% de n-hexadecano adsorbido en el pigmento. La durabilidad del material se ha verificado mediante medidas de termofracción que han mostrado reducciones de la intensidad del área correspondiente al n-hexadecano de hasta 6.5% en 100 ciclos de carga y descarga acelerada.

4.1. More than color: pigments with thermal storage capacity; processing and degradation behavior

Advances in Materials Physics and Chemistry **5**, 171-184 (2015)

Abstract

A standard ultramarine pigment was used to produce phase change material composites, by adsorbing n-hexadecane paraffin around the pigment surface with the aim of obtaining a pigment providing thermal storage capacity apart from color.

Vacuum impregnation method was employed optimizing the process variables to maximize the latent heat of the hexadecane/pigment composite. In addition to the process optimization, the stability of the composite having the maximum latent heat was investigated.

The hexadecane/pigment composite providing the highest latent heat has a Latent heat of fusion of 44 J/g (around a 20%wt. hexadecane adsorbed in the pigment). Durability of the material was tested by thermo-diffractometric measurements. The results indicate slow reduction of the area intensity up to 6.5% after the 100 cycles.

Keywords: Ultramarine Blue, Hexadecane, Phase Change Material, Thermal Storage.

Highlights

- A phase change composite adsorbing n-hexadecane around ultramarine pigment has been developed.
- Degradation of the thermal storage capability was evaluated obtaining a 3% of degradation after the 1000 hours at 30°C.
- The composite durability was tested for 100 cooling/heating cycles by thermo-diffraction.
- The expected real life time for this composite material could be more than 10 years.

4.1.1. Introduction

Phase change materials (PCM) have the ability to store a large amount of latent heat within the temperature range associated with a phase change as they have a high enthalpy of fusion in a small volume¹.

PCM integrated building components could have a high potential because of their ability to reduce energy consumption for space conditioning and reduce peak loads while improving occupant comfort². Among all the PCM applications, the PCM integration in wallboards, roof & ceiling, and windows has been deeply studied, due to its relatively easy implementation and more effective heat exchange area³.

Materials used as PCMs can be divided into different subcategories based on their chemical composition: organic compounds, inorganic compounds and eutectic mixtures. However, among these materials, paraffin is believed to be the most promising phase change material because is stable, non-toxic and not corrosive, it has a large latent heat and low cost⁴⁻⁸.

The thermal energy of paraffin is transferred when the material changes from a solid to a liquid or a liquid to a solid, being necessary to contain it to prevent leakages. The most promising methods reported for the incorporation of PCMs in the construction materials are: direct incorporation, immersion and encapsulation. Some researchers pointed out that the direct incorporation and the immersion methods could cause a leakage problem which is not good for long-term use⁹.

Depending on the capsule size, the encapsulated PCMs are classified in macro or micro-encapsulated, and there are a wide variety of encapsulating methods and systems obtaining different sizes, geometries and materials^{10,11}. With macro-encapsulated PCMs,

¹ Sharma, A., Tyagi, V. V., Chen, C. R. & Buddhi, D. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **13**, 318–345 (2009).

² Faraji, M., Alami, M. E. & Najam, M. Thermal Control of Building using latent heat storage south wall. *J. Math. Comput. Sci.* **10**, 212-227 (2014).

³ Geetha, N. B. & Velraj, R. Passive cooling methods for energy efficient buildings with and without thermal energy storage – A review. *Energ Educ Sci Tech-A.* **29**, 913-946 (2012).

⁴ Chena, Y., Shih, Y. & Yu, Y. Stearyl Alcohol Modified Expanded Graphite / Paraffin Phase Change Composite. *Int. J. Appl. Sci. Eng.* **11**, 227-233(2013).

⁵ Li, X., Sanjayan, J. G. & Wilson, J. L. Fabrication and stability of form-stable diatomite/paraffin phase change material composites. *Energy Build.* **76**, 284–294 (2014).

⁶ Xu, B. & Li, Z. Paraffin/diatomite composite phase change material incorporated cement-based composite for thermal energy storage. *App. Energy* **105**, 229–237 (2013).

⁷ Sotomayor, M. E., Krupa, I., Várez, A. & Levenfeld, B. Thermal and mechanical characterization of injection moulded high density polyethylene/paraffin wax blends as phase change materials. *Renew. Energy* **68**, 140–145 (2014).

⁸ Sun, Z., Zhang, Y., Zheng, S., Park, Y. & Frost, R. L. Preparation and thermal energy storage properties of paraffin/calced diatomite composites as form-stable phase change materials. *Thermoch. Acta* **558**, 16–21 (2013).

⁹ Zhou, D., Zhao, C. Y. & Tian, Y. Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications. *App. Energy* **92**, 593–605 (2012).

¹⁰ Rodriguez-Ubinas, E., Ruiz-Valero, L., Vega, S. & Neila, J. Applications of Phase Change Material in highly energy-efficient houses. *Energy Build.* **50**, 49–62 (2012).

the leakage problem can be avoided but it has the disadvantage of poor thermal conductivity and the complicated integration to the building materials. Micro-encapsulated PCMs have been used in thermal energy storage of buildings being much easier to incorporate the microencapsulated PCMs into construction materials^{12,13}. However, this material has two main drawbacks: it is a non-economical technique and there is low thermal conductivity through the capsule¹³.

In contrast, a porous material/phase change composite is attractive since it need not be encapsulated, provides no corrosion and enables quick heat transfer¹⁴. Then support of PCMs into porous materials is a promising alternative method for the encapsulation of PCMs¹⁵⁻¹⁷ but there is still a real need of development concerning PCM containment method to be economically available⁵. However, the storage materials and containers have insufficient long term stability and this has limited the use of latent heat stores. This poor stability is mainly due to the poor stability of the materials properties due to thermal cycling.

Ultramarine blue pigment (UB) is an ancient inorganic pigment manufactured by the burning of sodium sulfate, quartz, and sulfur round 800°C, which produces a sodium aluminum silicate sulfide structure ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$) similar to Sodalite¹⁸. Taking into account that ultramarine blue are a family of low-cost mineral pigments with high pigmentary properties and commonly used in construction sector (concrete, paints, polymers), the aim of this study is to develop a form-stable phase change material composites based on ultramarine blue as the supporting matrix and n-hexadecane as the PCM. Vacuum impregnation method has been proposed for obtaining a pigment with thermal storage capabilities. The main advantage of the use of this hexadecane/pigment composite is that manufacturing processes of building components would not be altered as the pigment gives itself the pursued thermal storage capability apart from giving the color to the component.

-
- ¹¹ Jamekhorshid, A., Sadrameli, S. M. & Farid, M. A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **31**, 531–542 (2014).
- ¹² Ma, Y., Sun, S., Li, J. & Tang, G. Preparation and thermal reliabilities of microencapsulated phase change materials with binary cores and acrylate-based polymer shells. *Thermoch. Acta* **588**, 38–46 (2014).
- ¹³ He, F., Wang, X. & Wu, D. New approach for sol–gel synthesis of microencapsulated n-octadecane phase change material with silica wall using sodium silicate precursor. *Energy* **67**, 223–233 (2014).
- ¹⁴ Nomura, T., Okinaka, N. & Akiyama, T. Impregnation of porous material with phase change material for thermal energy storage. *Mater. Chem. Phys.* **115**, 846–850 (2009).
- ¹⁵ Oya, T., Nomura, T., Tsubota, M., Okinaka, N. & Akiyama, T. Thermal conductivity enhancement of erythritol as PCM by using graphite and nickel particles. *App. Therm. Eng.* **61**, 825–828 (2013).
- ¹⁶ Py, X., Olives, R. & Mauran, S. Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material. *Int. J. Heat Mass Trans.* **44**, 2727–2737 (2001).
- ¹⁷ Memon, S. A., Lo, T. Y., Barbhuiya, S. A. & Xu, W. Development of form-stable composite phase change material by incorporation of dodecyl alcohol into ground granulated blast furnace slag. *Energy Build.* **62**, 360–367 (2013).
- ¹⁸ Giraldo, C., Tobón, J. I. & Restrepo Baena, O. J. Ultramarine blue pigment: A non-conventional pozzolan. *Constr. Build. Mater.* **36**, 305–310 (2012).

Durability of the hexadecane/pigment composite against temperature has been demonstrated by analyzing the latent heat of the composite after subjecting it to 30°C during 1000 hours. To evaluate the reliability of PCMs during phase-change process, commonly, hundred loops of heating–cooling dynamic DSC scans are normally performed in a sealed pan reducing the amount of PCM lost by vaporization but not simulating real-life conditions.

In this work, long-term stability (cycling without any material degradation) has been tested by thermo-diffractometric cyclic measurements in static air. Given that the crystal signal of the n-hexadecane could be monitored by using X-ray diffraction, 100 cycles of heating and cooling were performed and the area intensity of the crystals was monitored.

4.1.2. Materials

4.1.2.1. Ultramarine pigment

A standard ultramarine blue pigment produced by Nubiola Pigmentos S.L. was used. Ultramarine pigment compositions are based on the crystal chemistry of the royal blue Sodalite mineral Lazurite $[\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{S}_n, \text{SO}_4)_2]$. Some compositions suggested for synthetic ultramarine blue pigments include $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$ or $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$ ¹⁹, although actual compositions are usually complicated by minor amounts of impurities from starting materials.

The elemental analysis with X-ray fluorescence (XRF) of the pigment was carried out in a Bruker S8 Tiger 4K spectrometer working at 4 Kw and up to 60 Kv and 170 mA. 200 bar pigment pressed powder pellet were analyzed under vacuum conditions using customized calibrated Quant-Express program. Table 4.1. shows the XRF results for the selected ultramarine blue pigment considering main elements in contrast with the nominal values for two ideal compositions.

Table 4.1.- XRF results for the selected ultramarine blue pigment.

Element %	Si	Al	Na	S	O	Bal.
XRF	18.7	13.5	16.1	12.3	38.1	1.3
$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$	16.4	15.8	17.9	12.5	37.4	-
$\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$	17.4	16.7	16.6	9.9	39.5	-0.1

Error $\pm 0,1\%$. Bal=Balance

The particle size distribution (0.02 to 2000 μm range) of the pigment was analyzed using a Malvern Mastersizer 2000 after keeping the sample in ultrasonic agitation for 2 min. Water was used as the dispersion media and a particle Refractive Index of 1.510

¹⁹ Fleet, M. E. & Liu, X. X-ray absorption spectroscopy of ultramarine pigments: A new analytical method for the polysulfide radical anion S_3^- chromophore. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **65**, 75–79 (2010).

was considered for the measurement. The sample and background measurement times were fixed in 10 seconds and 5 cycles of measurement were done using a delay time between measurements of 5 seconds. For the results calculation, a general purpose model was selected. Figure 4.2. shows the particle volume distribution and cumulative volume of the sample. The volume distribution shows the particles in a given size range by percentage of the total sample volume, while the cumulative volume curve tracks the total volume of all size ranges as they approach 100%. A stable and mono-modal distribution was obtained for this system being the main particle size d_{50} of 1.2 μm .

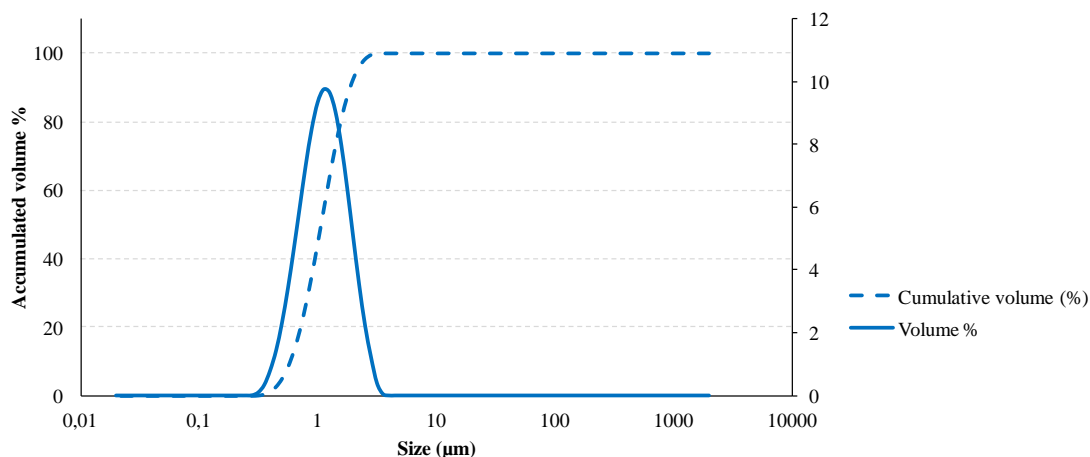


Figure 4.2.- Particle size distribution of the standard ultramarine blue pigment in water.

The scanning electron microscope (SEM) micrograph was recorded with Hitachi S-4800 equipment using Secondary Electron Detector at 3 kV accelerating voltage and 8 mm working distance (Figure 4.3.). It indicates rather irregular shape of the pigment particles. The size of the particles is mostly in range $\sim 1\text{-}2 \mu\text{m}$ in good agreement with the particle size distribution results.

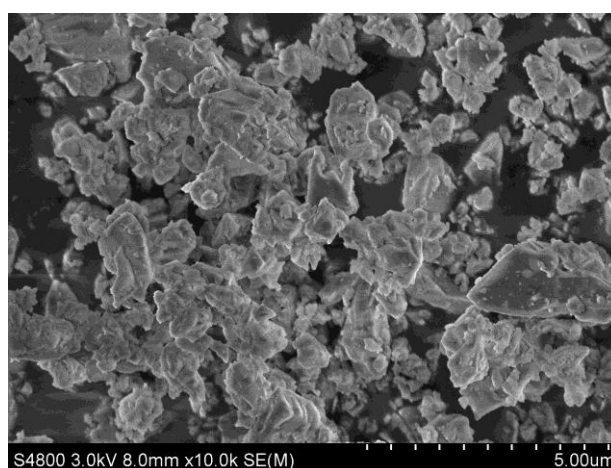


Figure 4.3.- SEM micrographs of standard ultramarine blue pigment.

The crystal structure of the pigment was analyzed by X-ray diffraction (XRD). The X-ray powder diffraction patterns were collected by using a PHILIPS X'PERT PRO

automatic diffractometer operating at 40 kV and 40 mA, in theta-theta configuration, secondary monochromator with Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) and a PIXcel solid state detector (active length in 2θ 3.347 $^\circ$). Data were collected from 10 to 80 $^\circ$ 2θ (step size = 0.02606 and time per step = 500 s) at RT. A fixed divergence and antiscattering slit giving a constant volume of sample illumination were used.

Preliminary identification of the initial phases was evaluated using the Powder Diffraction File (PDF) database. PANalytical X'Pert High Score program was used for identification and Miller indexing of all observed maxima. XRD data were in good agreement with Sodalite “Pigment Blue” (00-046-0103) and small impurities of Sodium Sulfide (00-003-0933) and Sodium Hydrogen Sulfide (01-077-1883) (Figure 4.4.).

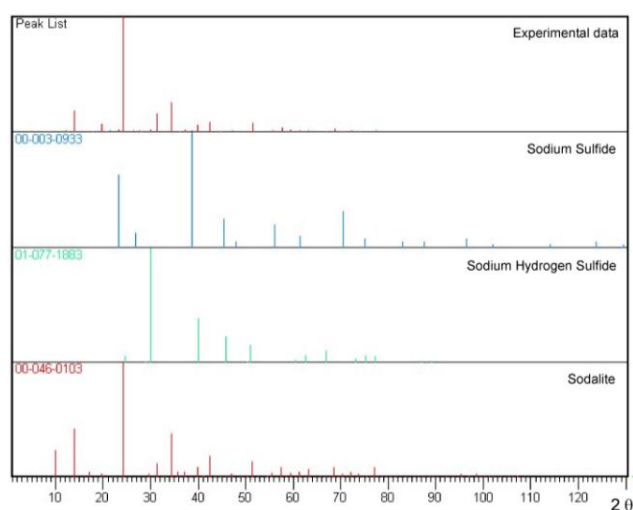


Figure 4.4.- Phase identification of the X-ray powder diffraction pattern of the original sample.

The deconvolution of the principal diffraction maxima using the peak-fit option of the WinPLOTR program without structural model was used to calculate the broadening of the diffraction line for the 24.23 $^\circ$ 2θ peak position of the pigment (Figure 4.5.). The average size of the crystalline domains (coherently diffracting domains) of the sample was extracted from the broadening of the signal using the Scherrer equation²⁰:

$$\beta_{hkl} = k \cdot \lambda / L_{hkl} \cdot \cos \theta .$$

where β_{hkl} is the broadening of the diffraction line measured at half the line maximum intensity (FWHM) taking in to account instrumental contribution ($\beta_{Inst}=0.1^\circ$), λ is the X-ray wavelength, L_{hkl} is the crystal size and θ is the diffraction angle. K is the Scherrer shape factor ($K=0.9$ was used for the calculations). The shape factor provides information about the “roundness” of the particle, being $k=1$ for spherical particle and $k<1$ for the rest of particles. The calculated crystallite sizes are 80(5) nm.

²⁰ Scherrer, P. Bestimmung der Grosse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Rontgenstrahlen. *Nachr Ges Wiss Gottingen*. **26**, 98-100 (1918).

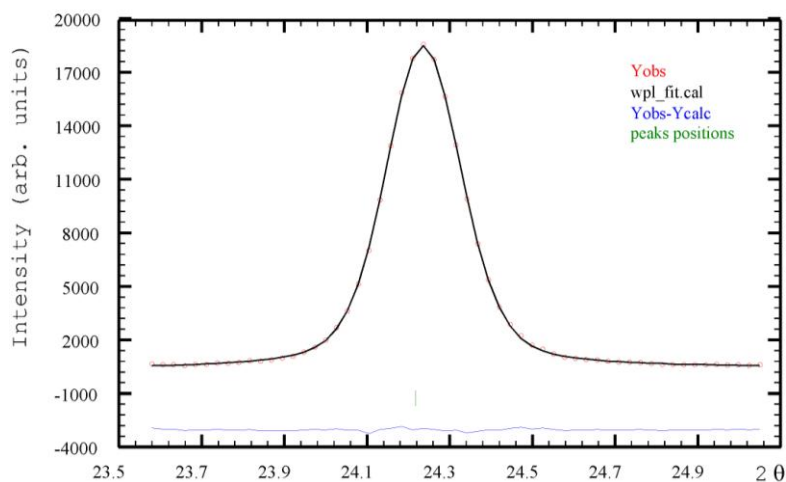


Figure 4.5.- Deconvolution of the X-ray powder diffraction (211) maxima of Sodalite.

The diffraction data of the samples were fitted using the FullProf program²¹⁻²³. In the initial profile refinement the unit cell parameters, peak shape (pseudo-Voigt), background, systematic 2θ shift, overall isotropic displacement, U,V,W half-width parameters for the profile function and asymmetry parameters were calculated (Figure 4.6.).

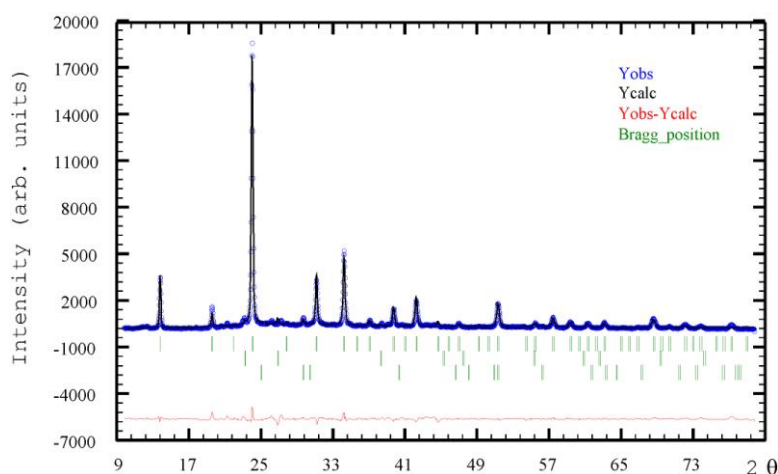


Figure 4.6.- X-ray diffraction full profile refinement. Circles denote experimental points; upper solid lines are calculated profiles. Theoretical peak positions (vertical sticks) and difference lines are shown in the bottom of each pattern.

The observed impurities and their semi quantitative analysis obtained from the refinement are Na_2S (~2% in weight) and NaSH (~3% in weight).

²¹ Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.* **2**, 65-71 (1969).

²² Rodríguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B Condens. Matter* **192**, 55-69 (1993).

²³ Rodríguez-Carvajal, J. Recent Developments of the Program FullProf. *Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter*. **26**, 12-19 (2001).

The obtained results show a good agreement between the experimental and calculated data, the final reliability factors, are R_p : 8.16, R_{wp} : 11.6, χ^2 : 6.82 and Bragg R-factor: 0.778.

4.1.2.2. *n*-hexadecane

Laboratory grade hexadecane ($C_{16}H_{34}$) (Scharlab, 99%) was used as received. A Differential Scanning Calorimetry measurement was carried out using a DSC (Mettler Toledo HP DSC827) with the aim of obtaining quantitative data on melting and crystallization point as well as latent heat of fusion and crystallization of hexadecane. The DSC measurements were carried out under nitrogen atmosphere (50 ml/min), using around 5 mg as a sample weight in a sealed aluminum pan. Heating rate and precision of temperature were $5^\circ\text{C}/\text{min}$ and $\pm 0.01^\circ\text{C}$, respectively. A dynamic method was used with a temperature ranged from -10°C to 50°C at a rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figure 4.7.).

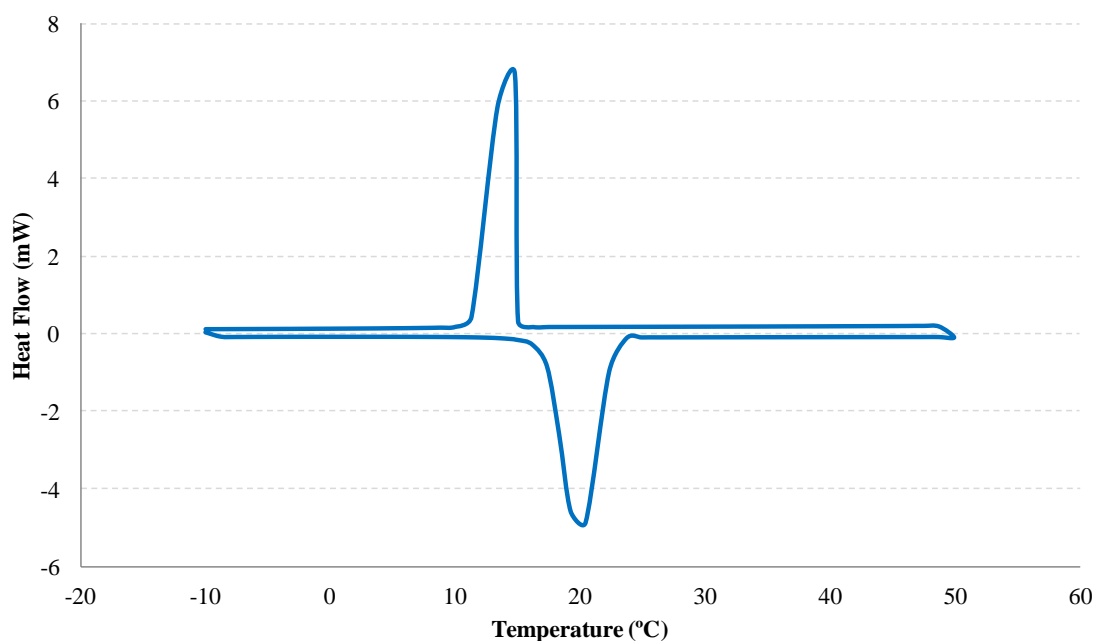


Figure 4.7.- *n*-hexadecane Differential Scanning Calorimetry Analysis.

Table 4.2. presents the thermal properties of hexadecane obtained from DSC analysis. The phase change temperature corresponds with the onset temperatures obtained by drawing a line at the point of maximum slope of the leading edge of the DSC peak and extrapolating baseline on the same side as the leading edge of the peak. The latent heat of phase change was calculated by numerical integration of the area under the peaks. The reproducibility of measurements was assessed by two measurements.

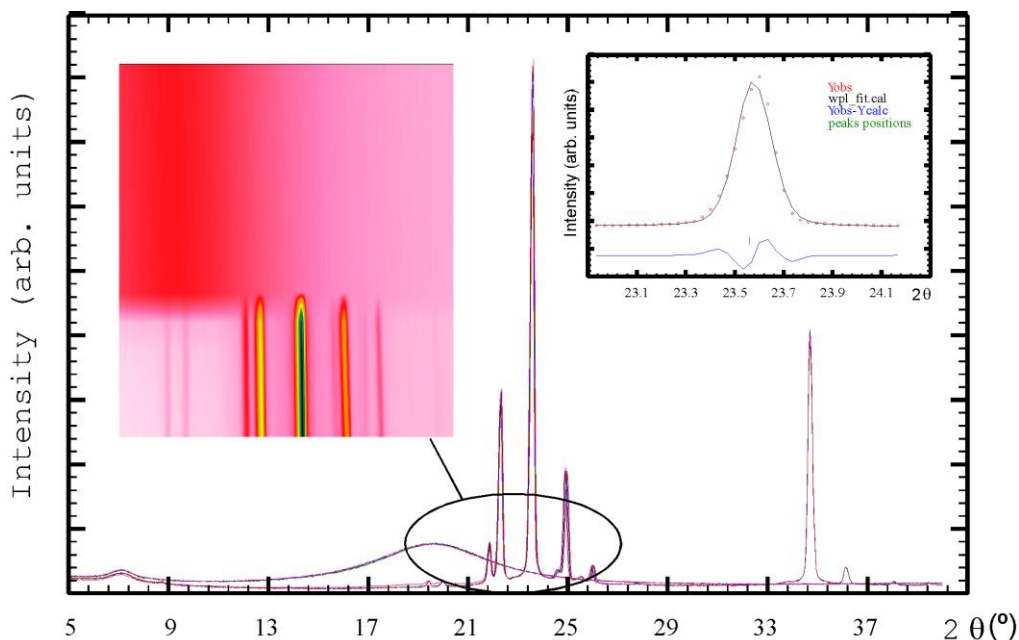
Table 4.2.- Thermal properties of n-hexadecane.

Property	Value
Melting point (°C)	17.66
Melting point peak (°C)	19.11
Melting end point (°C)	20.66
Heat of fusion (melting) (J/g)	217.00
Crystallization point (°C)	16.15
Crystallization point peak (°C)	15.85
Crystallization end point (°C)	14.31
Heat of fusion (crystallization) (J/g)	224.00

Precision of temperature was ± 0.01 °C

The X-ray diffraction (XRD) patterns for the hexadecane were collected on a Bruker D8 Advance diffractometer operating at 30 kV and 20 mA, equipped with a Cu tube ($\lambda = 1.5418$ Å), a Vantec-1 PSD detector, and an Anton Parr MRI low-temperature camera. The powder patterns were recorded in 2θ steps of 0.033° in the $5 \leq 2\theta \leq 40$ range, counting for 0.8 s per step. Data sets were recorded from 8 to 34°C every 2°C, with a 0.16°C/s heating rate between temperatures.

The obtained results show the transformation from crystalline to amorphous of hexadecane (PDF 00-030-1745) at temperatures near 18°C (Figure 4.8.).

**Figure 4.8.-** Phase crystallization behavior at low temperature.

The average size of the coherently diffracting domain extracted from the broadening of the (013) signal using the Scherrer equation was around 230 nm.

4.1.3. Fabrication of the pigment with thermal storage capability

Vacuum impregnation method was employed for the fabrication of the form-stable phase change materials for thermal energy storage.

4.1.3.1. Processing

Hexadecane/pigment composite was fabricated by using vacuum impregnation method. The pigment was placed inside a flask connected to a vacuum pump, a vacuum meter and a funnel containing the liquid hexadecane. After having the pigment under 40 mbar of pressure during a certain time in order to evacuate existing air from the pigment pores, the liquid hexadecane was added. After having the mixture pigment-hexadecane under vacuum, the vacuum pump was turned off to force the liquid hexadecane to be adsorbed around the ceramic pigment surface (see process in Figure 4.9.).

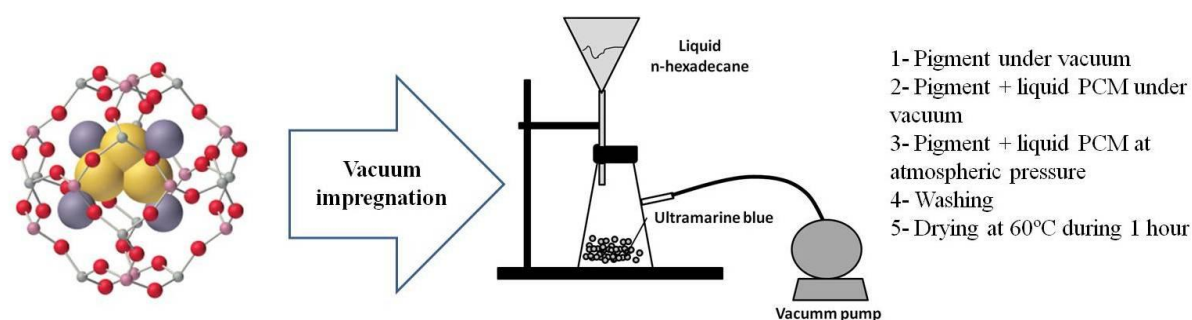


Figure 4.9.- Vacuum impregnation process description.

Different experiments were planned to optimize five different process variables with the aim of obtaining a composite with the maximum latent heat:

- (a) ratio pigment:hexadecane,
- b) cleaning strategies,
- c) the time having the pigment under vacuum,
- d) the time having the mixture pigment-hexadecane under vacuum,
- e) the time having the pigment-hexadecane mixture at atmospheric pressure

All the samples were analyzed by DSC (with the same method used previously for the raw hexadecane). From the obtained results, the quantitative data on melting and crystallization point as well as latent heat of fusion and crystallization of the hexadecane/pigment composites was extracted. Two aliquots of the processed samples

were analyzed in order to assess the homogeneity of the obtained composites. Table 4.3. summarizes the prepared samples and the thermal properties obtained.

Table 4.3.- Thermal properties of hexadecane/pigment composites fabricated under different processing conditions.

No.	Ratio pig:PCM	Time c (min)	Time d (min)	Time e (min)	Cleaning strategy	Melting point (°C)	Crystallization point (°C)	Latent heat (fusion) (J/g)	Latent heat (Crystallization) (J/g)
1	1:0.8	15	15	15	Petroleum ether	18.47	13.98	44.62	45.25
						18.77	13.36	43.28	43.54
2	1:0.8	30	30	30	Petroleum ether	18.36	13.24	23.75	23.87
						18.53	13.33	24.25	24.52
3	1:0.8	60	60	60	Petroleum ether	18.60	13.32	25.96	22.40
						18.45	13.22	22.17	22.80
4	1:1	15	15	15	Petroleum ether	18.05	12.87	24.33	24.43
						18.05	12.79	23.86	23.67
5	1:1.5	15	15	15	Petroleum ether	17.99	12.52	21.54	21.89
						17.97	12.69	22.11	22.13
6	1:0.8	15	15	15	Deionized water	18.20	13.23	30.34	30.17
						18.20	13.23	29.27	28.88

The temperature accuracy of the DSC200F3 is 0.1 K and the enthalpy accuracy is below 1%.

First three experiment set ups were oriented to optimize the different processing conditions for maximizing the composite thermal storage capability. For these experiments a fixed Ratio Pigment:Hexadecane (1:0.8) and a fixed cleaning strategy (washing with petroleum ether) were used applying different processing times. It was concluded that lowest processing times increase the obtained final latent heat. For this reason, for further experiments it was decided to fix the different processing times using the lowest ones (15 minutes for all of them).

A second series of experiments was defined to optimize the Ratio Pigment:Hexadecane with the final aim of maximizing the composite thermal storage capability. Fixed processing times and fixed cleaning strategy (washing with petroleum ether) were used applying different Ratio Pigment:Hexadecane. The Ratio Pigment:Hexadecane maximizing the latent heat is 1:0.8.

A third series of processing variables was defined to optimize the hexadecane/pigment composites cleaning strategy. Fixed processing times and fixed Ratio Pigment:Hexadecane (1:0.8) were used applying a different cleaning strategy consisting on a washing with deionized water. The cleaning strategy maximizing the latent heat is a washing with petroleum ether.

The maximum latent heat obtained for the Hexadecane/pigment composites fabricated by vacuum impregnation method (average) is 44.40 J/g and was obtained using following process conditions: Ratio Pigment:Hexadecane of 1:0.8, a time having the pigment under vacuum of 15 minutes, the time having the mixture pigment-

hexadecane under vacuum of 15 minutes, the time having the pigment-hexadecane mixture at atmospheric pressure of 15 minutes and using petroleum ether as the best cleaning strategy.

Aspect of the final composite and the standard ultramarine blue is shown in Figure 4.10.

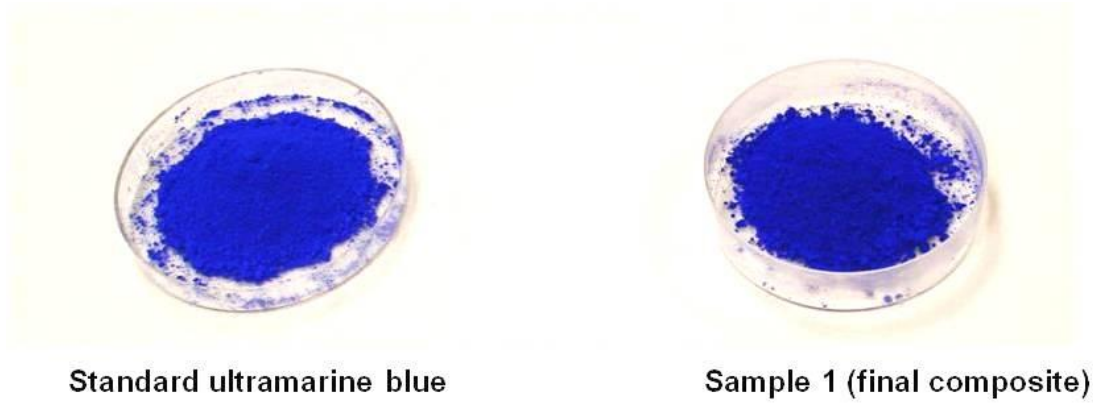


Figure 4.10.- Standard ultramarine blue and final composite (having a latent heat of 44.40 J/g).

The Differential Scanning Calorimetry Analysis of the composite having the highest latent heat is shown in Figure 4.11. compared to the analysis of the n-hexadecane.

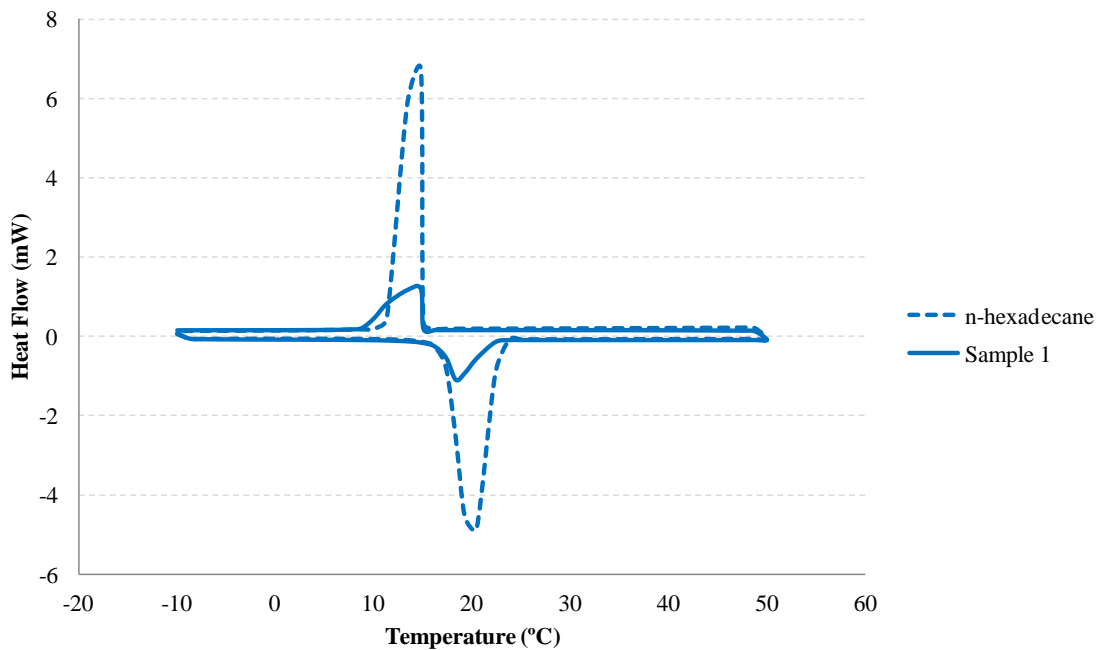


Figure 4.11.- n-hexadecane and final composite (Differential Scanning Calorimetry Analysis).

4.1.3.2. Final composite characterization

The final composite was analyzed by a Leica DM2500 MH optical microscope equipped with a Leica DFC 295 CCD digital camera. Reflected light microscopy was utilized to study the macro-structure of final composite compared to the structure of the raw pigment. The sample was placed on a 7 mm quartz cover slip. Differences between un-modified and modified pigment are shown in Figure 4.12.

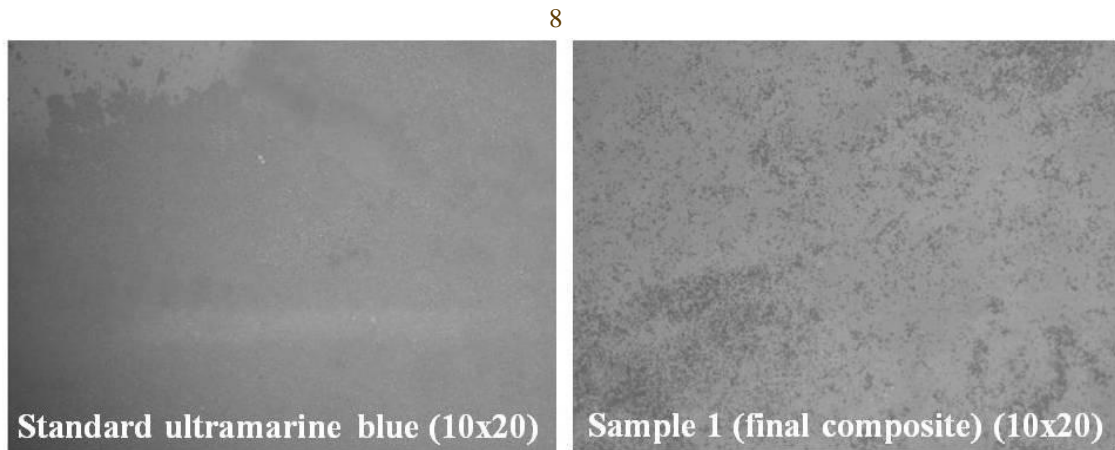


Figure 4.12.- Optical micrographs of standard ultramarine blue and final composite.

The particle size distribution of the hexadecane/pigment composite having the maximum latent heat was analyzed using a Malvern Mastersizer 2000 and the same conditions explained above.

Figure 4.13. shows the particle size distribution obtained. A stable and mono-modal distribution was obtained for this system being the mean particle size of 1.455 μm . An increase of 0.253 μm is observed in the mean particle size due to the impregnation process when comparing the composite with the un-modified pigment.

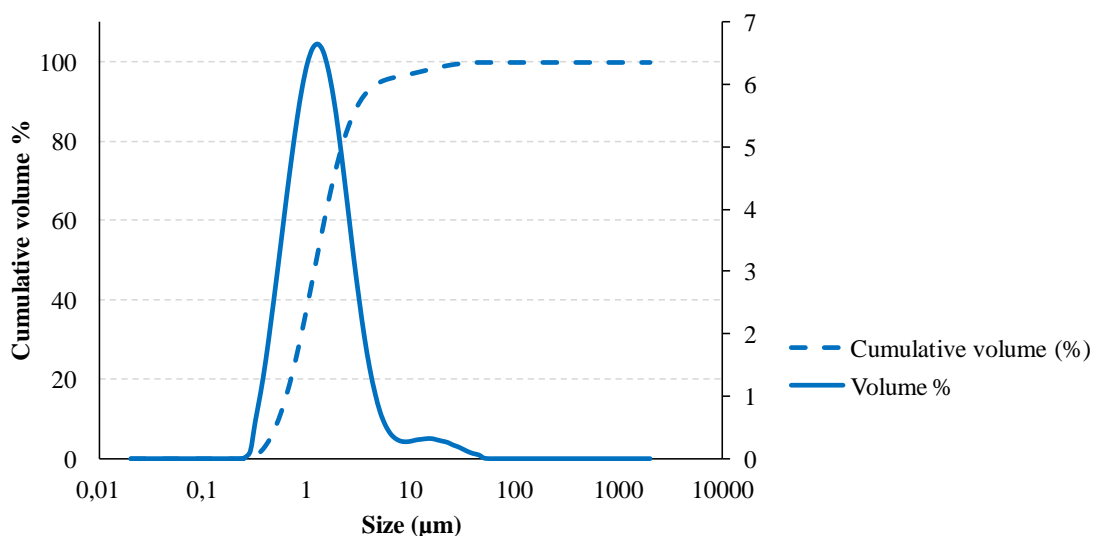


Figure 4.13.- Particle size distribution of pigment/n-hexadecane composite having the highest latent heat.

The X-ray diffraction (XRD) patterns for the hexadecane/pigment composite were measured using a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer. The powder patterns were recorded in 2θ steps of 0.033° in the $5 \leq 2\theta \leq 40$ range, counting for 0.8 s per step at 10°C . Preliminary identification of the initial phases was evaluated using the original pigment and PCM as references; Sodalite (00-046-0103), Sodium Sulfide (00-003-0933), Sodium Hydrogen Sulfide (01-077-1883) and Hexadecane (00-030-1745). The observed XRD maxima are in good agreement with the compound mixture (Figure 4.14.).

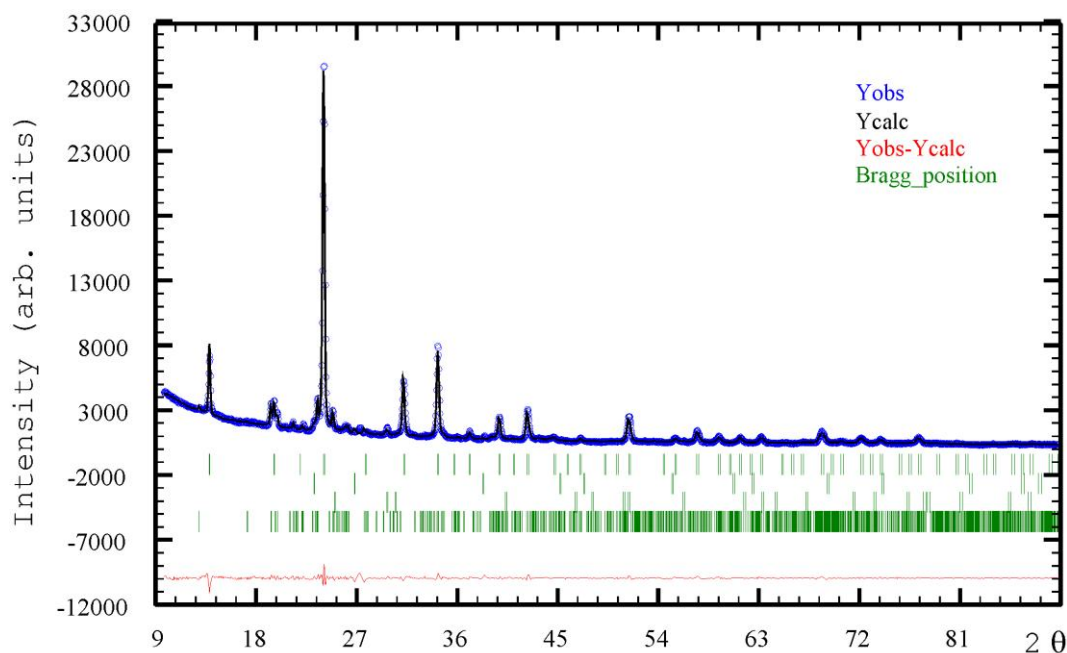


Figure 4.14.- X-ray diffraction full profile refinement of Hexadecane/pigment composite. Circles denote experimental points; upper solid lines are calculated profiles. Theoretical peak positions (vertical sticks) and difference lines are shown in the bottom.

The semi quantitative calculations using the FULLPROF program for the main phases show the 18/82 relation for hexadecane/pigment composite.

4.1.4. Materials durability

4.1.4.1. Durability of the final composite at 30°C

The best composite obtained from vacuum impregnation process was subjected to 30°C during 1000 hours.

The latent heat of fusion and crystallization and the crystallization and melting points, were monitored at 250 hours, 500 hours, 750 hours and 1000 hours by using DSC technique (Table 4.4.).

Table 4.4.- Thermal properties of the final hexadecane/pigment composites at different hours at 30°C.

Time at 30°C (hours)	Melting point (°C)	Crystallization point (°C)	Latent heat (fusion) (J/g)	Latent heat (Crystallization) (J/g)
0	18.62	13.67	43.53	45.04
250	18.81	13.62	44.02	45.61
500	19.02	13.16	43.62	45.68
750	18.85	13.02	43.74	44.08
1000	18.68	13.43	42.26	44.04

The results indicate slow reduction of the thermal storage capability up to 3% after the 1000 hours at 30°C.

4.1.4.2. Durability of the composites against cycling (charge-discharge of the composites)

One of the critical points for the incorporation of these kinds of composite materials in real construction was the knowledge of the degradation of the systems. The long time response of the composite was tested up to 1000 hours at 30°C. Nevertheless the temperature contrast must to be taking in to account if this composites are going to be used outside.

In order to simulate the heating and cooling processes associated with day and night conditions cyclic experiments were used. Given that the crystal signal of the PCM could be monitored by using X-ray diffraction, thermodiffractometric measurements were done in a Bruker D8 Advance and an Anton Parr MRI low-temperature camera.

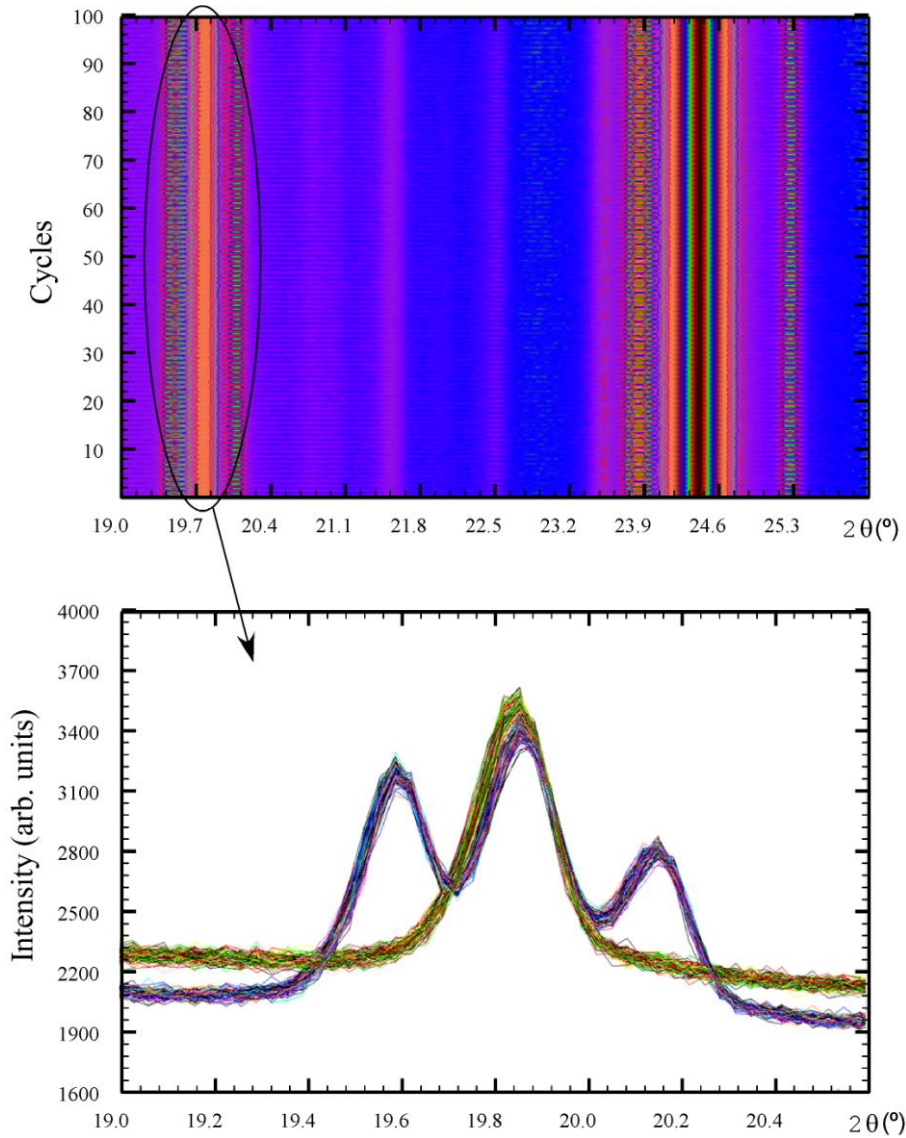


Figure 4.15.- The X-ray diffraction patterns for the composite changing the temperature from 2 to 30°C, 100 cycles.

The powder patterns were recorded in 2θ steps of 0.033° in the $18 \leq 2\theta \leq 28$ range, counting for 2 s per step. Data sets were recorded at 4°C and 34°C , with a 0.16°C/s heating/cooling rate 100 times in static air conditions. The obtained XRD results for the 100 cycles are shown in Figure 4.15.

The X-ray diffraction signals were evaluated by using the Diffrac Plus Evaluation EVA software. After extracting the background the raw area and half-width parameter of the (111) maxima of the PCM was calculated (Figure 4.16.).

The results indicate slow reduction of the area intensity up to 6.5% after the 100 cycles. The obtained results were contrasted by DSC calculations for the final sample. The obtained fusion heat was in good agreement with the XRD data.

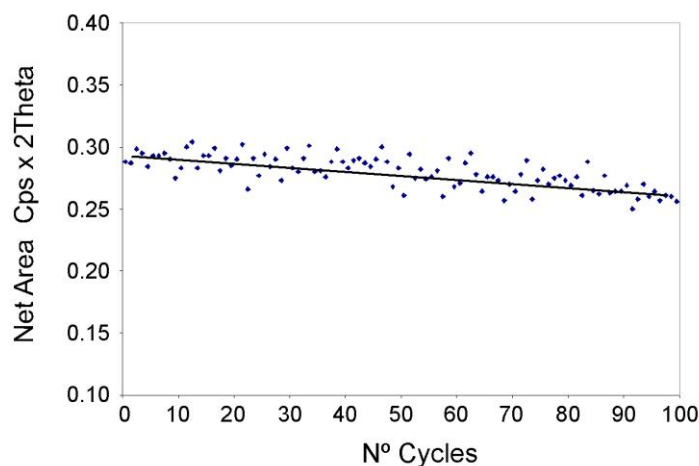


Figure 4.16.- Evolution behavior for the X-ray diffraction intensity area of the (111) composite reflection.

The reduction of the thermal storage capability was small enough (around 5%) after 100 cycles to assume real life time of 10 years for this composite materials.

4.1.5. Conclusions

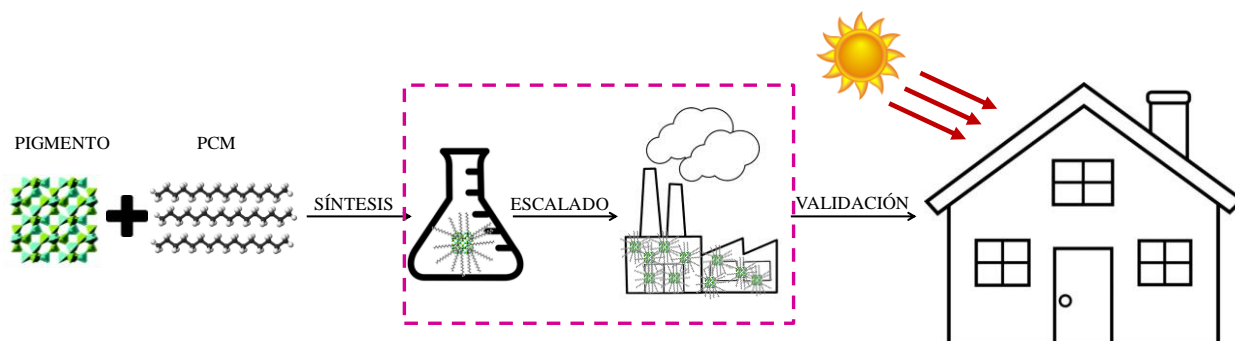
In this study, a form-stable phase change material composite based on ultramarine blue as the supporting matrix and n-hexadecane as the PCM was developed by using vacuum impregnation technique.

Different variables were optimized to obtain the highest latent heat. The maximum latent heat obtained for the hexadecane/pigment composites fabricated by vacuum impregnation method (average) is 44.40 J/g and was obtained using following process conditions: Ratio Pigment:Hexadecane of 1:0.8, a time having the pigment under vacuum of 15 minutes, the time having the mixture pigment-hexadecane under vacuum of 15 minutes, the time having the pigment-hexadecane mixture at atmospheric pressure of 15 minutes and using petroleum ether as the best cleaning strategy.

A mono-modal distribution was obtained for this system being the mean particle size of 1.455 μm observing an increase of 0.253 μm due to the impregnation process when comparing the composite with the un-modified pigment.

Continue temperature cycles of the material were tested by thermodiffractometric measurements. The results indicate slow reduction of the area intensity of 6.5% after 100 cooling/heating cycles. In the other hand the degradation of the thermal storage capability show a reduction of 3% after the 1000 hours at 30°C. These results let us to conclude that the expected real live time for this composite material could be more than 10 years.

4.2. Easily scalable production process for a pigment having thermal storage capacity (*American Journal of Chemistry and Applications* 2(4), 98-105 (2015))



El azul ultramar forma parte de una familia de pigmentos minerales que se dispersan en materiales constructivos (cemento, pinturas y polímeros) para obtener materiales coloreados. Se han empleado dos métodos para la impregnación de materiales cambio de fase (PCM) en pigmentos para la obtención de materiales con capacidad de almacenamiento térmico (añadida a su capacidad inherente de aportar color): la impregnación capilar y la impregnación a vacío.

El proceso optimizado de impregnación a vacío ha llevado a la obtención de un pigmento con un calor latente de fusión de 44 J/g mientras que el proceso optimizado de impregnación capilar ha dotado al pigmento de un calor latente de fusión de 41 J/g.

La degradación acelerada de los materiales obtenidos por ambos procesos se ha evaluado mediante medidas de termodifracción indicando en ambos casos, bajas reducciones de su capacidad de almacenamiento (un 5% para el pigmento obtenido mediante impregnación a vacío y un 10% para el sintetizado mediante impregnación capilar) tras 100 ciclos de carga y descarga. Así mismo, se ha estudiado la propensión a la exudación de ambos materiales siendo, en ambos casos, menor de un 3% tras 1000 horas en estado fundido.

Considerando los resultados obtenidos y la escalabilidad del proceso, la impregnación capilar se presenta como el proceso más adecuado para la producción en masa de pigmentos con capacidad de almacenamiento térmico.

4.2. Easily scalable production process for a pigment having thermal storage capacity

American Journal of Chemistry and Applications **2(4)**, 98-105 (2015)

Abstract

Ultramarine blue are a family of mineral pigments that are commonly dispersed in construction materials (concrete, paints, and polymers) to obtain colored materials. Two different methods for encapsulating phase change materials (PCM) in pigments have been studied to obtain PCM/pigment composites with thermal storage capacity: capillary and vacuum impregnation methods. The aim is to obtain a pigment providing thermal storage capacity to construction materials (apart from color) by an easily scalable process.

The optimized vacuum impregnation process provides an hexadecane/pigment composite having a latent heat of fusion of 44 J/g (around a 20%wt. hexadecane adsorbed in the pigment) while the optimized capillary impregnation process allows the fabrication of a pigment with a latent heat of fusion of 41 J/g (around a 18%wt. hexadecane). Durability of both materials has been tested by thermodiffractometric measurements indicating in both cases, slow reductions of the area intensity of the XRD signals (up to 5% and 10% after 100 cycles). The long term degradation behavior at room temperature was tested by DSC showing a reduction of a 3% of the thermal storage capability after 1000 hours.

Considering the degradation and scalability issues, capillary impregnation seems to be the most suitable process for the mass production of pigments having high thermal storage capacity.

Keywords: Ultramarine Blue, Hexadecane, Phase Change Material, Thermal Storage.

Highlights

- A phase change composite adsorbing n-hexadecane around ultramarine pigment has been developed by capillary impregnation method.
- The obtained pigment has a latent heat of fusion of 41 J/g.
- The pigment was manufactured at pre-industrial scale.
- Degradation of the thermal storage capability was evaluated.

4.2.1. Introduction

Phase Change Materials (PCMs) are ideal products for thermal management solutions as they store and release thermal energy within the temperature of the melting and freezing processes²⁴. During the phase change, the temperature remains constant leading to an intelligent temperature management, so that PCM can be integrated in different building components with the aim of reducing energy consumption for space conditioning. Among phase change materials, paraffin is believed to be the most promising one because it can store large amount of latent heat being stable, non-toxic and not corrosive²⁵⁻²⁷.

The incorporation of these PCMs in construction materials requires a previous encapsulation, as the thermal energy of paraffin is stored and released when the material changes its phase (from solid to liquid and from liquid to solid, respectively) and this fact can lead to leakages²⁸. The encapsulated PCMs are classified in macro or micro-encapsulated, and there are a wide variety of encapsulating methods and systems obtaining different sizes, geometries and materials^{29,30}. Support of PCMs into porous materials is a promising alternative method for the encapsulation of PCMs but there is still a real need of development concerning PCM containment method to be economically available³¹. Also, long term stability of encapsulated materials subjected to thermal cycling must be assessed³²⁻³⁴.

Ultramarine blue are a family of low-cost mineral pigments with high pigmentary properties that are commonly dispersed in construction materials (concrete, paints, polymers) to obtain colored materials.

-
- ²⁴ Chena, Y., Shih, Y. & Yu, Y. Stearyl Alcohol Modified Expanded Graphite / Paraffin Phase Change Composite. *Int. J. Appl. Sci. Eng.* **11**, 227–233(2013).
- ²⁵ Xu, B. & Li, Z. Paraffin/diatomite composite phase change material incorporated cement-based composite for thermal energy storage. *App. Energy* **105**, 229–237 (2013).
- ²⁶ Sharma, A., Tyagi, V. V., Chen, C. R. & Buddhi, D. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **13**, 318–345 (2009).
- ²⁷ Sotomayor, M. E., Krupa, I., Várez, A. & Levenfeld, B. Thermal and mechanical characterization of injection moulded high density polyethylene/paraffin wax blends as phase change materials. *Renew. Energy* **68**, 140–145 (2014).
- ²⁸ Faraji, M., Alami, M. E. & Najam, M. Thermal Control of Building using latent heat storage south wall. *J. Math. Comput. Sci.* **10**, 212–227 (2014).
- ²⁹ Rodriguez-Ubinas, E., Ruiz-Valero, L., Vega, S. & Neila, J. Applications of Phase Change Material in highly energy-efficient houses. *Energy Build.* **50**, 49–62 (2012).
- ³⁰ Jamekhorshid, A., Sadrameli, S. M. & Farid, M. A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **31**, 531–542 (2014).
- ³¹ Li, X., Sanjayan, J. G. & Wilson, J. L. Fabrication and stability of form-stable diatomite/paraffin phase change material composites. *Energy Build.* **76**, 284–294 (2014).
- ³² Py, X., Olives, R. & Maurant, S. Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material. *Int. J. Heat Mass Trans.* **44**, 2727–2737 (2001).
- ³³ Memon, S. A., Lo, T. Y., Barbhuiya, S. A. & Xu, W. Development of form-stable composite phase change material by incorporation of dodecyl alcohol into ground granulated blast furnace slag. *Energy Build.* **62**, 360–367 (2013).
- ³⁴ Oya, T., Nomura, T., Tsubota, M., Okinaka, N. & Akiyama, T. Thermal conductivity enhancement of erythritol as PCM by using graphite and nickel particles. *App. Therm. Eng.* **61**, 825–828 (2013).

The aim of this study is to determine the best impregnation method to develop phase change material composites based on ultramarine blue (using the pigment as the PCM container). Vacuum and capillary impregnation methods are compared for obtaining a pigment with thermal storage capabilities. The main advantage of this new product (hexadecane/pigment composite) is that manufacturing processes of building components would not be altered as the thermal storage capability is provided by the modified pigment (a product commonly added to construction materials).

As scalability of the PCM encapsulation processes is questioned, vacuum impregnation and capillary processes have been studied optimizing the main process variables to maximize the latent heat of the hexadecane/pigment composite. In addition to the process optimization, the stability of the composite having the maximum latent heat was investigated.

4.2.2. Characterization techniques

The compositional analysis of the pigments were carried out by *X-ray Fluorescence (XRF)* using a Bruker S8 Tiger 4K spectrometer working at 4 Kw and up to 60 Kv and 170 mA. Pressed powder pigment pellets (200 bar) were analyzed under vacuum conditions using customized calibrated Quant-Express program.

The crystal structures of the compounds were studied by *X-ray Diffraction (XRD)* technique. The X-ray powder diffraction patterns were collected using a PHILIPS X'PERT PRO automatic diffractometer (40 kV 40 mA) in theta-theta configuration, secondary monochromator with Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) and a PIXcel solid state detector (active length in 2θ 3.347°). XRD data were collected from 10 to 80° 2 θ (step size = 0.02606 and time per step = 500 s) at RT. A fixed divergence and antiscattering slit giving a constant volume of sample illumination were used. Phase identification of the initial compound was evaluated using the Powder Diffraction File (PDF) database. PANalytical X'Pert High Score program was used for indexing of all the observed maxima.

The *Scanning Electron Microscopy (SEM)* micrographs were recorded with Hitachi S-4800 equipment using Secondary Electron Detector at 3 kV accelerating voltage and 8 mm working distance. Different batches of pigment were analyzed showing reproducible results in terms of morphology and microstructure.

The particle size distribution (0.02 to 2000 μm range) of the compounds were analyzed using *Laser Dispersion* by Malvern Mastersizer 2000. Water was used as the dispersion media and the samples were subjected to ultrasonic stirring during 2 min.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy was used to analyze the chemical groups associated to hexadecane using a Perkin Elmer Spectrum One from 450 to 4000 cm^{-1} with an spectral resolution of 4 cm^{-1} .

The thermal behavior of n-hexadecane was tested using *Thermo Gravimetric Analysis (TGA)* and *Differential Scanning Calorimetry* measurement. The TGA was done in a Q600-0802-SDT of TA Instruments using a heating rate of $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ from 25°C to 350°C and a nitrogen flow of 100 ml/min. The Differential Scanning Calorimetry measurement were carried out using a DSC (Mettler Toledo HP DSC827) under nitrogen atmosphere (50 ml/min), using around 5 mg as a sample weight in a sealed aluminum pan. Heating rate and precision of temperature were $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$, respectively. A dynamic method was used with a temperature ranged from -10°C to 50°C at a rate of $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

The *X-ray Thermo diffraction* measurements for the hexadecane/pigment composites were collected on a Bruker D8 Advance diffractometer operating at 30 kV and 20 mA, equipped with a Cu tube ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), a Vantec-1 PSD detector, and an Anton Parr MRI low-temperature camera. Data sets were recorded in 2θ steps of 0.033° in the $18 \leq 2\theta \leq 28$ range, counting for 2 s per step. Data sets were recorded at 4°C and 34°C , with a $0.16^{\circ}\text{C}/\text{s}$ heating/cooling rate 100 times in static air conditions. From the obtained XRD signals, area intensity values were evaluated by using the Diffrac Plus Evaluation EVA software.

4.2.3. Experimental

4.2.3.1. Materials

Ultramarine pigment (Nubiola Pigmentos S.L.)

The X-ray fluorescence (XRF) analysis showed contents of 18.7% on Silice, 13.5% on Aluminium, 16.1% on Sodium and 38.1% on oxygen as the main elements. The obtained results are in good agreement with the crystal structure studied by X-ray diffraction (XRD) were Sodalite “Pigment Blue” (00-046-0103) and small impurities of Sodium Sulfide (00-003-0933) and Sodium Hydrogen Sulfide (01-077-1883) can be detected. The size of the coherently diffracting domains (crystallite size) of the samples were extracted from the broadening of the signal using the Scherrer equation³⁵: $\beta_{hkl} = k \cdot \lambda / L_{hkl} \cdot \cos \theta$. where β_{hkl} is the broadening of the diffraction line measured at half of the line maximum intensity (FWHM) ($\beta_{\text{inst}}=0.1^{\circ}$), λ is the X-ray wavelength, L_{hkl} is the crystal size and θ is the diffraction angle. K is the Scherrer shape factor (K=0.9 was used for the calculations). The calculated crystallite sizes are around 80(5) nm.

The scanning electron microscope (SEM) micrograph showed particle sizes less than $\sim 1 \mu\text{m}$ (Figure 4.17.a). In the other hand, stable and mono-modal distribution of grains were obtained by laser dispersion being the main particle size d_{50} of $1.2 \mu\text{m}$ (Figure 4.17.b). These results indicate mostly no particle agglomeration in the samples.

³⁵ Scherrer, P. Bestimmung der Grosse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Rontgenstrahlen. *Nachr Ges Wiss Gottingen*. **26**, 98-100 (1918).

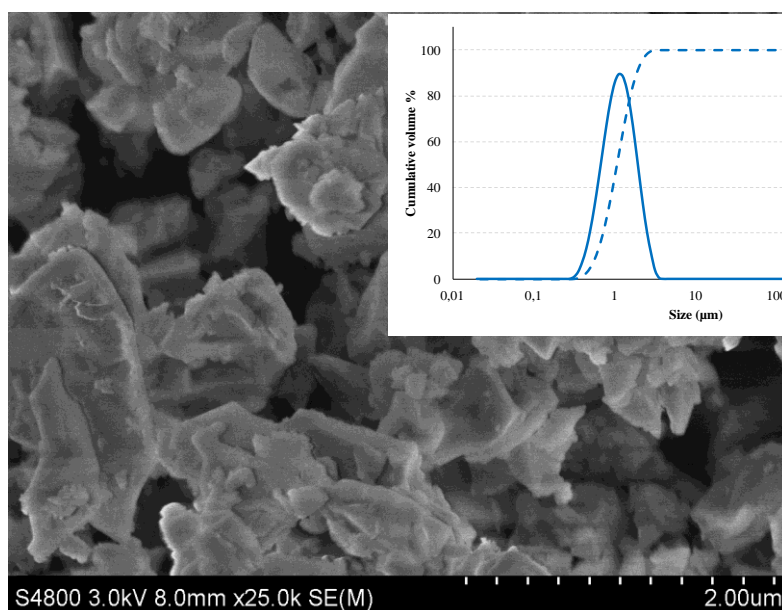


Figure 4.17.- a) Scanning electron micrographs of the ultramarine blue pigment. b) Particle size distribution of the compound measured in the Mastersizer 2000.

n-hexadecane (Scharlab, 99%)

Laboratory grade hexadecane ($C_{16}H_{34}$) was analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Figure 4.18.). The obtained results confirm the phase purity for the starting compound.

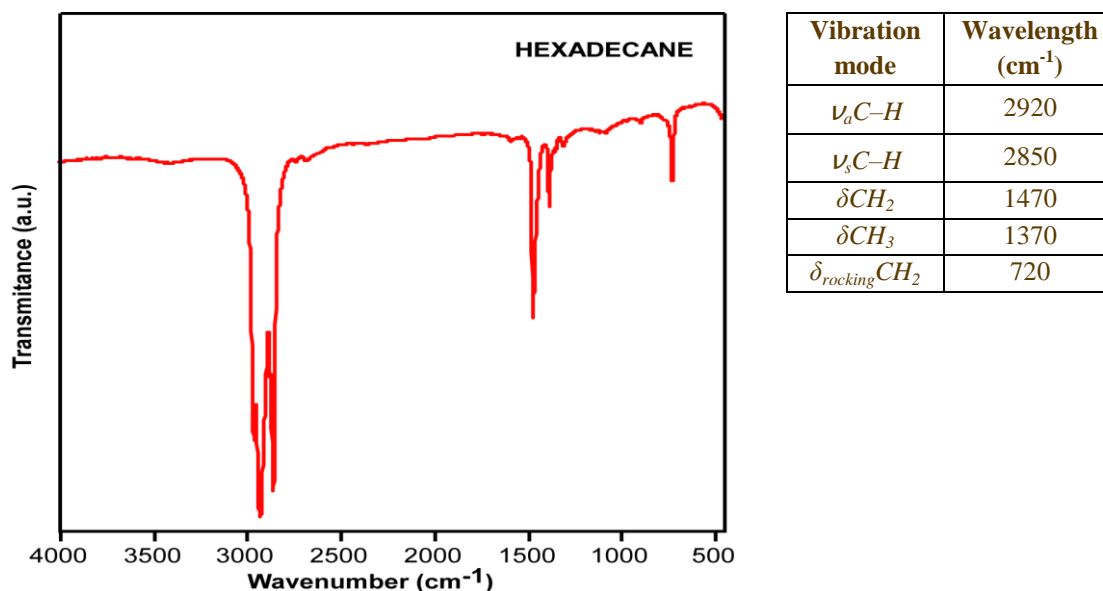


Figure 4.18.- Fourier transformed infrared of hexadecane including the main detected bands and the corresponding vibration modes.

The thermal behavior of the *n*-hexadecane was tested using (TGA) and (DSC), the quantitative data on melting and crystallization point as well as latent heat of fusion and

crystallization of hexadecane were calculated. Also data on thermal stability of hexadecane was extracted from thermo gravimetrical analysis (Figure 4.19.).

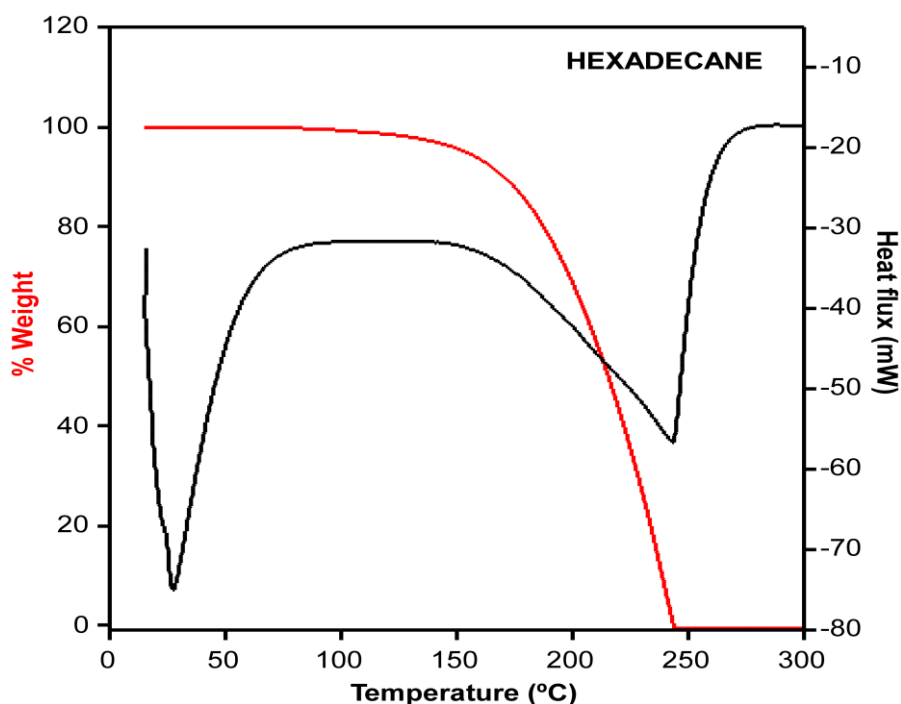


Figure 4.19.- n-hexadecane thermo gravimetrical analysis.

Table 4.5. presents the thermal properties of hexadecane obtained from DSC and TG analysis. The reproducibility of measurements was assessed by multiple measurements.

Table 4.5.- Thermal properties of n-hexadecane

Property	Test 1	Test 2	Test 3
Melting point peak (°C)	19.11	19.18	19.15
Heat of fusion (melting) (J/g)	217	217	216
Crystallization point peak (°C)	15.85	15.73	15.86
Heat of fusion (crystallization) (J/g)	224	224	223
Degradation temperature (°C)	180	180	180

4.2.3.2. Fabrication of the pigment with thermal storage capability

Capillary and Vacuum impregnation methods were optimized for the fabrication of the form-stable phase change materials having the maximum thermal energy storage as possible.

Hexadecane/pigment composite was fabricated by using capillary and vacuum impregnation methods^{36,37}.

³⁶ Nomura, T., Okinaka, N. & Akiyama, T. Impregnation of porous material with phase change material for thermal energy storage. *Mater. Chem. Phys.* **115**, 846–850 (2009).

For the capillary method, the pigment and the liquid hexadecane were mixed under stirring during a certain time at a specific temperature. Then, a cleaning process was applied to the samples. Different experiments were planned to optimize the different variables in order to obtain a composite having a maximum latent heat: (a) ratio pigment:hexadecane, b) cleaning strategies, c) the time having the mixture pigment-hexadecane and e) the temperature at which the mixture pigment-hexadecane is done. After the process, the pigment was dried at 60°C during 24 hours.

In the case of vacuum impregnation method, the pigment was placed inside a flask connected to a vacuum pump and after having the pigment under 40 mbar of pressure during a certain time, the liquid hexadecane was added. After having the mixture under vacuum, sample was put under atmospheric pressure conditions forcing then the liquid hexadecane to be adsorbed on the pigment surface. As well as in the first processing, different experiments were planned to optimize the variables involved: (a) ratio pigment:hexadecane, b) cleaning strategies, c) time 1 (time having the pigment under vacuum), d) time 2 (time having the mixture pigment-hexadecane under vacuum), e) time 3 (time having the pigment-hexadecane mixture at atmospheric pressure). After the process, the pigment was dried as in the first case (60°C, 24 h).

For both methods the cleaning strategy was to wash 20 g of pigment with 100 ml of the selected solvents (in some cases deionized water and in other case petroleum ether having a boiling range of 35°C to 60°C). Then, the pigment was dried at atmospheric pressure.

All the obtained samples were analyzed by DSC (with the same conditions used previously for the raw hexadecane compound) to measure the latent heat of fusion, latent heat of crystallization, melting temperature and crystallization temperature. Table 4.6. summarizes the prepared samples and the obtained thermal properties.

³⁷ Liu, R., Zhang, F., Su, W., Zhao, H. & Wang, C. Impregnation of porous mullite with Na₂SO₄ phase change material for thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **134**, 268–274 (2015).

Table 4.6.- Thermal properties of hexadecane/pigment composites fabricated under different processing conditions.

CAPILLARY IMPREGNATION PROCESS									
No.	Ratio pig:PCM	Time (min)	Temperature (°C)	Cleaning strategy	Melting point (°C)	Crystallization point (°C)	Latent heat (fusion) (J/g)	Latent heat (Crystallization) (J/g)	
CI-1	1:0.8	60	25	Petroleum ether	18.54	13.51	29.06	29.14	
CI-2	1:1	60	25	Petroleum ether	18.67	13.36	30.28	30.54	
CI-3	1:1.5	60	25	Petroleum ether	18.91	13.47	40.60	41.04	
CI-4	1:2	60	25	Petroleum ether	18.71	13.51	40.88	40.86	
CI-5	1:1.5	10	25	Petroleum ether	18,96	13.56	41.03	41.01	
CI-6	1:1.5	20	25	Petroleum ether	18,79	13.48	41.03	41.07	
CI-7	1:1.5	10	25	Deionized water	18.65	13.23	36.51	36.48	
CI-8	1:1.5	10	50	Petroleum ether	17.99	12.76	14.25	13.91	
CI-9	1:1.5	10	80	Petroleum ether	18.51	12.87	27.61	27.55	
VACUUM IMPREGNATION PROCESS									
No.	Ratio pig:PCM	Time 1 (min)	Time 2 (min)	Time 3 (min)	Cleaning strategy	Melting point (°C)	Crystallization point (°C)	Latent heat (fusion) (J/g)	Latent heat (Crystallization) (J/g)
VI-1	1:0.8	15	15	15	Petroleum ether	18.62	13.67	43.95	44.39
VI-2	1:0.8	30	30	30	Petroleum ether	18.44	13.28	24.01	24.19
VI-3	1:0.8	60	60	60	Petroleum ether	18.52	13.27	24.06	22.60
VI-4	1:1	15	15	15	Petroleum ether	18.05	12.83	24.09	24.05
VI-5	1:1.5	15	15	15	Petroleum ether	17.98	12.60	22.03	22.04
VI-6	1:0.8	15	15	15	Deionized water	18.20	13.23	29.81	29.53

The temperature accuracy of the DSC200F3 is 0.1 K and the enthalpy accuracy is below 1%.

The maximum latent heat obtained for the Hexadecane/pigment composites fabricated by capillary impregnation method (average) is **41 J/g** and was obtained using following process conditions: Ratio Pigment:Hexadecane of 1:1.5, a processing time of 10 minutes a processing temperature of 25°C and using petroleum ether as the best

cleaning strategy. Higher processing times and higher Ratio Pigment:Hexadecane did not provide an increase in the total latent heat. Was also determined that higher temperatures avoided the inclusion of the phase change materials in the pigment surface. The maximum latent heat obtained for the Hexadecane/pigment composites fabricated by vacuum impregnation method (average) is **44 J/g** obtained using: Ratio Pigment:Hexadecane of 1:0.8, a time having the pigment under vacuum of 15 minutes, the time having the mixture pigment-hexadecane under vacuum of 15 minutes, the time having the pigment-hexadecane mixture at atmospheric pressure of 15 minutes and using petroleum ether as cleaning strategy. Higher Ratio Pigment:Hexadecane and higher processing times promoted the exudation of the phase change material during the material processing.

The Differential Scanning Calorimetry Analysis of the composites obtained with the optimized capillary and impregnation methods are shown in Figure 4.20. compared to the analysis of the n-hexadecane.

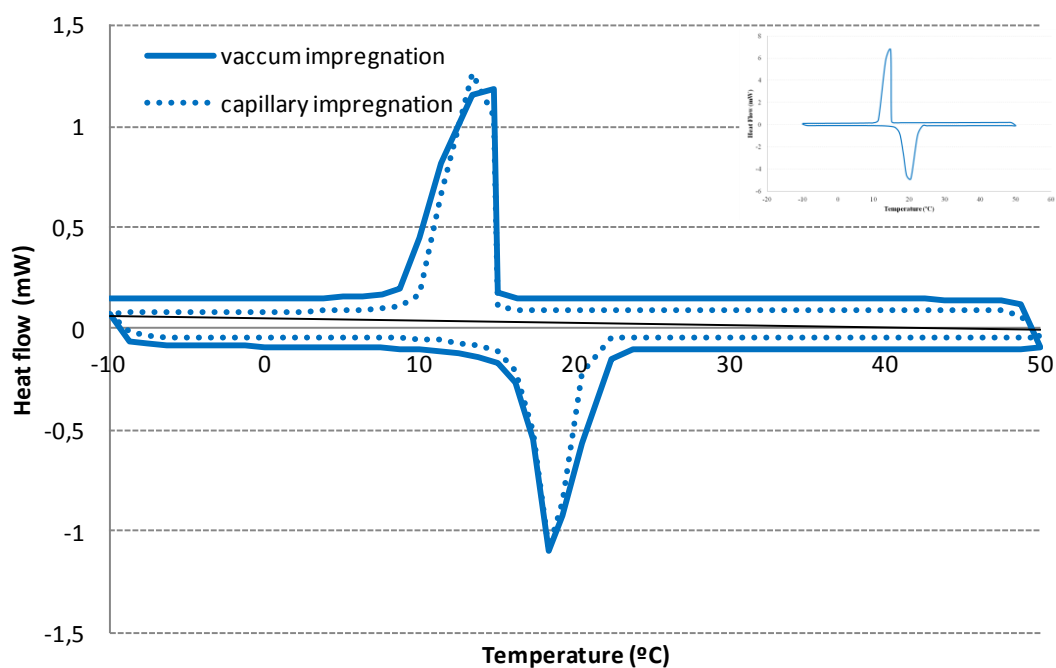


Figure 4.20.- Differential Scanning Calorimetry hexadecane/pigment composites fabricated using the different processes.

The particle size distribution of the hexadecane/pigment composites obtained with the optimized capillary and impregnation methods were analyzed using a Malvern Mastersizer 2000 obtaining a stable and mono-modal distribution with a mean particle sizes of 1.45 μm (for both capillary and vacuum impregnation). The obtained results indicate that the particle size increase, respect to the unmodified pigment, will not be affecting the dispersability of the pigment.

4.2.3.3. Materials durability

Durability of the composites against cycling (charge-discharge of the composites)

From the obtained XRD signals (using capillary and vacuum impregnation methods), the raw area of the (111) maxima of the PCM was calculated (Figure 4.21.).

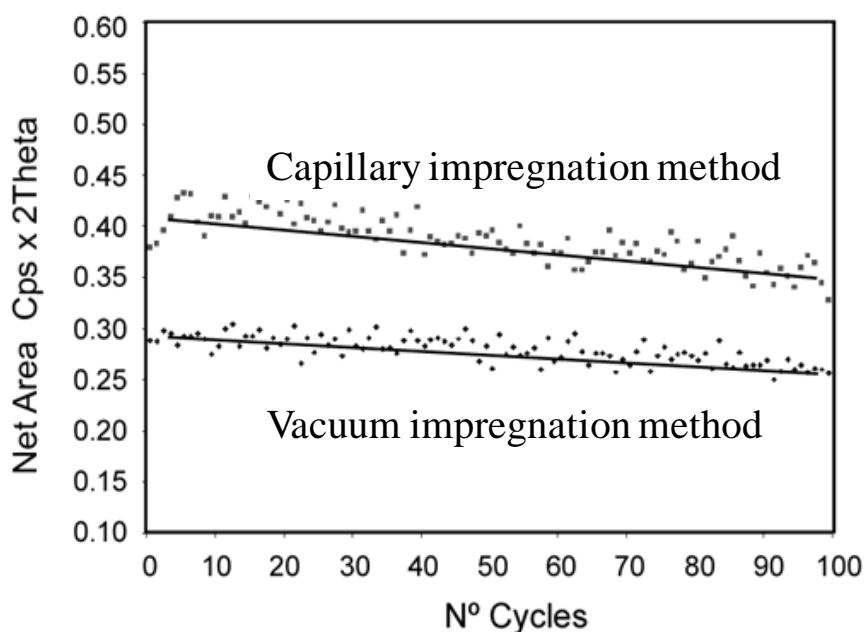


Figure 4.21.- Area intensity data for the (111) reflexion of the PCM each 4-34°C temperature cycles.

The results indicate slow reduction of the area intensity up to 5% and ~10% after the 100 cycles (4 vs 34°C) for vacuum and capillary impregnation method, respectively.

Durability of the final composite at 30°C

The best composites obtained from both impregnation processes were subjected to 30°C during 1000 hours.

The latent heat of fusion and crystallization, were monitored at 250 hours, 500 hours, 750 hours and 1000 hours by using DSC technique (Table 4.7.).

Table 4.7.- Thermal properties of the final hexadecane/pigment composites at different hours at 30°C.

Time at 30°C (hours)	Vaccum impregnation		Capillary impregnation	
	Latent heat (fusion) (J/g)	Latent heat (Crystallization) (J/g)	Latent heat (fusion) (J/g)	Latent heat (Crystallization) (J/g)
0	43.53	45.04	41.03	41.01
250	44.02	45.61	41.10	40.88
500	43.62	45.68	41.10	40.86
750	43.74	44.08	40.35	40.79
1000	42.26	44.04	40.45	40.63

The results indicate slow reduction of the thermal storage capability in both systems up to 3% after the 1000 hours at 30°C.

Taking into account the similar latent heat provided by both systems and the similar durability of these materials, capillary impregnation is presented as a promising process for the mass production of pigments having thermal storage capacity.

4.2.4. Mass production of pigment having thermal storage capacity

5 kg of raw ultramarine pigment were put in contact with 7.5 kg of hexadecane at ambient pressure and ambient temperature in a Plasmec turbomixer at Nubiola facilities. The mixture was kept under stirring during 10 minutes. After this time, the pigment was taken out of the reactor, was cleaned up using petroleum ether and was dried at 60°C during 24 hours.

Two batches of 6 kg were obtained and a sample of each batch was analyzed in terms of thermal capacity (by differential scanning calorimetry) (Table 4.8.). The different batches had a similar thermal storage capacity.

Table 4.8.- Thermal properties for different batches.

Property	Batch 1	Batch 2
Melting point peak (°C)	18.98	19.01
Heat of fusion (melting) (J/g)	42.30	42.60
Crystallization point peak (°C)	13.58	13.62
Heat of fusion (crystallization) (J/g)	42.10	42.40

The particle size distribution of the hexadecane/pigment composites obtained were analyzed using a Malvern Mastersizer 2000 obtaining a stable and mono-modal distribution with a mean particle sizes of 1.44 μm (for both batches).

Taking into account the mass balance of the process, about 6.5 kg of hexadecane are lost during the cleaning process. This data is in a good agreement with the percentage of hexadecane adsorbed on the pigment (18.5%wt.). That means that less than 1 kg of the hexadecane is adsorbed on the pigment surface. A recovery strategy must be designed to optimize the balance of the process.

4.2.5. Conclusions

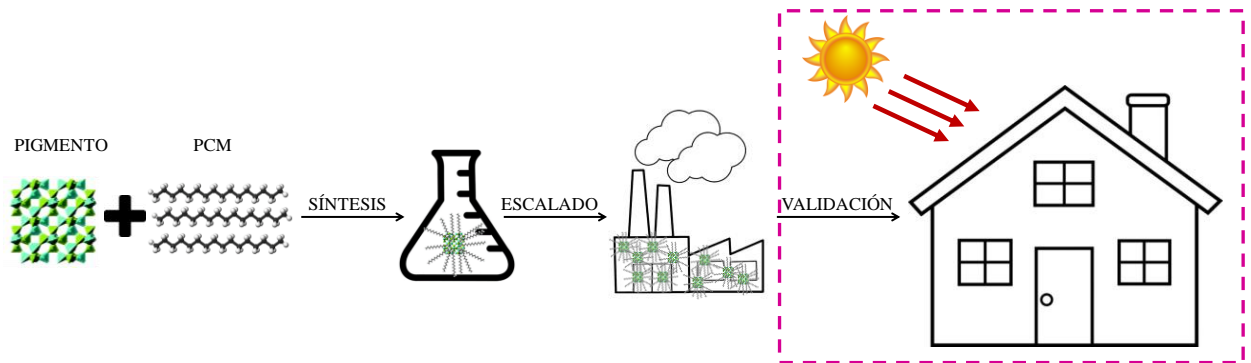
In this study, a phase change material composite based on ultramarine blue as the supporting matrix and n-hexadecane as the PCM was developed by using two different impregnation techniques.

The optimized vacuum impregnation process provides a slightly higher latent heat of fusion (44 J/g) than the optimized capillary impregnation process (41 J/g).

Both materials present a reduction of their storage capability between 5% and 10% against 100 cycles of heating/cooling and slow reduction (up to 3%) after 1000 hours at 30°C.

According to these results, capillary impregnation is presented as a promising process for the mass production of pigments having thermal storage capacity as costs associated to this process are lower than those for the vacuum impregnation.

4.3. Ultramarine blue pigment with thermal storage for buildings (10th Conference on Advanced Building Skins, Oral Contribution, Bern, Switzerland (2015))



Los materiales de cambio de fase (PCM) tienen la capacidad de almacenar y liberar calor latente en el intervalo de temperatura asociado a su cambio de fase. Los PCM integrados en componentes de edificación pueden tener una gran potencial por su habilidad de reducir consumos energéticos para la climatización de las estancias. La incorporación de microcápsulas de PCM es un método prometedor para la introducción de estos materiales en diferentes materiales constructivos. Sin embargo, estas microcápsulas requieren de una correcta dispersión complicando, de este modo, los procesos de fabricación de los materiales.

Este trabajo analiza el empleo del pigmento azul ultramar para la producción de un material con capacidad de almacenamiento térmico mediante la adsorción de una parafina en su superficie, fácilmente dispersable sin necesidad de cambios en los procesos productivos.

El pigmento modificado, se ha dispersado en una resina epoxi de un panel sándwich analizando la variación del consumo energético asociado a la introducción de este nuevo material.

4.3. Ultramarine blue pigment with thermal storage for buildings

10th Conference on Advanced Building Skins, Oral Contribution. Bern, Switzerland (2015)

Abstract

Phase change materials (PCM) have the ability to store and release latent heat within the temperature range associated with a phase change. PCM integrated building components could have a high potential because of their ability to reduce energy consumption for space conditioning. Incorporation of micro-capsules containing PCM is a promising method for the introduction of these materials in building components. However, these micro-capsules must be conveniently dispersed making more complex the manufacturing processes for the construction materials.

The paper analyses the use of a standard ultramarine pigment for the production of a composite having thermal storage capability by adsorbing n-hexadecane paraffin around the pigment surface. These type of pigments are conventionally used in construction sector once have been dispersed in different building components. The main advantage of the use of n-hexadecane/pigment composite is that processes for building components manufacturing as the thermal storage capability is provided by the modified pigment. Impregnation method has been employed optimizing the process variables to maximize the latent heat of the final material obtaining a 20%wt. hexadecane adsorbed in the pigment. Long-term stability has been tested by thermodiffractometric cyclic measurements. 100 cycles of heating and cooling were performed and the area intensity of the crystals was monitored by using X-ray diffraction. Final modified pigment was dispersed in the epoxy resin of a sandwich panel analyzing the energy consumption of this material in a mock-up.

Keywords: Pigment, Hexadecane, Phase Change Material, Thermal Storage

Highlights

- A phase change composite adsorbing n-hexadecane around ultramarine pigment has been developed by capillary impregnation method.
- The pigment was dispersed at 17%wt. in an epoxy resin and a sandwich panel having an epoxy laminate was manufactured.
- The addition of the pigment into the epoxy matrix didn't affect the mechanical properties of the sandwich panel.
- An energy consumption test was done obtaining a 7.4% reduction on energy consumption.

4.3.1. Introduction.

Phase Change Materials (PCMs) are ideal candidates for energy efficiency solutions in construction sector as they store and release thermal energy within the temperature of the melting & freezing processes³⁸. They can be integrated in different construction materials with the aim of reducing energy consumption for building conditioning. Among all the types of phase change materials, paraffin is believed to be the most promising one as it shows several advantages: high energy storage capacity, non-toxic and not corrosive³⁹⁻⁴². However, the incorporation of paraffin PCMs in construction materials requires a previous encapsulation to avoid leakages as the thermal energy of paraffin is stored and released when the material changes from solid to liquid and from liquid to solid, respectively. There exists some microencapsulated products and also, supporting PCMs into porous materials is a promising alternative. However, there is still a real need of development concerning PCM containment method to be economically available and stable when subjected to thermal cycling⁴³⁻⁴⁶. Another barrier to be overcome is that the incorporation of these encapsulated materials, alter the conventional processing of the building materials becoming more complex.

Ultramarine blue are a family of low-cost mineral pigments that are commonly dispersed in construction materials (concrete, paints and polymers) to obtain colored materials. This pigment is presented as a potential material for the production of phase change material composite by using impregnation methods. The main advantage of the use of a PCM/pigment composite is that processes of building components would not be altered as the thermal storage capability is provided by the modified pigment.

In this paper, impregnation process was studied optimizing the process variables to maximize the latent heat of the PCM/pigment composite. In addition, the stability of the composite was investigated and the pigment was finally dispersed in construction paint and concrete analyzing the final latent heat values of these constructive materials.

³⁸ Xu, B. & Li, Z. Paraffin/diatomite composite phase change material incorporated cement-based composite for thermal energy storage. *App. Energy* **105**, 229–237 (2013).

³⁹ Rodríguez-Ubinas, E., Ruiz-Valero, L., Vega, S. & Neila, J. Applications of Phase Change Material in highly energy-efficient houses. *Energy Build.* **50**, 49–62 (2012).

⁴⁰ Jamekhorshid, A., Sadrameli, S. M. & Farid, M. A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **31**, 531–542 (2014).

⁴¹ Chena, Y., Shih, Y. & Yu, Y. Stearyl Alcohol Modified Expanded Graphite / Paraffin Phase Change Composite. *Int. J. Appl. Sci. Eng.* **11**, 227–233 (2013).

⁴² Py, X., Olives, R. & Mauran, S. Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material. *Int. J. Heat Mass Trans.* **44**, 2727–2737 (2001).

⁴³ Sharma, A., Tyagi, V. V., Chen, C. R. & Buddhi, D. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **13**, 318–345 (2009).

⁴⁴ Faraji, M., Alami, M. E. & Najam, M. Thermal Control of Building using latent heat storage south wall. *J. Math. Comput. Sci.* **10**, 212–227 (2014).

⁴⁵ Li, X., Sanjayan, J. G. & Wilson, J. L. Fabrication and stability of form-stable diatomite/paraffin phase change material composites. *Energy Build.* **76**, 284–294 (2014).

⁴⁶ Sotomayor, M. E., Krupa, I., Várez, A. & Levenfeld, B. Thermal and mechanical characterization of injection moulded high density polyethylene/paraffin wax blends as phase change materials. *Renew. Energy* **68**, 140–145 (2014).

4.3.2. Materials

4.3.2.1. Ultramarine pigment

A standard ultramarine blue pigment based on the crystal chemistry of the royal blue Sodalite mineral Lazurite [$\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Sn},\text{SO}_4)_2$] and produced by Nubiola Pigmentos S.L. was used.

The particle size distribution of the pigment was analyzed using a Malvern Mastersizer 2000 in the range $0.02\ \mu\text{m}$ to $2000\ \mu\text{m}$ using water as the dispersion media and after keeping the sample in ultrasonic agitation for 2 min. 5 cycles of measurement were done using a delay time between measurements of 5 seconds. A stable and mono-modal distribution was obtained for this system being the main particle size d_{50} of $1.2\ \mu\text{m}$.

The scanning electron microscope (SEM) micrograph was recorded with Hitachi S-4800 equipment using Secondary Electron Detector at 3 kV accelerating voltage and 8 mm working distance (Figure 4.22.). It indicates rather irregular shape of the pigment particles. The size of the particles is mostly in range $\sim 1\text{-}2\ \mu\text{m}$ in good agreement with the particle size distribution results.

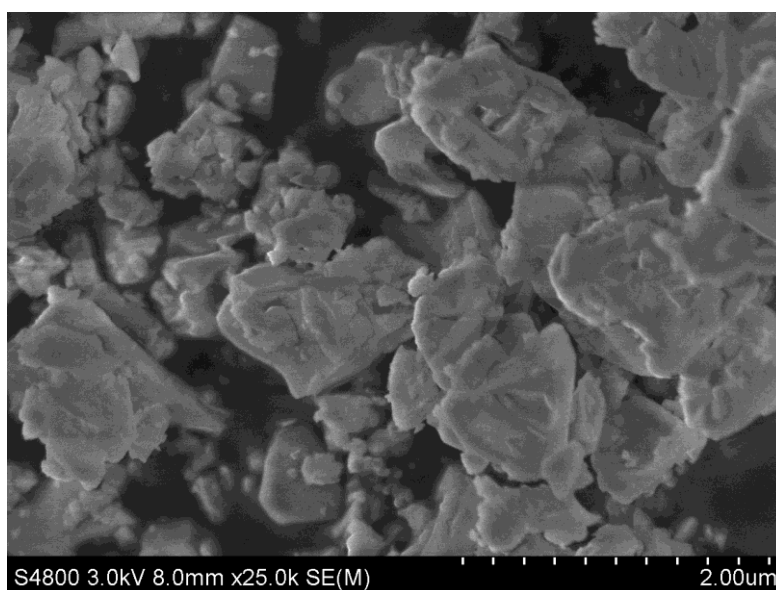


Figure 4.22.- SEM micrographs of standard ultramarine blue pigment.

4.3.2.2. *n*-hexadecane

Laboratory grade hexadecane (Scharlab, 99%) was used. A Differential Scanning Calorimetry measurement was carried out using a DSC (Mettler Toledo HP DSC827) under nitrogen atmosphere (50 ml/min) and using around 5mg as a sample weight in a sealed aluminum pan. A dynamic method was used with a temperature ranged from -10°C to 50°C at a rate of $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

The latent heat of phase change was calculated by numerical integration of the area under the peaks obtaining a heat of fusion (melting) of 217 J/g and a heat of fusion of crystallization of 224 J/g. The melting point peak was detected at 19.11°C and the crystallization point peak at 15.85°C.

The X-ray diffraction (XRD) patterns for the hexadecane were collected on a Bruker D8 Advance diffractometer operating at 30 kV and 20 mA, equipped with a Cu tube ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), a Vantec-1 PSD detector, and an Anton Parr MRI low-temperature camera. The powder patterns were recorded in 2θ steps of 0.033° in the $5 \leq 2\theta \leq 40$ range, counting for 0.8 s per step. Data sets were recorded from 8 to 34°C every 2°C , with a $0.16^\circ\text{C s}^{-1}$ heating rate between temperatures.

The obtained results show the transformation from crystalline to amorphous of hexadecane (PDF 00-030-1745) at temperatures near 18°C (Figure 4.23.).

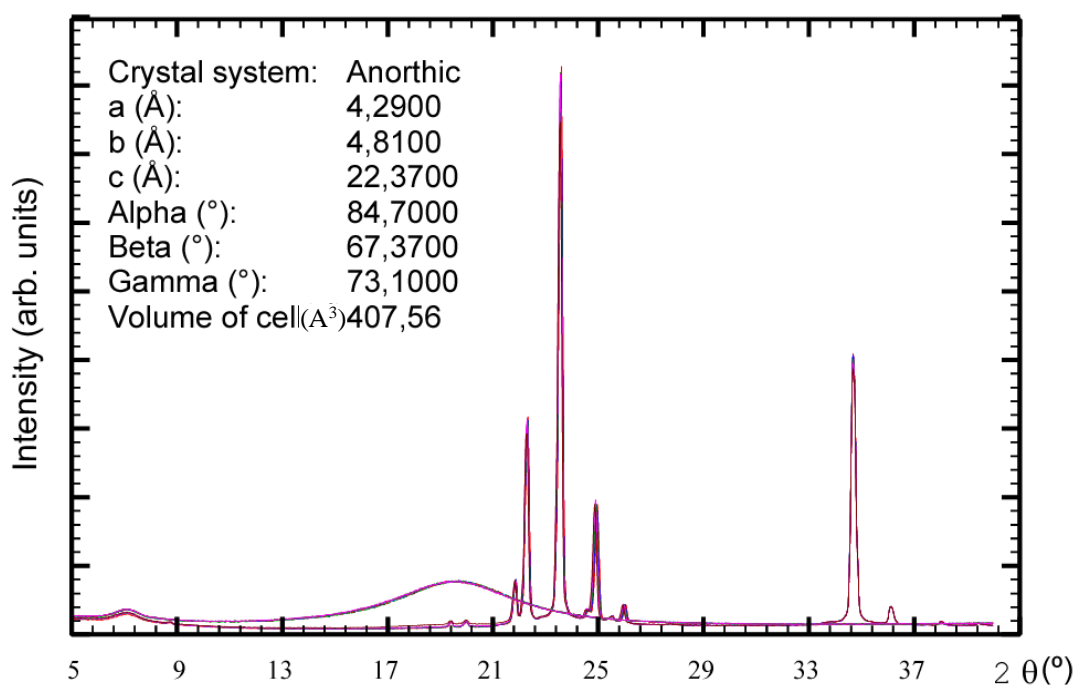


Figure 4.23.- Phase crystallization behaviour from 8 to 34°C .

4.3.3. Fabrication of the pigment with thermal storage capability

Capillary impregnation method was optimized for the fabrication of the pigment/PCM composite with the aim of obtaining a composite having the maximum thermal energy storage as possible. The pigment and the liquid hexadecane were mixed under stirring during a certain time at a specific temperature. Then, a cleaning process was applied to the samples. Different experiments were planned to optimize the different variables in order to obtain a composite having a maximum latent heat: (a) ratio pigment:hexadecane, b) cleaning strategies, c) the time having the mixture pigment-hexadecane and e) the temperature at which the mixture pigment-hexadecane is done. After the process, the pigment was dried at 60°C during 24 hours.

The obtained samples were analyzed by DSC to measure the latent heat of fusion, latent heat of crystallization, melting temperature and crystallization temperature. Table 4.9. summarizes the parameters used to obtain the composite having the maximum latent heat.

Table 4.9.- Thermal properties and processing conditions of hexadecane/pigment composite with the maximum latent heat.

Ratio pig:PCM	Time (min)	Temperature (°C)	Cleaning strategy	Melting point (°C)	Crystallization point (°C)	Latent heat (fusion) (J/g)	Latent heat (Crystallization) (J/g)
1:1.5	10	25	Petroleum ether	18.96	13,56	41.03	41.01

4.3.4. Durability of the composite

From the obtained XRD signals, the raw area of the (111) maxima of the PCM was calculated indicating slow reduction of the area intensity up to ~10% after the 100 cycles (4 vs 34°C) for capillary impregnation method.

4.3.5. Pigment dispersion in epoxy resin

To obtain a homogeneous mixture in the epoxy, the pigments need to be in a good stable dispersion form. This was done by preparing a colorant, which was added later to the epoxy system to obtain the desired pigment concentration in this system. The epoxy resin used was Araldite LY 1568, commonly used in the construction sector. Both pigments (unmodified and modified) were incorporated in the epoxy system in three percentages: 5% wt., 15% wt. and 25% wt.

The epoxy/pigment mixture was mixed with the hardener (amine) to prepare the final material: a polymeric sandwich panel. Sandwich panels are by now in common use as cladding elements in the building industry, creating building envelopes and partition walls. They fall under the class of composite elements and consist of an insulating foam core and a polymeric laminate on either side, solidly glued to the core. The core was made of polyurethane foam (PUR) and the laminate was epoxy resin with two layers of fiberglass.

The epoxy/amine/pigment mixture was impregnated by hand into the fibres and allowed to cure under vacuum for 24 hours (Figure 4.24.).

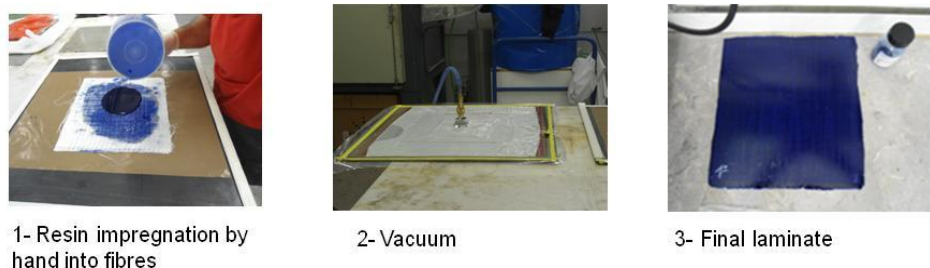


Figure 4.24.- Laminate preparation process for the final panel sandwich manufacturing.

Then both sheets of laminate were glued to the core (Figure 4.25.).



Figure 4.25.- Fabrication of the epoxy sandwich panel.

The thermal behavior of the panel was characterized by means of measuring the latent heat, thermal diffusivity and the thermal conductivity.

The determination of the latent heat was made by differential scanning calorimetry (DSC) analysis. The specific heat capacity, often referred to as the specific heat, is a measure of the amount of energy required to raise the temperature of 1 g (or 1 mole) of a substance by 1 K. Using the sapphire method to determine the specific heat capacity, the DSC signal of the sample is compared with the DSC signal of the calibration sample of known specific heat. Both curves are blank curve corrected (automatic blank curve correction). A total of three measurements are made: blank (empty crucible), sapphire (3 small sapphire disks of 4.8 mm diameter, as the calibration sample) and the sample itself.

The thermal diffusivity has been measured by using a MicroFlash™ Laser Flash Apparatus (LFA 457), in accordance with the standards ASTM E-1461, DIN 30905 and DIN EN 821. Measurements were done between the room temperature and 900 °C in Nitrogen (N₂) atmosphere.

The latent heat of the epoxy resins employed for the preparation of the skins is shown in Table 4.10. The results indicated that the latent heat of the resin prepared with the modified pigment increases as the amount of pigment does. The main thermal characteristics of the skins of the panels prepared with 5, 15 and 25%wt. of unmodified and modified pigments are collected in Table 4.10. The thermal conductivity at T = 30 °C of the skins does not vary significantly with the pigment content.

Table 4.10.- Thermal behaviour of the epoxy panels.

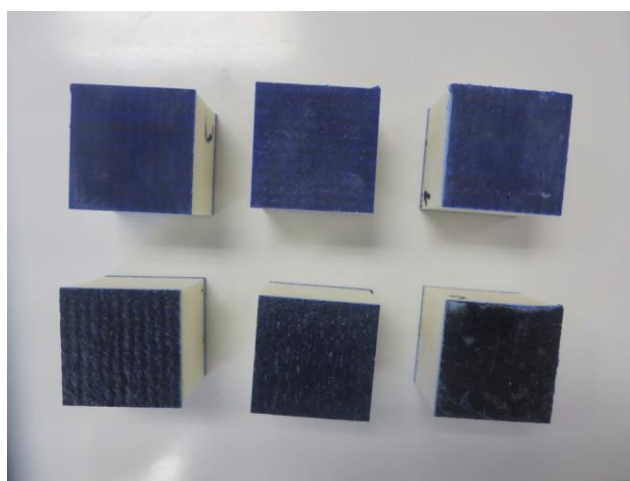
	Latent heat (J/g)	Thermal diffusivity (mm²/s)	Thermal conductivity (W/m K)
0% wt. of pigment 1 in epoxy	0	0.154	1.14
5% wt. of modified 1 in epoxy	0	0.202	1.05
15% wt. of modified 1 in epoxy	3.86	0.217	0.97
25% wt. of modified 1 in epoxy	5.48	0.179	1.18
5% wt. of Unmodified 1 in epoxy	0	0.183	0.85
15% wt. of Unmodified 1 in epoxy	0	0.179	1.02
25% wt. of Unmodified 1 in epoxy	0	0.169	1.09

Taking into account the results and the advice of CPS, Nubiola (experts in paint formulation) and ACC (expert in construction applications), it has been decided to include between 15-20 wt.% of pigment in the epoxy.

4.3.6. Demonstrator characterization and validation

4.3.6.1. Mechanical properties

In order to examine the behavior of the panel, the compressive and flexure strength (three-point bending) of the final sandwich panel manufactured for the demonstrator, containing epoxy with 17wt.% of pigment, were measured by an Instron test machine. The results were compared to the sandwich panel without pigments (see Figure 4.26).

**Figure 4.26.-** Panels with unmodified and modified pigments.

The compressive strength measurements were carried out according to the Standard ASTM D1621 “Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Cellular

plastics”. A constant movement rate of 0.5 mm/min of the movable head of the testing machine was applied through all types of mechanical tests.

The flexure strength was measured following the Standard ASTM C393 “Standard Test Method for Core Shear Properties of Sandwich Constructions by Beam Flexure”. A constant movement rate of 4 mm/min of the movable head of the testing machine was applied through all types of mechanical tests (Figure 4.27).

For compression test, specimens with an area of 65x120 mm were used. For flexure test, specimens with an area of 710x90 mm were measured. The thickness of the epoxy core was 30 mm and the thickness of panels face sheets were 1.5 mm.

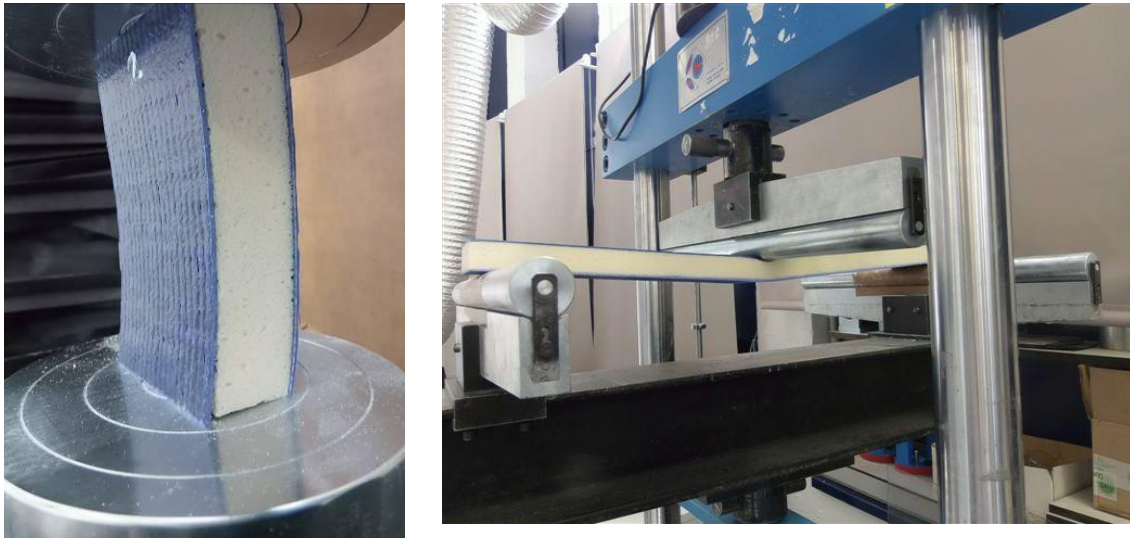


Figure 4.27.- left) compressive strength test; right) flexural strength test (three-point bending).

Table 4.11. and Table 4.12. show the results of the three-point flexural and compressive tests of the final sandwich panels. Each of the presented data was obtained by at least three specimens in order to get accuracy and to avoid probable errors.

Table 4.11.- Three-point flexural test results of sandwich panel with epoxy with 17wt.% of pigment.

Sample	Failure Load (N)	Flexure stress (MPa)
Loading rate= 4mm/min		
Sandwich Panel	1324	25.69
Sandwich Panel with unmodified pigment	1285	24.92
Sandwich Panel with modified pigment	1294	25.10

Table 4.12.- Compressive test results sandwich panel with epoxy with 17wt.% of pigment.

Sample	Failure Load (kN)	Compressive strength (MPa)	Compressive modulus (MPa)
Loading rate= 0.5mm/min			
Sandwich Panel	16.25	5.98	1203.21
Sandwich Panel with unmodified pigment	14.28	6.66	1267.75
Sandwich Panel with modified pigment	15.20	7.08	1226.82

It can be observed that the addition of the pigment in the epoxy matrix doesn't affect the mechanical properties of the sandwich panel. They have similar flexure stress values as the pure sandwich panel and the compressive strength and modulus of the unmodified and modified epoxy panel are slightly higher than the pure sandwich panel (without pigment).

The dynamical mechanical analysis technique (DMA) of the three panels, blank, unmodified and modified with new developed pigment were carried out at a heating rate of 5 °C/min under a nitrogen atmosphere from room temperature to 250 °C by using a TA Instruments Q800 DMA. The flexion tests were carried out with a single cantilever clamp with a distance between them of 17.5 mm. The frequency was 1 Hz, and a strain of 10 μm was used.

The dynamic mechanical properties of the skins have been studied by DMA (Figure 4.28.) for the final panels with 17wt.% of unmodified and modified pigments and for the unmodified epoxy/amine system. The presence of the pigment led to a decrease of the glass transition temperature, T_g , value of the materials as a consequence of the lower crosslinking reaction extent due to the presence of the pigment. For skins modified with pigment, similar T_g values are obtained when modified or unmodified pigments are added. The storage modulus, E' , of the pigment modified systems at room temperature are slightly higher than the E' values for the epoxy/amine neat system. This could be ascribed to the reduction in the crosslinking extent.

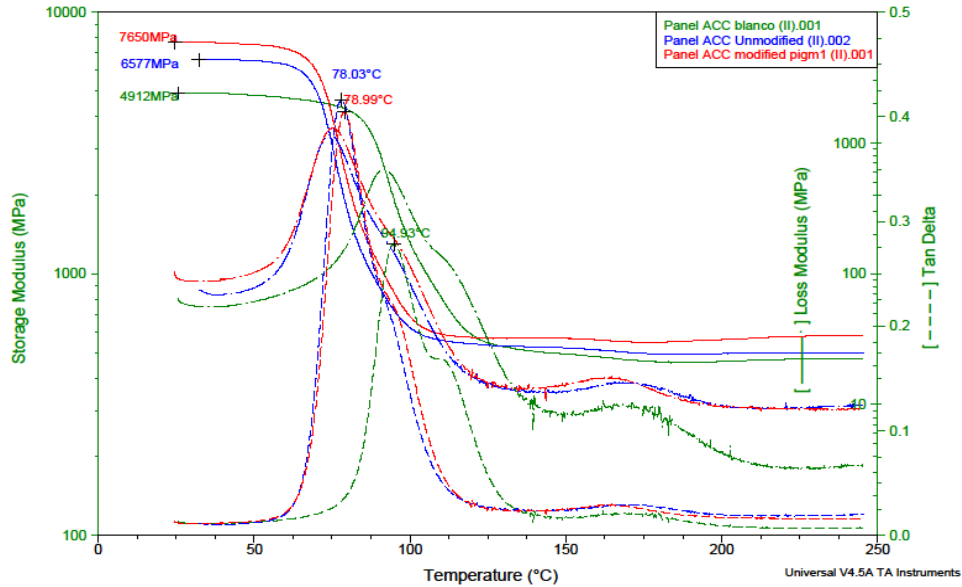


Figure 4.28.- DMA thermograms of the skins of the final panels.

4.3.6.2. Thermal validation at mock-up

Sandwich panels were placed on the internal walls of the mock-up, cutting them in order to fulfil available internal surface (25 m²), framing windows and doors. One reference mock-up with the un-modified pigment and another testing mock-up with the modified pigment were built (Figure 4.29.).



Figure 4.29.- Mock-up interior after sandwich panel installation.

Energy consumption test was carried out by controlling internal temperature by means of an electrically-supplied heating device. Regarding testing-cells internal volume (9m^3), a 1200W machine was demonstrated to be enough to maintain the selected setpoint (23°C), which was chosen taken into account Spanish comfort Standards and the specific PCM Melting Point for developed materials. When temperature is under 21.5°C (tolerance value), it is detected by the relay and it activates heaters power source allowing heaters to start looking for the programmed comfort temperature (23°C). When setpoint is reached, system disconnects, and the control loop starts again.

Since tested materials contain an active energy storage component (PCM), control system must allow PCM to discharge stored energy during the day in some way, preferably during the night. For this reason, control system was programmed to be active from 6 am to 11 pm, being inactive from 11 pm to 6 am. Thus test-cells internal temperature decreases during the night, achieving a balance with the exterior and restarting the energy storage system from the grasp.

The energy consumption test was carried out during 14 days. Daily energy consumptions show a clear tendency, being reference energy consumption 0.5 kWh/day higher than modified-pigment case in all the studied data. Cumulative energy consumption for the whole testing period was 62.9 kWh for modified-pigment and 70.0 kWh for the reference case. Thus, energy consumption output for the modified-pigment case was 7.4% lower in average than reference case (see Figure 4.30).

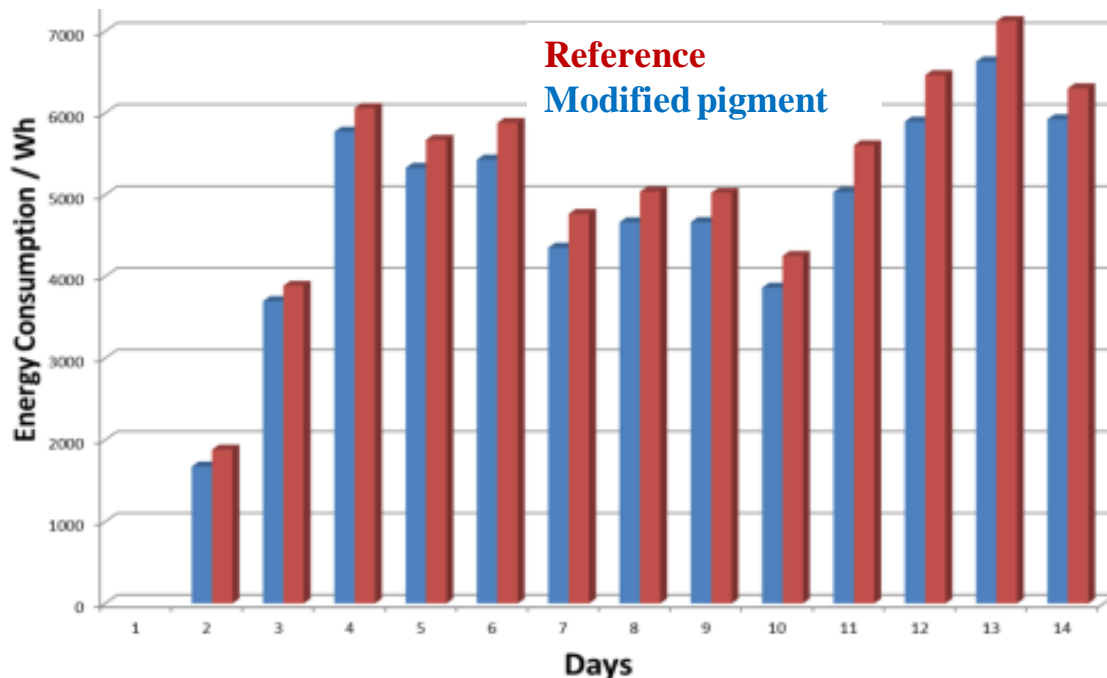


Figure 4.30.- Energy consumption test.

4.3.7. Conclusions

In this study, a form-stable phase change material composite based on ultramarine blue as the supporting matrix and n-hexadecane as the PCM was developed by using capillary impregnation technique.

Different variables were optimized to obtain the highest latent heat. The maximum latent heat obtained for the hexadecane/pigment composites is 41 J/g. A mono-modal distribution was obtained for this system being the mean particle size of 1.50 μm observing an increase of 0.25 μm due to the impregnation process when comparing the composite with the un-modified pigment.

Continue temperature cycles of the material were tested by thermodiffraction measurements and the degradation of the material after 1000 hours at 30°C was monitored obtaining a slow degradation of its thermal storage capability.

The results indicate slow reduction of the area intensity after 100 cooling/heating cycles.

The pigment was dispersed in an epoxy resin for the construction of a sandwich panel. Regarding the thermal behavior of the epoxy, the epoxy with modified pigment had better thermal efficiency than the epoxy with unmodified pigment.

The addition of the pigment into the epoxy matrix didn't affect the mechanical properties of the sandwich panel.

The final pigment was incorporated in an epoxy resin of a sandwich panel testing the energy consumed by a reference mock-up and a mock-up having the developed composite. The energy consumption output was 7.4% lower in average than reference case.

5. Sección 2: DESARROLLO DE PIGMENTOS ALTAMENTE REFLEJANTES EN EL INFRARROJO CERCANO

- 5.1. Preparation and characterization of high NIR reflective pigments based in ultramarine blue (*Energy and Buildings* **126**, 170-176 (2016)).
- 5.2. Validación del pigmento con alta reflexión en el NIR a nivel de laboratorio- Nota técnica Tekniker.

Resultados más relevantes

Los *resultados principales* derivados del trabajo realizado y recogido en esta sección han sido: el diseño de una metodología para la evaluación de la capacidad de reflexión de pigmentos y la fabricación de un pigmento con alta reflectividad en el intervalo del infrarrojo cercano (un HPP de bajo coste). La metodología de trabajo ha incluido su validación a escala de laboratorio según un procedimiento interno. Es importante resaltar la existencia en el mercado de pigmentos con esta propiedad (por ejemplo el pigmento 22-5096 PK Blue de la empresa Ferro) con precios 20 veces superiores al pigmento logrado en este estudio (azul ultramar).

Para poder obtener este resultado principal, la investigación ha seguido los pasos mostrados en la Figura 5.1.

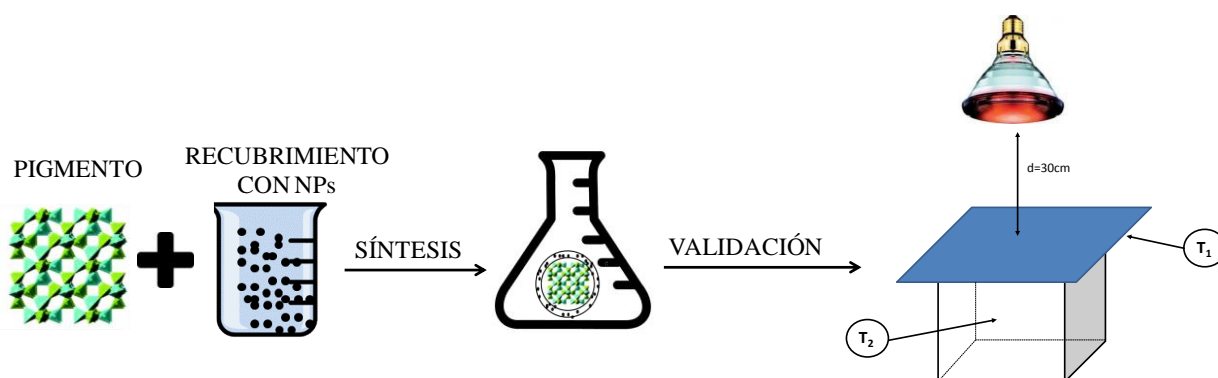


Figura 5.1.- Pasos de la investigación recogida en la Sección 2: Desarrollo de pigmentos altamente reflejantes en el infrarrojo cercano.

Los resultados parciales obtenidos han sido los siguientes:

Metodología de evaluación de la reflexión de pigmentos

Se ha desarrollado una metodología de evaluación de la reflectividad de pigmentos teniendo en cuenta el parámetro de color L, relacionado con la capacidad de pigmentación de los mismos. Esta metodología permite evaluar la capacidad de un pigmento de reflejar la radiación procedente del infrarrojo cercano para una matriz concreta (pintura base agua) midiendo la TSR (reflectividad solar total o Total Solar Reflectance) y la coordenada de color L (luminosidad) para pinturas con diferentes porcentajes de pigmento. Estas medidas han permitido obtener ecuaciones lineales que relacionan TSR y L. De este modo, ha sido posible calcular la TSR para un L concreto (en este caso se ha seleccionado un L de 65 por recomendación del fabricante de pintura).

Síntesis de pigmentos con alta reflexión en el NIR

Se han aplicado doce recubrimientos base de TiO_2 diferentes (que contenían diferentes tipologías y concentraciones de nanopartículas) obteniendo, de este modo, doce pigmentos recubiertos que, en todos los casos, han superado los valores de TSR a $L=65$ del pigmento original.

El pigmento que ha proporcionado la mayor TSR, ha sido el pigmento modificado con un recubrimiento base de TiO_2 que contenía un 6% (m/m) de nanopartículas de titanio disperso en la formulación.

Validación del pigmento con propiedades óptimas a escala de laboratorio

Se ha dispersado el pigmento que presentaba mayor reflectividad en el infrarrojo en una pintura en base agua al 10% (m/m).

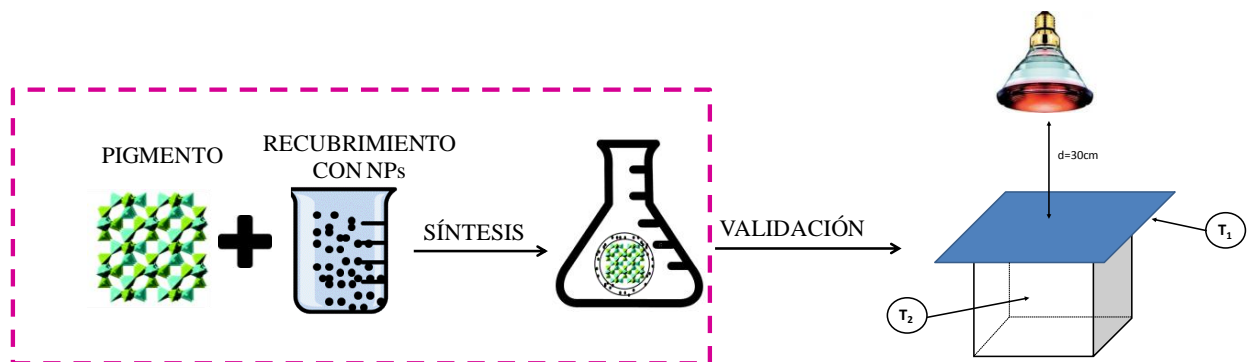
Se ha pintado una chapa de 1 mm de espesor de acero inoxidable con 50 μm de pintura (en seco) que se ha colocado como tejado de una caseta de dimensiones x/y/z de 4/4/4 cm.

Se ha iluminado el tejado de la caseta con una lámpara infrarroja a 30 cm del tejado durante 20 minutos y se ha registrado la evolución de la temperatura interior (centro de la caseta- T_2) y temperatura interior del tejado (T_1). Este test se ha realizado en una caseta de referencia (pintura con el pigmento no modificado) y en una caseta de validación (pintura con el pigmento modificado).

Se ha observado que la temperatura interior de la caseta (T_2) al final del ensayo es un 8% menor en el caso de la caseta de testeo. Así mismo, se ha constatado que la temperatura interior del tejado (T_1) al final del ensayo era un 11.8% menor en el caso de la caseta de testeo.

Esta validación se ha realizado según un procedimiento interno de Tekniker incluido dentro de su sistema de calidad y certificado por AENOR (Asociación Española de Normalización y Certificación) bajo la norma ISO 9001:2008 con fecha del 20 de Julio de 2016 y con validez hasta el 22 de Mayo de 2018 (número de registro ES-0543/1998).

5.1. Preparation and characterization of high NIR reflective pigments based in ultramarine blue (*Energy and Buildings* **126**, 170-176 (2016))



El pigmento azul ultramar se ha modificado para incrementar su reflectividad en el infrarrojo cercano mediante la deposición de una capa reflectante basada en dióxido de titanio y que contiene diferentes tipos y concentraciones de nanopartículas (de alúmina, titania y una mezcla de ambas). Los pigmentos desarrollados se han caracterizado mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica y dispersión láser.

Así mismo, los pigmentos se han dispersado en una pintura en base agua a diferentes porcentajes y se han caracterizado mediante espectroscopía UV-VIS-NIR, midiendo su TSR (Total Solar Reflectance: porcentaje de energía irradiada que es reflejada por un objeto) y su coordenada de color L asociada a la luminosidad.

Todas las pinturas han incrementado el valor de TSR pero el pigmento que mayor TSR posee ha sido el fabricado con la adición de un 6% de nanopartículas de óxido de titanio en el recubrimiento. Cantidades superiores de nanopartículas, llevaban a una aglomeración del pigmento reduciendo, de este modo, la TSR de la pintura final.

5.1. Preparation and characterization of high NIR reflective pigments based in ultramarine blue

Energy and Buildings **126**, 170-176 (2016)

Abstract

Ultramarine blue pigment (UB) has been modified to increase its near infrared reflectance by depositing a reflecting film based on TiO₂ containing different types and concentration of nanoparticles (alumina, titania and a mixture of them). The developed pigments were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy and laser dispersion.

These pigments have been dispersed in a conventional waterborne paint at different percentages and characterized by UV-VIS-NIR spectrophotometry (measuring Total Solar Reflectance and CIE L*a*b*). All the obtained paints increased the TSR when adding nanoparticles but the maximum value was obtained for an addition of 6% wt. of titania nanoparticles. Higher contents of nanoparticles led to agglomeration reducing the reflectance in the final paint.

Keywords: Ultramarine Blue, Total Solar Reflectance, Lightness, cool

Highlights

- Ultramarine blue pigment has been coated with different reflecting films based on TiO₂ and containing different types and concentration of nanoparticles.
- The prepared pigments have been dispersed in a conventional waterborne paint at different percentages and Total solar Reflectance and lightness were measured.
- The linear equation relating L (lightness) and TSR for each material has been calculated and the TSR has been compared for a standard L value of 65.
- All the obtained paints increased the TSR when adding nanoparticles but the maximum value was obtained for an addition of 6% wt. of titania nanoparticles.

5.1.1. Introduction

Buildings are responsible for more than 40 percent of global energy use and one third of global greenhouse gas (GHG) emissions. This fact has made energy efficiency and savings strategies a priority for energy policies at world level^{1,2}.

Especially important has been the intensification of energy consumption in Heating, ventilation and air conditioning (HVAC) systems accounting for around 40% of total building consumption^{3,4} and being the largest energy end use both in the residential and non-residential sector.

The EPBD (European Directive on the Energy Performance of Buildings)⁵ was adopted with the objective of “promote the improvement of the energy performance of buildings within the community taking into account outdoor climatic and local conditions, as well as indoor climate requirements and cost-effectiveness”. Building sector has the greatest potential to deliver quick, deep and cost effective reductions in GHG emissions^{6,7}.

The majority of the building stock in Europe is pre-1990 and 40-50% is pre-1960. In order to address the huge challenge of affordable building refurbishment, different solutions are being explored with the aim of obtaining substantial energy savings at an acceptable investment^{8,9}.

Solutions from the chemical and materials science can bring significant energy savings for building applications being the *high reflectance outdoor coatings* one of the most promising ones¹⁰. These coatings reflect sunlight radiation in the infrared part of the spectrum. Since nearly half of the solar radiation consists of near-infrared (NIR)

¹ Transition to Sustainable Buildings Strategies and Opportunities to 2050. *International Energy Agency (IEA)*. ISBN: 978-92-64-20241-2 (2012).

² Li, C., Hong, T. & Yan, D. An insight into actual energy use and its drivers in high-performance buildings. *App. Energy* **131**, 394–410 (2014).

³ Nejat, P., Jomehzadeh, F., Taheri, M. M., Gohari, M. & Abd. Majid, M. Z. A global review of energy consumption, CO₂ emissions and policy in the residential sector (with an overview of the top ten CO₂ emitting countries). *Renew. Sustain. Energy Rev.* **43**, 843–862 (2015).

⁴ Pérez-Lombard, L., Ortiz, J. & Pout, C. A review on buildings energy consumption information. *Energy Build.* **40**, 394–398 (2008).

⁵ Directive 2010/31/EU of the European Parliament and of the Council of 19 May 2010 on the energy performance of buildings. *Official Journal of the European Union*. L153/13 (2010).

⁶ D’Agostino, D. Assessment of the progress towards the establishment of definitions of Nearly Zero Energy Buildings (nZEBs) in European Member States. *J. Build. Eng.* **1**, 20–32 (2015).

⁷ Common carbon metric for Measuring Energy Use & Reporting Greenhouse Gas Emissions from Building Operations. *Sustainable Buildings and Climate Initiative* (2010).

⁸ Zhao, F., Lee, S. H. & Augenbroe, G. Reconstructing building stock to replicate energy consumption data. *Energy Build.* **117**, 301–312 (2015).

⁹ Ruparathna, R., Hewage, K. & Sadiq, R. Improving the energy efficiency of the existing building stock: A critical review of commercial and institutional buildings. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **53**, 1032–1045 (2016).

¹⁰ Bax, L., Cruxent, J. & Komornicki, J. Advanced Materials for Energy Efficient Buildings. Key to Innovation Integrated Solution. Innovative Chemistry for Energy Efficiency of Buildings in Smart Cities. Cefic. *Eur. Chem. Ind. Coun.* (2013).

radiation (700–2500 nm) which is a direct consequence of heat, the use of NIR reflective materials aids to preserve lower exterior surface temperatures of buildings^{11,12}. The amount of heat conducted to the interior decreases being possible to save up to 15% of air conditioning energy consumption depending on the climate region. Costs of applying these coatings are affordable and offer reasonable payback times¹⁰.

These high reflectance coatings mainly refer to paints containing cool pigments. Although white pigments such as titanium dioxide (TiO₂) have a high solar reflectance, they cannot always satisfy the consumer's demand as they are white. One strategy for non-white cool pigment production is the use of complex inorganic colored pigments (CICPs). One barrier for the use of these pigments is their toxicity character as most of them contain toxic metal elements (Co, Cd, Pb, Cr) restricted by the environmental regulations^{13,14}.

Ultramarine blue pigment (UB) is an inorganic pigment having a sodium aluminum silicate sulfide structure (Na₈Al₆Si₆O₂₄S₂) similar to Sodalite. Ultramarine blue are a family of low-cost mineral pigments (cost 3 to 5 times lower than a CICP) and with high pigmentary properties commonly used in construction sector.

The aim of this study is to develop a cool pigment based on ultramarine blue. The strategy to modify this conventional pigment into a high reflecting pigment is to coat the pigment with a coating containing nanoparticles with a crystal structure of rutile or corundum (structures used for the CICP development).

Dispersed nanoparticles in the pigment coating will provoke multiple scattering effects achieving high reflection between 700–2500 nm. The suitable nanoparticles and the amount of particles in the coating are one of the most important parameter that must be optimized to achieve the fixed goal. Alumina (having a size of 13 nm) and titania (having a size of 21 nm) nanoparticles were selected due to their high diffraction index and strong light scattering.

¹¹ Zhao, X., Zhang, Y., Huang, Y., Gong, H. & Zhao, J. Synthesis and characterization of neodymium doped yttrium molybdate high NIR reflective nano pigments. *Dye. Pigment.* **116**, 119–123 (2015).

¹² Jose, S., Prakash, A., Laha, S., Natarajan, S. & Reddy, M. L. Green colored nano-pigments derived from Y₂BaCuO₅: NIR reflective coatings. *Dye. Pigment.* **107**, 118–126 (2014).

¹³ Hedayati, H. R., Sabbagh Alvani, A. A., Sameie, H., Salimi, R., Moosakhani, S., Tabatabaee, F. & Amiri Zarandi, A. Synthesis and characterization of Co_{1-x}Zn_xCr_{2-y}Al_yO₄ as a near-infrared reflective color tunable nano-pigment. *Dye. Pigment.* **113**, 588–595 (2015).

¹⁴ Han, A., Ye, M., Liu, L., Feng, W. & Zhao, M. Estimating thermal performance of cool coatings colored with high near-infrared reflective inorganic pigments: Iron doped La₂Mo₂O₇ compounds. *Energy Build.* **84**, 698–703 (2014).

5.1.2. Experimental

5.1.2.1. Materials

Ultramarine pigment

A standard ultramarine blue pigment produced by Nubiola Pigmentos S.L. was used. Ultramarine pigment compositions are based on the crystal chemistry of the royal blue Sodalite mineral Lazurite $[\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{S}_n, \text{SO}_4)_2]$.

The particle size distribution of the pigment was analyzed using a Malvern Mastersizer 2000 at the same conditions explained above. A stable and mono-modal distribution was obtained for this system being the main particle size d_{50} of 1.2 μm .

The scanning electron microscope (SEM) micrograph indicates rather irregular shape of the pigment particles with a particle size in the range from 1 μm to 2 μm in good agreement with the particle size distribution results.

The purity of the sample was evaluated by standard X-Ray diffraction measurements. The identification of the pattern was evaluated, in all the cases, using the Powder Diffraction File (PDF) database. PANalytical X'Pert High Score program was used for identification and Miller indexing of all the observed maxima. Moreover, the selected patterns used for the identification of the observed phases, were refined using the full-profile refinement without structural model by FullProf^{15,16} (Figure 5.2.).

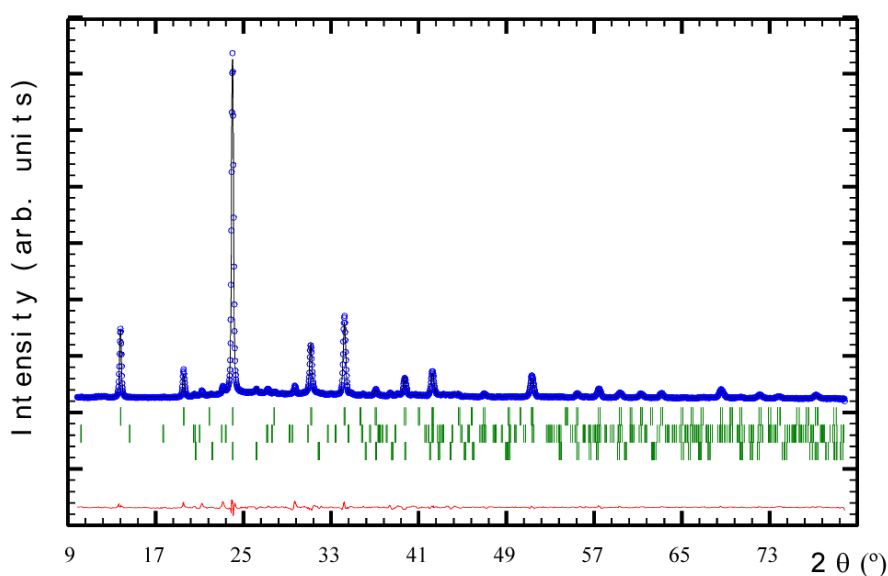


Figure 5.2.- X-ray diffraction refinement for the Ultramarine pigment. Circles denote experimental points; upper solid line is calculated profile. Theoretical peak positions (vertical sticks) and difference line are shown in the bottom of the pattern.

¹⁵ Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallog.* **2**, 65–71 (1969).

¹⁶ Rodríguez-Carvajal, J. Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns. Fullprof. (1994).

The obtained results were in good agreement with Sodalite “Sodium Aluminum Silicate Chlorate” (01-082-1811) and small impurities of Nepheline “Sodium Potassium Aluminum Silicate” (01-071-0954) and Aluminum Phosphate (01-084-0854). The observed impurities and their semi quantitative analysis obtained from the refinement are ~10% and ~1% in weight for Nepheline and Aluminum Phosphate, respectively.

The experimental and calculated data agreed being the final reliability factors, are Rp: 6.27, Rwp: 8.83, Chi2: 5.36 and Bragg R-factor: 0.58 for the Sodalite.

Nanoparticles

Commercial alumina nanoparticles in powder form with a primary particle size of 13 nm and a surface area of 85-115 m²/g were purchased from Sigma-Aldrich.

Commercial titania nanoparticles (consisting of 71% anatase and 27% rutile) in powder form with a primary size of 21 nm and a surface area of 35-65 m²/g were purchased from Sigma-Aldrich.

XRD preliminary identification of the initial phases evaluated using the Powder Diffraction File (PDF) were in agreement with Aluminum Oxide (00-029-0063) and anatase ~80% (01-073-1764) / rutile~20% (01-087-0710).

The deconvolution of the non overlapped more intense diffraction maxima using the peak-fit option of the WinPLOTR program without structural model was used to calculate the broadening of the diffraction signal. The average coherently diffracting domains of the samples were extracted from the broadening of the signal using the Scherrer equation : $\beta_{hkl} = k \cdot \lambda / L_{hkl} \cdot \cos \theta$. where β_{hkl} is the broadening of the diffraction line measured at half the line maximum intensity (FWHM) taking in to account instrumental contribution ($\beta_{inst}=0.1^\circ$), λ is the X-ray wavelength, L_{hkl} is the crystal size and θ is the diffraction angle. K is the Scherrer shape factor (K=0.9 was used for the calculations). The calculated crystallite sizes are near 10, 25 and 30 nm for alumina, anatase and rutile, respectively.

5.1.2.2. Instrumental methods

The crystal structures of the compounds were studied by powder *X-Ray Diffraction* (XRD) technique. The measurements were collected in a PHILIPS X'PERT PRO automatic diffractometer in theta-theta configuration. Secondary monochromator with Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) (40 kV 40 mA) and a PIXcel solid state detector (active length in 2θ 3.347 $^\circ$) was used. XRD data were collected from 10 to 80 $^\circ$ 2θ each 0.026 $^\circ$ and 500 s at RT. Zero background silicon wafer and fixed divergence and antiscattering slit giving a constant volume of sample illumination were used.

The *Scanning Electron Microscopy (SEM)* micrographs were recorded with Hitachi S-4800 equipment using Secondary Electron Detector at 3 kV accelerating voltage and 8 mm working distance.

The particle size distribution (0.02 to 2000 μm range) of the samples was analyzed using *Laser Dispersion* by Malvern Mastersizer 2000 after keeping the sample in ultrasonic agitation for 2 min. Water was used as the dispersion media and a particle Refractive Index of 1.510 was considered for the measurement and 5 cycles of measurement were done.

Concerning the reflection capability of the pigments in the Near Infrared, two parameters (Total Solar Reflectance and Lightness) were measured in a paint containing different percentages of pigments.

Total Solar Reflectance (TSR) is the percentage of irradiated energy that is reflected by an object. The total solar reflectance calculation requires taking the raw reflectance data and applying solar weighting factors for each wavelength collected. TSR of the obtained samples was measured according to ASTM G173 in a Perkin Elmer Lambda 950 UV/Vis/NIR System in the wavelength range from 300 to 2500 nm.

The TSR of two materials can be compared only if their tinting strength (L) is the same, so was decided to establish the relation between L (lightness) and TSR for each material as the lightness (CIELAB lightness L^*) is related to the tinting strength. L was measured in a Perkin Elmer Lambda 950 UV/Vis/NIR System in the wavelength from 380 nm to 780 nm.

5.1.3. Results

5.1.3.1. Modification of the ultramarine pigment with the aim of improving its reflecting capability in the NIR

Reflecting film based on TiO_2 matrix containing different types and concentration of nanoparticles (alumina, titania and a mixture of them) were deposited around the reference pigment surface. For this issue, the pigment was put in dispersion in water at 50 g/l. Separately a solution of titanium (IV) n-butoxide containing different types and concentration of nanoparticles was hydrolyzed and added drop by drop to the pigment dispersion (Figure 5.3.) obtaining a coated pigment. The coating around the pigment surface was based on a titanium dioxide matrix containing different types of nanoparticles (alumina, titania and a mixture of them).

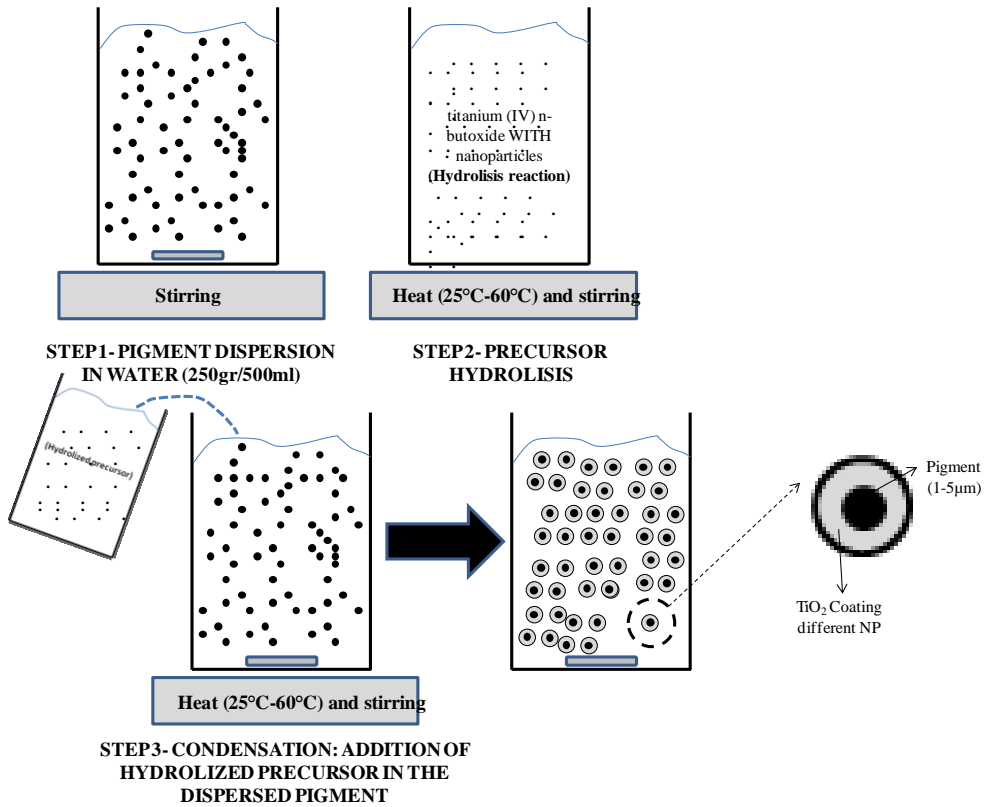


Figure 5.3.- Pigment coating process description.

The maximum concentration of nanoparticles added to the solution was 8%wt. related to the coating solution weight as for higher concentrations the nanoparticles tended to sedimentation. Once the solution was added, obtained pigments were filtered and cured at 150°C during 12 hours. Table 5.1. summarizes the prepared samples and the conditions associated to these experiments.

Table 5.1.- Processed pigments.

Pigment	Added nanoparticles to the coating solution	% wt. nanoparticles *
Pigment 1	Al ₂ O ₃	2
Pigment 2		4
Pigment 3		6
Pigment 4		8
Pigment 5	TiO ₂	2
Pigment 6		4
Pigment 7		6
Pigment 8		8
Pigment 9	50% Al ₂ O ₃ +50%TiO ₂	2
Pigment 10		4
Pigment 11		6
Pigment 12		8

*related to the coating solution weight

With the aim of evaluating the improvements of the processes pigments, they were characterized in terms of:

→ particle size distribution (in order to measure the dispersability of the processed pigments)

→ Total Solar Reflectance (TSR) of the processes pigments for a standard L=65 corresponding to an appropriate lightness value when applied to conventional paints.

Laser diffraction

The particle size distribution of the obtained pigments was analyzed using a Malvern Mastersizer 2000 at the same conditions explained above. Figure 5.4. shows the results obtained for pigment coated with a TiO_2 coating containing Al_2O_3 nanoparticles at different percentages.

Particle size of pigments particles in paint is a critical parameter affecting surface finish, tinting strength but also rheological characteristics. A stable and mono-modal distribution was obtained for the original system with a mean particle size of $1.2 \mu\text{m}$. It was decided not to use pigments with a mean particle size of $50 \mu\text{m}$ for paint application as it could affect strongly to the rheology of the paint.

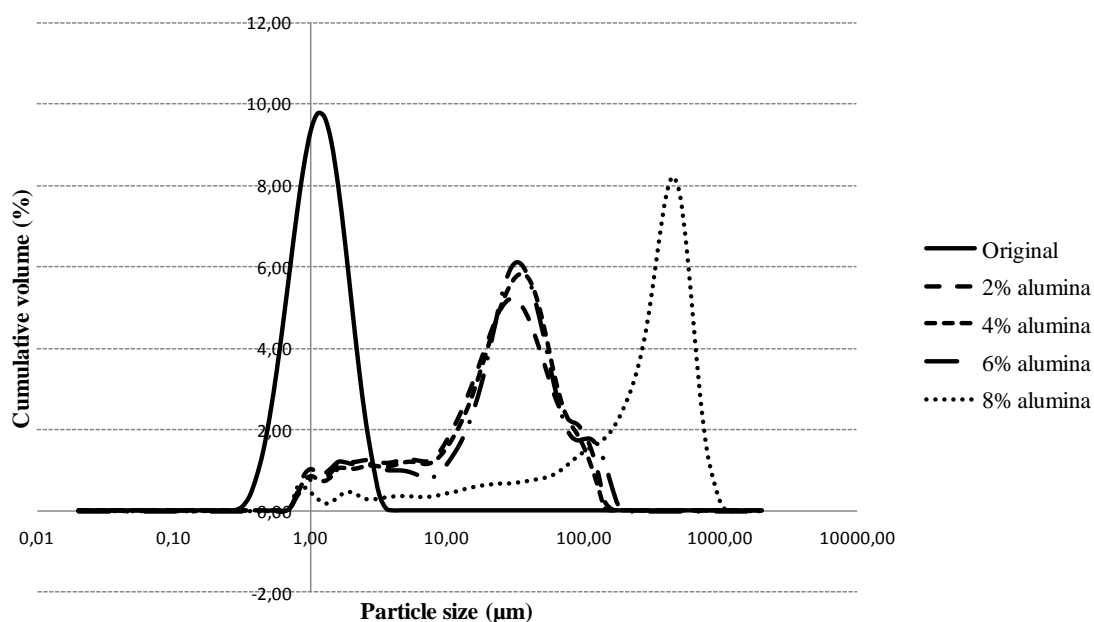


Figure 5.4.- Particle size distribution of the original pigment and pigments coated with a TiO_2 coating containing Al_2O_3 nanoparticles at different percentages.

Agglomerates with a mean size around $20 \mu\text{m}$ was obtained for pigments additivated with 2, 4 and 6% wt. of alumina nanoparticles. An increase in the amount of nanoparticles led to higher agglomeration being the mean particle size of $350 \mu\text{m}$.

In the case of the pigment coated with a TiO_2 coating containing TiO_2 nanoparticles at different percentages, a mean size around $30 \mu\text{m}$ was obtained for pigments additivated with 2, 4, 6 and 8% wt. of titania nanoparticles (see Figure 5.5.).

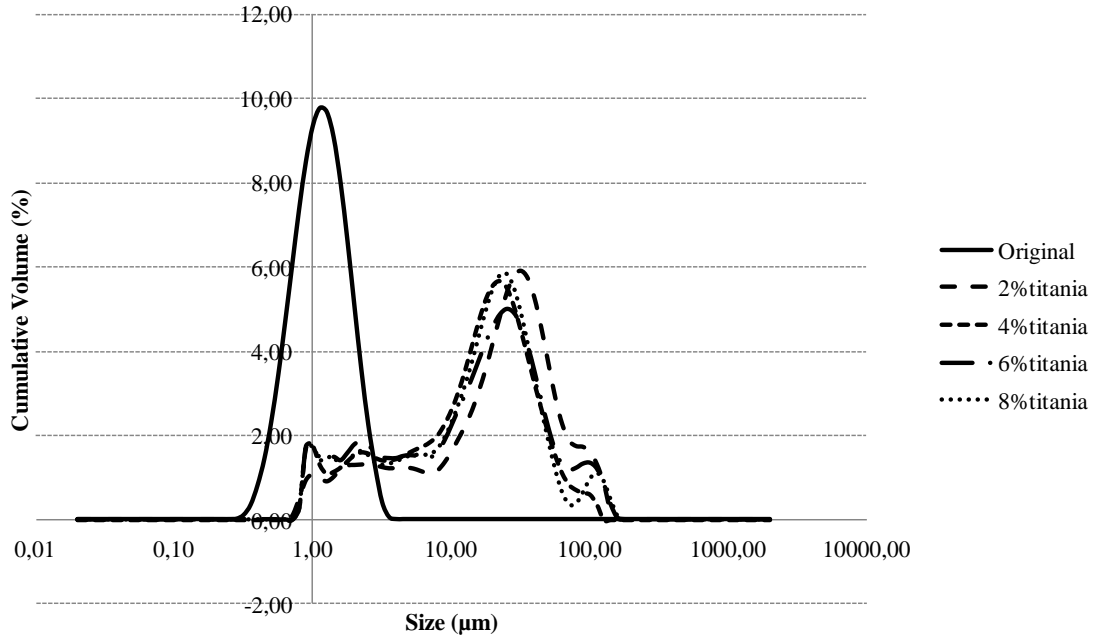


Figure 5.5.- Particle size distribution of the original pigment and pigments coated with a TiO_2 coating containing TiO_2 nanoparticles at different percentages.

The particle size distribution of the pigment coated with a TiO_2 coating containing 50% TiO_2 + 50% Al_2O_3 nanoparticles at different percentages is shown in Figure 5.6. A mean size around 30 μm was obtained for pigments additivated with 2, 4 and 6% wt. of nanoparticles. An increase in the amount of nanoparticles leads to a bimodal distribution obtaining some agglomerates with a mean particle size of 110 μm .

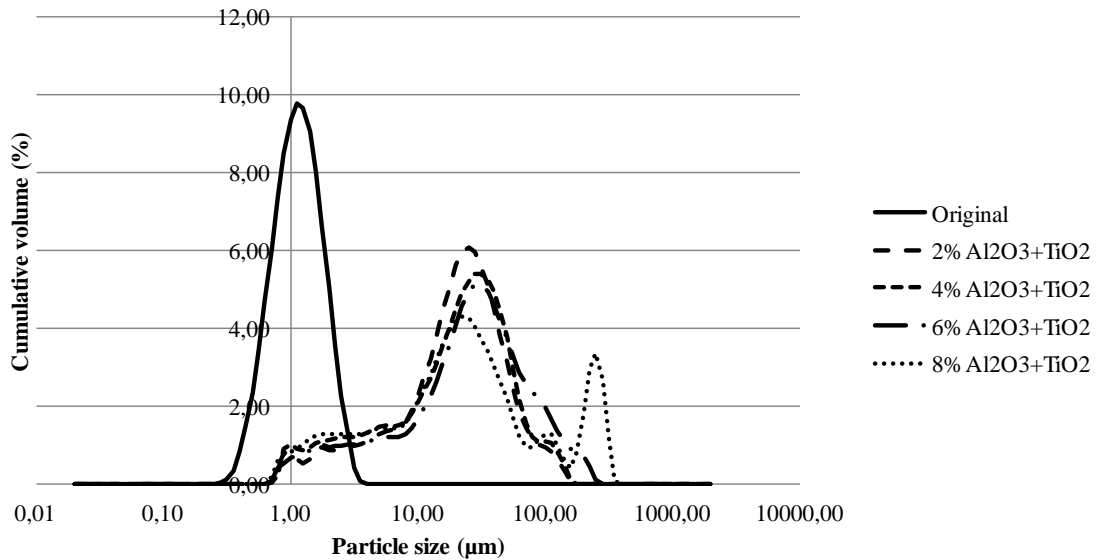


Figure 5.6.- Particle size distribution of the original pigment and pigments coated with a TiO_2 coating containing $\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles at different percentages.

Pigments containing more than 6% wt. of alumina tend to agglomerates higher than 50 μm being an obstacle to obtain good dispersions in paints. Pigments containing more than 6% wt. of the mixture of alumina and titania presents a bimodal distribution leading to a non-stable dispersion which can cause some dispersability problems.

Scanning electronic microscopy (SEM)

Figure 5.7. shows the scanning electron microscope (SEM) micrographs of the processed samples. Some agglomerates appear in samples containing 8% wt. of nanoparticles in good agreement with previous laser dispersion measurements.

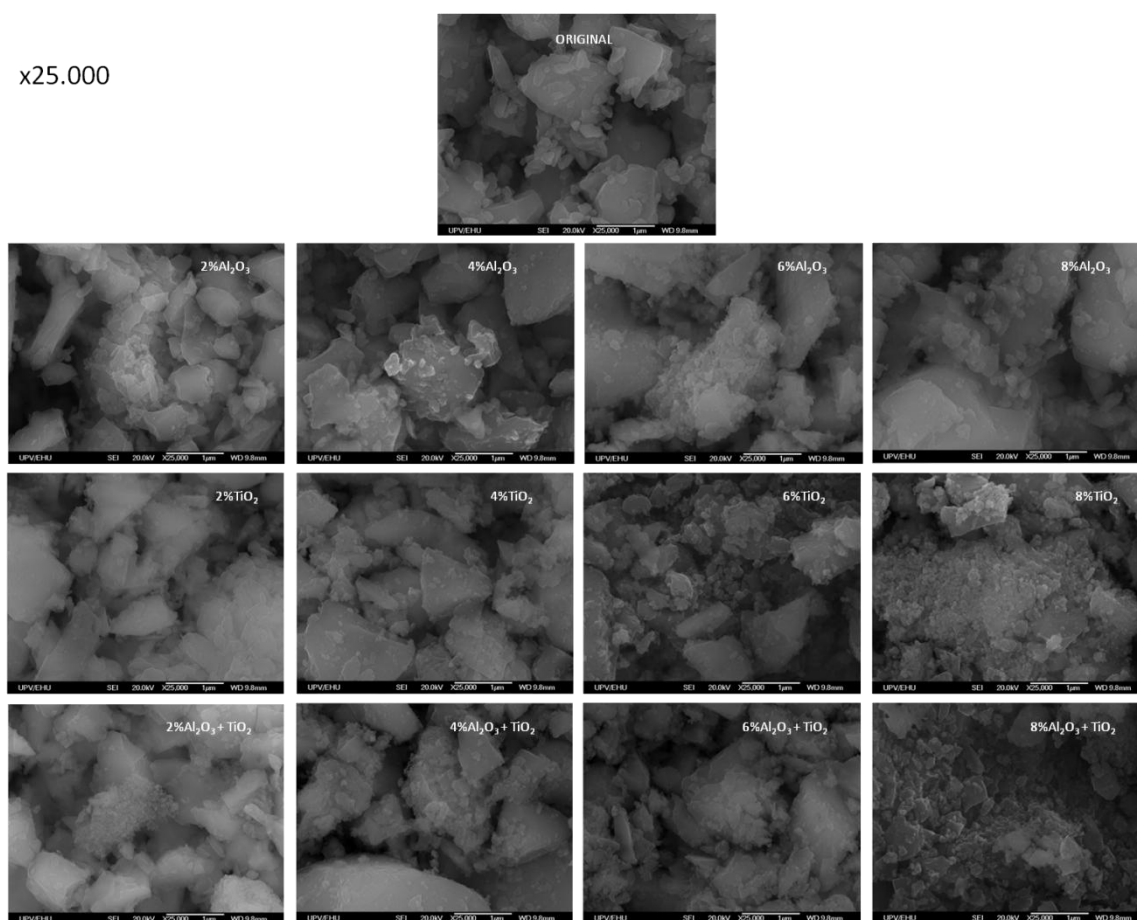


Figure 5.7.- Scanning electron micrographs of the raw and modified ultramarine blue pigments.

5.1.3.2. Paint additivation with the modified pigments with the aim of improving its reflecting capability in the NIR

An interior water-based paint was selected as the matrix to disperse the pigments at different percentages. For the paints preparation, 5, 15 and 25% wt. of pigments were mechanically dispersed with the base paint. Stainless steel substrates were painted with a layer of 50 μm of thickness.

NIR-UV-VIS spectroscopy

The reflection capability in the Near Infrared, the Total Solar Reflectance and Lightness were measured in the final paints. Table 5.2. shows the materials prepared and the obtained values for L and TSR.

Table 5.2.- L and TSR of processed pigment.

Alumina (Al ₂ O ₃)				Titania (TiO ₂)			
Pigment	%wt.Pig	TSR(%)	L	Pigment	%wt.Pig	TSR(%)	L
1	5	62.95	72.57	5	5	62.41	71.86
	10	55.72	61.04		10	56.15	62.00
	15	51.87	53.59		15	51.88	54.97
2	5	63.08	73.35	6	5	64.90	72.37
	10	56.87	61.44		10	56.47	61.44
	15	51.58	53.84		15	49.95	52.14
3	5	66.69	73.74	7	5	65.73	73.28
	10	56.80	61.62		10	56.51	60.85
	15	51.64	54.54		15	51.70	53.68
4	5	66.43	74.26	8	5	66.22	72.57
	10	55.72	62.42		10	55.40	61.96
	15	51.81	54.22		15	52.82	55.14

Mixture (50%Alumina+50%Titania)			
Pigment	%wt.Pig	TSR(%)	L
9	5	64.45	72.55
	10	55.95	60.44
	15	52.03	54.36
10	5	66.27	73.39
	10	56.01	61.22
	15	52.36	54.49
11	5	66.27	73.16
	10	58.15	62.44
	15	51.81	55.11
12	5	65.45	73.96
	10	56.60	61.97
	15	52.89	55.26

Reference (un-modified blue)			
Pigment	%wt.Pig	TSR(%)	L
Original	0	80.98	94.61
	5	58.26	64.54
	10	53.86	58.94
	15	51.26	57.03

For each pigment, the linear equation relating TSR and L was calculated. Once, the equation is defined, the TSR for a standard L value of 65 was calculated obtaining the values shown in Table 5.3. This lightness value graduation of 65 can be considered a conventional value for the paint application.

Table 5.3.- TSR of processed pigments for a L=65.

Percentage of NP	Titania	Alumina	Mixture
0%	58.16		
2%	58.51	58.96	59.38
4%	59.31	58.96	59.60
6%	59.70	59.52	59.67
8%	59.37	59.00	59.32

All the obtained pigments increased the TSR of the original pigment when adding nanoparticles. Maximum values in all the cases were obtained for additions of 6%wt. of nanoparticles (Figure 5.8.). High agglomeration of nanoparticles (agglomerates higher than 100 µm) detected by laser dispersion led to less reflectance in the final paint.

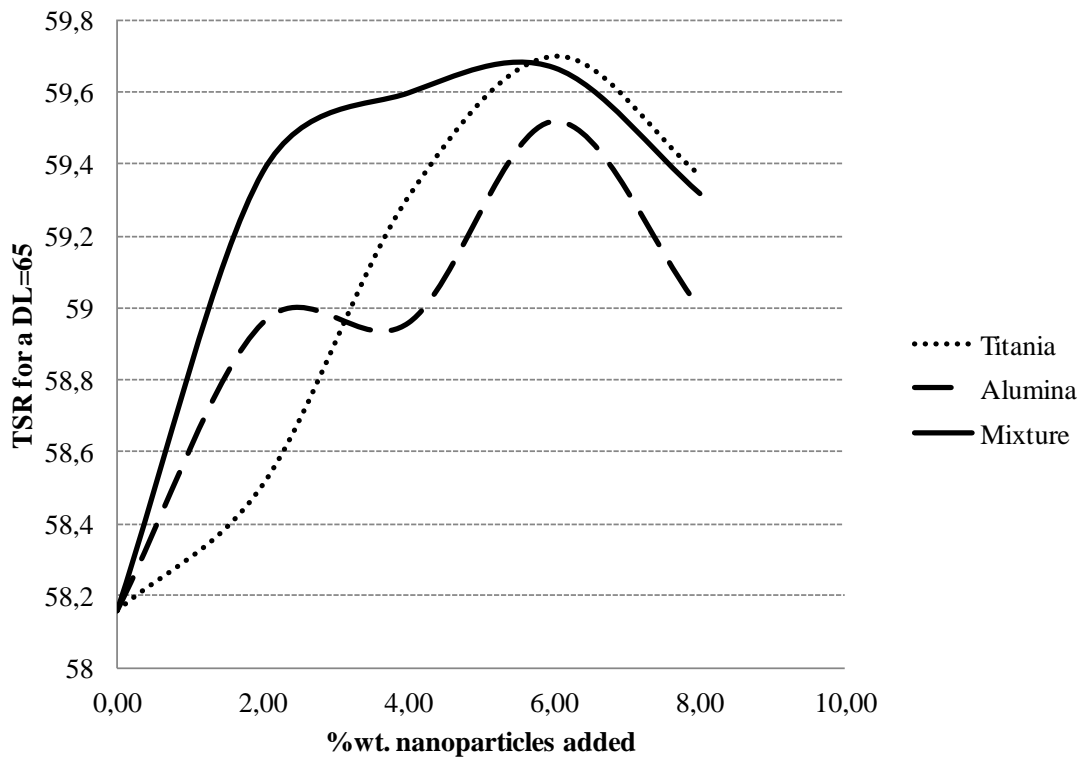


Figure 5.8.- Total Solar Reflectance, TSR, of paints containing different percentages of nanoparticles (for a L=65).

The mixture of titania and alumina nanoparticles provides higher TSR for all the added concentrations excluding the case of 6%wt. where the TSR for titania nanoparticles and the mixture of titania and alumina provided a similar TSR.

The nanoparticle providing the higher TSR is titania in a 6%wt. TSR trend vs L can be seen in Figure 5.9.

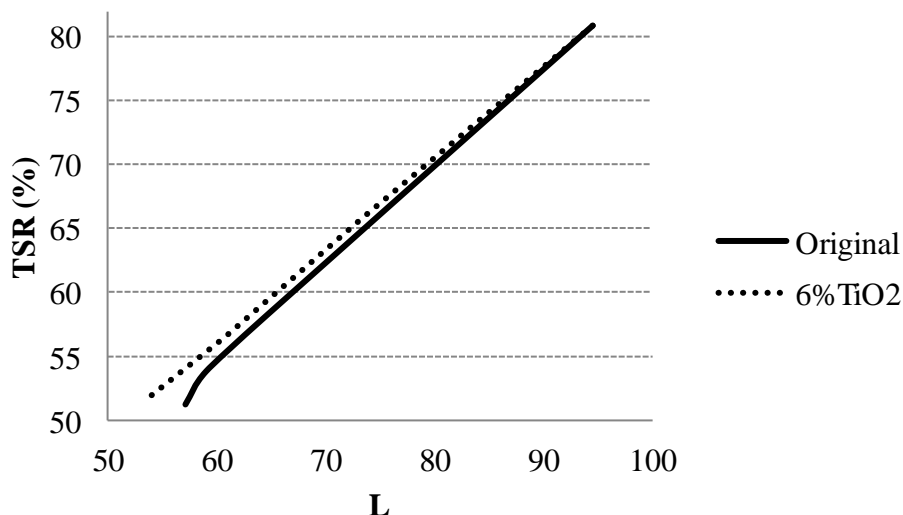


Figure 5.9.- Total Solar Reflectance vs L of the paint containing 6% of titania nanoparticles compared to the reference.

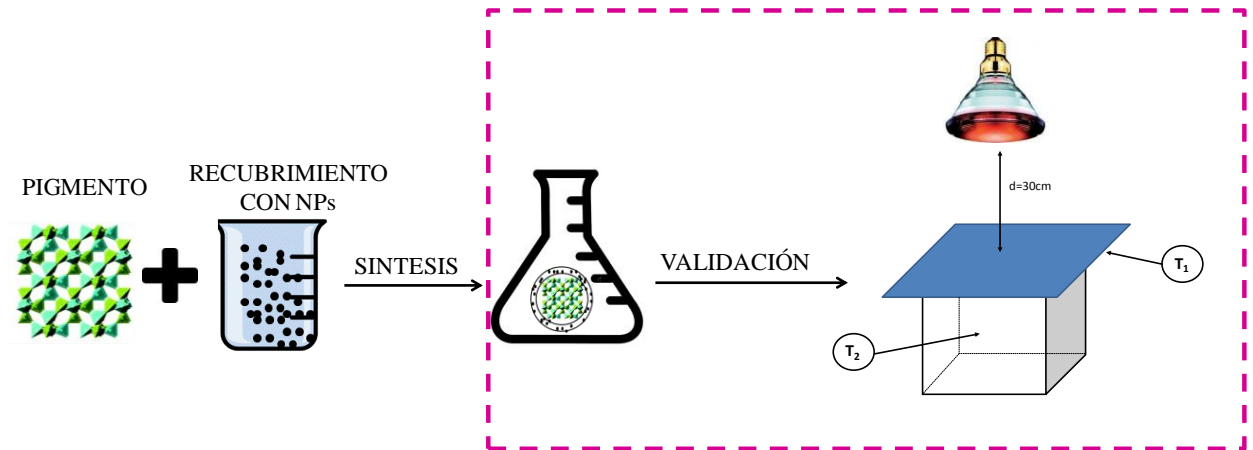
5.1.4. Conclusions

In this study, an ultramarine blue pigment has been coated with different reflecting films based on TiO_2 and containing different types and concentration of nanoparticles (alumina, titania and a mixture of them). These pigments have been dispersed in a conventional waterborne paint at different percentages to be evaluated.

As Total Solar Reflectance (TSR), depends strongly on color and tinting strength, the linear equation relating L (lightness) and TSR for each material has been calculated and the TSR has been compared for a standard L value of 65.

All the obtained pigments increased the TSR of the original pigment when adding nanoparticles but the maximum value was obtained for an addition of 6%wt. of titania nanoparticles. Agglomeration of nanoparticles detected by laser dispersion led to less reflectance in the final paint.

5.2. Validación del pigmento con alta reflexión en el NIR a nivel de laboratorio- Nota técnica Tekniker.



5.2. Validación del pigmento con alta reflexión en el NIR a nivel de laboratorio. Nota técnica Tekniker.

5.2.1. Preparación y caracterización del pigmento

Se ha fabricado un pigmento con un recubrimiento consistente en una matriz de óxido de titanio con un 6% (m/m) de nanopartículas de titanio dispersas. Se ha modificado ligeramente el procesado del pigmento, al observarse que un mayor tiempo de condensación (tiempo tras la adición del recubrimiento) favorecía el incremento de la TSR (Total Solar Reflectance o porcentaje de energía irradiada que es reflejada por un objeto).

Posteriormente se ha dispersado un 5%, 10% y 15% (m/m) de pigmento en una pintura de base agua y se ha aplicado sobre sustratos de acero inoxidable logrando espesores de 50µm. La aplicación ha sido homogénea al llevarse a cabo con un aplicador cuadrangular (ASTM D 823-53) de Neurtek.

Los sustratos pintados se han analizado mediante un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 950 UV/Vis/NIR, en las longitudes de onda desde 300 hasta 2500 nm según la norma ASTM G173, con objeto de obtener los valores de L y TSR de las muestras obtenidas. La Tabla 5.4. muestra los resultados obtenidos.

Tabla 5.4.- TSR y L de los sustratos de acero inoxidable pintados con pinturas que contienen diferentes porcentajes del pigmento desarrollado.

Pigmento	Porcentaje de pigmento	% TSR	L
Referencia	0%	80.98	94.61
	5%	58.26	64.54
	10%	53.86	58.94
	15%	51.26	57.03
Pigmento óptimo desarrollado con alta reflexión en el NIR	0%	80.98	94.61
	5%	69.33	69.01
	10%	66.78	64.33
	15%	62.79	58.99

La Figura 5.10. muestra las ecuaciones lineales obtenidas que relacionan TSR y L del pigmento desarrollado y del pigmento convencional. Una vez definidas las ecuaciones correspondientes, se ha procedido al cálculo de TSR de ambos pigmentos para un L=65, obteniéndose un valor de 58.16% en el caso del pigmento referencia y un 66.65% en el caso del pigmento óptimo desarrollado con alta reflexión en el NIR.

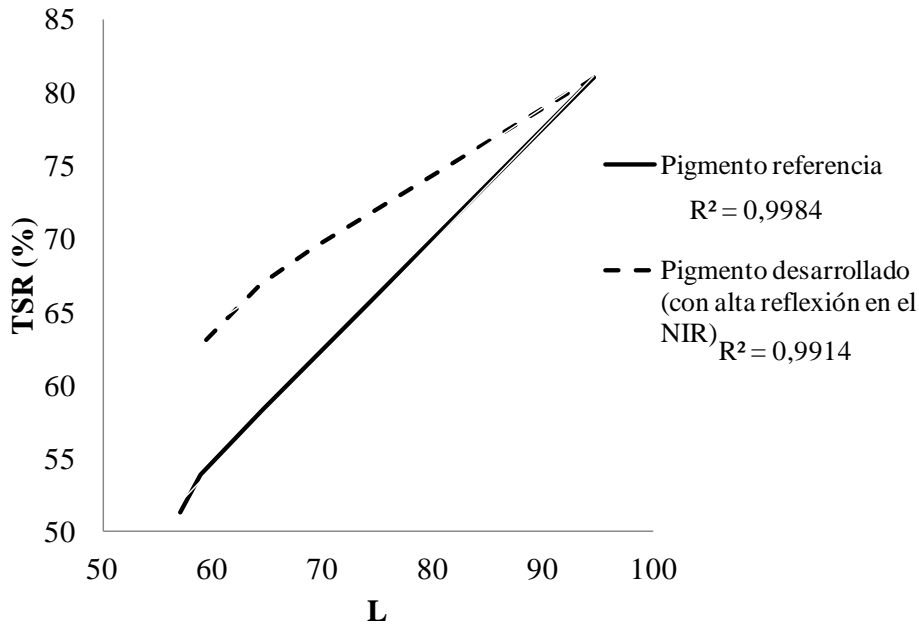


Figura 5.10.- Total Solar Reflectance vs L de pinturas conteniendo el pigmento referencia y de pinturas con el pigmento desarrollado (con alta reflexión en el NIR).

5.2.2. Definición del ensayo de validación en laboratorio

Se construyeron dos casetas de ABS (acrilonitrilo butadieno estireno) de dimensiones x/y/z de 4/4/4 cm. Se ha pintado una chapa de 1 mm de espesor de acero inoxidable con 50 μm de la pintura de referencia y de la pintura con el pigmento desarrollado colocándola a modo de tejado de las casetas.

La caseta se ha iluminado con una lámpara infrarroja (Philips, BR125IRRed, 250W) colocada a 30 cm del tejado y se ha irradiado durante 20 minutos durante los cuales se han monitorizado las temperaturas con dos termopares instalados en la superficie interior del tejado (T_1) y en la zona interior de la caseta (T_2), tal y como muestra la Figura 5.11.

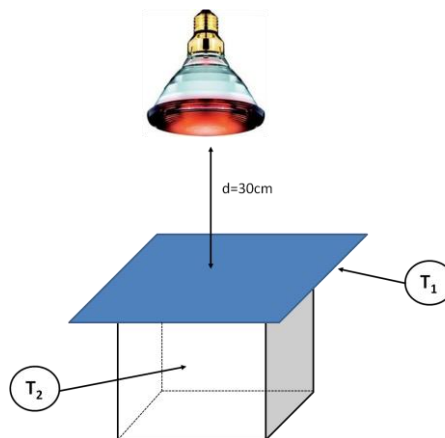


Figura 5.11.- Montaje del ensayo de validación a nivel de laboratorio.

Al presentar ambos pigmentos diferente capacidad de pigmentación, las pinturas se han preparado en diferentes concentraciones de pigmentos hasta alcanzar L similares tal y como se presenta en la Tabla 5.5.

Este procedimiento de ensayo es de carácter interno de TEKNIKER y ha sido validado internamente, incluido dentro de su sistema de calidad y certificado por AENOR (Asociación Española de Normalización y Certificación) bajo la norma ISO 9001:2008 con fecha del 20 de Julio de 2016 y con validez hasta el 22 de Mayo de 2018 (número de registro ES-0543/1998).

Tabla 5.5.- Propiedades de los substratos evaluados en el ensayo de validación de laboratorio.

Pigmento	Porcentaje de pigmento	% TSR	L
Referencia	5%	58.26	64.54
Pigmento óptimo desarrollado con alta reflexión en el NIR	10%	66.78	64.33

La evolución de la temperatura de la superficie interior del tejado (T_1) y de la temperatura interior de la caseta (T_2) se muestran en la Figura 5.12.

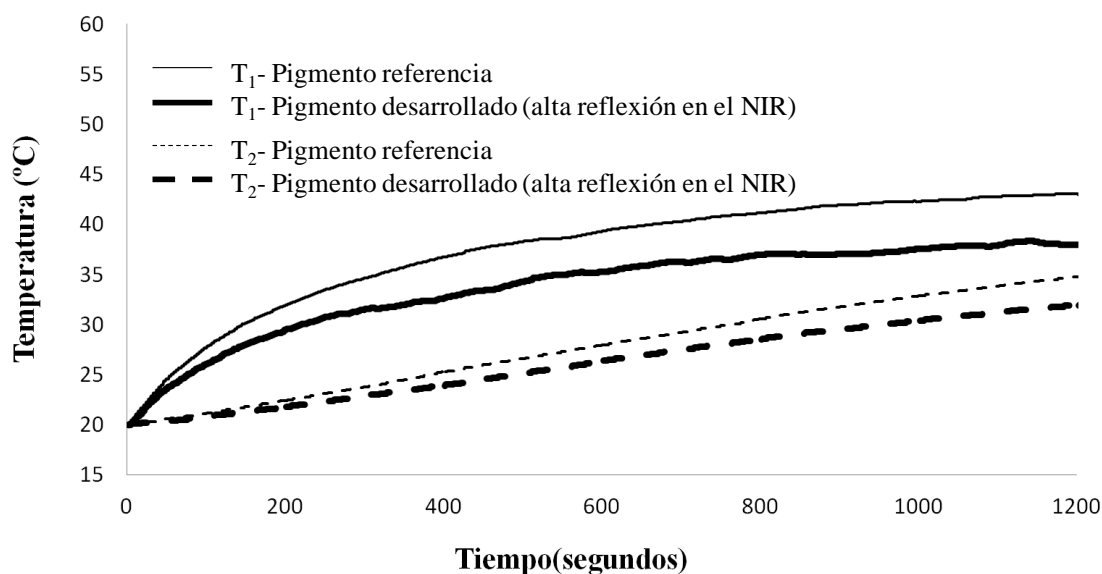


Figura 5.12.- Evolución de temperatura T_1 (superficie interior del tejado) y T_2 (interior de caseta) en el ensayo de validación a nivel de laboratorio.

La superficie interior del tejado (T_1) se ha incrementado gradualmente durante el ensayo siendo 43.1°C la temperatura alcanzada por el substrato que contiene el pigmento referencia y 38.0°C la alcanzada por el substrato que contiene el pigmento desarrollado. En el caso de la temperatura interior de la caseta (T_2), la temperatura final es de $34.8^{\circ}\text{C} (\pm 0.1^{\circ}\text{C})$ con el pigmento referencia y $31.9^{\circ}\text{C} (\pm 0.1^{\circ}\text{C})$ con el pigmento desarrollado.

5.2.3. Conclusiones

Se ha desarrollado un pigmento que incrementa en un 12.5% la TSR de una pintura para un L (coordenada de color de luminosidad) de 65. La síntesis del pigmento ha implicado la deposición de un recubrimiento en base a óxido de titanio alrededor de su superficie y que contiene nanopartículas de titanio. La condensación del recubrimiento ha resultado ser un paso crítico para la mejora de la capacidad de reflexión del pigmento.

En el ensayo de validación a nivel de laboratorio, se ha encontrado que la temperatura interior de la caseta (T_2) al final del ensayo es un 8% menor en el caso de la caseta de testeo. Así mismo se ha observado que la temperatura interior del tejado (T_1), al final del ensayo, ha sido un 11.8% menor en el caso de la caseta de testeo.

6. Sección 3: DESARROLLO DE PIGMENTOS MULTIFUNCIONALES

6.1. Designing multifunctional pigments for an improved energy efficiency in buildings (*Energy and Buildings-Under Referees*)

Resultados más relevantes

El *resultado principal* derivado de la investigación registrada en esta sección ha sido la fabricación de un pigmento multifuncional con capacidad de almacenamiento y alta reflexión en el infrarrojo y su validación a escala de laboratorio. Es importante resaltar la no existencia en el mercado de pigmentos con ambas propiedades combinadas.

La investigación ha seguido las etapas mostradas en la Figura 6.1.

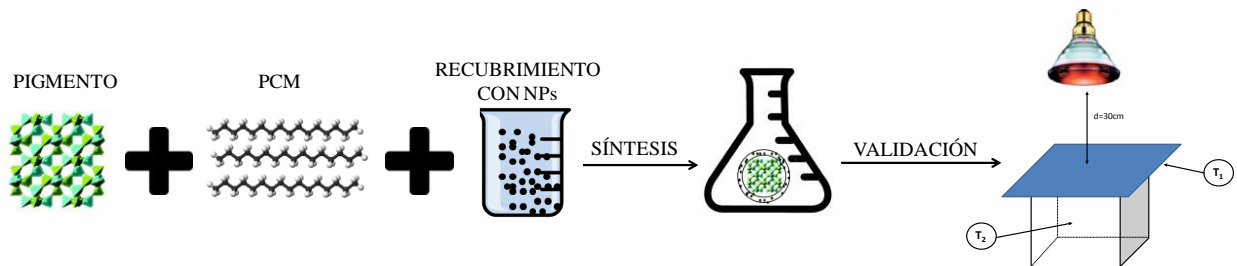


Figura 6.1.- Desarrollo de pigmentos multifuncionales.

Síntesis de pigmentos con capacidad de almacenamiento térmico y alta reflexión en el NIR

Se ha fabricado un pigmento con capacidad de almacenamiento térmico y alta reflexión en el infrarrojo, obtenido mediante impregnación capilar y la aplicación posterior de un recubrimiento. Así mismo, se ha calculado el valor de TSR de pinturas conteniendo el pigmento multifuncional y el pigmento de referencia para valores de $L=65$. Se ha obtenido un incremento del valor de TSR de un 11.5% en el caso del pigmento multifuncional desarrollado. La capacidad de almacenamiento térmico del pigmento multifuncional desarrollado, ha sido de 37 J/g.

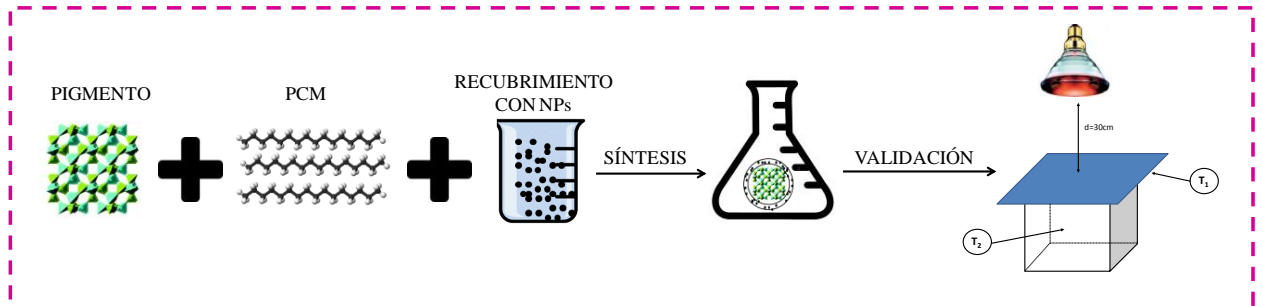
Validación del pigmento con propiedades óptimas a escala de laboratorio

Se ha dispersado el pigmento multifuncional desarrollado en una pintura en base agua al 10% wt. y se ha pintado una chapa de 1 mm de espesor de acero inoxidable con 50 μm de pintura (en seco) que se ha colocado como tejado de una caseta de dimensiones x/y/z de 4/4/4 cm.

Se ha iluminado el tejado de la caseta con una lámpara infrarroja a 30 cm del tejado durante 20 minutos y se ha registrado la evolución de la temperatura interior (centro de la caseta- T_2) y temperatura interior del tejado (T_1). Este test se ha realizado en una caseta de referencia (pintura con el pigmento no modificado) y en una caseta de testeo (pintura con el pigmento multifuncional desarrollado).

Se ha observado que la temperatura interior de la caseta (T_2) al final del ensayo es un 10.9% menor en el caso de la caseta de testeo. Así mismo, se ha observado que la temperatura interior del tejado (T_1) al final del ensayo era un 12.3% menor en el caso de la caseta de testeo.

6.1. Designing multifunctional pigments for an improved energy efficiency in buildings



Los edificios son responsables del consumo del 40% de energía total y del 36% de las emisiones de gases de efecto invernadero en Europa.

La ciencia y tecnología de los materiales ofrece soluciones que, combinadas del modo adecuado, pueden ofrecer importantes ahorros energéticos en el sector de la edificación. En este estudio, la alta reflectancia y el almacenamiento térmico se combinan con el objetivo final de mejorar la eficiencia energética en edificios. Para ello, se ha fabricado un pigmento multifuncional que posee un material cambio de fase adsorbido en su superficie y una alta reflectancia solar. La alta reflectancia hará que la pintura refleje la región infrarroja del espectro solar reduciendo, de este modo, la cantidad de radiación absorbida.

En esta investigación se describe el proceso de preparación y caracterización del pigmento. El comportamiento térmico de los recubrimientos pigmentados es evaluado por un experimento en el que unas casetas prototipo son cubiertas con una placa metálica pintada.

Se ha comprobado que más del 75% de la reducción de temperatura procede del efecto reflexivo del pigmento como era de esperar debido a la fina capa de pintura aplicada sobre la chapa (poca capacidad de almacenamiento térmico). El efecto de reflexión del NIR del pigmento proporciona un efecto a nivel superficial que se activa con la radiación solar mientras que el efecto de almacenamiento térmico es un efecto a nivel de material que se activa con los cambios de temperatura.

6.1. Designing multifunctional pigments for an improved energy efficiency in buildings

Under referees (Energy and Buildings)

Abstract

Buildings are responsible for 40% of the total energy use and 36% of total GHG emissions within the EU. Materials science offers solutions that when are combined can offer important energy savings in the building sector. In this study, high reflectance coating and thermal storage capacity are combined with the aim of improving energy efficiency in buildings. For this issue a multifunctional pigment having a phase change material adsorbed on its surface and a high total solar reflectance has been manufactured. The total solar reflectance of the pigment will make the paint to reflect the sunlight radiation in the infrared part of the spectrum reducing the amount of absorbed radiation. This high reflection provides a *surface level effect* as is a passive stimulus-responsive solution that acts with sunlight radiation.

On the other hand, the thermal storage capability provides a *bulk level effect* as is passive stimulus-responsive solution acting by temperature changes, making it possible to use constructive materials as a thermal energy storage media.

The preparation process is described and the pigment is characterized conveniently. The thermal performance of corresponding pigmented coatings was evaluated by an experiment simulation in which different boxes were covered with the coating containing the multifunctional pigment and traditional pigmented coating on their tops. The indoor air temperature and the interior temperature of the substrate were measured obtaining differences of 4-5°C.

Keywords: Multifunctional, Pigment, Total Solar Reflectance, Coating, Energy efficiency

Highlights

- Ultramarine blue pigment has been coated with different reflecting films based on TiO₂ and containing different types and concentration of nanoparticles.
- The prepared pigments have been dispersed in a waterborne paint at different percentages and Total solar Reflectance and lightness were measured.
- The linear equation relating L (lightness) and TSR for each material has been calculated and the TSR has been compared for a standard L value of 65.
- All the obtained paints increased the TSR when adding nanoparticles but the maximum value was obtained for an addition of 6%wt. of titania nanoparticles.

6.1.1. Introduction

Buildings are responsible for 40% of the total energy use¹ and according to the European Commission 80% of the population will be living in already existing buildings by the year 2030². One measure that can contribute to improve energy sustainability is to increase the energy efficiency in existing buildings³.

Materials industry can provide different solutions addressing building refurbishment oriented to energy savings at an affordable cost⁴. In this sense, high reflectance outdoor coatings and phase change materials are proposed as promising technologies.

Phase Change Materials (PCMs) are products capable of storing and releasing thermal energy within the temperature of the melting and freezing processes⁵. These materials are being integrated in different building components -after encapsulation process- with the aim of reducing energy consumption for space conditioning⁶. There is a need of new or modified encapsulation methods economically available⁷. A previous work presented a hexadecane/pigment composite as one promising alternative and a scalable solution when capillary impregnation method is applied^{8,9} and that can be integrated in commercial paints.

In the other hand, the cool material technology presents a cost effective passive technique that can impact directly in the energy consumption of buildings¹⁰. These coatings reflect sunlight radiation in the infrared part of the spectrum (the half of the

-
- ¹ Ramírez-Villegas, R., Eriksson, O. & Olofsson, T. Assessment of renovation measures for a dwelling area – impacts on energy efficiency and building certification. *Build. Environ.* **97**, 26–33 (2015).
 - ² European Commission, EUR 24283-energy-efficient Buildings PPP Multiannual Roadmap and Longer Term Strategy, 2010, <http://dx.doi.org/10.2777/10074>. Luxembourg.
 - ³ Tan, B., Yavuz, Y., Otay, E. N. & Çamlıbel, E. Optimal selection of energy efficiency measures for energy sustainability of existing buildings. *Comput. Oper. Res.* **66**, 258–271 (2015).
 - ⁴ Bax, L., Cruxent, J. & Komornicki, J. Innovative Chemistry for Energy Efficiency of Buildings in Smart Cities European Technology Platform for Sustainable Chemistry and SmartCities and Communities (2013).
 - ⁵ Chena, Y., Shih, Y. & Yu, Y. Stearyl Alcohol Modified Expanded Graphite / Paraffin Phase Change Composite. *Int. J. Appl. Sci. Eng.* **11**, 227–233 (2013).
 - ⁶ Faraji, M., Alami, M. E. & Najam, M. Thermal Control of Building using latent heat storage south wall. *J. Math. Comput. Sci.* **10**, 212–227 (2014).
 - ⁷ Li, X., Sanjayan, J. G. & Wilson, J. L. Fabrication and stability of form-stable diatomite/paraffin phase change material composites. *Energy Build.* **76**, 284–294 (2014).
 - ⁸ Aranzabe, E., Villasante, P. M., March, R., Arriortua, M. I., Larrañaga, A. & Aranzabe, A. More than Color: Pigments with Thermal Storage Capacity; Processing and Degradation Behavior. *Adv. Mat. Phys. Chem.* **5**, 171–184 (2015).
 - ⁹ Aranzabe, E., Arriortua, M. I., Larrañaga, A., Villasante, P. M., Aranzabe, A. & March, R. Easily scalable Production Process for a Pigment Having Thermal Storage Capacity. *Am. J. Chem. App.* **2-4**, 98–105 (2015).
 - ¹⁰ Mastrapostoli, E., Karlessi, T., Pantazaras, A., Kolokotsa, D., Gobakis, K. & Santamouris, M. On the cooling potential of cool roofs in cold climates: Use of cool fluorocarbon coatings to enhance the optical properties and the energy performance of industrial buildings. *Energy Build.* **69**, 417–425 (2014).

solar radiation)^{11,12}. The color effect of an industrial coating is achieved by adding the desired pigment that selectively absorb specific wavelength in the visible region¹³. Nowadays, infrared reflective inorganic pigments are used as cool materials for building roofs and walls¹⁴ but most of them contain hazardous elements (Cr, Cd, Ni, Pb...)¹⁵. The use of cool coatings helps in keeping lower exterior surface temperatures on the roof reducing thus the energy consumption in regions where cooling needs are predominant over heating energy requirements^{16,17}.

Combination of technologies can help to achieve a superior energy performance within buildings¹⁸. Both cool roof and PCM roof can help to decrease the cooling load demand¹⁹. A coating having high reflectivity can contribute to reduce the amount of absorbed radiation, and the PCM approach can reduce the sensible heat.

Ultramarine blue pigment (UB) is an inorganic low-cost pigment with high pigmentary properties that is commonly used in construction sector. The aim of this study is to develop a cool pigment based on ultramarine blue and providing thermal storage capacity. The strategy to modify this conventional pigment into a Multifunctional pigment for energy saving is to impregnate the pigment with a phase change material and coat it with a coating containing nanoparticles obtaining a pigment with high Total Solar Reflectance. This multifunctional pigment is suitable to be dispersed in different constructive materials (polymers, concrete, paint). The high reflection provided by the pigment will give to the material *surface level effect* acting with sunlight radiation. The thermal storage capability will give to the material a *bulk level effect* acting by temperature changes. The combination of both effects will contribute to energy savings in construction sector.

-
- ¹¹ Zhao, X., Zhang, Y., Huang, Y., Gong, H. & Zhao, J. Synthesis and characterization of neodymium doped yttrium molybdate high NIR reflective nano pigments. *Dye. Pigment.* **116**, 119–123 (2015).
- ¹² Jose, S., Prakash, A., Laha, S., Natarajan, S. & Reddy, M. L. Green colored nano-pigments derived from Y₂BaCuO₅: NIR reflective coatings. *Dye. Pigment.* **107**, 118–126 (2014).
- ¹³ Xue, X., Qin, J., Song, J., Qu, J., Shi, Y., Zhang, W., Song, Z., Jiang, L., Li, J., Guo, H. & Zhang, T. The methods for creating energy efficient cool gray building coatings—Part I: Preparation from white and black pigments. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **130**, 587–598 (2014).
- ¹⁴ Liu, L., Han, A., Ye, M. & Feng, W. The evaluation of thermal performance of cool coatings colored with high near-infrared reflective nano-brown inorganic pigments: Magnesium doped ZnFe₂O₄ compounds. *Sol. Energy* **113**, 48–56 (2015).
- ¹⁵ Han, A., Ye, M., Liu, L., Feng, W. & Zhao, M. Estimating thermal performance of cool coatings colored with high near-infrared reflective inorganic pigments: Iron doped La₂Mo₂O₇ compounds. *Energy Build.* **84**, 698–703 (2014).
- ¹⁶ Wang, J. L., Li, Y. Q., Byon, Y. J., Mei, S. G. & Zhang, G. L. Synthesis and characterization of NiTiO₃ yellow nano pigment with high solar radiation reflection efficiency. *Powder Technol.* **235**, 303–306 (2013).
- ¹⁷ Revel, G. M., Martarelli, M., Emiliani, M., Gozalbo, A., Orts, M. J., Bengoechea, M. A., Delgado, L. G., Gaki, A., Katsiapi, A., Taxiarchou, M., Arabatzis, I., Fasaki, I. & Hermanns, S. Cool products for building envelope – Part I: Development and lab scale testing. *Sol. Energy* **105**, 770–779 (2014).
- ¹⁸ Chua, K. J., Chou, S. K., Yang, W. M. & Yan, J. Achieving better energy-efficient air conditioning – A review of technologies and strategies. *App. Energy* **104**, 87–104 (2013).
- ¹⁹ Roman, K. K., O'Brien, T., Alvey, J. B. & Woo, O. Simulating the effects of cool roof and PCM (phase change materials) based roof to mitigate UHI (urban heat island) in prominent US cities. *Energy* **96**, 103–117 (2016).

6.1.2. Experimental

6.1.2.1. Materials and methods

A standard ultramarine blue pigment based on the crystal chemistry of the royal blue Sodalite mineral Lazurite [$\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{S}_n, \text{SO}_4)_2$] produced by Nubiola Pigmentos S.L. was used (Table 6.5 [UM]). Laboratory grade hexadecane ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) from Scharlab was used as the phase change material.

The Hexadecane/pigment composite was fabricated by capillary impregnation method using following process conditions: Ratio Pigment:Hexadecane of 1:1.5; a processing time of 10 minutes; a processing temperature of 25°C and using petroleum ether as the cleaning strategy. After the process, the pigment was dried in an oven at 60°C during 24 hours. The Hexadecane/pigment composite was coated with a reflecting film based on TiO_2 matrix containing titania nanoparticles (consisting of 87% anatase and 13% rutile with a primary size of 21 nm purchased from Sigma-Aldrich). With this aim, the hexadecane/pigment composite was put in dispersion in water at 50g/l. An hydrolyzed solution of titanium (IV) n-butoxide containing a 6% wt. of titania nanoparticles (with a primary size of 21nm purchased from Sigma-Aldrich) was then added drop by drop to this dispersion. Once the solution was added, obtained pigments were filtered and cured at 60°C during 12 hours (Table 6.1. [MF]). A last pigment having only the reflecting film around the raw pigment was fabricated (Table 6.1.[F]) to evaluate the contribution of the high TSR functionality separately.

Table 6.1.- Pigments dispersed in a water-based paint to be evaluated in terms of energy saving.

Pigment	Description	Functionality	Effect
UM	Un modified pigment	None	None
F	Functional pigment	High reflectance	Surface level effect
MF	Multifunctional pigment	High reflectance + Thermal storage (PCM)	Bulk level and surface level effects

The preparation method of the colored coating on an opaque substrate (Stainless steel) as a cool coat was the following: the pigment was mechanically dispersed at different percentages (5, 10 and 15%wt.) in a water-based paint. Then Stainless steel substrates were painted with a layer of 50µm of thickness. The paint was applied with a Quadrangular Applicator (ASTM D 823-53) from Neurtek which is a paint spreader of constant coat thickness. The thickness of the painted Stainless steel substrates (theoretically 50 µm) was verified by a portable instrument for measuring coating thickness (Dualscope® FMP100). The obtained results showed a high reproducibility of the layers being the thickness for UM, F and MF, 49.8(1), 50.2(1) and 50.0(1) µm, respectively.

6.1.2.2. Characterization techniques

Total Solar Reflectance (TSR) is the percentage of irradiated energy that is reflected by an object. TSR of the painted substrates was measured in a Perkin Elmer Lambda

950 UV/Vis/NIR System in the wavelength range from 300 to 2500 nm according to ASTM G173 and using poly-tetrafluoroethylene (PTFE) as the white standard.

The lightness (CIELAB lightness L^*) of the painted substrates was measured in a Perkin Elmer Lambda 950 UV/Vis/NIR System in the wavelength from 380nm to 780nm. The TSR of two materials can be compared if their tinting strength (L) is the same, so a relation between L (lightness) and TSR for each material was established by preparing paints with different percentages of pigment.

The *thermal storage capability* of the pigments was tested using *Differential Scanning Calorimetry* measurement that was carried out using a DSC (Mettler Toledo HP DSC827) under nitrogen atmosphere (50 ml/min), using around 5mg as a sample weight in a sealed aluminum pan. A dynamic method with a temperature ranged from -10°C to 50°C at a rate of 5°C/min was used. Melting point, crystallization point and the latent heat of fusion and crystallization of pigments were calculated.

The *thermal performance* of the pigments was evaluated by using painted stainless steel substrates in a simulated experiment (with boxes) comparing UM, F and MF behavior. The evaluated effect was mainly the one related to the surface (high reflectance property) as to be capable of measuring the bulk effect; the pigment must be dispersed in a bulk material to have enough thermal storage capability.

6.1.3. Results and discussion

6.1.3.1 Chromatic properties & NIR reflectance analysis

Total Solar Reflectance and Lightness were measured in paints containing different percentages un-modified (UM), functional (F), multifunctional pigment (MF) and the raw paint (Reference). An interior water-based paint was selected as the matrix and the pigments were mechanically dispersed. Stainless steel substrates were painted with a layer of 50µm of thickness. Table 6.2. below shows the materials prepared and the obtained values for L and TSR.

Table 6.2.- L and TSR of painted substrates with a water-based paint containing different percentages of UM, F and MF pigments.

Pigment	%wt.Pigment	TSR(%)	L
Reference	0	80.98	94.61
UM	5	58.26	64.54
	10	53.86	58.94
	15	51.26	57.03
F	5	69.33	69.01
	10	66.78	64.33
	15	62.79	58.99
MF	5	70.52	69.56
	10	67.87	64.12
	15	63.97	59.49

For each pigment, the linear equation relating TSR and L was calculated (see Figure 6.2.).

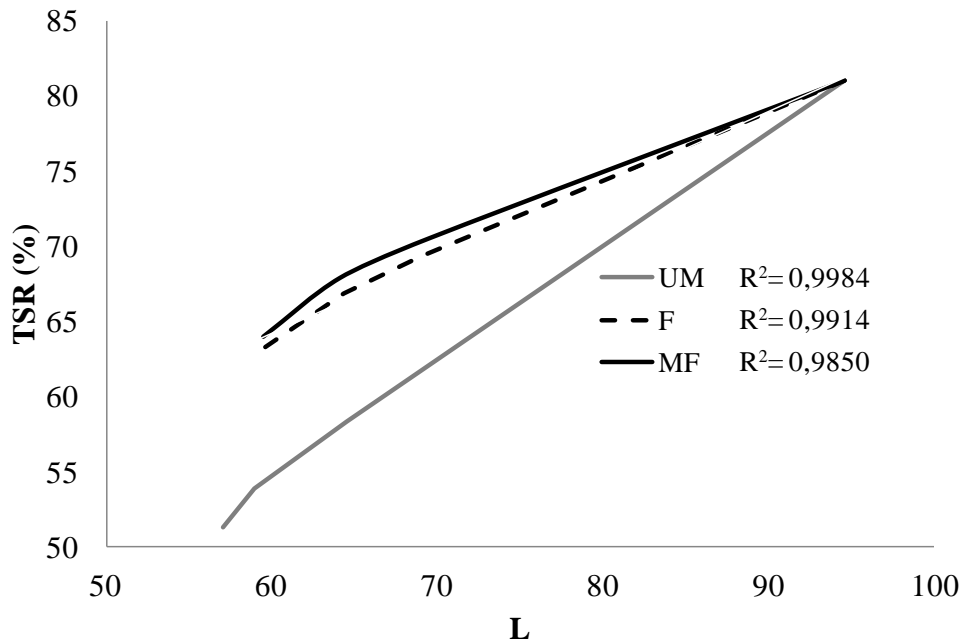


Figure 6.2.- Total Solar Reflectance vs L of the paint containing the Unmodified pigment (UM) compared to the one containing F and MF pigment.

Once, the equation is defined, the TSR for a standard L value of 65 was calculated obtaining a 58.16% of TSR for the UM pigment, 66.65% for F pigment and 67.16% for the MF pigment. The paint containing the multifunctional pigment provides a TSR a 15% higher than the one obtained with the paint containing the unmodified pigment for a standard L of 65.

6.1.3.2. Thermal energy storage capability

The obtained sample (MF) was analyzed by DSC (with the conditions previously detailed) to measure the latent fusion heat and crystallization as well as the melting and crystallization point values. Table 6.3. summarizes the obtained thermal properties of the MF pigment compared with the properties obtained for the raw phase change material (hexadecane).

Table 6.3.- Thermal properties of hexadecane/pigment composites fabricated under different processing conditions.

	Melting point (°C)	Crystallization point (°C)	Latent heat (fusion) (J/g)	Latent heat (Crystallization) (J/g)
Hexadecane	19.11	15.85	217.00	224.00
UM	---	---	---	---
F	---	---	---	---
MF	18.61	13.41	37.18	37.21

The developed multifunctional pigment provides a Latent heat of fusion of 37 J/g (around a 17%wt. hexadecane adsorbed in the pigment)^{8,9} which is consistent with the phase change material adsorbed in previous reports which was considered that was an appropriate amount. The MF pigment starts melting at 16.5°C and finalizes its melting at 21°C (see the thermogram in Figure 6.3.) while the raw hexadecane melts in the range between 17.5°C and 21°C.

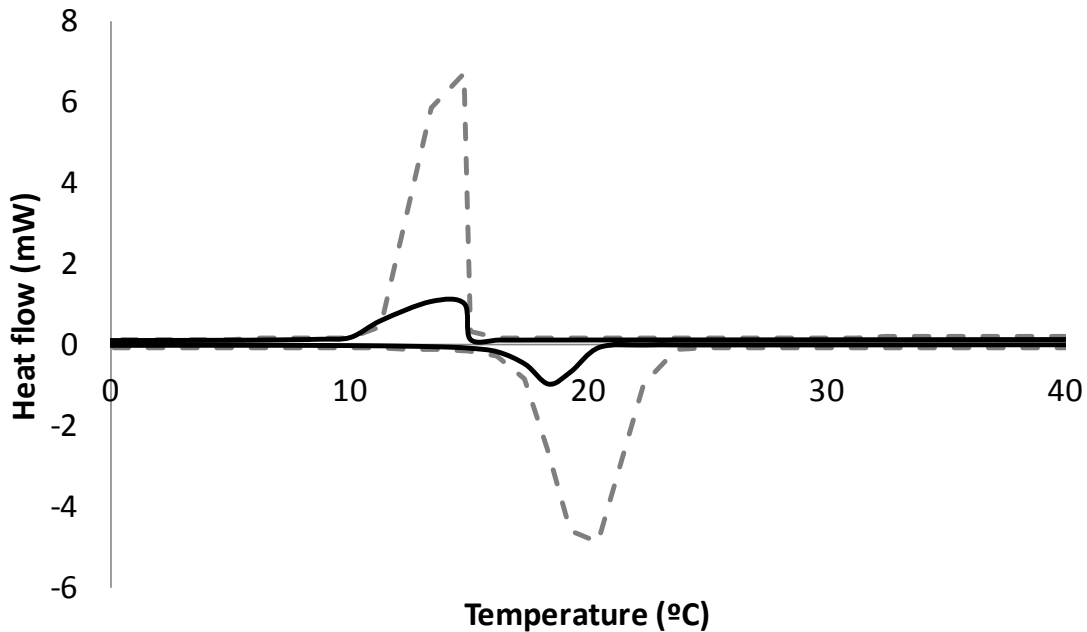


Figure 6.3.- Differential Scanning Calorimetry analysis of MF pigment compared with the raw phase change material (hexadecane).

The recommended temperature values in EN 15251:2007 are 20°C and 26°C for winter and summer, respectively. Since most of the energy is spent for heating purposes, rather than for cooling, a PCM with a freezing/melting range around 20°C is adequate, so MF pigment is a promising candidate for building energy efficiency.

6.1.3.3. Effect of cool colored coating testing the inside air temperature

ABS (Acrylonitrile butadiene styrene) boxes (4x4x4cm) were manufactured and covered with colored stainless steel substrate on their top. An infrared lamp (Philips, BR125IRRed, 250W), was put above the box being the distance between lamp bottom and the box top 30cm, the boxes were irradiated during 20 minutes. Hand Held Four Channel Type K Thermocouple Datalogger with a PFA insulated thermocouple with an operating range from -75°C to +250°C, a resolution of 0.1°C and an accuracy of $\pm 0.2\%$ of reading, was used to record interior air temperature of the centre of the box (T_2) and also to measure the interior surface of the roof (T_1) (see Figure 6.4.).

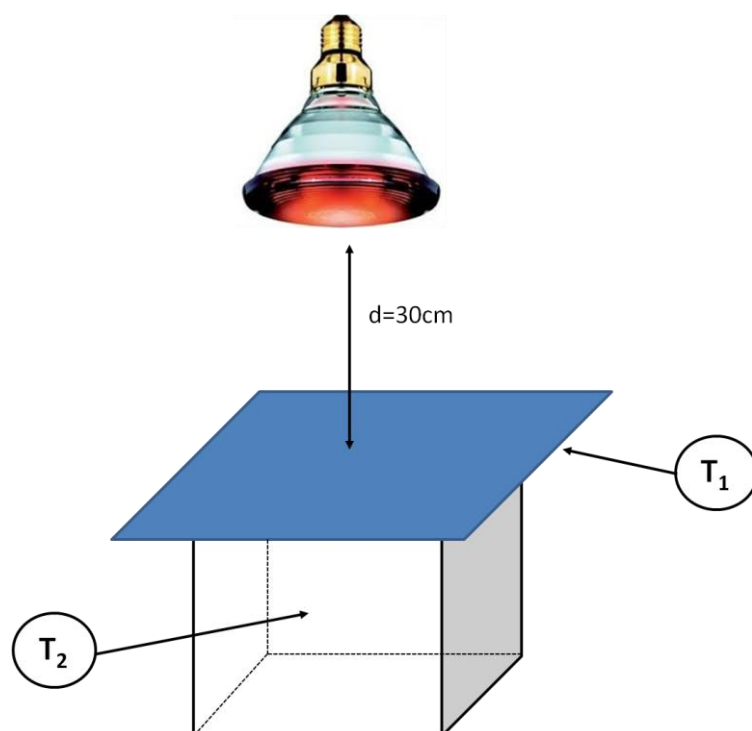


Figure 6.4.- The set up for testing thermal performance showing the situation of the thermocouples and the distance between lamp and roof.

In order to evaluate the thermal performance of the developed pigments at surface level, a substrate painted with a paint containing the unmodified pigment was tested and also a substrate painted with a paint containing the F and MF pigment were tested in the same conditions. As has been explained before, the Solar Reflection of two materials can be compared if their tinting strength (L) is the same. For this reason, paints with the same L were prepared being necessary to use different percentages of pigment on each case (see Table 6.4.).

Table 6.4.- Tested substrates by the experimental simulation.

Pigment	%wt. Pigment	TSR (%)	L
UM	5	58,26	64,54
F	10	66,78	64,33
MF	10	67,87	64,12

The results of the experimental simulation conducted under the same condition, are shown in Figure 6.5.

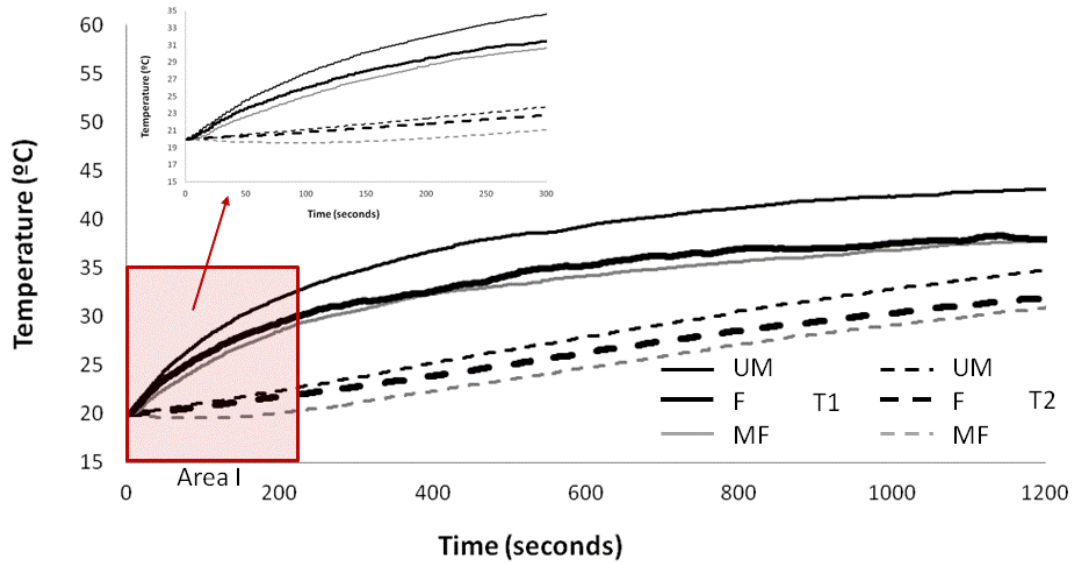


Figure 6.5.- Roof interior temperature (T_1) and Interior air temperature (T_2) of boxes covered with paint containing UM, F and MF pigment.

The interior surface of the roof (T_1) increased gradually being 43.1°C the temperature at the end of the test for the UM, 38.0°C for F and 37.8°C for the MF pigment. The interior air temperature difference (T_2) increased gradually being 34.8°C the final temperature for the UM, 31.9 for F and 31°C the one for the MF pigment. At the beginning of the test (Area I), a plateau region can be observed (during the first 200 seconds of the experiment) coincident with the melting range of the phase change material contained in the MF pigment (finalizes its melting at 21°C).

This test was designed to measure mainly the surface level effect (the effect related to the total solar reflectance) as the stainless steel substrates were painted with a layer of 50 μm of thickness being too thin to observe any bulk effect.

Table 6.5. shows the recorded temperature for each substrate after the 20 minutes of the experiment.

Table 6.5.- Recorded temperatures (interior surface of the roof (T_1) and interior air temperature (T_2) at the end of the simulated test).

Temperature	UM	F	MF
Interior surface of the roof (T_1)	43.1	38.0	37.8
Interior air temperature (T_2)	34.8	31.9	31.0

The interior surface of the roof (T_1) and the interior air temperature (T_2) differences increased gradually in all the cases. As was expected, the main contribution for the thermal regulation effect is provided by the high reflectance property of the pigment. More than the 75% of the temperature reduction of the interior air temperature (T_2) is given by the Solar Reflectance of the pigment. This issue is explained by the low latent heat given by the phase change material to the final material due to the thickness of the paint. As was explained before, the high reflection provides *surface level effect* acting

with sunlight radiation and the thermal storage capability provides a *bulk level effect* acting by temperature changes (Figure 6.6.).

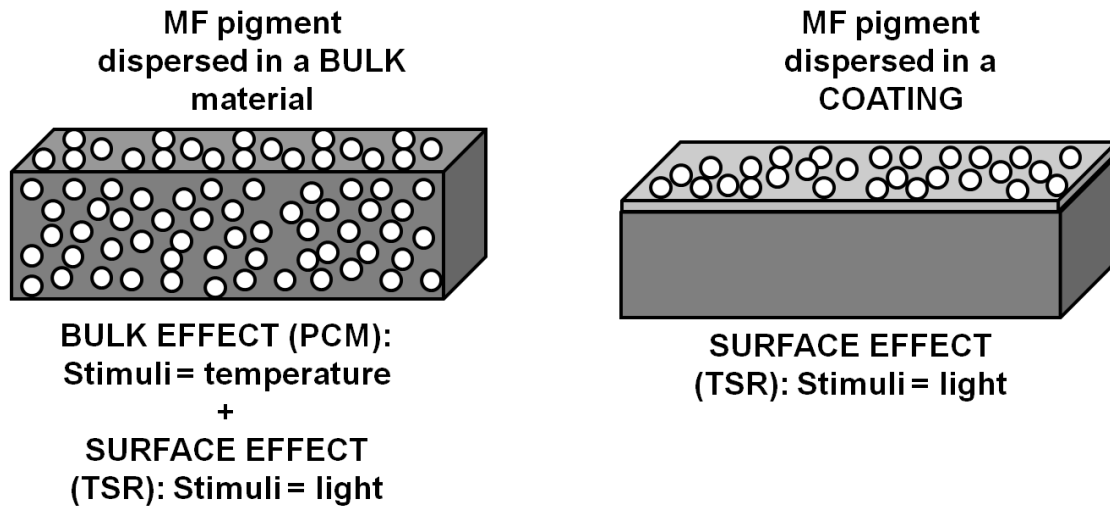


Figure 6.6.- Bulk effect and Surface effect provided by the MF pigment.

Nevertheless, the bulk effect of a pigment containing phase change material was previously tested once dispersed in a 17%wt. content in an epoxy resin. A sandwich panel for a mock-up with a volume of 9m^3 was constructed obtaining a energy saving of 7.4% respect to a sandwich panel containing a UM pigment when a test for maintaining the selected set point (23°C) by an electrically-supplied heating device was carried out^{20,21}. The durability of the pigment containing the phase chace material was also assessed by testing its long term degradation behavior against time and against cycling^{8,9}.

6.1.4. Conclusions

In this study, a multifunctional pigment based on ultramarine blue pigment, having a high reflectance and thermal storage capacity has been developed. Hexadecane/pigment composite was fabricated by capillary impregnation and was further coated with a reflecting film based on TiO_2 matrix containing titania nanoparticles. The developed multifunctional pigment provides a Latent heat of fusion of 37 J/g and a paint containing the multifunctional pigment provides a TSR a 15% higher than a paint containing the unmodified pigment (for a standard L of 65).

The thermal performance of the pigment was evaluated and compared with the reference by using painted stainless steel substrates in a simulated experiment. A difference on the interior air temperature of 4°C was obtained while a temperature

²⁰ Aranzabe, E., Arriortua, M. I., Aranzabe, A., Larrañaga, A., Villasante, P. M. & March, R. Fabrication and stability of Hexadecane/pigment composite for construction sector based on ultramarine blue, *Sustainability in Energy and Buildings (SEB-15)*, Lisbon, Portugal, Oral Contribution (2015).

²¹ Aranzabe, E. Arriortua, M. I., Aranzabe, A., Larrañaga, A., Villasante, P. M. & March, Ultramarine blue pigment with thermal storage capability for its use in buildings, *International Conference on Advanced Building Skins*, Bern, Switzerland, Oral Contribution (2015).

difference of 5.3°C was obtained for the interior surface of the roof. In the tested conditions, more than the 75% of the interior air temperature reduction (T_2) is associated to the Solar Reflectance of the pigment.

Although the test was designed to measure the surface level effect (high reflection), the contribution of each functionality (thermal storage and high reflection) to the thermal regulation effect was previously proved^{8,9,20,21}.

7. RESUMEN GLOBAL DE LOS HALLAZGOS

A continuación se detallan los hallazgos logrados en el transcurso de este trabajo de investigación:

Pigmento con capacidad de almacenamiento térmico

1. El proceso de impregnación a vacío empleando el pigmento azul ultramar como soporte y hexadecano como PCM, ha permitido obtener un pigmento con capacidad de almacenamiento térmico y con una durabilidad apropiada para su empleo en materiales constructivos.
2. El proceso de impregnación capilar (sobre pigmento y empleando hexadecano como PCM) permite obtener un pigmento con una capacidad de almacenamiento térmico mediante un proceso escalable industrialmente, tal y como se ha demostrado en la fabricación de 5kg/batch de pigmento en una planta piloto diseñada para tal fin.
3. La incorporación del pigmento con capacidad de almacenamiento térmico en las paredes de una caseta demostrativa, demuestra la mejora de la eficiencia térmica en edificios.

Pigmento con alta reflexión en el NIR

4. La evaluación de la eficiencia de los pigmentos altamente reflejantes en el infrarrojo cercano ha requerido del diseño de una metodología adecuada para una matriz concreta (pintura base agua). La metodología tiene en cuenta la TSR (Total Solar Reflectance) y la coordenada de color L (luminosidad) de los sistemas preparados con diferentes porcentajes de pigmento.
5. La aplicación de un recubrimiento nanoparticulado sobre una dispersión de pigmento permite aumentar la TSR (porcentaje de energía irradiada que es reflejada por un objeto) del mismo y, por tanto, su capacidad de reflejar el calor.
6. La incorporación del pigmento con alta reflectividad en una pintura en base agua como recubrimiento de un tejado metálico, favorece la eficiencia energética del prototipo de caseta testado.

Pigmento multifuncional (con capacidad de almacenamiento térmico y alta reflexión en el NIR)

7. El proceso de impregnación capilar (sobre pigmento, empleando hexadecano como PCM) seguido de la aplicación de un recubrimiento nanoparticulado permite la obtención de un recubrimiento multifuncional (con capacidad de almacenamiento térmico y alta reflectancia en el NIR).
8. El pigmento multifuncional incorporado en una pintura en base agua como recubrimiento de un tejado metálico, favorece la eficiencia energética del prototipo de caseta testado. Así mismo, se ha comprobado que más del 75% de la reducción de temperatura procede del efecto reflejante del pigmento debido a la fina capa de pintura aplicada sobre la chapa. El efecto de reflectividad en el

NIR del pigmento proporciona un efecto a nivel superficial que se activa con la radiación solar mientras que el efecto de almacenamiento térmico es un efecto a nivel de material que se activa con los cambios de temperatura.

8. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE FUTURO

8.1. Conclusiones.

8.2. Perspectivas de futuro.



8.1. Conclusiones

Las conclusiones más importantes a la que ha conducido el desarrollo y posterior validación de pigmentos cerámicos multifuncionales orientados a la mejora de la eficiencia energética en edificación, son las siguientes:

1. Se ha demostrado la capacidad de fabricar un pigmento con capacidad de almacenamiento térmico y alta reflexión en el infrarrojo, que mejora la eficiencia energética de los edificios una vez disperso en las matrices adecuadas. Este pigmento es de bajo coste y presenta una multifuncionalidad no existente en el mercado.
2. El proceso de impregnación desarrollado, permite adsorber un material cambio de fase en la superficie del pigmento siendo, además, un proceso escalable industrialmente tal y como se ha demostrado en la fabricación de 5kg/batch de pigmento en una planta piloto diseñada para tal fin.
3. El diseño de una metodología adecuada permite evaluar la eficiencia de pigmentos altamente reflejantes en el infrarrojo cercano. Dicha metodología debe aplicarse a una matriz concreta y debe tener en cuenta la TSR (Total Solar Reflectance) y la coordenada de color L (luminosidad) de los sistemas preparados con diferentes porcentajes de pigmento.
4. El proceso de aplicación de un recubrimiento nanoparticulado sobre una dispersión de pigmento permite aumentar la TSR (porcentaje de energía irradiada que es reflejada por un objeto) del mismo y, por tanto, su capacidad de reflejar el calor.

7.2. Perspectivas de futuro

A lo largo de este trabajo de investigación se han ido adquiriendo nuevas competencias que hacen posible la continuidad del proyecto y que promueve nuevas líneas de investigación en torno a la temática estudiada.

A continuación se detallan algunas de las ideas que han surgido durante este trabajo y que forman parte de proyectos que actualmente se encuentran en curso:

- *Desarrollo de pigmentos multifuncionales a partir de otros pigmentos con estructuras diferentes al azul ultramar.*

Se plantea el desarrollo de las funcionalidades adquiridas en otro tipo de soporte. La estructura de azul ultramar, solo proporciona tres colores: rosa, violeta o azul. La incorporación de funcionalidades en pigmentos de otros colores (o incluso en el caso de un material de relleno no colorante), proporcionaría un abanico mayor de aplicaciones.

- *Desarrollo de pigmentos con otras funcionalidades para aplicaciones diferentes al sector edificación.*

En el contexto del proyecto europeo Nanopigmy¹ se han estudiado otras funcionalidades a través del desarrollo de recubrimientos sobre el pigmento. Algunos ejemplos son: antibacteria, anticorrosivo, autolimpiable. El desarrollo de estos pigmentos, partiendo de cualquier tipo de pigmento base, ampliaría radicalmente la aplicabilidad de los mismos. Un ejemplo de aplicación diferente estudiada en el marco del proyecto Nanopigmy es el sector automoción.

¹ More than color: Applying nanotechnologies for the multifunctional ceramic pigments development (FP7- Grant Agreement: 280393).

9. BIBLIOGRAFÍA



Abhat, A. Development of a modular heat exchanger with an integrated latent heat storage. Report no. BMFT FBT 81-050. Germany. Ministry of Science and Technology Bonn (1981).

Abdul Mujeebu, M., Ashraf, N. & Alsawayigh, A. H. Effect of nano vacuum insulation panel and nanogel glazing on the energy performance of office building. *App. Energy* **173**, 141–151 (2016).

Albinati, A. & Willis, B. T. M. The Rietveld Method in neutron and X-ray powder diffraction. *J. Appl. Cryst.*, **15**, 361–374 (1982).

Aranzabe, E., Villasante, P. M., March, R., Arriortua, M. I., Larrañaga, A. & Aranzabe, A. More than color: pigments with thermal storage capacity; processing and degradation behavior. *Adv. Mat. Phy. Chem.* **5**, 171-184 (2015).

Aranzabe, E., Arriortua, M. I., Larrañaga, A., Villasante, P. M., Aranzabe, A. & March, R. Easily scalable production process for a pigment having thermal storage capacity. *Am. J. Chem. App.* **2-4**, 98-105 (2015).

Aranzabe, E., Villasante, P. M., March, R., Arriortua, M. I., Larrañaga, A. & Aranzabe, A. Preparation and characterization of high NIR-reflective pigments based in ultramarine blue. *Energy Build.* **126**, 170–176 (2016).

Aranzabe, E., Arriortua, M. I., Aranzabe, A., Larrañaga, A., Villasante, P. M. & March, R. Fabrication and stability of hexadecane/pigment composite for construction sector based on ultramarine blue, *Sustain. Energy Build. (SEB-15)*, Lisbon, Portugal. Oral Contribution (2015).

Aranzabe, E. Arriortua, M. I., Aranzabe, A., Larrañaga, A., Villasante, P. M. & March, R. Ultramarine blue pigment with thermal storage capability for its use in buildings, *International Conference on Advanced Building Skins*, Bern, Switzerland. Oral Contribution (2015).

Aste, N., Caputo, P., Buzzetti, M. & Fattore, M. Energy efficiency in buildings: What drives the investments? The case of Lombardy Region. *Sust. Cities Soc.* **20**, 27–37 (2016).

ASTM D 1621–00. Standard Test Method for Compressive Properties Of Rigid Cellular Plastics. This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959.

Bao, W., Ma, F., Zhang, Y., Hao, X., Deng, Z., Zou, X. & Gao, W. Synthesis and characterization of Fe³⁺ doped Co_{0.5}Mg_{0.5}Al₂O₄ inorganic pigments with high near-infrared reflectance. *Powder Technol.* **292**, 7–13 (2016).

Bax, L., Cruxent, J. & Komornicki, J., Advanced materials for energy efficient buildings. Key to innovation integrated solution. Innovative chemistry for energy efficiency of buildings in smart cities. Cefic. *Eur. Chem. Ind. Coun.* (2013).

Biswas, K., Shrestha, S. S., Bhandari, M. S. & Desjarlais, A. O. Insulation materials for commercial buildings in North America: An assessment of lifetime energy and environmental impacts. *Energy Build.* **112**, 256–269 (2016).

Bruno, F., Belusko, M., Liu, M. & Tay, N. H. S. Using solid-liquid phase change materials (PCMs) in thermal energy storage systems. *Adv. Therm. Energy Stor. Sys.* **4**, 201–246 (2015).

Buddhi, D. & Sawhney, R. L. Proceedings on thermal energy storage and energy conversion (1994).

Carbonari, A., De Grassi, M., Di Perna, C. & Principi, P. Numerical and experimental analyses of PCM containing sandwich panels for prefabricated walls. *Energy Build.* **38**, 472–483 (2006).

Carl Zeiss SMT-Nano Technology division. Instruction manual of Ultra Gemini-II de Carl Zeiss SMT electronic microscopy (2010).

Celik, S., Family, R. & Menguc, M. P. Analysis of perlite and pumice based building insulation materials. *J. Build. Eng.* **6**, 105–111 (2016).

Cellat, K., Beyhan, B., Kazanci, B., Konuklu, Y. & Paksoy, H. Direct incorporation of butyl stearate as phase change material into concrete for energy saving in buildings. *J. Clean Energy Tech.* **5**, **1**, 64–68 (2017).

- Chabriac, P. A., Gourdon, E., Gle, P., Fabbri, A. & Lenormand, H. Agricultural by-products for building insulation: Acoustical characterization and modeling to predict micro-structural parameters. *Constr. Build. Mater.* **112**, 158–167 (2016).
- Charlsson, B., Stymme, H. & Wattermark, G. An incongruent heat of fusion system $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ made congruent through modification of chemical composition of the system. *Sol. Energy* **23**, 333–350 (1979).
- Chena, Y., Shih, Y. & Yu, Y. Stearyl alcohol modified expanded graphite / paraffin phase change composite. *Int. J. Appl. Sci. Eng.* **11**, 227-233 (2013).
- Chua, K. J., Chou, S. K., Yang, W. M. & Yan, J. Achieving better energy-efficient air conditioning – A review of technologies and strategies. *App. Energy* **104**, 87–104 (2013).
- Common carbon metric for measuring energy use & reporting greenhouse gas emissions from building operations. *Sustain. Build. Clim. Ini.* (2010).
- Cooper, M. J. The Analysis of powder diffraction data. *Acta Cryst.*, **A38**, 264–269 (1982).
- Cui, Y., Xie, J., Liu, J. & Pan, S. Review of phase change materials integrated in building walls for energy saving. *Procedia Eng.* **121**, 763–770 (2015).
- D'Agostino, D. Assessment of the progress towards the establishment of definitions of Nearly Zero Energy Buildings (nZEBs) in European Member States. *J. Build. Eng.* **1**, 20–32 (2015).
- De Gracia, A. & Cabeza, L. F. Phase change materials and thermal energy storage for buildings. *Energy Build.* **103**, 414–419 (2015).
- Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of the 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC (2009).
- Directive 2010/31/EU of the European Parliament and of the Council of 19 May 2010 on the energy performance of buildings. *Official Journal of the European Union*. L153/13 (2010).

Directive 2012/27/EU of the European Parliament and of the Council of 25 October 2012 on energy efficiency, amending Directives 2009/125/EC and 2010/30/EU and repealing Directives 2004/8/EC and 2006/32/EC Text with EEA relevance (2012).

European Commission, EUR 24283-energy-efficient Buildings PPP Multiannual Roadmap and Longer Term Strategy, 2010, <http://dx.doi.org/10.2777/10074>. Luxembourg.

EVE (Ente Vasco de la Energía). Estrategia Energética de Euskadi 2020 (2015).

Faivre, C., Bellet, D. & Dolino, G. Phase transitions of fluids confined in porous silicon: a differential calorimetry investigation. *Euro. Phys. J. B* **7**, 19–36 (1999).

Fang, G., Chen, Z. & Li, H. Synthesis and properties of microencapsulated paraffin composites with SiO₂ shell as thermal energy storage materials. *Chem. Eng. J.* **163**, 154–159 (2010).

Faraji, M., Alami, M. E. & Najam, M. Thermal Control of Building using latent heat storage south wall. *J. Math. Comput. Sci.* **10**, 212–227 (2014).

Faulkner, E. B. & Schwartz, R. J. High Performance Pigments, 2nd Edition. ISBN: 978-3-527-31405-8 (2009).

Feldman, D., Banu, D., Hawes, D. & Ghanbari, E. Obtaining an energy storing building material by direct incorporation of an organic phase change material in gypsum wallboard. *Sol. Energy Mater.* **22**, 231–242 (1991).

Fleet, M. E. & Liu, X. X-ray absorption spectroscopy of ultramarine pigments: A new analytical method for the polysulfide radical anion S₃⁻ chromophore. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **65**, 75–79 (2010).

Geetha, N. B. & Velraj, R. Passive cooling methods for energy efficient buildings with and without thermal energy storage – A review. *Energ Educ Sci Tech-A.* **29**, 913–946 (2012).

Giraldo, C., Tobón, J. I. & Restrepo Baena, O. J. Ultramarine blue pigment: A non-conventional pozzolan. *Constr. Build. Mater.* **36**, 305–310 (2012).

- Giro-Paloma, J., Martínez, M., Cabeza, L. & Fernández, I. Types, methods, techniques, and applications for microencapsulated phase change materials (MPCM): A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **53**, 1059–1075 (2016).
- Gobierno Vasco. PCTI Euskadi 2020: una estrategia de especialización inteligente (2014).
- Goitandia, A. M., Materiales con cambio de fase (PCMs) soportados en matrices inorgánicas: preparación, estudio y aplicación. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco (2015).
- Goitandia, A. M., Beobide, G., Aranzabe, E. & Aranzabe, A. Development of content-stable phase change composites by infiltration into inorganic porous supports. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **134**, 318–328 (2015).
- Griffiths, P. R. & Haseth, J. A. Fourier Transform Infrared Spectrometry. Wiley. ISBN: 978-0-471-19404-0. (1986).
- Han, A., Ye, M., Liu, L., Feng, W. & Zhao, M. Estimating thermal performance of cool coatings colored with high near-infrared reflective inorganic pigments: Iron doped $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ compounds. *Energy Build.* **84**, 698–703 (2014).
- Han, A., Ye, M., Zhao, M., Liao, J. & Wu, T. Crystal structure, chromatic and near-infrared reflective properties of iron doped YMnO_3 compounds as colored cool pigments. *Dye. Pigment.* **99**, 527–530 (2013).
- Han, A., Zhou, Y., Ye, M., Feng, S., Du, H. & Yang, R. Near-infrared reflectance and thermal performance of $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nanoribbon as a novel cool brown pigment. *Dye. Pigment.* **123**, 242–247 (2015).
- Hawes, D. W., Banu, D. & Feldman, D. Latent heat storage in concrete. *Sol. Energy Mater.* **19**, 335–348 (1989).
- He, F., Wang, X. & Wu, D. New approach for sol–gel synthesis of microencapsulated n-octadecane phase change material with silica wall using sodium silicate precursor. *Energy* **67**, 223–233 (2014).

Hedayati, H. R., Sabbagh Alvani, A. A., Sameie, H., Salimi, R., Moosakhani, S., Tabatabaee, F. & Amiri Zarandi, A. Synthesis and characterization of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ as a near-infrared reflective color tunable nano-pigment. *Dye. Pigment.* **113**, 588–595 (2015).

Huang, T. C., Parrish, W. Accurate and rapid reduction of experimental X-ray data. *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 123–124 (1975).

Huang, L., Günther, E., Doetsch, C. & Mehling, H. Subcooling in PCM emulsions—Part 1: Experimental. *Thermoch. Acta* **509**, 93–99 (2010).

Instituto Nacional de Estadística (INE). Censo de Edificios (2011).

Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE). Guía técnica para la rehabilitación de la envolvente térmica de los edificios. Soluciones con aislamiento de poliuretano (2007).

Instituto para la diversificación y ahorro de energía (IDAE). Análisis del consumo energético del sector residencial en España. *Dpto. Planif. Est.* ISBN-13: 978-84-96680-39-5 (2014).

International Energy Agency. Implementing Agreement on Energy Conservation through Energy Storage. Annex 17 “Advanced Thermal Energy Storage through Phase Change Materials and Chemical Reactions – Feasibility Studies and Demonstration projects”. Final Report (2009).

International Energy Agency. Key World Energy Statistics (2015).

International Energy Agency (IEA). State of the Art Review: Applying Energy Storage in Building of the Future. Subtask A&B Report. Annex 23 (2013).

ISO 13320:2009. Particle size analysis by Laser diffraction methods (2009).

Jamekhorshid, A., Sadrameli, S. M. & Farid, M. A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **31**, 531–542 (2014).

Jenkins, R. y Snyder, R.L. Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. John Wiley & Sons. ISBN: 978-0-471-51339-1 (1996).

- Jeong, S., Jeon, J., Lee, J. & Kim, S. Optimal preparation of PCM/diatomite composites for enhancing thermal properties. *Int. J. Heat. Mass. Trans.* **62**, 711–717 (2013).
- Jose, S., Prakash, A., Laha, S., Natarajan, S. & Reddy, M. L. Green colored nano-pigments derived from Y_2BaCuO_5 : NIR reflective. *Dye. Pigment.* **107**, 118–126 (2014).
- Jose, S., Jayaprakash, A., Laha, S., Natarajan, S., Nishanth, K. G. & Reddy, M. L. P. $YIn_{0.9}Mn_{0.1}O_3-ZnO$ nano-pigment exhibiting intense blue color with impressive solar reflectance. *Dye. Pigment.* **124**, 120–129 (2016).
- Karaipekli, A. & Sarı, A. Development and thermal performance of pumice/organic PCM/gypsum composite plasters for thermal energy storage in buildings. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **149**, 19–28 (2016).
- Kedl, R. J. & Stovall, T. K. Activities in support of the wax-impregnated wallboard concept. U.S. Department of Energy: thermal energy storage researches activity review. New Orleans, Louisiana, USA (1989).
- Khudhair, A. M. & Farid, M. M. A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials. *Energy Convers. Manag.* **45**, 263–275 (2004).
- Konstantinidou, C. V. Integration of thermal energy storage in buildings. The University of Texas at Austin. Master Thesis. (2010).
- Konuklu, Y., Ersoy, O. & Gokce, O. Easy and industrially applicable impregnation process for preparation of diatomite-based phase change material nanocomposites for thermal energy storage. *App. Therm. Eng.* **91**, 759–766 (2015).
- Kumari, L. S., Rao, P. P., Radhakrishnan, A. N. P., James, V., Sameera, S. & Koshy, P. Brilliant yellow color and enhanced NIR reflectance of monoclinic $BiVO_4$ through distortion in VO_4^{3-} tetrahedral. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **112**, 134–143 (2013).
- Kuznik, F., David, D., Johannes, K. & Roux, J. A review on phase change materials integrated in building walls. *Renew. Sustain. Energy. Rev.* **15** (1), 379–391 (2012).
- Lee, T., Hawes, D. W., Banu, D. & Feldman, D. Control aspects of latent heat storage and recovery in concrete. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **62**, 217–237 (2000).

- Li, H., Chen, H., Li, X. & Sanjayan, J. G. Development of thermal energy storage composites and prevention of PCM leakage. *App. Energy*. **135**, 225–233 (2014).
- Li, C., Hong, T. & Yan, D. An insight into actual energy use and its drivers in high-performance buildings. *App. Energy* **131**, 394–410 (2014).
- Li, X., Sanjayan, J. G. & Wilson, J. L. Fabrication and stability of form-stable diatomite/paraffin phase change material composites. *Energy Build.* **76**, 284–294 (2014).
- Liang, S., Li, Q., Zhu, Y., Chen, K., Tian, C., Wang, J. & Bai, R. Nanoencapsulation of n-octadecane phase change material with silica shell through interfacial hydrolysis and polycondensation in miniemulsion. *Energy* **93**, 1684–1692 (2015).
- Liu, L., Han, A., Ye, M. & Feng, W. The evaluation of thermal performance of cool coatings colored with high near-infrared reflective nano-brown inorganic pigments: Magnesium doped ZnFe₂O₄ compounds. *Sol. Energy* **113**, 48–56 (2015).
- Liu, R., Zhang, F., Su, W., Zhao, H. & Wang, C. Impregnation of porous mullite with Na₂SO₄ phase change material for thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **134**, 268–274 (2015).
- Ma, Y., Sun, S., Li, J. & Tang, G. Preparation and thermal reliabilities of microencapsulated phase change materials with binary cores and acrylate-based polymer shells. *Thermoch. Acta* **588**, 38–46 (2014).
- Mastrapostoli, E., Karlessi, T., Pantazaras, A., Kolokotsa, D., Gobakis, K. & Santamouris, M. On the cooling potential of cool roofs in cold climates: Use of cool fluorocarbon coatings to enhance the optical properties and the energy performance of industrial buildings. *Energy Build.* **69**, 417–425 (2014).
- Memon, S. A. Phase change materials integrated in building walls: A state of the art review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **31**, 870–906 (2014).
- Memon, S. A., Lo, T. Y., Barbhuiya, S. A. & Xu, W. Development of form-stable composite phase change material by incorporation of dodecyl alcohol into ground granulated blast furnace slag. *Energy Build.* **62**, 360–367 (2013).

Mettler Toledo. Instruction manual of DSC HP DSC827.

Mondal, S. Phase change materials for smart textiles—An overview. *App. Therm. Eng.* **28**, 1536–1550 (2008).

Morishige, K. & Kawano, K. Freezing and melting of water in a single cylindrical pore: the pore-size dependence of freezing and melting behavior. *J. Chem. Phys.* **110**, 4867–4872 (1999).

Naciones Unidas (1998). Protocolo de Kioto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático.

Nejat, P., Jomehzadeh, F., Taheri, M. M., Gohari, M. & Abd. Majid, M. Z. A global review of energy consumption, CO₂ emissions and policy in the residential sector (with an overview of the top ten CO₂ emitting countries). *Renew. Sustain. Energy Rev.* **43**, 843–862 (2015).

Nomura, T., Okinaka, N. & Akiyama, T. Impregnation of porous material with phase change material for thermal energy storage. *Mater. Chem. Phys.* **115**, 846–850 (2009).

Oliver, A. Integración de materiales de cambio de fase en placas de yeso reforzadas con fibras de polipropileno. Aplicación a sistemas de refrigeración y calefacción pasivos para almacenamiento de calor latente en edificios. Tesis Doctoral. E.T.S. Arquitectura, Universidad Politécnica de Madrid (2009).

Oró, E., De Gracia, A., Castell, A., Farid, M. & Cabeza, L. Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications. *App. Energy* **99**, 513–33 (2012).

Oya, T., Nomura, T., Tsubota, M., Okinaka, N. & Akiyama, T. Thermal conductivity enhancement of erythritol as PCM by using graphite and nickel particles. *App. Therm. Eng.* **61**, 825–828 (2013).

Pérez-Lombard, L., Ortiz, J. & Pout, C. A review on buildings energy consumption information. *Energy Build.* **40**, 394–398 (2008).

Petter Jelle, B. Start-Up Creation. *Elsevier*, 119–181 (2016).

Py, X., Olives, R. & Mauran, S. Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material. *Int. J. Heat Mass Trans.* **44**, 2727–2737 (2001).

Ramírez-Villegas, R., Eriksson, O. & Olofsson, T. Assessment of renovation measures for a dwelling area – impacts on energy efficiency and building certification. *Build. Environ.* **97**, 26–33 (2015).

Raoux, S. & Ibm, T. J. Phase change memory (PCM) materials and devices. *Adv. Non-Vol. Mem. Sto. Tech.* **1**, 161–199 (2014).

Raj, A. K. V., Prabhakar Rao, P., Sameera, S. & Divya, S. Pigments based on terbium-doped yttrium cerate with high NIR reflectance for cool roof and surface coating applications. *Dye. Pigment.* **122**, 116–125 (2015).

Real Decreto 2429/79, de 6 de Julio. Norma Básica de la Edificación NBE-CT79 sobre Condiciones Térmicas en los edificios (1979).

Real Decreto 314/2006, de 17 de marzo, por el que se aprueba el Código Técnico de la Edificación (2006).

Revel, G. M., Martarelli, M., Emiliani, M., Gozalbo, A., Orts, M. J., Bengoechea, M. A., Delgado, L. G., Gaki, A., Katsiapi, A., Taxiarchou, M., Arabatzis, I., Fasaki, I. & Hermanns, S. Cool products for building envelope – Part I: Development and lab scale testing. *Sol. Energy* **105**, 770–779 (2014).

Rietveld, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Cryst.* **22(1)**, 151–152 (1967).

Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.* **2**, 65–71 (1969).

Rodríguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B Condens. Matter* **192**, 55–69 (1993).

Rodríguez-Carvajal, J. Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns. Fullprof. (1994).

Rodríguez-Carvajal, J. Recent Developments of the Program FullProf. *Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter*. **26**, 12–19 (2001).

Rodríguez-Ubinas, E., Ruiz-Valero, L., Vega, S. & Neila, J. Applications of phase change material in highly energy-efficient houses. *Energy Build.* **50**, 49–62 (2012).

Roman, K. K., O'Brien, T., Alvey, J. B. & Woo, O. Simulating the effects of cool roof and PCM (phase change materials) based roof to mitigate UHI (urban heat island) in prominent US cities. *Energy* **96**, 103–117 (2016).

Ruparathna, R., Hewage, K. & Sadiq, R. Improving the energy efficiency of the existing building stock: A critical review of commercial and institutional buildings. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **53**, 1032–1045 (2016).

Sakata M., Cooper M.J. An analysis of the Rietveld refinement method. *J. Appl. Cryst.*, **12**, 554–563 (1979).

Salunkhe, P. B. & Shembekar, P. S. A review on effect of phase change material encapsulation on the thermal performance of a system. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **16**, 5603–5616 (2012).

Sarı, A., Alkan, C., Karaipekli, A. & Uzun, O. Microencapsulated n-octacosane as phase change material for thermal energy storage. *Sol. Energy* **83**, 1757–1763 (2009).

Sarı, A. & Karaipekli, A. Preparation, thermal properties and thermal reliability of palmitic acid/expanded graphite composite as form-stable PCM for thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 571–576 (2009).

Scherrer, P. Bestimmung der Grosse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachr Ges Wiss Gottingen*. **26**, 98–100 (1918).

Schiavoni, S., D'Alessandro, F., Bianchi, F. & Asdrubali, F. Insulation materials for the building sector: A review and comparative analysis. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **62**, 988–1011 (2016).

Shapiro, M. Development of the enthalpy storage materials, mixture of methyl stearate and methyl palmitate. Florida Solar Energy Center (1989).

- Shapiro, M. Development of the enthalpy storage materials, mixture of capric acid and lauric acid with fire retardants. Florida Solar Energy Center (1989).
- Sharma, A., Tyagi, V. V., Chen, C. R. & Buddhi, D. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **13**, 318–345 (2009).
- Sierra-Pérez, J., Boschmonart-Rives, J., Dias, A. C. & Gabarrell, X. Environmental implications of the use of agglomerated cork as thermal insulation in buildings. *J. Clean. Prod.* **126**, 97–107 (2016).
- Soares, N., Costa, J. J., Gaspar, A. R. & Santos, P. Review of passive PCM latent heat thermal energy storage systems towards buildings' energy efficiency. *Energy Build.* **59**, 82–103 (2013).
- Song, J., Qin, J., Qu, J., Song, Z., Zhang, W., Xue, X., Shi, Y. & Zhang, T. The effects of particle size distribution on the optical properties of titanium dioxide rutile pigments and their applications in cool non-white coatings. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **130**, 42–50 (2014).
- Sotomayor, M. E., Krupa, I., Várez, A. & Levenfeld, B. Thermal and mechanical characterization of injection moulded high density polyethylene/paraffin wax blends as phase change materials. *Renew. Energy* **68**, 140–145 (2014).
- Soumya, S., Mohamed, A. P., Mohan, K. & Ananthakumar, S. Enhanced near-infrared reflectance and functional characteristics of Al-doped ZnO nano-pigments embedded PMMA coatings. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **143**, 335–346 (2015).
- Stojanovic, Z. Determination of particle size distributions by laser diffraction. Review paper. *New Mat.* **67**, 11–20 (2012).
- Stuart, B. Infrared spectroscopy; Fundamentals and applications. John Wiley and Sons, LTD. West Sussex (2004).
- Sun, Z., Zhang, Y., Zheng, S., Park, Y. & Frost, R. L. Preparation and thermal energy storage properties of paraffin/calcined diatomite composites as form-stable phase change materials. *Thermoch. Acta* **558**, 16–21 (2013).

Tan, B., Yavuz, Y., Otay, E. N. & Çamlıbel, E. Optimal selection of energy efficiency measures for energy sustainability of existing buildings. *Comput. Oper. Res.* **66**, 258–271 (2015).

Transition to Sustainable Buildings Strategies and Opportunities to 2050. *International Energy Agency (IEA)*. ISBN: 978-92-64-20241-2 (2012).

Tyagi, V. V. & Buddhi, D. PCM thermal storage in buildings: A state of art. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **11**, 1146–1166 (2007).

Tyagi, V. V., Kaushik, S. C., Tyagi, S. K. & Akiyama, T. Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **15**, 2, 1373–1391 (2011).

Van der Maas, J. H. Basic infrared spectroscopy. Heyden and Sons, LTD, Spectrum House, London NW (1972).

Vieites, E., Vassileva, I. & Arias, J. E. European Initiatives Towards Improving the Energy Efficiency in Existing and Historic Buildings. *Energy Proc.* **75**, 1679–1685 (2015).

Wang, J. L., Li, Y. Q., Byon, Y. J., Mei, S. G. & Zhang, G. L. Synthesis and characterization of NiTiO₃ yellow nano pigment with high solar radiation reflection efficiency. *Powder Technol.* **235**, 303–306 (2013).

Wiles D.B. & Young R.A, A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. *J. Appl. Cryst.*, **14**, 149–151 (1981).

Will, G., Parrish, W., Huang, T. C. Crystal-structure refinement by profile fitting and least-squares analysis of powder diffractometer data. *J. Appl. Cryst.*, **16**, 611–622 (1983).

Xu, B. & Li, Z. Paraffin/diatomite composite phase change material incorporated cement-based composite for thermal energy storage. *App. Energy* **105**, 229–237 (2013).

Xue, X., Qin, J., Song, J., Qu, J., Shi, Y., Zhang, W., Song, Z., Jiang, L., Li, J., Guo, H. & Zhang, T. The methods for creating energy efficient cool gray building coatings—

Part I: Preparation from white and black pigments. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **130**, 587–598 (2014).

Young R. A., Mackie P. E. & Dreele, R. B. Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns. *J. Appl. Cryst.*, **10**, 262–269 (1977).

Young R.A. & Wiles D.B. Profile shape functions in Rietveld refinements. *J. Appl. Cryst.*, **15**, 430–438 (1982).

Young R. A., Sakthivel A. Bimodal distributions of profile-broadening effects in Rietveld refinement. *J. Appl. Cryst.*, **21**, 416–425 (1982).

Young, R. A. The Rietveld method. International Union of Crystallography-Oxford Science Publications, Oxford (1995).

Zalba, B., Marín, J., Cabeza, L. F. & Mehling, H. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *App. Therm. Eng.* **23**, 251–283 (2003).

Zhang, H. L., Baeyens, J., Degrève, J., Cáceres, G., Segal, R. & Pitié, F. Latent heat storage with tubular-encapsulated phase change materials (PCMs). *Energy* **76**, 66-72 (2014).

Zhang, M., Medina, M. A. & King, J. B. Development of a thermally enhanced frame wall with phase-change materials for on-peak air conditioning demand reduction and energy savings in residential buildings. *Int. J. Energy Res.* **29**, 795–809 (2005).

Zhang, D., Tian, S. & Xiao, D. Experimental study on the phase change behavior of phase change material confined in pores. *Sol. Energy* **81**, 653–660 (2007).

Zhang, H., Wang, X. & Wu, D. Silica encapsulation of n-octadecane via sol-gel process: A novel microencapsulated phase-change material with enhanced thermal conductivity and performance. *J. Coll. Inter. Sci.* **343**, 246–255 (2010).

Zhao, F., Lee, S. H. & Augenbroe, G. Reconstructing building stock to replicate energy consumption data. *Energy Build.* **117**, 301–312 (2015).

Zhao, X., Zhang, Y., Huang, Y., Gong, H. & Zhao, J. Synthesis and characterization of neodymium doped yttrium molybdate high NIR reflective nano pigments. *Dye. Pigment.* **116**, 119–123 (2015).

Zhou, D., Zhao, C. Y. & Tian, Y. Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications. *App. Energy* **92**, 593–605 (2012).

Zhu, M., Ji, R., Li, Z., Wang, H., Liu, L. & Zhang, Z. Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass. *Constr. Build. Mater.* **112**, 398–405 (2016).

Zou, J., Zhang, P., Liu, C. & Peng, Y. Highly dispersed (Cr, Sb)-co-doped rutile pigments of cool color with high near-infrared reflectance. *Dye. Pigment.* **109**, 113–119 (2014).

Links

<http://www.colourcoil.com/radiativeproperties.html>. Último acceso: Noviembre 2016.

http://datateca.unad.edu.co/contenidos/401539/exe2%20de%20agosto/leccion_42_instrumentacion_en_espectroscopia.html. Último acceso: Septiembre 2016.

<http://dfc-economiahistoria.blogspot.com/2011/12/la-insostenibilidad-del-paradigma.html>. Último acceso: Septiembre 2016.

<http://www.energiayrehabilitacion.com/sostenibilidad/consumo-energetico/consumo-de-energia-segun-sectores/>. Último acceso: Septiembre 2016.

http://www.inkworldmagazine.com/issues/2003-08/view_features/high-performance-pigments-105024#sthash.mCv8xiVM.dpuf. Último acceso: Noviembre 2016.

<http://www.intechopen.com/books/biofuels-economy-environment-and-sustainability/the-possibility-of-future-biofuels-production-using-waste-carbon-dioxide-and-solar-energy>. Último acceso: Octubre 2016.

<http://www.ipcc.ch/ipccreports/tar/wg3/index.php?idp=96>. Último acceso: Octubre 2016.

http://www.micronal.de/portal/basf/ien/dt.jsp?setCursor=1_290823. Último acceso: Octubre 2016.

<http://www.terra.org/categorias/articulos/emisiones-de-gases-de-efecto-invernadero-en-espana-1990-2012>. Último acceso: Octubre 2016.

https://en.wikipedia.org/wiki/Energy_hierarchy. Último acceso: Noviembre 2016.

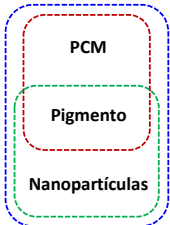
10. TÉCNICAS INSTRUMENTALES

En el presente capítulo se describe la metodología experimental utilizada para llevar a cabo el estudio de los pigmentos y materiales desarrollados durante esta investigación. Si bien los detalles de cada técnica se aportan más adelante, el estudio se aborda tanto desde una perspectiva experimental, como desde una perspectiva pre-industrial de validación de los materiales.

Perspectiva experimental

La Tabla 10.1. presenta los materiales empleados para el desarrollo de cada uno de los pigmentos, así como, los materiales finales en los que se dispersaron dichos pigmentos.

Tabla 10.1.- Materiales empleados en el desarrollo de los diferentes pigmentos.

MATERIALES EMPLEADOS	PIGMENTOS DESARROLLADOS	MATERIALES DESARROLLADOS
	Pigmento con capacidad de almacenamiento térmico	Resina EPOXI +17 %wt. pigmento
	Pigmento con alta reflexión en el infrarrojo cercano (NIR)	Pintura base agua +10 %wt
	Pigmento con capacidad de almacenamiento térmico y alta reflexión en el NIR	Pintura base agua +10 %wt

Dependiendo del material o pigmento, el estudio realizado ha sido diferente tal y como se recoge en la Tabla 10.2.

Tabla 10.2.- Estudio realizado a los diferentes materiales y pigmentos.

	Material	Estudio realizado
Materiales empleados	PCM (n-hexadecano)	Estudio térmico (DSC, TGA) Estudio químico (FTIR) Estudio cristalográfico (DRX)
	Pigmento azul ultramar	Estudio químico (fluorescencia RX) Estudio micro-estructural (SEM, dispersión láser) Estudio cristalográfico (DRX)
	Nanopartículas (Al_2O_3 y TiO_2)	Estudio cristalográfico (DRX)
Pigmentos desarrollados	Pigmento con capacidad de almacenamiento térmico	Estudio térmico (DSC) Estudio micro-estructural (dispersión láser) Estudio cristalográfico (termo-DRX)
	Pigmento altamente reflejante en el infrarrojo cercano	Estudio micro-estructural (SEM, dispersión láser)
	Pigmento multifuncional	Estudio térmico (DSC) Estudio óptico (TSR)

En los subsiguientes apartados se procede a describir los detalles de cada técnica aplicada.

10.1. Estudio químico

10.1.1. Espectroscopía de infrarrojo medio

La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, el infrarrojo medio y el lejano. El infrarrojo lejano ($400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y se emplea en espectroscopía rotacional. El infrarrojo cercano (aprox. $14000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) excita sobretonos o vibraciones armónicas, mientras que el infrarrojo medio ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) se emplea para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional. Así, mediante la utilización del infrarrojo medio, es posible identificar los grupos funcionales más importantes de los PCM.

Un espectrofotómetro infrarrojo mide la frecuencia de la luz infrarroja absorbida por un compuesto. La Figura 10.1. muestra el esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro de infrarrojos¹⁻³.

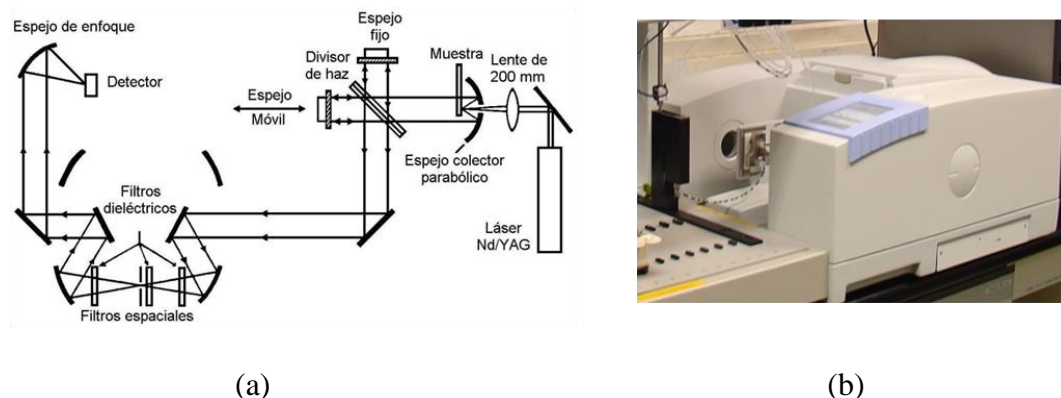


Figura 10.1.- (a) Esquema de un espectrofotómetro de infrarrojo⁴ y (b) equipo Perkin Elmer Spectrum One.

El análisis de las muestras se ha realizado en un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum One en el intervalo de $450\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$, con una resolución de 4 cm^{-1} . El procesamiento de datos se ha realizado mediante el software “Spectrum V2.00”.

La preparativa de muestra ha sido la siguiente: los materiales con cambio de fase fundidos, se han soportado sobre pastillas de bromuro de potasio (KBr) preformadas.

¹ Griffiths, P. R. & Haseth, J.A. Fourier Transform Infrared Spectrometry. Wiley (1986).

² Stuart, B. Infrared spectroscopy; Fundamentals and applications. John Wiley and Sons, LTD. West Sussex (2004).

³ Van der Maas, J. H. Basic infrared spectroscopy. Heyden and Sons, LTD, Spectrum House, London NW (1972).

⁴ http://datateca.unad.edu/contenidos/401539//leccion_42_instrumentacion__espectroscopia.html.

10.1.2. Fluorescencia Rayos X

La fluorescencia de rayos X se basa en la emisión que se produce en una muestra cuando es irradiada con radiación X. El método más habitual utiliza tubos de rayos X para excitar las muestras, que al absorber el haz primario emiten sus propios rayos X característicos. Este método es uno de los más utilizados para la identificación cualitativa de elementos con números atómicos superiores a 8. También se utiliza, a menudo, para el análisis semicuantitativo y cuantitativo. Una de las ventajas importantes de este método es que no es destructivo como la mayoría de las técnicas de análisis elemental.

Un espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) utiliza como fuente de radiación un tubo de rayos X para provocar la emisión de rayos X secundarios de una muestra. La radiación emitida por la muestra contiene las líneas de rayos X características de los elementos que la componen. La dispersión de estos rayos X secundarios en un espectro permite identificar los elementos presentes en la muestra. La intensidad de la línea característica de rayos X está relacionada con la concentración del elemento que las produce en la muestra analizada. Esto permite hacer análisis cuantitativos de la mayoría de los elementos.

Para producir la emisión de rayos X de una muestra es preciso excitarla previamente con radiación X primaria. En el proceso de excitación se crean huecos en las capas más internas del átomo que pasan a ser ocupados por electrones de capas superiores. Las transiciones electrónicas que se producen para ocupar las vacantes creadas conllevan la emisión de rayos X secundarios.

La fuente de radiación primaria más común en FRX es un tubo de rayos X. Los componentes principales de estos tubos son un filamento de wolframio y un ánodo o anticátodo metálico introducidos en un tubo de vidrio a alto vacío. El filamento se calienta mediante el paso de una corriente eléctrica, lo que produce una nube de electrones. Estos son acelerados mediante un potencial negativo hacia el ánodo. La rápida deceleración de estos electrones al interactuar con los átomos del ánodo libera energía en forma de rayos X, lo que produce un espectro continuo. El impacto de los electrones puede también ionizar los átomos del ánodo expulsando electrones de las capas más internas. Los electrones de capas más externas tienden a reemplazar las vacantes creadas, emitiendo así rayos X con longitudes de onda características del material del ánodo. El espectro de rayos X generado consiste en un continuo y un conjunto de líneas características ($K\alpha$ y $K\beta$). La radiación sale del tubo a través de una ventana, que normalmente es de berilio.

Las medidas de fluorescencia de rayos X sobre el pigmento referencia se han realizado en un equipo Bruker S8 Tiger 4K trabajando a 4 Kw y hasta 60 Kv y 170 mA. Para la realización de la medida, se ha fabricado un pellet de pigmento prensado a 200 bar.

10.2. Estudio térmico

10.2.1. Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC: Differential Scanning Calorimetry) es una técnica analítica térmica basada en el calentamiento (o enfriamiento) de la muestra y de una referencia a una velocidad preseleccionada. Mediante esta técnica, se mide el flujo de calor compensante para mantener la temperatura de la muestra y la celda de referencia iguales, dentro de los límites de un programa determinado (Figura 10.2.).

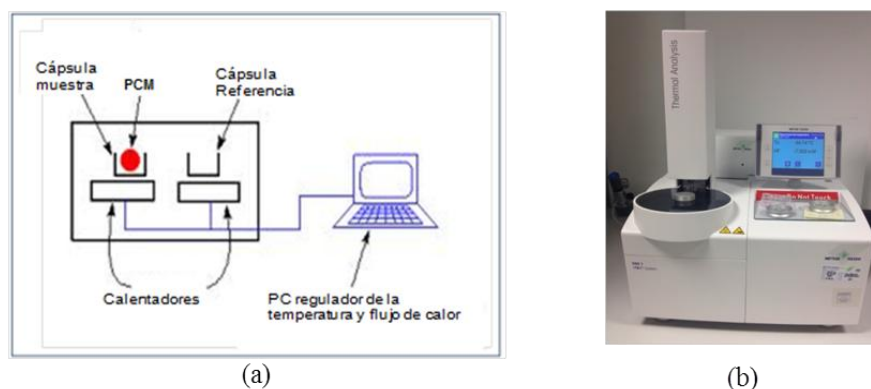


Figura 10.2.- Calorimetría diferencial de barrido: (a) esquema de un equipo convencional y (b) equipo DSC HP DSC827 de Mettler Toledo.

En relación al presente trabajo, la DSC permite conocer información fundamental para la caracterización de materiales con cambio de fase como son las temperaturas de transición y la energía térmica de almacenamiento.

Las temperaturas de transición (fusión/cristalización) se determinan a partir de los máximos de DSC que pueden observarse durante el calentamiento y enfriamiento de la muestra. En concreto, para estudiar el de cambio de fase hay que definir la temperatura de inicio del cambio de fase T_S , la temperatura del máximo T_P y la temperatura de finalización T_E (Figura 10.3.). La temperatura de inicio y la temperatura final del cambio de fase, vienen determinadas por la intersección entre la extrapolación de la línea base y las tangentes de la curva del DSC. La energía térmica de almacenamiento, es la medida de la energía térmica almacenada por unidad de volumen o de peso del material. La energía de almacenamiento térmico correspondiente al cambio de fase se determina integrando el pico de DSC asociado al evento térmico (Figura 10.3)⁵⁻⁷.

⁵ Faivre, C., Bellet, D. & Dolino, G. Phase transitions of fluids confined in porous silicon: a differential calorimetry investigation. *Euro. Phys. J. B* **7**, 19–36 (1999).

⁶ Morishige, K. & Kawano, K. Freezing and melting of water in a single cylindrical pore: the pore-size dependence of freezing and melting behavior. *J. Chem. Phys.* **110**, 4867–4872 (1999).

⁷ Zhang, D., Tian, S. & Xiao, D. Experimental study on the phase change behavior of phase change material confined in pores. *Sol. Energy* **81**, 653–660 (2007).

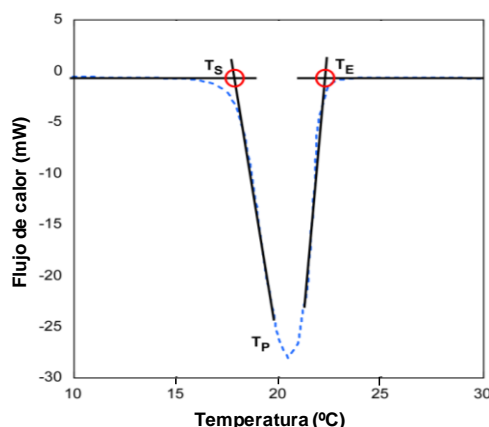
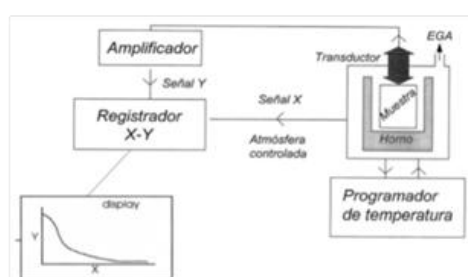


Figura 10.3.- Determinación de parámetros en una curva de DSC.

En esta investigación se ha empleado un calorímetro diferencial de barrido DSC HP DSC827 de Mettler Toledo. Durante la medida se ha aplicado un gradiente de temperatura que ha permitido determinar la temperatura a la cual comienza la transición de fase del material⁸. Para ello, se ha empleado una rampa de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una rampa enfriamiento de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para llevar a cabo los análisis, se han pesado 4–10 mg de muestra y se han colocado en un crisol de aluminio con tapa agujereada. El ensayo se ha realizado con un caudal de $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrógeno.

10.2.2. Análisis termogravimétrico

La termogravimetría es una técnica en la que se determina la variación de la masa de una muestra en función del tiempo o de la temperatura de operación, cuando ésta sigue un cierto régimen de calentamiento en una atmósfera controlada⁹.



(a)



(b)

Figura 10.4.- Termogravimetría: (a) esquema de un equipo convencional y (b) equipo Q600-0802-SDT de TA Instruments.

Para llevar a cabo este ensayo se ha utilizado el equipo Q series Q600-0802-SDT de la casa TA Instruments (Figura 10.4.). Para ello, se ha aplicado un programa de

⁸ Mettler Toledo. Instruction manual of DSC HP DSC827.

⁹ Bayés-García, L., Ventol, L., Cordobilla, R., Benages, R., Calvet, T. & Cuevas-Diarte, M. A. Phase Change Materials (PCM) microcapsules with different shell compositions: Preparation, characterization and thermal stability. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 1235–1240 (2010).

temperatura que permite determinar las variaciones de peso del material en función del tiempo o temperatura. Se ha empleado una rampa de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para los análisis se han pesado en torno a 10 mg de material en un crisol de platino. Todos los ensayos se han realizado con un caudal de 100 mL/min de nitrógeno.

10.2.3. Conductividad térmica

La difusividad térmica de las pinturas se ha medido empleando el equipo MicroFlashTM Laser Flash Apparatus (LFA 457), de acuerdo a las normas ASTM E-1461, DIN 30905 y DIN EN 821. Las medidas se han realizado entre temperatura ambiente y 900°C en atmósfera de nitrógeno.

El Método Láser o Light Flash consiste en calentar la superficie inferior de la muestra por un pulso de energía corto. El cambio de temperatura resultante en la superficie superior de la muestra se mide con un detector de infrarrojos (Figura 10.5.).

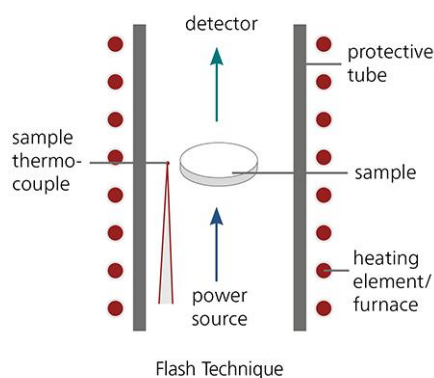


Figura 10.5.- Principio de medida del método láser.

El curso típico de las señales se presenta en la Figura 10.6. Cuanta más alta es la difusividad térmica de la muestra, más inclinado es el incremento de la señal.

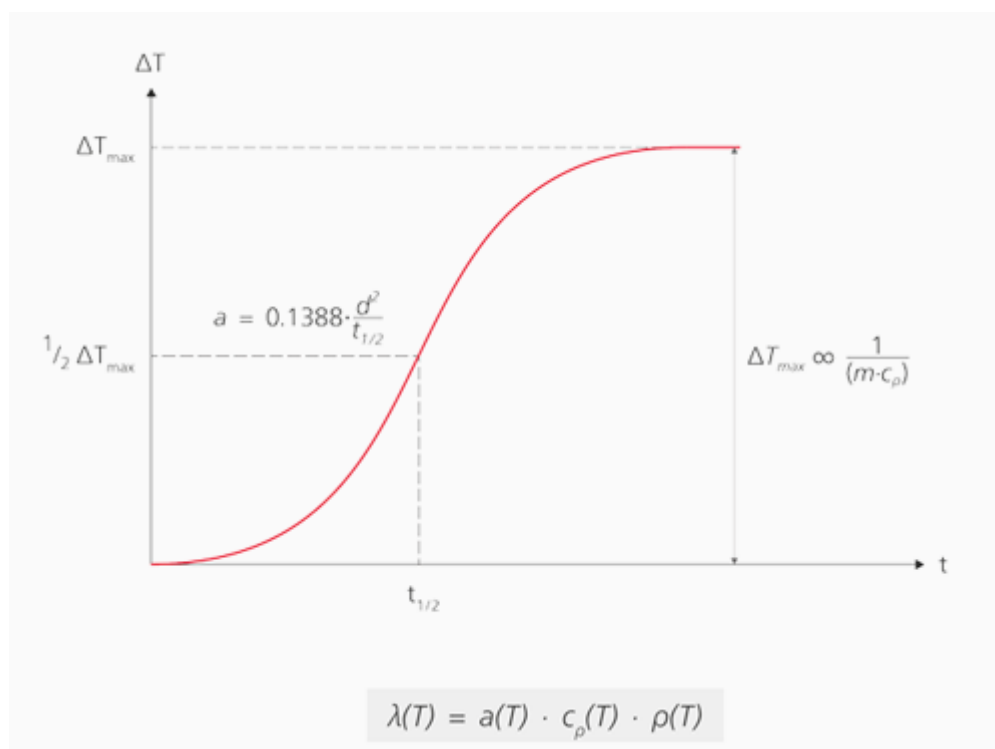


Figura 10.6.- Señal típica de la medida del método láser.

La difusividad térmica se ha calculado mediante la ecuación de Parker¹⁰:

$$\alpha = 0.1388 \frac{L^2}{t_{0.5}}$$

Donde L es el espesor de la muestra (mm) y $t_{0.5}$ es el valor del tiempo a la altura mitad de la señal de subida. Los valores de difusividad térmica se han empleado para el cálculo de la conductividad térmica mediante la siguiente ecuación:

$$\lambda = a \rho c_p$$

Donde λ es la conductividad térmica, α es la difusividad térmica, ρ es la densidad y c_p es la capacidad calorífica.

10.3. Estudio microestructural

10.3.1. Microscopía electrónica de barrido

Las diferentes técnicas de microscopía electrónica se basan en el análisis de los efectos que se producen de la interacción electrones-material, en la que se generan diferentes procesos de absorción y emisión (Figura 10.7.). Adecuados sistemas de

¹⁰ Parker, W. J., Jenkins, R. J., Butler, C. P., Abbott, G. L. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity. *J. Appl. Phys.* **32**, 1679–1684 (1961).

detección para cada uno de los procesos, permiten obtener información sobre la muestra irradiada.

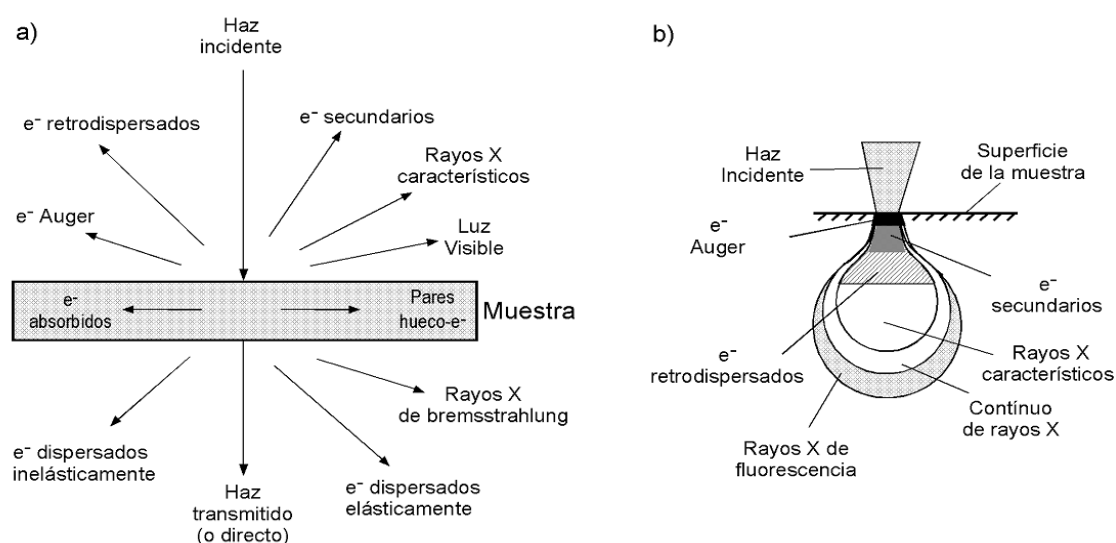


Figura 10.7.- (a) Efectos producidos en una muestra cuando ésta es irradiada con un haz de electrones; (b) Origen de los electrones analizados en un microscopio MEB cuando el haz índice sobre una muestra.

El microscopio electrónico funciona con un haz de electrones generados por un cañón electrónico, acelerados por un alto voltaje y focalizados por medio de lentes magnéticas, todo ello en alto vacío. Los electrones interactúan con la muestra y la amplificación se produce por un conjunto de lentes magnéticas, que forman una imagen sobre una placa fotográfica o sobre una pantalla sensible al impacto de los electrones que transfiere la imagen formada a la pantalla de un ordenador. Además, estos aparatos suelen combinar la posibilidad de obtener imágenes de gran resolución con el análisis químico de pequeñas áreas del material.

Desde el punto de vista de la microscopía electrónica de barrido (MEB) interesa analizar los electrones secundarios y los retrodispersados. El origen de estos electrones se muestra en la Figura 10.7.b: los retrodispersados son electrones del haz que han sido dispersados elásticamente al colisionar con núcleos y los electrones de los átomos; estos electrones proporcionan imágenes con información composicional. El número de electrones retrodispersados varía con el número atómico promedio ($\langle Z \rangle$) de la muestra, de tal manera que cuanto mayor es Z , mayor es la probabilidad de choque y mayor es la cantidad de electrones retrodispersados. Por lo tanto, las imágenes con menor número atómico promedio aparecerán más oscuras que las de mayor ($\langle Z \rangle$). Además, estos electrones pueden aportar información topográfica de la muestra, en función del modo de trabajo del detector y son sensibles a la orientación cristalina. Los electrones secundarios son electrones arrancados de las capas más externas de los átomos y proporcionan imágenes de la topografía superficial de la muestra. La cantidad de electrones secundarios dispersados depende de la energía del haz incidente, de la densidad y de la topografía de la superficie de la muestra.

Otra emisión importante que resulta de la interacción del haz de electrones con los átomos de las muestras, son los rayos X, con energía y longitud de onda característicos de los elementos que constituyen la muestra. Esta radiación se recoge por un detector adecuado para obtener el microanálisis del material. El detector utilizado en los microanálisis mostrados en esta memoria es un espectrómetro de dispersión de energía (EDX), que analiza de forma simultánea las energías de los fotones de rayos X, en todo el intervalo desde el boro hasta el uranio. Cuando un haz electrónico suficientemente acelerado, incide en la superficie de un sólido, se produce, entre otros fenómenos, la ionización de los átomos presentes en el mismo; esto es, la pérdida de electrones internos. Cuando un átomo se encuentra en este estado, otro electrón de la capa más externa salta a la capa deficitaria, y rellena el hueco producido (Figura 10.8.). Este salto implica la liberación de energía, cuyo valor es igual a la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su orbital correspondiente. Dicha energía se manifiesta de dos formas: mediante emisión de una radiación electromagnética (rayos X) o por emisión de otro electrón de un orbital exterior (electrón Auger). La probabilidad de que tenga lugar una u otra emisión queda determinada por el rendimiento de fluorescencia.

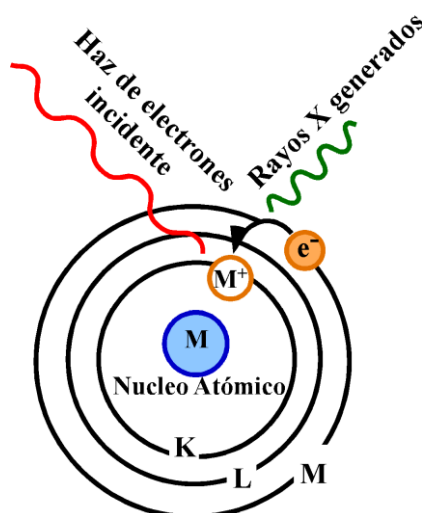


Figura 10.8.- Principio de análisis de un espectrómetro EDX. Si la ionización del átomo se produce por la expulsión de un electrón de la capa K la emisión resultante se identifica como radiación K.

Los análisis morfológicos, microestructurales y composicionales de las muestras se han realizado en un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), JEOL JSM-6400, con filamento de wolframio. La configuración de este microscopio incluye un analizador de energía dispersada de rayos X, Oxford Inca Pentafet X3 (EDX), provisto de un software de adquisición de datos INCA Energy 350. Este equipo está instalado en los Servicios Generales de Investigación (SGIker), de la UPV/EHU (Figura 10.9.).



Figura 10.9. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), JEOL JSM-6400.

10.3.2. Análisis de distribución de tamaño de partícula mediante dispersión láser

En las últimas décadas, la dispersión láser ha pasado a ser el procedimiento dominante en el análisis de tamaño de partículas. En concreto, la dispersión láser de bajo ángulo (LALLS, low angle laser light scattering) es uno de los métodos más utilizados en la industria para la determinación de tamaño de partículas. El intervalo aplicable de acuerdo con la ISO13320¹¹ es de 0,1 a 3000 μm . Este tipo de instrumentación se desarrolló hace unos 20 años y su fundamento consiste en medir el tamaño de las partículas mediante la dispersión de un haz de luz láser cuando atraviesa una suspensión de partículas en un medio determinado, siendo el ángulo de dispersión inversamente proporcional al tamaño de la partícula¹². Los láseres de He-Ne ($\lambda = 0,63 \mu\text{m}$) son los más comunes, ya que proporcionan mayor estabilidad (especialmente con respecto a la temperatura) y una mejor relación señal-ruido, que los láseres de diodo que ofrecen un amplio intervalo de longitudes de onda.

Para este estudio se ha utilizado un analizador de tamaños de partícula Mastersizer 2000 de la casa Malvern (Figura 10.10.). Este equipo tiene un intervalo de medida de 0,02 a 2000 μm , en cumplimiento con la norma ISO13320 de diciembre de 2009.

¹¹ ISO 13320:2009. Particle size analysis by Laser diffraction methods (2009).

¹² Stojanovic, Z. Determination of particle size distributions by laser diffraction. Review paper. *New Mat.* **67**, 11–20 (2012).

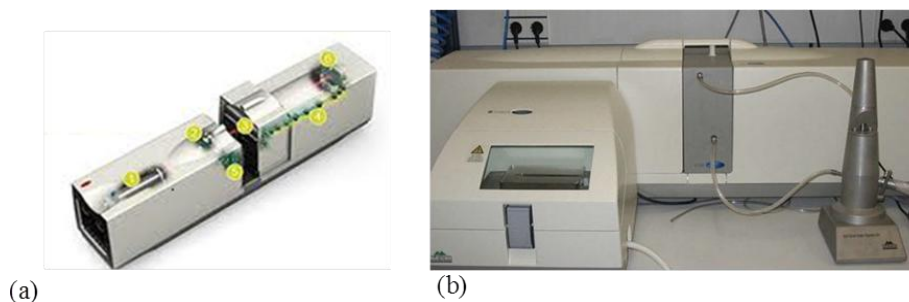


Figura 10.10.- (a) Esquema equipo difracción laser Mastersizer 2000 y (b) equipo Mastersizer 2000.

10.4. Estudio mecánico

La resistencia a la compresión de un material que falla debido a la rotura de una fractura se puede definir, en límites bastante ajustados, como una propiedad independiente. Sin embargo, la resistencia a la compresión de los materiales que no se rompen en la compresión, como es el caso de las espumas de poliuretano, se define como la cantidad de esfuerzo necesario para deformar el material una cantidad arbitraria, siendo habitualmente este valor un 10 % de deformación respecto al valor de espesor inicial de la probeta, según la norma ISO 844 y ASTM 1621¹³. Así, estas normas se utilizan para investigar el comportamiento del plástico celular, determinando la resistencia a la compresión, esfuerzo a la compresión en deformaciones pre-definidas, el módulo de compresión, y otros aspectos de la relación tensión/deformación en compresión bajo las condiciones definidas. La muestra de ensayo se posiciona entre los dos platos paralelos, entonces se comprime a lo largo de su eje principal a una velocidad constante de desplazamiento hasta que la muestra se ha deformado un 10 % respecto a su altura original. Para llevar a cabo este ensayo de resistencia a la compresión se ha utilizado el equipo Instron 3369 (ver Figura 10.11.), siguiendo la norma ASTM 1621, a 23 ± 2 °C, una humedad relativa de 50 ± 5 %, un espesor de probeta $25 \pm 0,5$ mm y una velocidad de compresión de $2,5 \pm 0,25$ mm·min⁻¹.

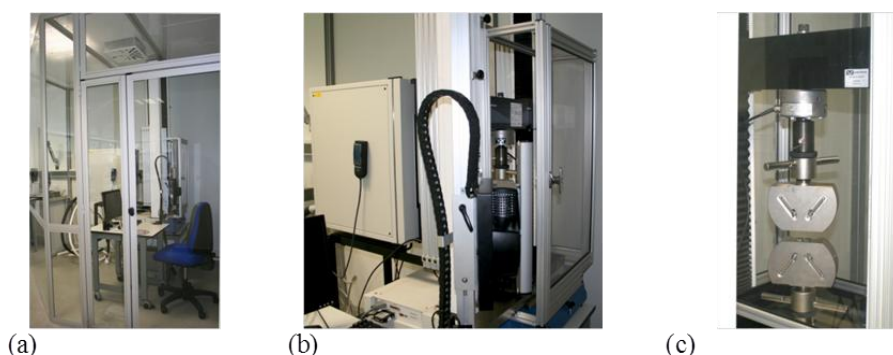


Figura 10.11.- (a, b) Fotografía exterior del equipo Instron 3369 y (c) uno de los accesorios del equipo Instron 3369.

¹³ ASTM D 1621–2000. Standard Test Method for Compressive Properties Of Rigid Cellular Plastics. This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959.

10.5. Estudio óptico

La cantidad de energía solar total que absorbe la capa superior determina la acumulación de calor de una superficie revestida. La temperatura de la superficie depende, en gran medida, de la duración de la exposición. Para lograr superficies frescas, los pigmentos del revestimiento tienen que reflejar tanta energía como sea posible. Esta capacidad de reflexión se expresa en el valor de reflectancia solar total (TSR), siendo 100% una reflexión total y, cero, total absorción.

Los pigmentos con valores TSR elevados muestran una reflexión elevada. Los revestimientos blancos tradicionales exhiben una reflectancia solar total de 75% o más, la cual, por definición, absorberá 25% de la energía incidente. Un revestimiento negro a base de pigmento negro carbón puede tener un TSR de tan solo 4% y, por lo tanto, absorberá 96% de la energía solar incidente.

Las medidas de reflectancia solar, de acuerdo con la normas G173 y E903 ASTM, deben utilizar una esfera de integración, un intervalo de medición de la longitud de onda de entre 300 y 2500 nm, y un ángulo de incidencia de la luz sobre la muestra no mayor de 15°. La reflectancia solar se obtiene multiplicando los coeficientes de peso de la distribución espectral solar estándar y tomando un promedio pesado. La reflectancia solar se determina individualmente en tres rangos de longitud de onda: ultravioleta/visible (300-780 nm), infrarrojo cercano (780-2500 nm), y espectro total completo (300-2500 nm). Las medidas se han realizado en un equipo Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR.

10.6. Estudio cristalográfico

10.6.1. Difracción de rayos X en muestra policristalina

La difracción de rayos X se ha empleado fundamentalmente con el objetivo de estudiar el cambio producido en la estructura cristalina a temperatura ambiente de los compuestos sintetizados por efecto de la variación uno de los parámetros internos, x , $\langle r_A \rangle$ y $\sigma^2(r_A)$, manteniendo los otros dos constantes. Esta técnica, además, sirve para el estudio de cambios producidos en la estructura con el aumento de la temperatura y la identificación de fases cristalinas tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo debido a que todos los sólidos cristalinos tienen su difractograma característico (huella dactilar).

Los rayos X son una radiación electromagnética con una longitud de onda, λ , del mismo orden de magnitud (unos pocos Å) que los parámetros de celda de los cristales¹⁴. Cuando esta radiación incide sobre la nube electrónica de los átomos de una red cristalina, éstos se convierten en emisores puntuales de esa misma radiación. La radiación emitida por cada átomo se expande en forma de onda esférica e interfiere con

¹⁴ Jenkins, R. & Snyder, R.L. Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. John Wiley & Sons (1996).

la creada por los átomos del entorno. La interferencia resultante puede ser destructiva o constructiva.

Las direcciones en las que la interferencia es constructiva coinciden con las que debería llevar la radiación incidente si fuese reflejada por los diferentes planos atómicos que componen la red cristalina. Este principio de reflexión queda recogido de forma sencilla en la conocida Ley de Bragg:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

donde θ es el ángulo de incidencia de la radiación y d_{hkl} (Å) es la distancia entre dos planos consecutivos definidos por un vector de componentes hkl.

Una de las más importantes ventajas de la difracción de rayos X respecto a otros tipos de difracción es precisamente la alta resolución en d_{hkl} cuando se mide un difractograma de polvo en condiciones idóneas.

Sin embargo, esta técnica también presenta un inconveniente importante: la magnitud de la interacción de los rayos X con los átomos es proporcional al número atómico (Z) de los mismos. Esto significa que si una muestra se compone de átomos muy próximos en la tabla periódica esta técnica no será capaz de distinguirlos debido a la pequeña diferencia porcentual en número de electrones. Este efecto se repite cuando en un compuesto se encuentran presentes simultáneamente átomos con Z grandes y pequeños: en dicho caso la dispersión de los rayos X por éstos últimos queda enmascarada por la de aquellos con números atómicos elevados. Asimismo, la difracción de los rayos X también es dependiente del ángulo de dispersión θ , de tal modo que cuanto mayor sea el valor de $\sin\theta/\lambda$ menor es el poder de dispersión.

Los diagramas de difracción de rayos X, medidos a temperatura ambiente, se registraron en el difractómetro Philips X'Pert del Servicio General de investigación (SGIker) de Rayos X de la UPV/EHU. Este instrumento presenta una geometría tipo Bragg-Brentano y está equipado con anticátodo de cobre. Las condiciones de medida aplicadas en el generador fueron 40 kV y 40 mA.

10.6.2. El Método de Rietveld.

El método de Rietveld fue desarrollado a principio de los años sesenta para el afinamiento de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de neutrones con longitud de onda constante^{15,16}. Con posterioridad, su utilización se ha extendido a la difracción de rayos X¹⁷⁻²⁰.

¹⁵ Rietveld H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Cryst.*, **22**, 151–152 (1967).

¹⁶ Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65–71 (1969).

¹⁷ Young R. A., Mackie P. E. & Dreele, R. B. Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns. *J. Appl. Cryst.*, **10**, 262–269 (1977).

¹⁸ Wiles D.B. & Young R.A, A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. *J. Appl. Cryst.*, **14**, 149–151 (1981).

El método de Rietveld permite el afinamiento de estructuras cristalinas de moderada complejidad ajustando, mediante mínimos cuadrados, el perfil completo del diagrama de difracción a un perfil calculado para un modelo estructural (que depende de los parámetros a afinar). No existe un paso intermedio para extraer los factores de estructura de las reflexiones individuales a partir de las intensidades medidas para cada posición 2θ del difractograma.

El método de Rietveld se basa en la minimización de la función residuo:

$$\rho = \sum w_i [y_i - y_{ic}]^2 \quad (1) \text{ siendo:}$$

N Número total de posiciones $2\theta_i$.

w_i Factor de pesada (peso estadístico de cada reflexión).

y_i Número de cuentas observadas para cada ángulo $2\theta_i$.

y_{ic} Número de cuentas calculado para cada ángulo $2\theta_i$ a partir de la expresión:

$$y_{ic} = S \sum L_k |F_k|^2 W(2\theta_i - 2\theta_k) T_k P_k + y_{ib} \quad (2)$$

K Número de reflexiones que contribuyen a y_i en una posición $2\theta_i$.

S Factor de escala.

L_k Factores de Lorentz, polarización y multiplicidad de la reflexión k .

F_k Factor de estructura de la reflexión k .

W Función de perfil de la reflexión k .

T_k Factor de transmisión.

P_k Función de orientación preferente de la muestra.

y_{ib} Intensidad del fondo continuo en la posición $2\theta_i$.

La minimización de la expresión (1) conduce al afinamiento de dos tipos de parámetros: estructurales y de perfil, pudiéndose destacar:

- Parámetros estructurales:

- Coordenadas reducidas de cada átomo: x_i, y_i, z_i .
- Factores de ocupación: n_i .
- Parámetros de agitación térmica (isotrópicos o anisotrópicos).

- Parámetros de perfil:

- Factores de escala: S .
- Parámetros U, V, W , que determinan la evolución angular de la anchura a media altura de la reflexión k , según la expresión: $FWHM^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W$

¹⁹ Young R.A. & Wiles D.B. Profile shape functions in Rietveld refinements. *J. Appl. Cryst.*, **15**, 430–438 (1982).

²⁰ Young R.A. The Rietveld Method. International Union of Crystallography, *Oxford Science Publications* (1995).

- Posición del cero del detector: $2\theta_0$.
- Parámetros de celda: a, b, c, α , β , γ .
- Parámetros del fondo continuo: mi.
- Parámetro de asimetría: P.
- Parámetros de orientación preferente: G1, G2.

La bondad de los afinamientos se expresa mediante los siguientes factores de acuerdo RP, RWP, RB, y RE, definidos por las siguientes expresiones¹⁵:

$$\text{Perfil RP} = 100 \frac{\sum |y_i - y_{ic}|}{\sum |y_i|}$$

$$\text{Perfil ponderado RWP} = 100 \frac{\sum [w_i |y_i - y_{ic}|^2]}{\sum w_i |y_i|^2}^{1/2}$$

$$\text{Bragg RB} = 100 \frac{\sum |I_i - I_{ic}|}{\sum |I_i|}$$

$$\text{Esperado RE} = 100 \left[\frac{(N-P+C)}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

siendo:

w_i Factor de pesada (peso estadístico de cada reflexión).

y_i Número de cuentas observadas para cada ángulo $2\theta_i$.

y_{ic} Número de cuentas calculado para cada ángulo $2\theta_i$ a partir de la expresión (2).

I_i Intensidad integrada para cada ángulo $2\theta_i$.

I_{ic} Intensidad integrada calculada para cada ángulo $2\theta_i$.

$(N-P+C)$ Número de grados de libertad.

En principio, en un afinamiento estructural preciso y correcto, los factores RWP y RE deben tener valores próximos. No obstante, en la práctica RWP resulta ser mucho menor que RE. El índice de bondad del ajuste, $\chi^2 = (RWP / RE)^2$, que debiera ser próximo a la unidad, está sujeto a errores sistemáticos, fundamentalmente derivados de la representación deficiente de la función del perfil²¹.

Por el contrario, el factor de acuerdo RB refleja la calidad del modelo estructural, ya que está relacionado con el área de los máximos de difracción y no con su forma. Pero es RWP el factor de acuerdo más representativo.

Unos valores adecuados de los factores de acuerdo son condición necesaria para considerar un afinamiento como correcto. No obstante, este criterio debe acompañarse con el examen de la diferencia entre el difractograma observado y el calculado, con el fin de detectar posibles errores sistemáticos.

Previo al proceso normal de afinamiento utilizando el método de Rietveld, es necesario conocer el modelo estructural aproximado de la fase a estudiar: parámetros de celda, grupo espacial y coordenadas atómicas. Consideremos el caso del afinamiento de

²¹ Young R. A., Sakthivel A. Bimodal distributions of profile-broadening effects in Rietveld refinement. *J. Appl. Cryst.*, **21**, 416–425 (1982).

una fase isoestructural con otra ya conocida (modelo estructural a utilizar). A grandes rasgos, las etapas que se pueden distinguir durante el afinamiento son las siguientes:

El primer paso a dar es el afinamiento del factor de escala como única variable. El examen de los difractogramas calculado, observado y diferencia da una idea sobre la validez del modelo estructural utilizado, así como de la posible existencia de impurezas en la muestra estudiada.

El difractograma diferencia permite detectar posibles errores en el modelo estructural (presencia de máximos y mínimos aislados), así como en los parámetros de celda (máximos y mínimos solapados, con forma de "primera derivada").

El siguiente paso consiste en afinar progresivamente la posición del cero del detector, los parámetros de celda, el fondo continuo (si fuera necesario), además del factor de escala. En este estado del afinamiento, el difractograma diferencia muestra la presencia de máximos y mínimos debidos a los errores asociados al modelo estructural, desapareciendo las anomalías en forma de "primera derivada". Los valores de los factores de acuerdo que se obtienen, normalmente, en esta etapa pueden ser del orden de $RWP \approx 30\%$, $RB \approx 30\%$ y $RE \approx 10\%$.

El afinamiento de las posiciones atómicas, del factor de temperatura global, y posteriormente de los factores de ocupación (si fuera necesario), junto con los parámetros afinados en la etapa anterior, ocasiona la reducción de los valores de los factores de acuerdo.

El difractograma diferencia muestra la desaparición de las anomalías en forma de "primera derivada", pudiéndose apreciar otro tipo de anomalías, en forma de "segunda derivada", ocasionadas por la incorrección de los parámetros que controlan la forma de las reflexiones.

La variación de los parámetros U, V, y W, así como de la utilización de la corrección de asimetría de las reflexiones y de orientación preferente, hacen desaparecer estas anomalías en forma de "segunda derivada" en el difractograma diferencia. No obstante, pueden aparecer todavía ligeras anomalías, ocasionadas por la desviación que existe entre la forma real de las reflexiones y el comportamiento de la función de forma utilizada (Gaussiana, Lorentziana, Pseudo-Voigt, etc.).

Por último, el afinamiento de los parámetros de temperatura anisotrópicos, no suele ocasionar cambios estructurales significativos. La obtención de valores negativos en algunos de estos parámetros, físicamente inconsistentes, indica que los datos experimentales no son de suficiente calidad como para realizar este paso del afinamiento. En este caso, el proceso de afinamiento estructural debe finalizar en la etapa anterior.

La bondad del afinamiento final depende de varios factores, entre los que pueden destacarse: la calidad del difractograma experimental (y de la muestra utilizada), el tipo de radiación utilizada (neutrones, rayos X, radiación sincrotrón, etc), presencia de impurezas, errores sistemáticos durante el proceso de afinamiento, etc.

La crítica más extendida al método de Rietveld está basada en que se realiza un afinamiento simultáneo de dos grupos de parámetros, estructurales y de perfil, que dependen de dos aspectos diferentes de diagrama de difracción^{22,23} (intensidad y forma de las reflexiones). Este hecho puede conducir a la obtención de parámetros estructurales erróneos, si la calidad del afinamiento es diferente para los dos juegos de parámetros.

La alternativa consiste en proceder en dos etapas^{24,25}. La primera de ellas consiste en el afinamiento del perfil del diagrama de difracción sin introducir ningún modelo estructural. En esta etapa sólo se fijan los parámetros de celda (previamente determinados) y se propone un grupo espacial deducido a partir de los índices de Miller de las reflexiones observadas. La segunda etapa incluye la utilización del modelo estructural en el proceso de afinamiento.

A pesar de las limitaciones teóricas que se puedan plantear, la comparación entre estudios estructurales, realizados sobre monocristal y utilizando el método de Rietveld, muestran la validez de este último²⁶.

10.6.3. Termodifracción

Se ha realizado el estudio de la evolución de los difractogramas en función de la temperatura (termodifractometría). Este método, entre otros, permite conocer la evolución de la cristalinidad de las muestras con la temperatura, identificar las fases cristalinas que la componen y caracterizar los procesos de cambio de fase que tienen lugar, siendo una técnica complementaria al análisis térmico.

Los estudios termodifractométricos se han realizado en un difractómetro Bruker D8 Advance equipado con una cámara de temperatura variable Anton Paar Physica HTK 2000. Los difractogramas se han registrado en intervalos de $5^\circ < 2\theta < 40^\circ$ cada 0.03° en 2θ con un tiempo por paso de 1 segundo, a intervalos de temperatura variable. El equipo empleado se ubica en el Servicio de rayos X de los SGIker de la UPV/EHU, Leioa.

²² Sakata M., Cooper M.J. An analysis of the Rietveld refinement method. *J. Appl. Cryst.*, **12**, 554–563 (1979).

²³ Cooper, M. J. The Analysis of powder diffraction data. *Acta Cryst.*, **A38**, 264–269 (1982).

²⁴ Huang, T. C., Parrish, W. Accurate and rapid reduction of experimental X-ray data. *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 123–124 (1975).

²⁵ Will, G., Parrish, W., Huang, T. C. Crystal-structure refinement by profile fitting and least-squares analysis of powder diffractometer data. *J. Appl. Cryst.*, **16**, 611–622 (1983).

²⁶ Albinati, A. & Willis, B. T. M. The Rietveld Method in neutron and x-ray powder diffraction. *J. Appl. Cryst.*, **15**, 361–374 (1982).

ANEXO I: PUBLICACIONES

More than Color: Pigments with Thermal Storage Capacity; Processing and Degradation Behavior

Estibaliz Aranzabe^{1*}, Pedro María Villasante², Ricard March², María Isabel Arriortua^{3*}, Aitor Larrañaga³, Ana Aranzabe¹

¹IK4-Tekniker, Eibar, Spain

²Nubiola Pigmentos S.L., Laudio, Spain

³Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Leioa, Spain

Email: *estibaliz.aranzabe@tekniker.es, *maribel.arriortua@ehu.es

Received 17 April 2015; accepted 18 May 2015; published 20 May 2015

Copyright © 2015 by authors and Scientific Research Publishing Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

A standard ultramarine pigment was used to produce phase change material composites, by adsorbing n-hexadecane paraffin around the pigment surface with the aim of obtaining a pigment providing thermal storage capacity apart from color. Vacuum impregnation method was employed optimizing the process variables to maximize the latent heat of the hexadecane/pigment composite. In addition to the process optimization, the stability of the composite having the maximum latent heat was investigated. The hexadecane/pigment composite providing the highest latent heat has a Latent heat of fusion of 44 J/g (around a 20%wt. hexadecane adsorbed in the pigment). Durability of the material was tested by thermo-diffractometric measurements. The results indicate slow reduction of the area intensity up to 6.5% after the 100 cycles.

Keywords

Ultramarine Blue, Hexadecane, Phase Change Material, Thermal Storage

1. Introduction

Phase change materials (PCM) have the ability to store a large amount of latent heat within the temperature range associated with a phase change as they have a high enthalpy of fusion in a small volume [1].

PCM integrated building components could have a high potential because of their ability to reduce energy

*Corresponding authors.

consumption for space conditioning and reduce peak loads while improving occupant comfort [2]. Among all the PCM applications, the PCM integration in wallboards, roof & ceiling, and windows has been deeply studied, due to its relatively easy implementation and more effective heat exchange area [3].

Materials used as PCMs can be divided into different subcategories based on their chemical composition: organic compounds, inorganic compounds and eutectic mixtures. However, among these materials, paraffin is believed to be the most promising phase change material because is stable, non-toxic and not corrosive; it has a large latent heat and low cost [4]-[8].

The thermal energy of paraffin is transferred when the material changes from a solid to a liquid or a liquid to a solid, being necessary to contain it to prevent leakages. The most promising methods reported for the incorporation of PCMs in the construction materials are: direct incorporation, immersion and encapsulation. Some researchers pointed out that the direct incorporation and the immersion methods could cause a leakage problem which is not good for long-term use [9].

Depending on the capsule size, the encapsulated PCMs are classified in macro or micro-encapsulated, and there are a wide variety of encapsulating methods and systems obtaining different sizes, geometries and materials [10] [11]. With macro-encapsulated PCMs, the leakage problem can be avoided but it has the disadvantage of poor thermal conductivity and the complicated integration to the building materials. Micro-encapsulated PCMs have been used in thermal energy storage of buildings being much easier to incorporate the microencapsulated PCMs into construction materials [12] [13]. However, this material has two main drawbacks: it is a non-economical technique and there is low thermal conductivity through the capsule [13].

In contrast, a porous material/phase change composite is attractive since it need not be encapsulated, provides no corrosion and enables quick heat transfer [14]. Then support of PCMs into porous materials is a promising alternative method for the encapsulation of PCMs [15]-[17] but there is still a real need of development concerning PCM containment method to be economically available [5].

However, the storage materials and containers have insufficient long term stability and this has limited the use of latent heat stores. This poor stability is mainly due to the poor stability of the materials properties due to thermal cycling.

Ultramarine blue pigment (UB) is an ancient inorganic pigment manufactured by the burning of sodium sulfate, quartz, and sulfur round 800°C, which produces a sodium aluminum silicate sulfide structure ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$) similar to Sodalite [18]. Taking into account that ultramarine blue are a family of low-cost mineral pigments with high pigmentary properties and commonly used in construction sector (concrete, paints, polymers), the aim of this study is to develop a form-stable phase change material composites based on ultramarine blue as the supporting matrix and n-hexadecane as the PCM. Vacuum impregnation method has been proposed for obtaining a pigment with thermal storage capabilities. The main advantage of the use of this hexadecane/pigment composite is that manufacturing processes of building components would not be altered as the pigment gives itself the pursued thermal storage capability apart from giving the color to the component.

Durability of the hexadecane/pigment composite against temperature has been demonstrated by analyzing the latent heat of the composite after subjecting it to 30°C during 1000 hours. To evaluate the reliability of PCMs during phase-change process, commonly, hundred loops of heating-cooling dynamic DSC scans are normally performed in a sealed pan reducing the amount of PCM lost by vaporization but not simulating real-life conditions.

In this work, long-term stability (cycling without any material degradation) has been tested by thermo-diffractometric cyclic measurements in static air. Given that the crystal signal of the n-hexadecane could be monitored by using X-ray diffraction, 100 cycles of heating and cooling were performed and the area intensity of the crystals was monitored.

2. Materials

2.1. Ultramarine Pigment

A standard ultramarine blue pigment produced by Nubiola Pigmentos S.L. was used. Ultramarine pigment compositions are based on the crystal chemistry of the royal blue Sodalite mineral Lazurite [$\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{S}_n, \text{SO}_4)_2$].

Some compositions suggested for synthetic ultramarine blue pigments include $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$ or $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$ [19], although actual compositions are usually complicated by minor amounts of impurities

from starting materials.

The elemental analysis with X-ray fluorescence (XRF) of the pigment was carried out in a Bruker S8 Tiger 4 K spectrometer working at 4 Kw and up to 60 Kv and 170 mA. 200 bar pigment pressed powder pellet were analyzed under vacuum conditions using customized calibrated Quant-Express program. **Table 1** shows the XRF results for the selected ultramarine blue pigment considering main elements in contrast with the nominal values for two ideal compositions.

The particle size distribution (0.02 to 2000 μm range) of the pigment was analyzed using a Malvern Master-sizer 2000 after keeping the sample in ultrasonic agitation for 2 min. Water was used as the dispersion media and a particle Refractive Index of 1.510 was considered for the measurement. The sample and background measurement times were fixed in 10 seconds and 5 cycles of measurement were done using a delay time between measurements of 5 seconds (**Figure 1**).

For the results calculation, a general purpose model was selected. **Figure 1** shows the particle volume distribution and cumulative volume of the sample. The volume distribution shows the particles in a given size range by percentage of the total sample volume, while the cumulative volume curve tracks the total volume of all size ranges as they approach 100%. A stable and mono-modal distribution was obtained for this system being the main particle size d_{50} of 1.2 μm .

The scanning electron microscope (SEM) micrograph was recorded with Hitachi S-4800 equipment using Secondary Electron Detector at 3 kV accelerating voltage and 8 mm working distance (**Figure 2**). It indicates rather irregular shape of the pigment particles. The size of the particles is mostly in range $\sim 1 - 2 \mu\text{m}$ in good agreement with the particle size distribution results.

The crystal structure of the pigment was analyzed by X-ray diffraction (XRD). The X-ray powder diffraction patterns were collected by using a PHILIPS X'PERT PRO automatic diffractometer operating at 40 kV and 40 mA, in theta-theta configuration, secondary monochromator with Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) and a PIXcel solid state detector (active length in 2θ 3.347°). Data were collected from 10° to 80° 2θ (step size = 0.02606 and time per step = 500 s) at RT. A fixed divergence and antiscattering slit giving a constant volume of sample illumination were used.

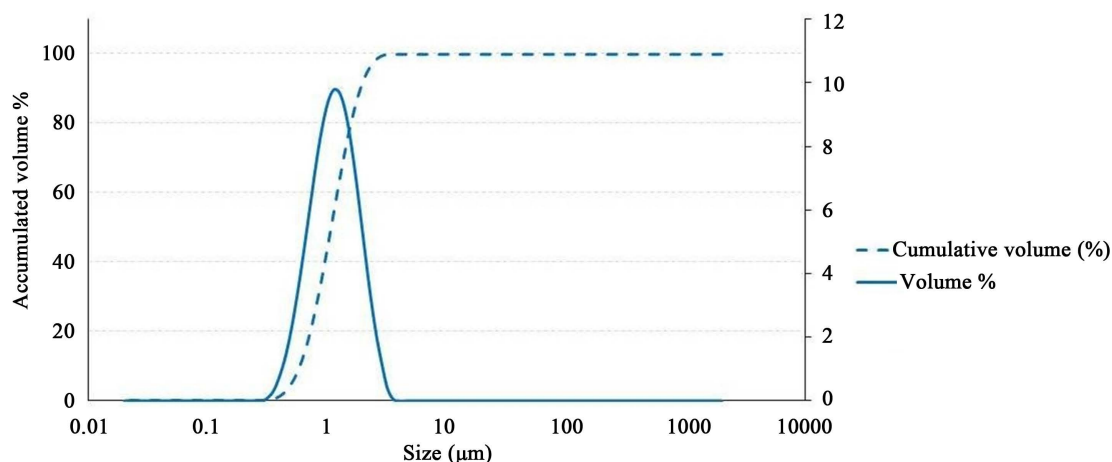


Figure 1. Particle size distribution of the standard ultramarine blue pigment in water.

Table 1. XRF results for the selected ultramarine blue pigment.

Element %	Si	Al	Na	S	O	Bal.
XRF	18.7	13.5	16.1	12.3	38.1	1.3
$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$	16.4	15.8	17.9	12.5	37.4	-
$\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$	17.4	16.7	16.6	9.9	39.5	-0.1

Error $\pm 0.1\%$. Bal = Balance.

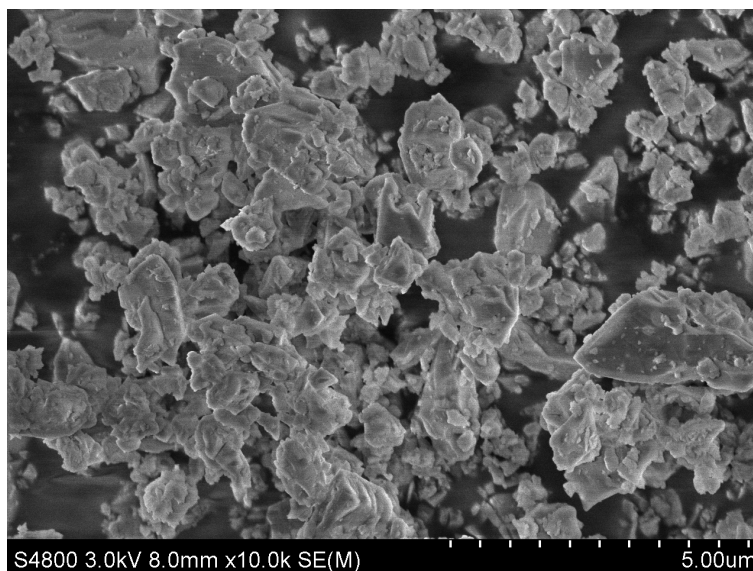


Figure 2. SEM micrographs of standard ultramarine blue pigment.

Preliminary identification of the initial phases was evaluated using the Powder Diffraction File (PDF) database. PANalytical X'Pert High Score program was used for identification and Miller indexing of all observed maxima. XRD data were in good agreement with Sodalite “Pigment Blue” (00-046-0103) and small impurities of Sodium Sulfide (00-003-0933) and Sodium Hydrogen Sulfide (01-077-1883) (**Figure 3**).

The deconvolution of the principal diffraction maxima using the peak-fit option of the WinPLOTR program without structural model was used to calculate the broadening of the diffraction line for the $24.23^\circ 2\theta$ peak position of the pigment (**Figure 4**). The average size of the crystalline domains (coherently diffracting domains) of the sample was extracted from the broadening of the signal using the Scherrer equation [20]:

$$\beta_{hkl} = k \cdot \lambda / L_{hkl} \cdot \cos \theta$$

where β_{hkl} is the broadening of the diffraction line measured at half the line maximum intensity (FWHM) taking in to account instrumental contribution ($\beta_{Inst} = 0.1^\circ$), λ is the X-ray wavelength, L_{hkl} is the crystal size and θ is the diffraction angle. K is the Scherrer shape factor ($K = 0.9$ was used for the calculations). The shape factor provides information about the “roundness” of the particle, being $k = 1$ for spherical particle and $k < 1$ for the rest of particles. The calculated crystallite sizes are 80(5) nm.

The diffraction data of the samples were fitted using the FULLPROF program [21]-[23]. In the initial profile refinement the unit cell parameters, peak shape (pseudo-Voigt), background, systematic 2θ shift, overall isotropic displacement, U, V, W half-width parameters for the profile function and asymmetry parameters were calculated (**Figure 5**).

The observed impurities and their semi quantitative analysis obtained from the refinement are Na₂S (~2% in weight) and NaSH (~3% in weight).

The obtained results show a good agreement between the experimental and calculated data, the final reliability factors, are Rp: 8.16, Rwp: 11.6, Chi2: 6.82 and Bragg R-factor: 0.778.

2.2. n-Hexadecane

Laboratory grade hexadecane (C₁₆H₃₄) (Scharlab, 99%) was used as received. A Differential Scanning Calorimetry measurement was carried out using a DSC (Mettler Toledo HP DSC827) with the aim of obtaining quantitative data on melting and crystallization point as well as latent heat of fusion and crystallization of hexadecane. The DSC measurements were carried out under nitrogen atmosphere (50 ml/min), using around 5mg as a sample weight in a sealed aluminum pan. Heating rate and precision of temperature were 5°C/min and $\pm 0.01^\circ\text{C}$, respectively. A dynamic method was used with a temperature ranged from -10°C to 50°C at a rate of 5°C/min (**Figure 6**).

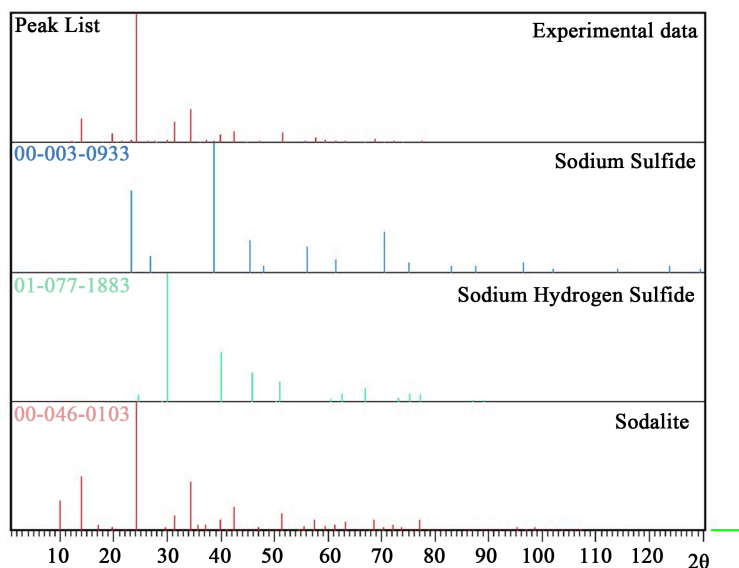


Figure 3. Phase identification of the X-ray powder diffraction pattern of the original sample.

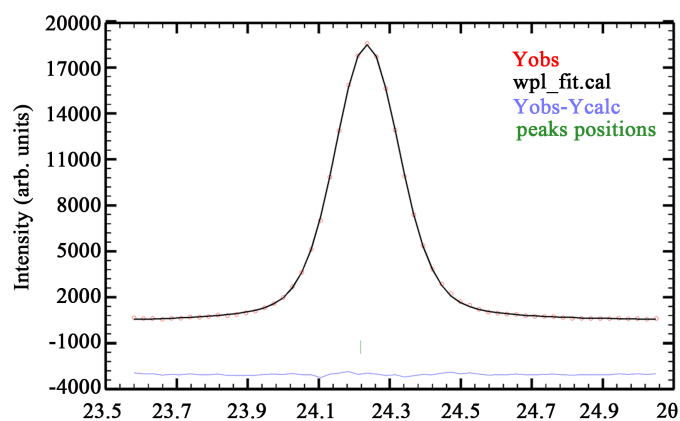


Figure 4. Deconvolution of the X-ray powder diffraction (211) maxima of Sodalite.

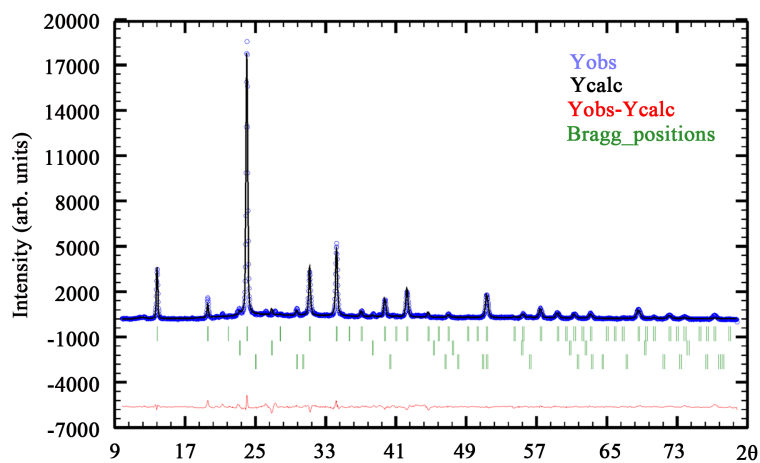


Figure 5. X-ray diffraction full profile refinement. Circles denote experimental points; upper solid lines are calculated profiles. Theoretical peak positions (vertical sticks) and difference lines are shown in the bottom of each pattern.

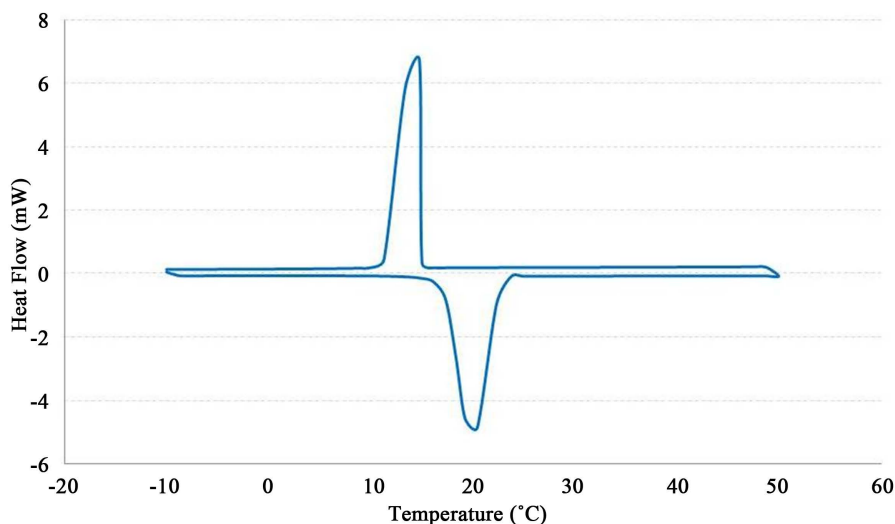


Figure 6. n-hexadecane Differential Scanning Calorimetry Analysis.

Table 2 presents the thermal properties of hexadecane obtained from DSC analysis. The phase change temperature corresponds with the onset temperatures obtained by drawing a line at the point of maximum slope of the leading edge of the DSC peak and extrapolating baseline on the same side as the leading edge of the peak. The latent heat of phase change was calculated by numerical integration of the area under the peaks. The reproducibility of measurements was assessed by two measurements.

The X-ray diffraction (XRD) patterns for the hexadecane were collected on a Bruker D8 Advance diffractometer operating at 30 kV and 20 mA, equipped with a Cu tube ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), a Vantec-1 PSD detector, and an Anton Parr MRI low-temperature camera. The powder patterns were recorded in 2θ steps of 0.033° in the $5 \leq 2\theta \leq 40$ range, counting for 0.8 s per step. Data sets were recorded from 8°C to 34°C every 2°C , with a $0.16^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ heating rate between temperatures.

The obtained results show the transformation from crystalline to amorphous of hexadecane (PDF 00-030-1745) at temperatures near 18°C (**Figure 7**).

The average size of the coherently diffracting domain extracted from the broadening of the (013) signal using the Scherrer equation was around 230 nm.

3. Fabrication of the Pigment with Thermal Storage Capability

Vacuum impregnation method was employed for the fabrication of the form-stable phase change materials for thermal energy storage.

3.1. Processing

Hexadecane/pigment composite was fabricated by using vacuum impregnation method. The pigment was placed inside a flask connected to a vacuum pump, a vacuum meter and a funnel containing the liquid hexadecane. After having the pigment under 40 mbar of pressure during a certain time in order to evacuate existing air from the pigment pores, the liquid hexadecane was added. After having the mixture pigment-hexadecane under vacuum, the vacuum pump was turned off to force the liquid hexadecane to be adsorbed around the ceramic pigment surface (see process in **Figure 8**).

Different experiments were planned to optimize five different process variables with the aim of obtaining a composite with the maximum latent heat:

- ratio pigment: hexadecane,
- cleaning strategies,
- the time having the pigment under vacuum,
- the time having the mixture pigment-hexadecane under vacuum,
- the time having the pigment-hexadecane mixture at atmospheric pressure

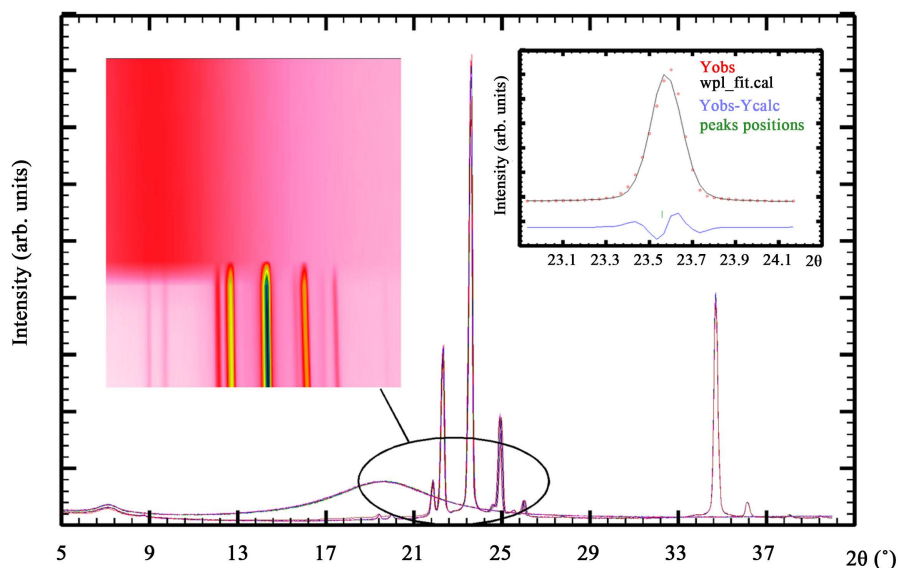


Figure 7. Phase crystallization behavior at low temperature.

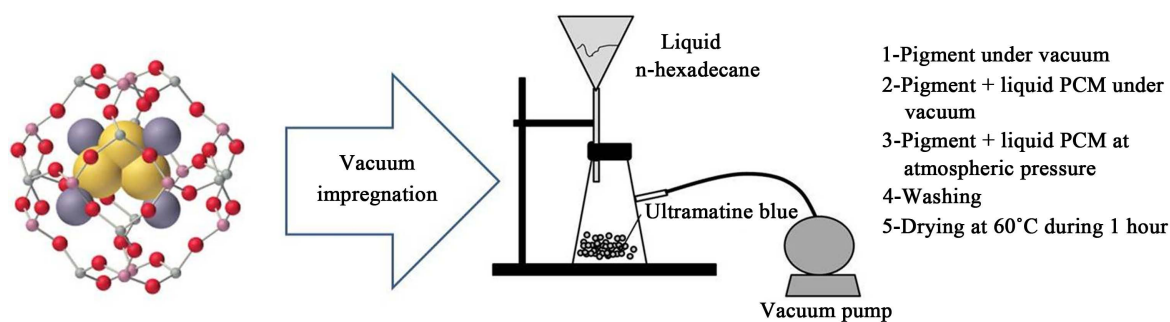


Figure 8. Vacuum impregnation process description.

Table 2. Thermal properties of n-hexadecane.

Property	Value
Melting point (°C)	17.66
Melting point peak (°C)	19.11
Melting end point (°C)	20.66
Heat of fusion (melting) (J/g)	217
Crystallization point (°C)	16.15
Crystallization point peak (°C)	15.85
Crystallization end point (°C)	14.31
Heat of fusion (crystallization) (J/g)	224

Precision of temperature was $\pm 0.01^\circ\text{C}$.

All the samples were analyzed by DSC (with the same method used previously for the raw hexadecane). From the obtained results, the quantitative data on melting and crystallization point as well as latent heat of fusion and crystallization of the hexadecane/pigment composites was extracted. Two aliquots of the processed samples were analyzed in order to assess the homogeneity of the obtained composites. **Table 3** summarizes the prepared samples and the thermal properties obtained.

Table 3. Thermal properties of hexadecane/pigment composites fabricated under different processing conditions.

No.	Ratio pig:PCM	Time c (min)	Time d (min)	Time e (min)	Cleaning strategy	Melting point (°C)	Crystallization point (°C)	Latent heat (fusion) (J/g)	Latent heat (Crystallization) (J/g)
1	1:0.8	15	15	15	Petroleum ether	18.47	13.98	44.62	45.25
						18.77	13.36	43.28	43.54
2	1:0.8	30	30	30	Petroleum ether	18.36	13.24	23.75	23.87
						18.53	13.33	24.25	24.52
3	1:0.8	60	60	60	Petroleum ether	18.6	13.32	25.96	22.4
						18.45	13.22	22.17	22.8
4	1:1	15	15	15	Petroleum ether	18.05	12.87	24.33	24.43
						18.05	12.79	23.86	23.67
5	1:1.5	15	15	15	Petroleum ether	17.99	12.52	21.54	21.89
						17.97	12.69	22.11	22.13
6	1:0.8	15	15	15	Deionized water	18.2	13.23	30.34	30.17
						18.2	13.23	29.27	28.88

The temperature accuracy of the DSC200F3 is 0.1 K and the enthalpy accuracy is below 1%.

First three experiment set ups were oriented to optimize the different processing conditions for maximizing the composite thermal storage capability. For these experiments a fixed Ratio Pigment:Hexadecane (1:0.8) and a fixed cleaning strategy (washing with petroleum ether) were used applying different processing times. It was concluded that lowest processing times increase the obtained final latent heat. For this reason, for further experiments it was decided to fix the different processing times using the lowest ones (15 minutes for all of them).

A second series of experiments was defined to optimize the Ratio Pigment: Hexadecane with the final aim of maximizing the composite thermal storage capability. Fixed processing times and fixed cleaning strategy (washing with petroleum ether) were used applying different Ratio Pigment: Hexadecane. The Ratio Pigment: Hexadecane maximizing the latent heat is 1:0.8.

A third series of processing variables was defined to optimize the hexadecane/pigment composites cleaning strategy. Fixed processing times and fixed Ratio Pigment: Hexadecane (1:0.8) were used applying a different cleaning strategy consisting on a washing with deionized water. The cleaning strategy maximizing the latent heat is a washing with petroleum ether.

The maximum latent heat obtained for the Hexadecane/pigment composites fabricated by vacuum impregnation method (average) is 44.40 J/g and was obtained using following process conditions: Ratio Pigment: Hexadecane of 1:0.8, a time having the pigment under vacuum of 15 minutes, the time having the mixture pigment-hexadecane under vacuum of 15 minutes, the time having the pigment-hexadecane mixture at atmospheric pressure of 15 minutes and using petroleum ether as the best cleaning strategy.

Aspect of the final composite and the standard ultramarine blue is shown in **Figure 9**.

The Differential Scanning Calorimetry Analysis of the composite having the highest latent heat is shown in **Figure 10** compared to the analysis of the n-hexadecane.

3.2. Final Composite Characterization

The final composite was analyzed by an Leica DM2500 MH optical microscope equipped with a Leica DFC 295 CCD digital camera (**Figure 11**). Reflected light microscopy was utilized to study the macro-structure of final composite compared to the structure of the raw pigment. The sample was placed on a 7 mm quartz cover slip. Differences between un-modified and modified pigment are shown in **Figure 11**.

The particle size distribution of the hexadecane/pigment composite having the maximum latent heat was analyzed using a Malvern Mastersizer 2000 and the same conditions explained above.

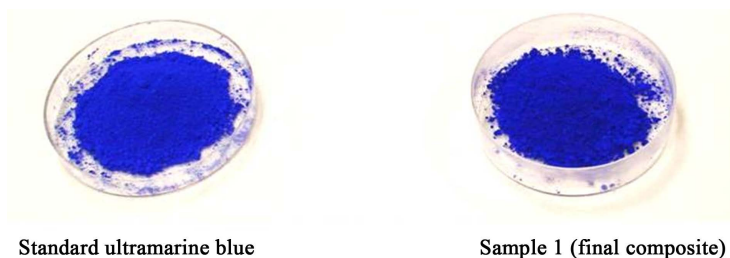


Figure 9. Standard ultramarine blue and final composite (having a latent heat of 44.40 J/g).

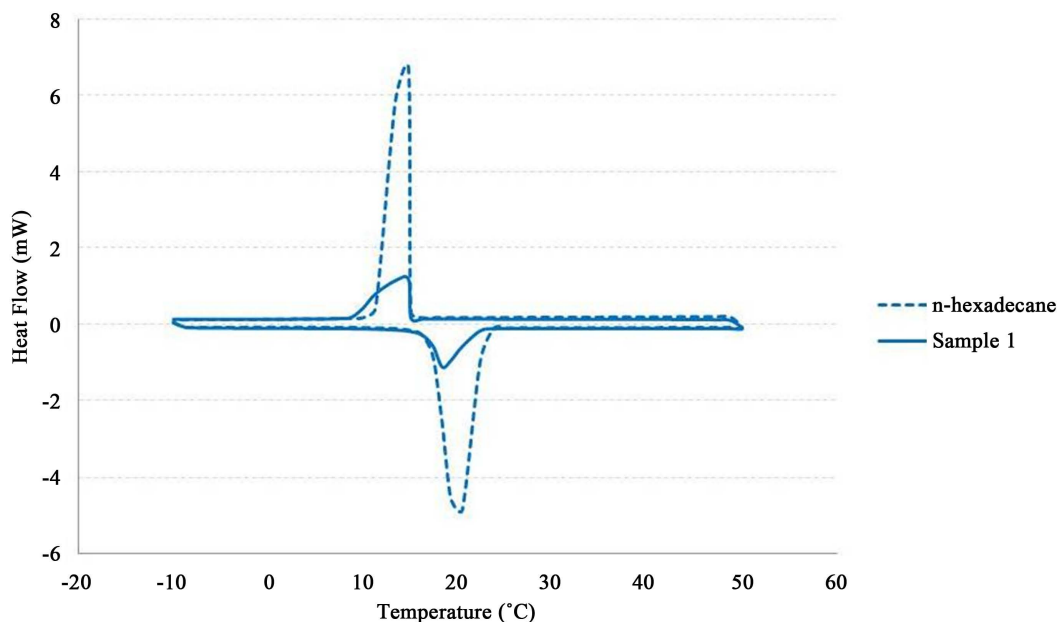


Figure 10. n-hexadecane and final composite Differential Scanning Calorimetry Analysis.

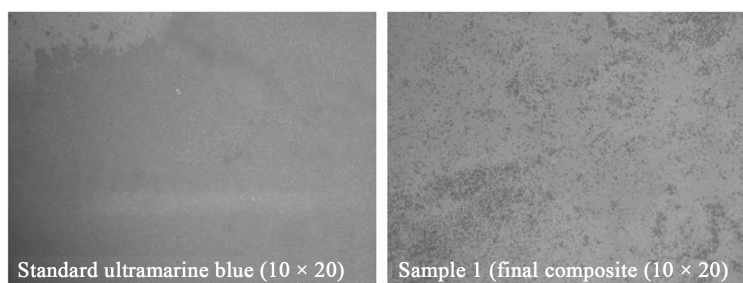


Figure 11. Optical micrographs of standard ultramarine blue and final composite.

Figure 12 shows the particle size distribution obtained. A stable and mono-modal distribution was obtained for this system being the mean particle size of 1.455 μm . An increase of 0.253 μm is observed in the mean particle size due to the impregnation process when comparing the composite with the un-modified pigment.

The X-ray diffraction (XRD) patterns for the hexadecane/pigment composite were measured using a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer. The powder patterns were recorded in 2θ steps of 0.033° in the $5 \leq 2\theta \leq 40$ range, counting for 0.8 s per step at 10°C . Preliminary identification of the initial phases was evaluated using the original pigment and PCM as references; Sodalite (00-046-0103), Sodium Sulfide (00-003-0933), Sodium Hydrogen Sulfide (01-077-1883) and Hexadecane (00-030-1745). The observed XRD maxima are in good agreement with the compound mixture (**Figure 13**).

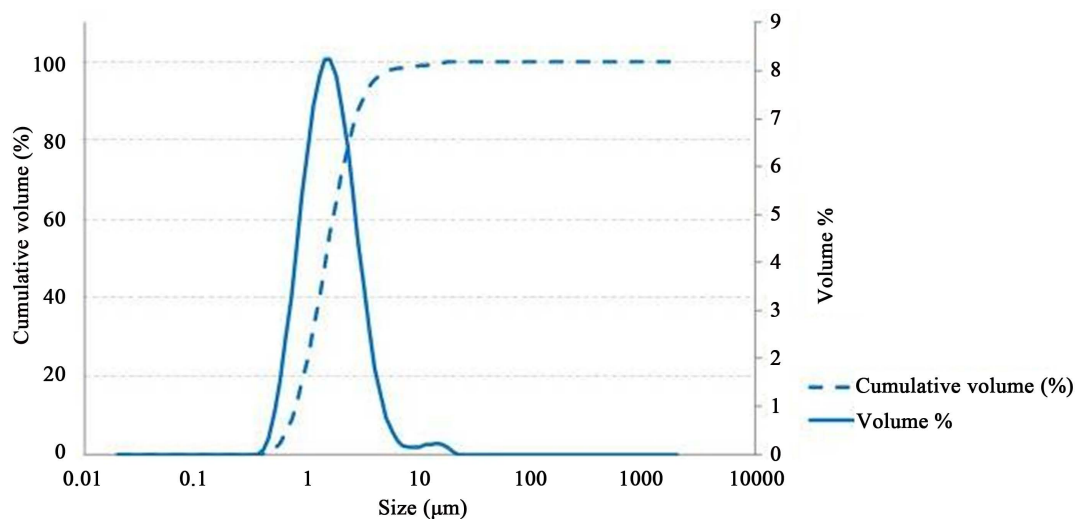


Figure 12. Particle size distribution of pigment/n-hexadecane composite having the highest latent heat.

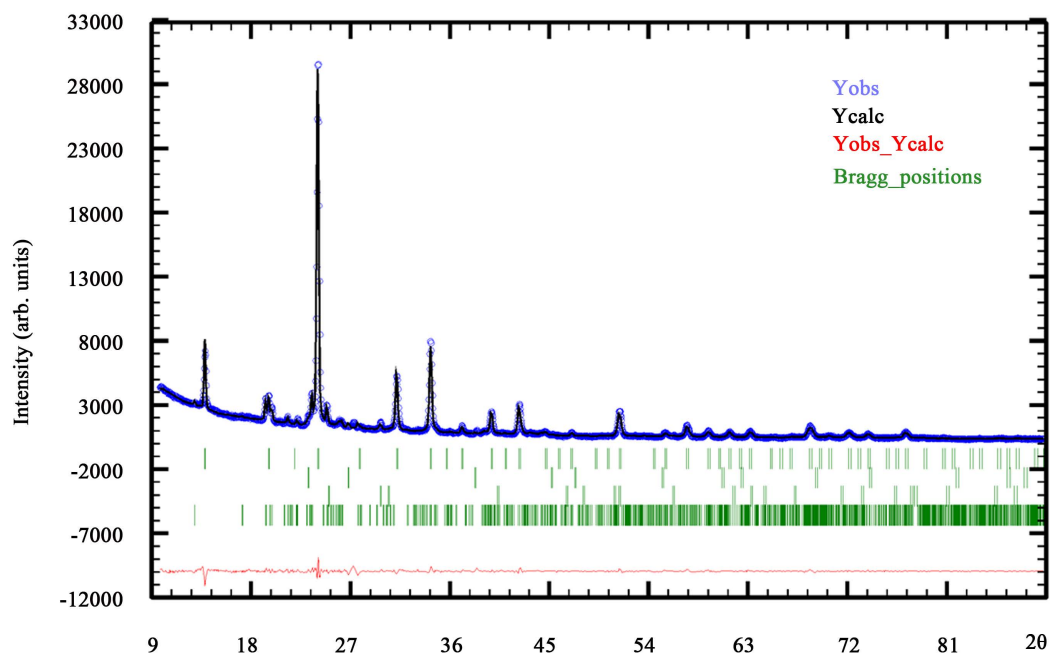


Figure 13. X-ray diffraction full profile refinement of Hexadecane/pigment composite. Circles denote experimental points; upper solid lines are calculated profiles. Theoretical peak positions (vertical sticks) and difference lines are shown in the bottom.

The semi quantitative calculations using the FULLPROF program for the main phases show the 18/82 relation for hexadecane/pigment composite.

4. Materials Durability

4.1. Durability of the Final Composite at 30°C

The best composite obtained from vacuum impregnation process was subjected to 30°C during 1000 hours.

The latent heat of fusion and crystallization and the crystallization and melting points, were monitored at 250 hours, 500 hours, 750 hours and 1000 hours by using DSC technique (**Table 4**).

The results indicate slow reduction of the thermal storage capability up to 3% after the 1000 hours at 30°C.

Table 4. Thermal properties of the final hexadecane/pigment composites at different hours at 30°C.

Time at 30°C (hours)	Melting point (°C)	Crystallization point (°C)	Latent heat (fusion) (J/g)	Latent heat (Crystallization) (J/g)
0	18.62	13.67	43.53	45.04
250	18.81	13.62	44.02	45.61
500	19.02	13.16	43.62	45.68
750	18.85	13.02	43.74	44.08
1000	18.68	13.43	42.26	44.04

4.2. Durability of the Composites against Cycling (Charge-Discharge of the Composites)

One of the critical points for the incorporation of these kinds of composite materials in real construction was the knowledge of the degradation of the systems. The long time response of the composite was tested up to 1000 h at 30°C. Nevertheless the temperature contrast must be taking in to account if this composites are going to be used outside.

In order to simulate the heating and cooling processes associated with day and night conditions cyclic experiments were used. Given that the crystal signal of the PCM could be monitored by using X-ray diffraction, thermo-diffractometric measurements were done in a Bruker D8 Advance and an Anton Parr MRI low-temperature camera.

The powder patterns were recorded in 2θ steps of 0.033° in the $18 \leq 2^\circ \leq 28$ range, counting for 2 s per step. Data sets were recorded at 4°C and 34°C, with a $0.16^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ heating/cooling rate 100 times in static air conditions.

The obtained XRD results for the 100 cycles are shown in [Figure 14](#).

The X-ray diffraction signals were evaluated by using the Diffrac Plus Evaluation EVA software. After extracting the background the raw area and half-width parameter of the (111) maxima of the PCM was calculated ([Figure 15](#)).

The results indicate slow reduction of the area intensity up to 6.5% after the 100 cycles. The obtained results were contrasted by DSC calculations for the final sample. The obtained fusion heat was in good agreement with the XRD data.

The reduction of the thermal storage capability was small enough (around 5%) after 100 cycles to assume real live time of 10 years for this composite materials.

5. Conclusions

In this study, a form-stable phase change material composite based on ultramarine blue as the supporting matrix and n-hexadecane as the PCM was developed by using vacuum impregnation technique.

Different variables were optimized to obtain the highest latent heat. The maximum latent heat obtained for the hexadecane/pigment composites fabricated by vacuum impregnation method (average) is 44.40 J/g and was obtained using following process conditions: Ratio Pigment: Hexadecane of 1:0.8, a time having the pigment under vacuum of 15 minutes, the time having the mixture pigment-hexadecane under vacuum of 15 minutes, the time having the pigment-hexadecane mixture at atmospheric pressure of 15 minutes and using petroleum ether as the best cleaning strategy.

A mono-modal distribution was obtained for this system being the mean particle size of $1.455 \mu\text{m}$ observing an increase of $0.253 \mu\text{m}$ due to the impregnation process when comparing the composite with the un-modified pigment.

Continue temperature cycles of the material were tested by thermo-diffractometric measurements. The results indicate slow reduction of the area intensity of 6.5% after 100 cooling/heating cycles. In the other hand the degradation of the thermal storage capability show a reduction of 3% after the 1000 hours at 30°C. These results let us to conclude that the expected real live time for this composite material could be more than 10 years.

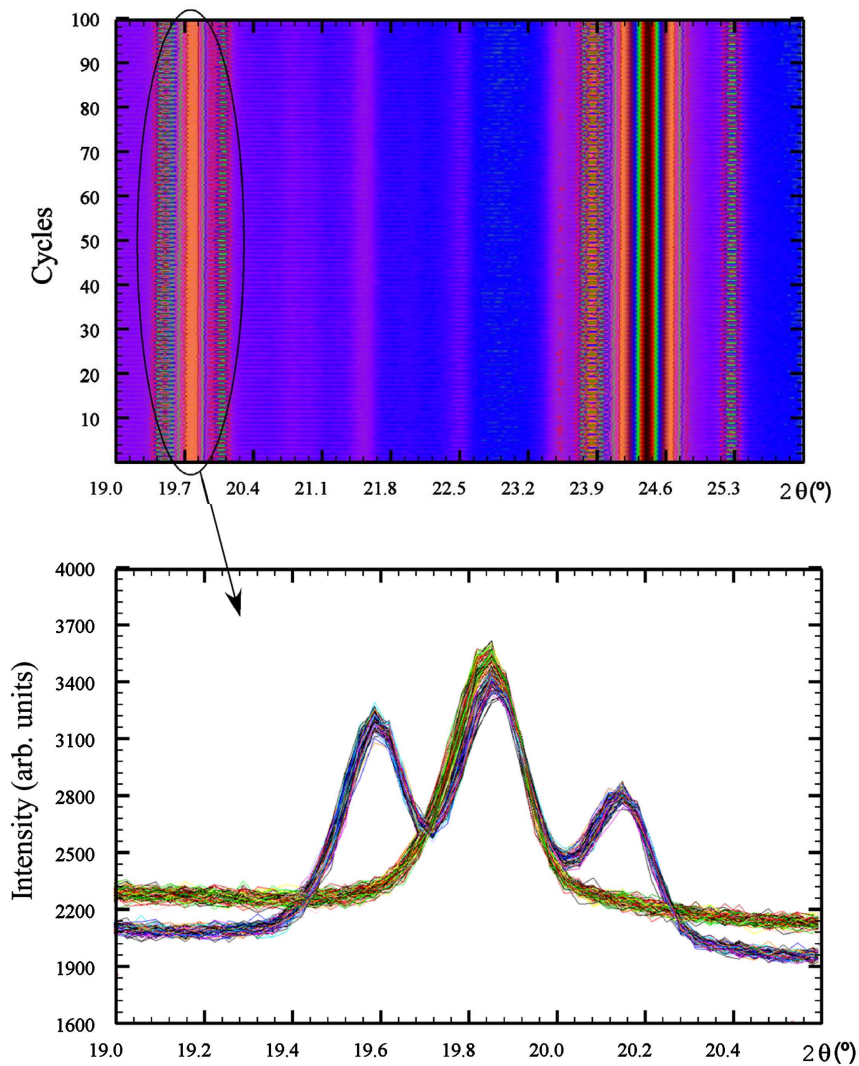


Figure 14. The X-ray diffraction patterns for the composite changing the temperature from 2°C to 30°C, 100 cycles.

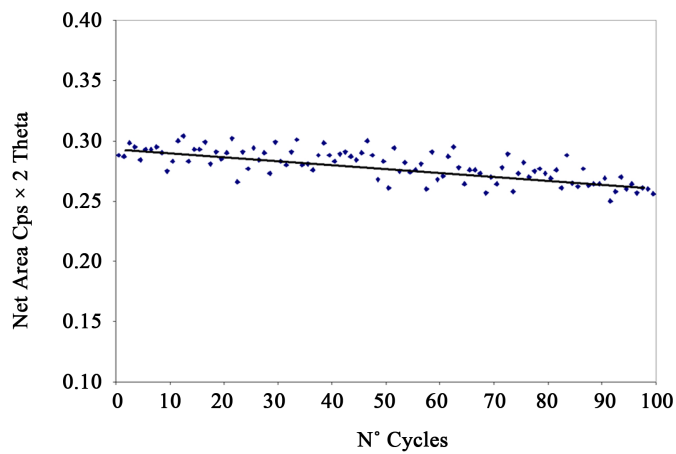


Figure 15. Evolution behavior for the X-ray diffraction intensity area of the (111) composite reflection.

Acknowledgements

This project has received founding from the European Union Seventh Framework Programme (FP7-NMP-2010-Small-5) under grant agreement n° 280393 and from the Dpto. Educación, Política Lingüística y Cultura of the Basque Government (IT-630-13), Ministerio de Ciencia e Innovación (MAT2013-42092-R) and Engineering and Physical Sciences Research Council (EP/I003932). SGIker technical support (UPV/EHU, MEC, GV/EJ, European Social Fund) is gratefully acknowledged.

References

- [1] Sharma, A., Tyagi, V.V., Chen, C.R. and Buddhi, D. (2009) Review on Thermal Energy Storage with Phase Change Materials and Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **13**, 318-345. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2007.10.005>
- [2] Faraji, M., Alami, M.E. and Najam, M. (2014) Thermal Control of Building Using Latent Heat Storage South Wall. *Journal of Mathematics and Computer Science*, **10**, 212-227.
- [3] Geetha, N.B. and Velraj, R. (2012) *EEST Part A: Energy Science and Research*, **29**, 913-946.
- [4] Chena, Y., Shiha, Y. and Yub, Y. (2013) Stearyl Alcohol Modified Expanded Graphite/Paraffin Phase Change Composite. *International Journal of Applied Science and Engineering*, **11**, 227-233.
- [5] Li, X.Y., Sanjayan, J.G. and Wilson, J.L. (2014) Fabrication and Stability of Form-Stable Diatomite/Paraffin Phase Change Material Composites. *Energy and Buildings*, **76**, 284-294. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2014.02.082>
- [6] Xu, B.W. and Li, Z.J. (2013) Paraffin/Diatomite Composite Phase Change Material Incorporated Cement-Based Composite For Thermal Energy Storage. *Applied Energy*, **105**, 229-237. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.01.005>
- [7] Sotomayor, M.E., Krupa, I., Várez, A. and Levenfeld, B. (2014) Thermal and Mechanical Characterization of Injection Moulded High Density Polyethylene/Paraffin Wax Blends as Phase Change Materials. *Renewable Energy*, **68**, 140-145. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2014.01.036>
- [8] Sun, Z.M., Zhang, Y.Z., Zheng, S.L., Park, Y. and Frost, R.L. (2013) Preparation and Thermal Energy Storage Properties of Paraffin/Calcined Diatomite Composites as Form-Stable Phase Change Materials. *Thermochimica Acta*, **558**, 16-21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2013.02.005>
- [9] Zhou, D., Zhao, C.Y. and Tian, Y. (2012) Review on Thermal Energy Storage with Phase Change Materials (PCMs) in Building Applications. *Applied Energy*, **92**, 593-605. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.08.025>
- [10] Rodriguez-Ubinas, E., Ruiz-Valero, L., Vega, S. and Neila, J. (2012) Applications of Phase Change Material in highly Energy-Efficient Houses. *Energy and Buildings*, **50**, 49-62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2012.03.018>
- [11] Jamekhorshid, A., Sadrameli, S.M. and Farid, M. (2014) A Review of Microencapsulation Methods of Phase Change Materials (PCMs) as a Thermal Energy Storage (TES) Medium. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **31**, 531-542. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.033>
- [12] Ma, Y.H., Sun, S.D., Li, J.Y. and Tang, G.Y. (2014) Preparation and Thermal Reliabilities of Microencapsulated Phase Change Materials with Binary Cores and Acrylate-Based Polymer Shells. *Thermochimica Acta*, **588**, 38-46. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.04.023>
- [13] He, F., Wang, X.D. and Wu, D.Z. (2014) New Approach for Sol-Gel Synthesis of Microencapsulated *N*-Octadecane Phase Change Material with Silica Wall Using Sodium Silicate Precursor. *Energy*, **67**, 223-233. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2013.11.088>
- [14] Nomura, T., Okinaka, N. and Akiyama, T. (2009) Impregnation of Porous Material with Phase Change Material for Thermal Energy Storage. *Materials Chemistry and Physics*, **115**, 846-850. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.02.045>
- [15] Oy, T., Nomura, T., Okinaka, N. and Akiyama, T. (2013) Thermal Conductivity Enhancement of Erythritol as PCM by Using Graphite and Nickel Particles. *Applied Thermal Engineering*, **61**, 825-828. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.05.033>
- [16] Py, X., Olives, R. and Mauran, S. (2001) Paraffin/Porous-Graphite-Matrix Composite as a High and Constant Power Thermal Storage Material. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **44**, 2727-2737. [http://dx.doi.org/10.1016/S0017-9310\(00\)00309-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0017-9310(00)00309-4)
- [17] Memon, S., Lo, T.Y., Barbhuiya, S.A. and Xua, W.T. (2013) Development of Form-Stable Composite Phase Change Material by Incorporation of Dodecyl Alcohol into Ground Granulated Blast Furnace Slag. *Energy and Buildings*, **62**, 360-367. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2013.03.026>
- [18] Giraldo, C., Tobón, J.I. and Restrepo Baena, O.J. (2012) Ultramarine Blue Pigment: A Non-Conventional Pozzolan. *Construction and Building Materials*, **36**, 305-310. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.011>

- [19] Fleet, M.E. and Liu, X. (2010) X-Ray Absorption Spectroscopy of Ultramarine Pigments: A New Analytical Method for the Polysulfide Radical Anion S₃-Chromophore. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **65**, 75-79. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2009.11.008>
- [20] Scherrer, P. (1918) Bestimmung, der Grosse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, **26**, 98-100.
- [21] Rietveld, H.M. (1969) A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography*, **2**, 65-71. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889869006558>
- [22] Rodríguez-Carvajal, J. (1993) Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, **192**, 55-69. [http://dx.doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](http://dx.doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
- [23] Rodríguez-Carvajal, J. (2001) Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr). *Newsletter*, **26**, 12-19.

Easily Scalable Production Process for a Pigment Having Thermal Storage Capacity

Estibaliz Aranzabe^{1, *}, María Isabel Arriortua², Aitor Larrañaga², Pedro María Villasante³, Ana Aranzabe¹, Ricard March³

¹IK4-Tekniker, Surface Chemistry Unit, Iñaki Goenaga Kalea, Eibar, Spain

²University of the Basque Country (UPV, EHU), Faculty of Science and Technology, Barrio Sarriena S, N, Leioa, Spain

³Nubiola Pigments S. L., Industrialization and Innovation department, Vitoria Kalea, Laudio, Spain

Email address

estibaliz.aranzabe@tekniker.es (E. Aranzabe), maribel.arriortua@ehu.es (M. I. Arriortua)

To cite this article

Estibaliz Aranzabe, María Isabel Arriortua, Aitor Larrañaga, Pedro María Villasante, Ana Aranzabe, Ricard March. Easily Scalable Production Process for a Pigment Having Thermal Storage Capacity. *American Journal of Chemistry and Applications*. Vol. 2, No. 4, 2015, pp. 98-105.

Abstract

Ultramarine blue are a family of mineral pigments that are commonly dispersed in construction materials (concrete, paints, and polymers) to obtain colored materials. Two different methods for encapsulating phase change materials (PCM) in pigments have been studied to obtain PCM/pigment composites with thermal storage capacity: capillary and vacuum impregnation methods. The aim is to obtain a pigment providing thermal storage capacity to construction materials (apart from color) by an easily scalable process. The optimized vacuum impregnation process provides an hexadecane/pigment composite having a latent heat of fusion of 44 J/g (around a 20%wt. hexadecane adsorbed in the pigment) while the optimized capillary impregnation process allows the fabrication of a pigment with a latent heat of fusion of 41 J/g (around a 18%wt. hexadecane). Durability of both materials has been tested by the rmodiffrac to metric measurements indicating in both cases, slow reductions of the area intensity of the XRD signals (up to 10% and 15% after 100 cycles). The long term degradation behavior at room temperature was tested by DSC showing a reduction of a 3% of the thermal storage capability after 1000h. Considering the degradation and scalability issues, capillary impregnation seems to be the most suitable process for the mass production of pigments having high thermal storage capacity.

Keywords

Ultramarine Blue, Hexadecane, Phase Change Material, Thermal Storage

1. Introduction

Phase Change Materials (PCMs) are ideal products for thermal management solutions as they store and release thermal energy within the temperature of the melting and freezing processes [1]. During the phase change, the temperature remains constant leading to an intelligent temperature management, so that PCM can be integrated in different building components with the aim of reducing energy consumption for space conditioning. Among phase change materials, paraffin is believed to be the most promising one because it can store large amount of latent heat being stable, non-toxic and not corrosive [2-4].

The incorporation of these PCMs in construction materials requires a previous encapsulation, as the thermal energy of

paraffin is stored and released when the material changes its phase (from solid to liquid and from liquid to solid, respectively) and this fact can lead to leakages [5]. The encapsulated PCMs are classified in macro or micro-encapsulated, and there are a wide variety of encapsulating methods and systems obtaining different sizes, geometries and materials [6,7]. Support of PCMs into porous materials is a promising alternative method for the encapsulation of PCMs but there is still a real need of development concerning PCM containment method to be economically available [8]. Also, long term stability of encapsulated materials subjected to thermal cycling must be assessed [9-11].

Ultramarine blue are a family of low-cost mineral pigments with high pigmentary properties that are commonly dispersed in construction materials (concrete, paints, polymers) to obtain colored materials.

The aim of this study is to determine the best impregnation method to develop phase change material composites based on ultramarine blue (using the pigment as the PCM container). Vacuum and capillary impregnation methods are compared for obtaining a pigment with thermal storage capabilities.

The main advantage of this new product (hexadecane/pigment composite) is that manufacturing processes of building components would not be altered as the thermal storage capability is provided by the modified pigment (a product commonly added to construction materials).

As scalability of the PCM encapsulation processes is questioned, vacuum impregnation and capillary processes have been studied optimizing the main process variables to maximize the latent heat of the hexadecane/pigment composite. In addition to the process optimization, the stability of the composite having the maximum latent heat was investigated.

2. Characterization Techniques

The compositional analysis of the pigments were carried out by *X-Ray Fluorescence (XRF)* using a Bruker S8 Tiger 4K spectrometer working at 4 Kw and up to 60 Kv and 170 mA. Pressed powder pigment pellets (200 bar) were analyzed under vacuum conditions using customized calibrated Quant-Express program.

The crystal structures of the compounds were studied by *X-Ray Diffraction (XRD)* technique. The X-Ray powder diffraction patterns were collected using a PHILIPS X'PERT PRO automatic diffract meter (40 kV 40 mA) in theta-theta configuration, secondary monochromatic with Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) and a PIXcel solid state detector (active length in 2θ 3.347°). XRD data were collected from 10 to 80° 2θ (step size = 0.02606 and time per step = 500s) at RT. A fixed divergence and antiscattering slit giving a constant volume of sample illumination were used.

Phase identification of the initial compound was evaluated using the Powder Diffraction File (PDF) database. PANalytical X'Pert High Score program was used for indexing of all the observed maxima.

The *Scanning Electron Microscopy (SEM)* micrographs were recorded with Hitachi S-4800 equipment using Secondary Electron Detector at 3 kV accelerating voltage and 8 mm working distance. Different batches of pigment were analyzed showing reproducible results in terms of morphology and microstructure.

The particle size distribution (0.02 to 2000 μm range) of the compounds were analyzed using *Laser Dispersion* by Malvern Mastersizer 2000. Water was used as the dispersion media and the samples were subjected to ultrasonic stirring during 2 min.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy was used to analyze the chemical groups associated to hexadecane using a Perkin Elmer Spectrum One from 450 to 4000 cm^{-1} with an spectral resolution of 4 cm^{-1} .

The thermal behavior of n-hexadecane was tested using *Thermo Gravimetric Analysis (TGA)* and *Differential Scanning Calorimetry* measurement. The TGA was done in a Q600-0802-SDT of TA Instruments using a heating rate of 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ from 25 $^{\circ}\text{C}$ to 350 $^{\circ}\text{C}$ and a nitrogen flow of 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. The Differential Scanning Calorimetry measurement were carried out using a DSC (Mettler Toledo HP DSC827) under nitrogen atmosphere (50 ml/min), using around 5mg as a sample weight in a sealed aluminum pan. Heating rate and precision of temperature were 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and ± 0.01 $^{\circ}\text{C}$, respectively. A dynamic method was used with a temperature ranged from -10 $^{\circ}\text{C}$ to 50 $^{\circ}\text{C}$ at a rate of 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

The *X Ray Thermo diffraction* measurements for the hexadecane/pigment composites were collected on a Bruker D8 Advance diffract meter operating at 30 kV and 20 mA, equipped with a Cu tube ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), a Vantec-1 PSD detector, and an Anton Parr MRI low-temperature camera. Data sets were recorded in 2θ steps of 0.033° in the $18 \leq 2\theta \leq 28$ range, counting for 2 s per step. Data sets were recorded at 4 $^{\circ}\text{C}$ and 34 $^{\circ}\text{C}$, with a 0.16 $^{\circ}\text{C}$ s $^{-1}$ heating/cooling rate 100 times in static air conditions.

From the obtained XRD signals, area intensity values were evaluated by using the Diffrac Plus Evaluation EVA software.

3. Experimental

3.1. Materials

Ultramarine pigment (Nubiola Pigmentos S.L.)

The X-Ray fluorescence (XRF) analysis showed contents of 18.7% on Silice, 13.5% on Aluminium, 16.1% on Sodium and 38.1% on oxygen as the main elements. The obtained results are in good agreement with the crystal structure studied by X-Ray diffraction (XRD) were Sodalite "Pigment Blue" (00-046-0103) and small impurities of Sodium Sulfide (00-003-0933) and Sodium Hydrogen Sulfide (01-077-1883) can be detected. The size of the coherently diffracting domains (crystallite size) of the samples were extracted from the broadening of the signal using the Scherrer equation [12]: $\beta_{hkl} = k \cdot \lambda / L_{hkl} \cdot \cos \theta$. where β_{hkl} is the broadening of the diffraction line measured at half of the line maximum intensity (FWHM) ($\beta_{\text{inst}}=0.1^{\circ}$), λ is the X-Ray wavelength, L_{hkl} is the crystal size and θ is the diffraction angle. K is the Scherrer shape factor (K=0.9 was used for the calculations). The calculated crystallite sizes are around 80(5) nm.

The scanning electron microscope (SEM) micrograph showed particle sizes less than $\sim 1 \mu\text{m}$ (Figure 1a). In the other hand, stable and mono-modal distribution of grains were obtained by laser dispersion being the main particle size d_{50} of 1.2 μm (Figure 1b). These results indicate mostly no particle agglomeration in the samples.

n-hexadecane (Scharlab, 99%)

Laboratory grade hexadecane ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) was analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Figure 2). The obtained results confirm the phase purity for the starting compound.

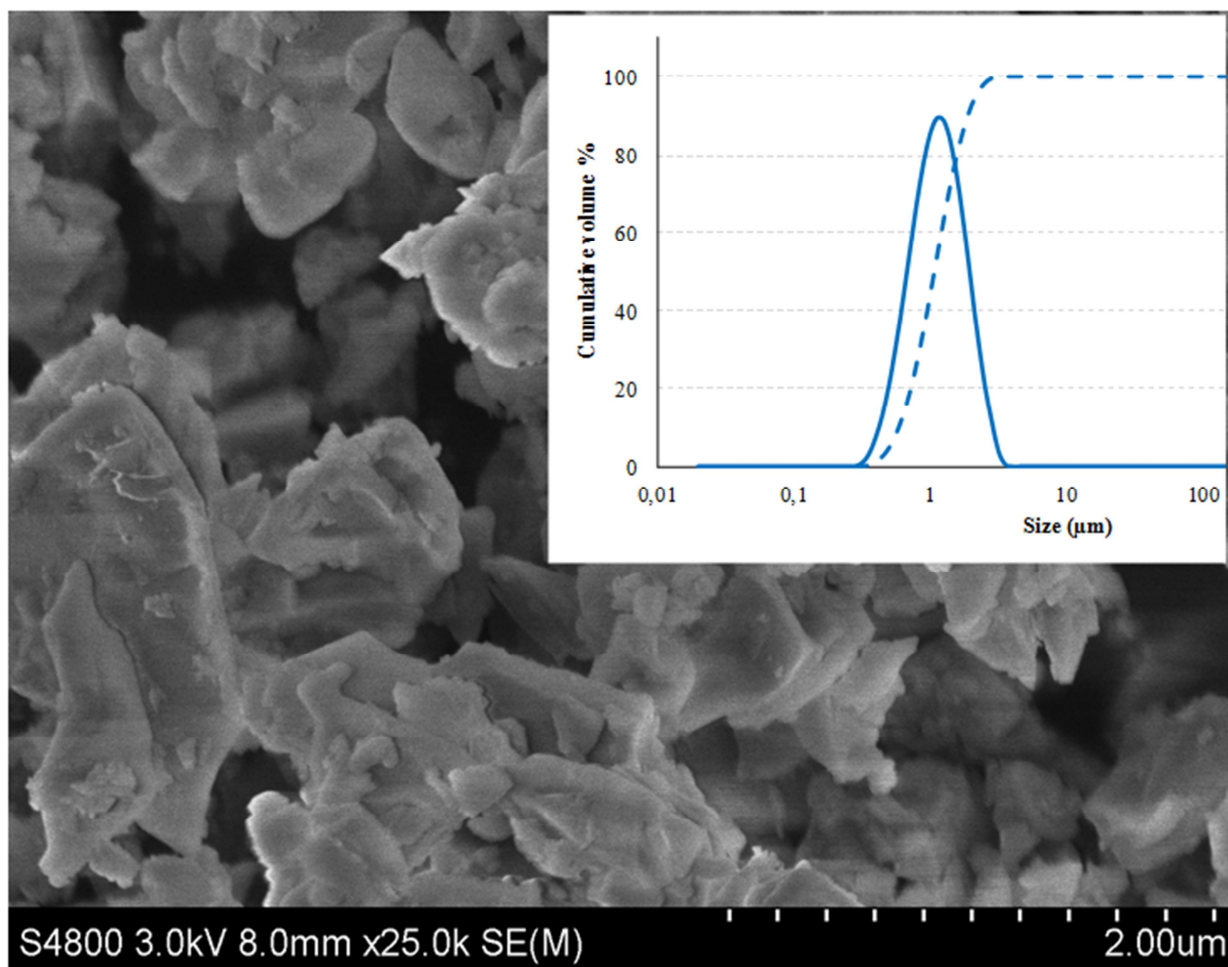


Fig. 1. a). Scanning electron micrographs of the ultramarine blue pigment. b) Particle size distribution of the compound measured in the Mastersizer2000.

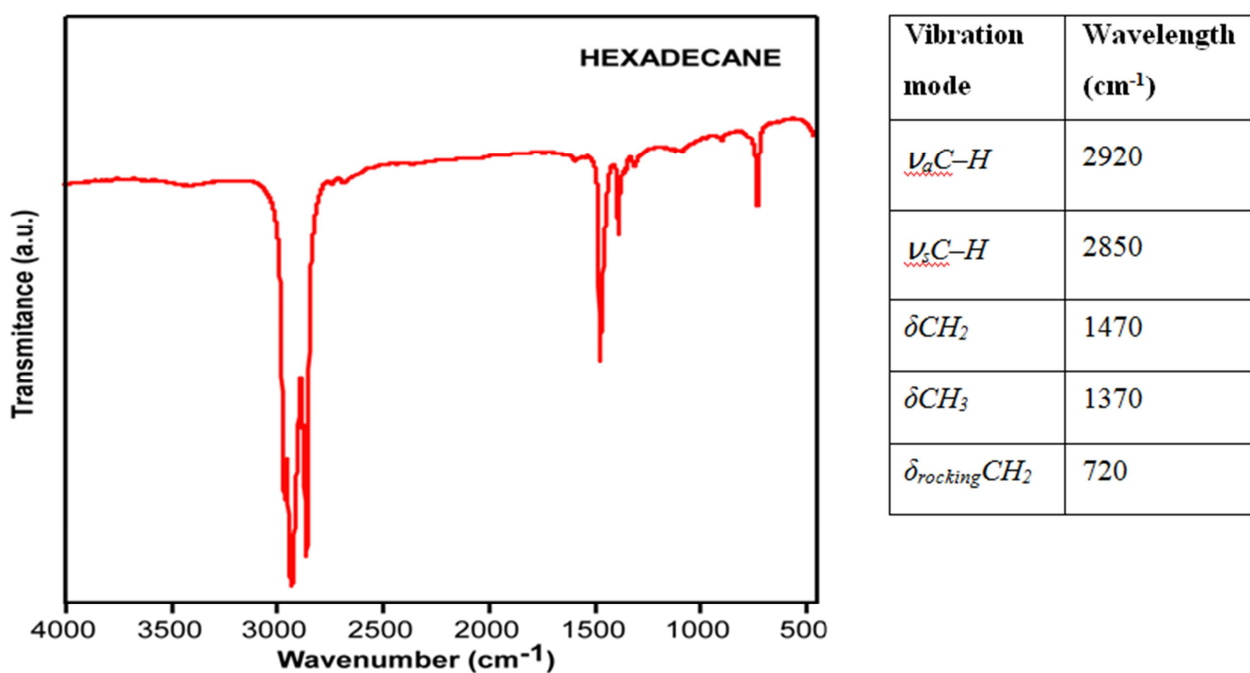


Fig. 2. Fourier transformed infrared of hexadecane including the main detected bands and the corresponding vibration modes.

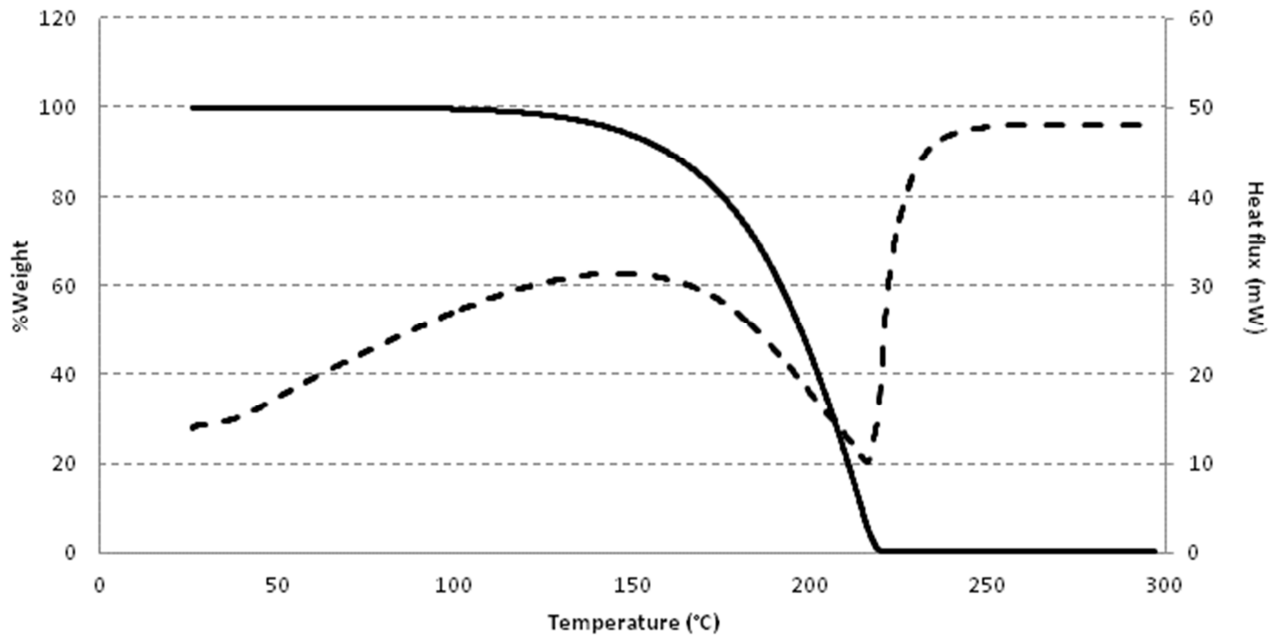


Fig. 3. *N*-hexadecane thermo gravimetric analysis.

The thermal behavior of the *n*-hexadecane was tested using (TGA) and (DSC), the quantitative data on melting and crystallization point as well as latent heat of fusion and crystallization of hexadecane were calculated. Also data on thermal stability of hexadecane was extracted from thermo gravimetric analysis (Figure 3).

Table 1 presents the thermal properties of hexadecane obtained from DSC and TG analysis. The reproducibility of measurements was assessed by multiple measurements.

Table 1. Thermal properties of *n*-hexadecane.

Property	Test 1	Test 2	Test 3
Melting point peak (°C)	19.11	19.18	19.15
Heat of fusion (melting) (J/g)	217	217	216
Crystallization point peak (°C)	15.85	15.73	15.86
Heat of fusion (crystallization) (J/g)	224	224	223
Degradation temperature (°C)	180	180	180

3.2. Fabrication of the Pigment with Thermal Storage Capability

Capillary and Vacuum impregnation methods were optimized for the fabrication of the form-stable phase change materials having the maximum thermal energy storage as possible.

Hexadecane/pigment composite was fabricated by using capillary and vacuum impregnation methods [13, 14].

For the capillary method, the pigment and the liquid hexadecane were mixed under stirring during a certain time at a specific temperature. Then, a cleaning process was applied to the samples. Different experiments were planned

to optimize the different variables in order to obtain a composite having a maximum latent heat: (a) ratio pigment: hexadecane, b) cleaning strategies, c) the time having the mixture pigment-hexadecane and e) the temperature at which the mixture pigment-hexadecane is done. After the process, the pigment was dried at 60°C during 24 hours.

In the case of vacuum impregnation method, the pigment was placed inside a flask connected to a vacuum pump and after having the pigment under 40 mbar of pressure during a certain time, the liquid hexadecane was added. After having the mixture under vacuum, sample was put under atmospheric pressure conditions forcing then the liquid hexadecane to be adsorbed on the pigment surface. As well as in the first processing, different experiments were planned to optimize the variables involved: (a) ratio pigment: hexadecane, b) cleaning strategies, c) time 1 (time having the pigment under vacuum), d) time 2 (time having the mixture pigment-hexadecane under vacuum), e) time 3 (time having the pigment-hexadecane mixture at atmospheric pressure). After the process, the pigment was dried as in the first case (60°C, 24 h).

For both methods the cleaning strategy was to wash 20 g of pigment with 100 ml of the selected solvents (in some cases deionized water and in other case petroleum ether having a boiling range of 35°C to 60°C). Then, the pigment was dried at atmospheric pressure.

All the obtained samples were analyzed by DSC (with the same conditions used previously for the raw hexadecane compound) to measure the latent heat of fusion, latent heat of crystallization, melting temperature and crystallization temperature. Table 2 summarizes the prepared samples and the obtained thermal properties.

Table 2. Thermal properties of hexadecane/pigment composites fabricated under different processing conditions.

CAPILLARY IMPREGNATION PROCESS									
No.	Ratio pig:PCM	Time (min)	Tempera-ture (°C)	Cleaning strategy	Melting point (°C)	Crystallization point (°C)	Latent heat (fusion) (J/g)	Latent heat (Crystallization) (J/g)	
CI-1	1:0.8	60	25	Petroleum ether	18,54	13,51	29,06	29,14	
CI-2	1:1	60	25	Petroleum ether	18,67	13,36	30,28	30,54	
CI-3	1:1.5	60	25	Petroleum ether	18,91	13,47	40,60	41,04	
CI-4	1:2	60	25	Petroleum ether	18,71	13,51	40,88	40,86	
CI-5	1:1.5	10	25	Petroleum ether	18,96	13,56	41,03	41,01	
CI-6	1:1.5	20	25	Petroleum ether	18,79	13,48	41,03	41,07	
CI-7	1:1.5	10	25	Deionized water	18,65	13,23	36,51	36,48	
CI-8	1:1.5	10	50	Petroleum ether	17,99	12,76	14,25	13,91	
CI-9	1:1.5	10	80	Petroleum ether	18,51	12,87	27,61	27,55	

VACUUM IMPREGNATION PROCESS									
No.	Ratio pig:PCM	Time 1 (min)	Time2 (min)	Time 3 (min)	Cleaning strategy	Melting point (°C)	Crystallization point (°C)	Latent heat (fusion) (J/g)	Latent heat (Crystallization) (J/g)
VI-1	1:0.8	15	15	15	Petroleum ether	18,62	13,67	43,95	44,39
VI-2	1:0.8	30	30	30	Petroleum ether	18,44	13,28	24,01	24,19
VI-3	1:0.8	60	60	60	Petroleum ether	18,52	13,27	24,06	22,60
VI-4	1:1	15	15	15	Petroleum ether	18,05	12,83	24,09	24,05
VI-5	1:1.5	15	15	15	Petroleum ether	15,34	17,31	21,83	10,94
VI-6	1:0.8	15	15	15	Deionized water	18,20	13,23	29,815	29,53

The temperature accuracy of the DSC200F3 is 0.1 K and the enthalpy accuracy is below 1%.

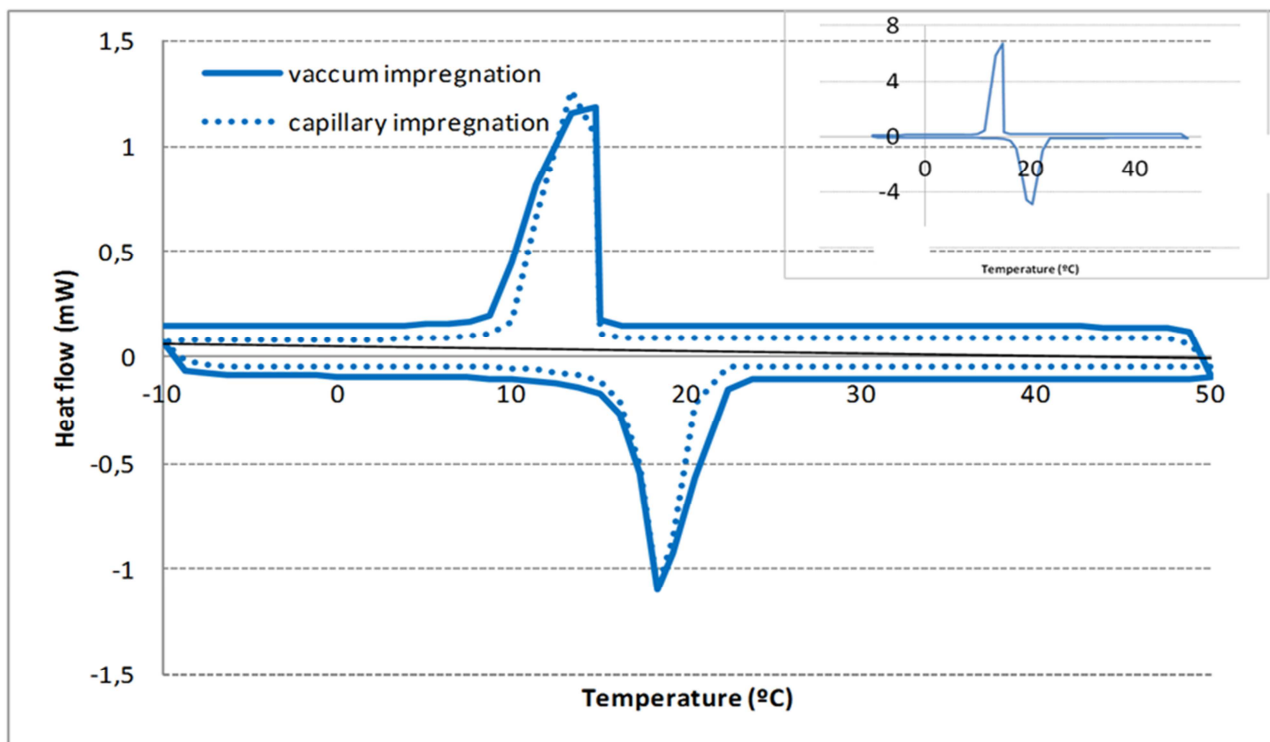


Fig. 4. Differential Scanning Calorimetry hexadecane/pigment composites fabricated using the different processes.

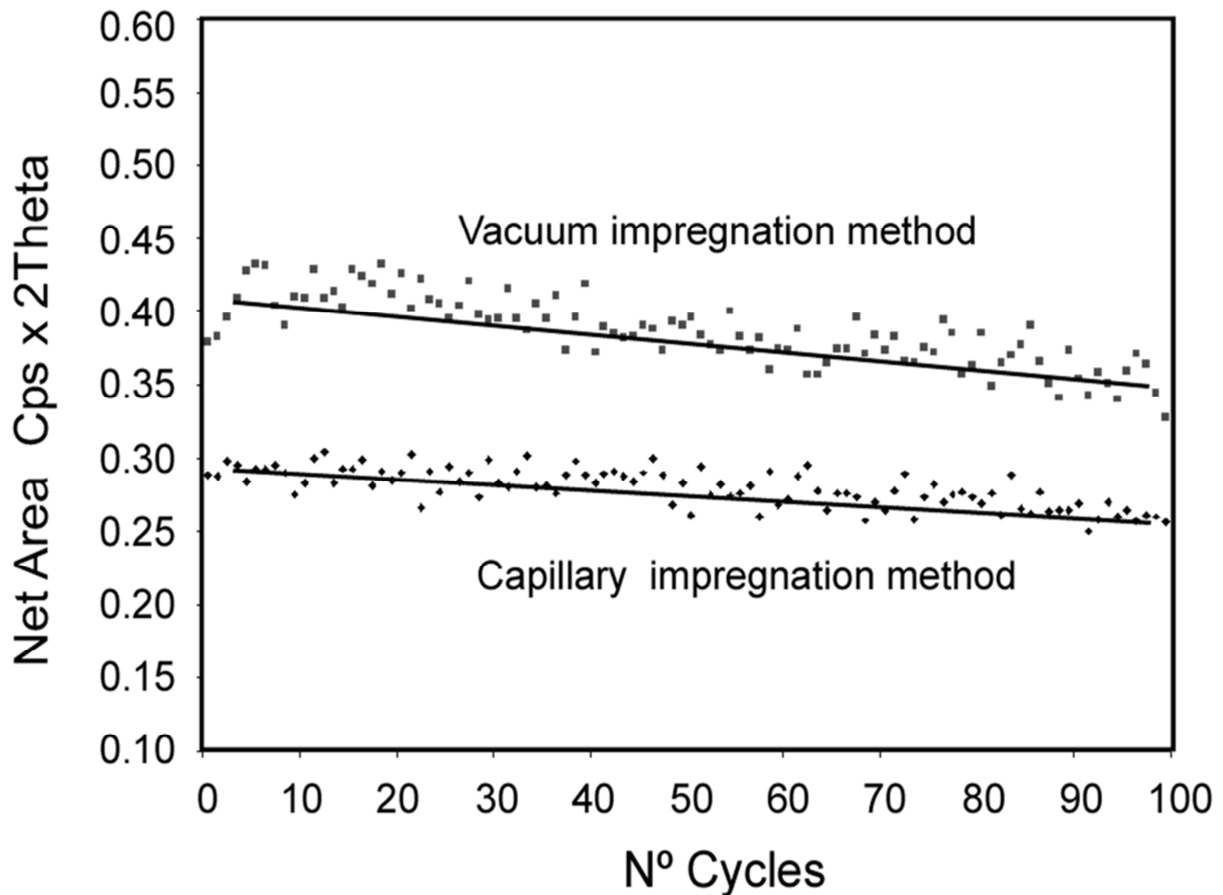


Fig. 5. Area intensity data for the (111) reflexion of the PCM each 4-34°C temperature cycles.

The maximum latent heat obtained for the Hexadecane/pigment composites fabricated by capillary impregnation method (average) is 41 J/g and was obtained using following process conditions: Ratio Pigment: Hexadecane of 1:1.5, a processing time of 10 minutes a processing temperature of 25°C and using petroleum ether as the best cleaning strategy. Higher processing times and higher Ratio Pigment: Hexadecane did not provide an increase in the total latent heat. Was also determined that higher temperatures avoided the inclusion of the phase change materials in the pigment surface.

The maximum latent heat obtained for the Hexadecane/pigment composites fabricated by vacuum impregnation method (average) is 44 J/g obtained using: Ratio Pigment: Hexadecane of 1:0.8, a time having the pigment under vacuum of 15 minutes, the time having the mixture pigment-hexadecane under vacuum of 15 minutes, the time having the pigment-hexadecane mixture at atmospheric pressure of 15 minutes and using petroleum ether as cleaning strategy. Higher Ratio Pigment: Hexadecane and higher processing times promoted the exudation of the phase change material during the material processing.

The Differential Scanning Calorimetry Analysis of the composites obtained with the optimized capillary and impregnation methods are shown in Figure 4 compared to the

analysis of the n-hexadecane.

The particle size distribution of the hexadecane/pigment composites obtained with the optimized capillary and impregnation methods were analyzed using a Malvern Mastersizer 2000 obtaining a stable and mono-modal distribution with a mean particle sizes of 1.45 μm (for both capillary and vacuum impregnation). The obtained results indicate that the particle size increase, respect to the unmodified pigment, will not be affecting the dispersability of the pigment.

3.3. Materials Durability

Durability of the composites against cycling (charge-discharge of the composites)

From the obtained XRD signals (using capillary and vacuum impregnation methods), the raw area of the (111) maxima of the PCM was calculated (Figure 5).

The results indicate slow reduction of the area intensity up to ~10 and 15% after the 100 cycles (4 vs 43°C) for capillary and vacuum impregnation method, respectively.

Durability of the final composite at 30°C

The best composites obtained from both impregnation processes were subjected to 30°C during 1000 hours.

The latent heat of fusion and crystallization, were monitored at 250 hours, 500 hours, 750 hours and 1000 hours by using DSC technique (Table 3).

Table 3. Thermal properties of the final hexadecane/pigment composites at different hours at 30°C.

Time at 30°C (hours)	Vacuum impregnation		Capillary impregnation	
	Latent heat (fusion) (J/g)	Latent heat (Crystallization) (J/g)	Latent heat (fusion) (J/g)	Latent heat (Crystallization) (J/g)
0	43.53	45.04	41.03	41.01
250	44.02	45.61	41,1	40.88
500	43.62	45.68	41,1	40,86
750	43.74	44.08	40,35	40,79
1000	42.26	44.04	40,45	40,63

The results indicate slow reduction of the thermal storage capability in both systems up to 3% after the 1000 hours at 30°C.

Taking into account the similar latent heat provided by both systems and the similar durability of these materials, capillary impregnation is presented as a promising process for the mass production of pigments having thermal storage capacity.

4. Mass Production of Pigment Having Thermal Storage Capacity

5kg of raw ultramarine pigment were put in contact with 7.5kg of hexadecane at ambient pressure and ambient temperature in a PLASMEC turbomixer at NUBIOLA facilities. The mixture was kept under stirring during 10 minutes. After this time, the pigment was taken out of the reactor, was cleaned up using petroleum ether and was dried at 60°C during 24 hours.

Two batches of 6 kg were obtained and a sample of each batch was analyzed in terms of thermal capacity (by differential scanning calorimetry) (Table 4). The different batches had a similar thermal storage capacity.

Table 4. Thermal properties for different batches.

Property	Batch 1	Batch 2
Melting point peak (°C)	18.98	19.01
Heat of fusion (melting) (J/g)	42.3	42.6
Crystallization point peak (°C)	13.58	13.62
Heat of fusion (crystallization) (J/g)	42.1	42.4

The particle size distribution of the hexadecane/pigment composites obtained were analyzed using a Malvern Mastersizer 2000 obtaining a stable and mono-modal distribution with a mean particle sizes of 1.44 μm (for both batches).

Taking into account the mass balance of the process, about 6.5 kg of hexadecane are lost during the cleaning process. This data is in a good agreement with the percentage of hexadecane adsorbed on the pigment (18.5%wt.). That means that less than 1kg of the hexadecane is adsorbed on the pigment surface. A recovery strategy must be designed to optimize the balance of the process.

5. Conclusions

In this study, a phase change material composite based on ultramarine blue as the supporting matrix and n-hexadecane as the PCM was developed by using two different impregnation techniques.

The optimized vacuum impregnation process provides a slightly higher Latent heat of fusion (44 J/g) than the optimized capillary impregnation process (41J/g).

Both materials present a reduction of their storage capability between 10% and 15% against 100 cycles of heating/cooling and slow reduction (up to 3%) after 1000 hours at 30°C.

According to these results, capillary impregnation is presented as a promising process for the mass production of pigments having thermal storage capacity as costs associated to this process are lower than those for the vacuum impregnation.

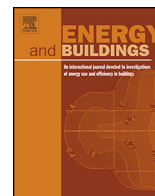
Acknowledgement

This project has received founding from the European Union Seventh Framework Programme (FP7-NMP-2010-Small-5) under grant agreement n° 280393 and from the Dpto. Educación, Política Lingüística y Cultura of the Basque Government (IT-630-13), Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2013-42092-R) and Engineering and Physical Sciences Research Council (EP/I003932). SGIker technical support (UPV/EHU, GV/EJ, European Social Fund) is gratefully acknowledged.

References

- [1] Y. Chena, Y. Shiha, Y. Yub, International Journal of Applied Science and Engineering 11 (2013), 2, 227-233.
- [2] B. Xu, Z. Li Applied Energy, 105 (2013), 229-237.
- [3] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, D. Buddhi, Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 318-345.
- [4] M. E. Sotomayor, I. Krupa, A. Várez, B. Levenfeld, Renewable Energy, 68 (2014), 140-145.
- [5] M. Faraji, M.E. Alami, M. Najam, Journal of Mathematics and Computer Science 10 (2014), 212-227.

- [6] E. Rodriguez-Ubinas, L. Ruiz-Valero, S. Vega, J. Neila, *Energy and Buildings* 50 (2012) 49–62.
- [7] A. Jamekhorshid, S.M. Sadrameli, M. Farid, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31 (2014) 531–542.
- [8] X. Li, J. Sanjayan, J. Wilson, *Energy and Buildings* 76 (2014) 284–294.
- [9] X. Py, R. Olives, S. Mauran, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44 (2001) 2727-2737.
- [10] S. Memona, T. Loa, S.A. Barbhuiyab, W. Xua, *Energy and Buildings* 62 (2013) 360–367.
- [11] T. Oya, T. Nomura, N. Okinaka, T. Akiyama, *Applied Thermal Engineering* 61 (2013) 825-828.
- [12] P. Scherrer P. Bestimmung der Grosse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Rontgenstrahlen. *Nachr Ges Wiss Gottingen*, 26, pp. 98-100, 1918.
- [13] T. Nomura, N. Okinaka, T. Akiyama, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 115, 2-3, (2009) 846-850.
- [14] R. Liu, F. Zhang, W. Su, H. Zhao, C. Wang, *Solar energy materials and solar cells*, Vol. 134 (2015) 268–274.



Preparation and characterization of high NIR reflective pigments based in ultramarine blue



Estibaliz Aranzabe^{a,*}, Pedro María Villasante^c, Ricard March^c, María Isabel Arriortua^{b,*}, Julen Vadillo^a, Aitor Larrañaga^b, Ana Aranzabe^a

^a IK4-Tekniker, Surface Chemistry Unit, Calle Iñaki Goenaga, 5, 20600 Eibar, Gipuzkoa, Spain

^b Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Facultad de Ciencia y Tecnología, Barrio Sarriena S/N, 48940 Leioa, Bizkaia, Spain

^c Nubiola Pigmentos S.L., Vitoria Kalea, 19, 01400 Laudio, Araba, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 December 2015

Received in revised form 27 April 2016

Accepted 6 May 2016

Available online 13 May 2016

Keywords:

Ultramarine blue

Total solar reflectance

Lightness

Cool coating

ABSTRACT

Buildings are responsible for at least 40% of energy use in most countries. High reflectance outdoor coatings can bring significant energy savings for building applications. In this context, ultramarine blue pigment (UB) has been modified to increase its near infrared reflectance by depositing a reflecting film based on TiO₂ containing different types and concentrations of nanoparticles (alumina, titania and a mixture of them). The developed pigments were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and laser dispersion.

For testing the performance of the modified pigments, they have been dispersed in a conventional waterborne paint at different percentages and characterized by UV–Vis–NIR spectrophotometry (measuring Total Solar Reflectance and CIE L × a × b ×). All the obtained paints increased the TSR in 2.65% when adding nanoparticles but the maximum value was obtained for an addition of 6 wt.% of titania nanoparticles. Higher contents of nanoparticles led to agglomeration reducing the reflectance in the final paint.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Buildings are responsible for more than 40 percent of global energy use and one third of global greenhouse gas (GHG) emissions. This fact has made energy efficiency and savings strategies a priority for energy policies at world level [1,2].

Especially important has been the intensification of energy consumption in Heating, ventilation and air conditioning (HVAC) systems accounting for around 40% of total building consumption [3,4] and being the largest energy end use both in the residential and non-residential sector.

The EPBD (European Directive of the Energy Performance of Buildings) [5] was adopted with the objective of “promote the improvement of the energy performance of buildings within the community taking into account outdoor climatic and local conditions, as well as indoor climate requirements and cost-effectiveness”. Building sector has the greatest potential to deliver quick, deep and cost effective reductions in GHG emissions [6,7].

The majority of the building stock in Europe is pre-1990 and 40–50% is pre-1960. In order to address the huge challenge of affordable building refurbishment, different solutions are being explored with the aim of obtaining substantial energy savings at an acceptable investment [8,9].

Solutions from the chemical and materials science can bring significant energy savings for building applications being the *high reflectance outdoor coatings* one of the most promising ones [10]. These coatings reflect sunlight radiation in the infrared part of the spectrum. Since nearly half of the solar radiation consists of near-infrared (NIR) radiation (700–2500 nm) which is a direct consequence of heat, the use of NIR reflective materials aids to preserve lower exterior surface temperatures of buildings [11,12]. The amount of heat conducted to the interior decreases being possible to save up to 15% of air conditioning energy consumption depending on the climate region. Costs of applying these coatings are affordable and offer reasonable payback times [10].

These high reflectance coatings mainly refer to paints containing cool pigments. Although white pigments such as titanium dioxide (TiO₂) have a high solar reflectance, they cannot always satisfy the consumer's demand as they are white. One strategy for non-white cool pigment production is the use of complex inorganic colored pigments (CICPs). One barrier for the use of these pigments is their

* Corresponding authors.

E-mail addresses: estibaliz.aranzabe@tekniker.es (E. Aranzabe), maribel.arriortua@ehu.es (M.I. Arriortua).

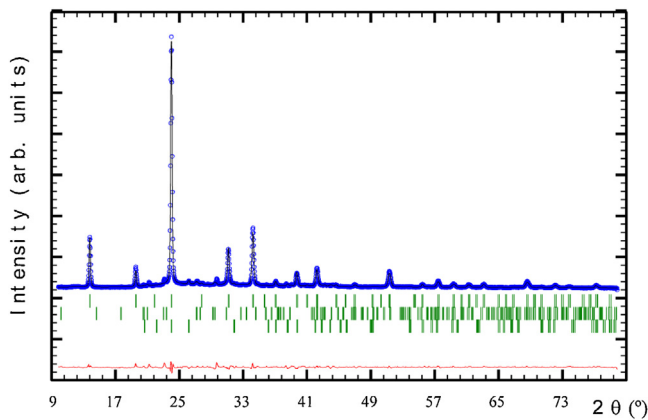


Fig. 1. X-ray diffraction refinement for the Ultramarine pigment. Circles denote experimental points; upper solid line is calculated profile. Theoretical peak positions (vertical sticks) and difference line are shown in the bottom of the pattern.

toxicity character as most of them contain toxic metal elements (Co, Cd, Pb, Cr) restricted by the environmental regulations [13,14].

Ultramarine blue pigment (UB) is an inorganic pigment having a sodium aluminum silicate sulfide structure ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$) similar to Sodalite. Ultramarine blue are a family of low-cost mineral pigments (cost 3–5 times lower than a C1CP) and with high pigmentary properties commonly used in construction sector.

The aim of this study is to develop a cool pigment based on ultramarine blue. The strategy to modify this conventional pigment into a high reflecting pigment is to coat the pigment with a coating containing nanoparticles with a crystal structure of rutile or corundum (structures used for the C1CP development).

Dispersed nanoparticles in the pigment coating will provoke multiple scattering effects achieving high reflection between 700 and 2500 nm. The suitable nanoparticles and the amount of particles in the coating are one of the most important parameter that must be optimized to achieve the fixed goal. Alumina (having a size of 13 nm) and titania (having a size of 21 nm) nanoparticles were selected due to their high diffraction index and strong light scattering.

2. Experimental part

2.1. Materials

2.1.1. Ultramarine pigment

A standard ultramarine blue pigment produced by Nubiola Pigmentos S.L. was used. Ultramarine pigment compositions are based

Table 1

Processed pigments (nanoparticle type and concentration added to the titania coating).

Pigment	Added nanoparticles to the coating solution	%wt. nanoparticles ^a
Pigment 1	Al_2O_3	2
Pigment 2		4
Pigment 3		6
Pigment 4		8
Pigment 5	TiO_2	2
Pigment 6		4
Pigment 7		6
Pigment 8		8
Pigment 9	50%	2
Pigment 10	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 50\%\text{TiO}_2$	4
Pigment 11		6
Pigment 12		8

^a related to the coating solution weight.

on the crystal chemistry of the royal blue Sodalite mineral Lazurite [$\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{S}_n, \text{SO}_4)_2$].

The particle size distribution of the pigment was analyzed using a Malvern Mastersizer 2000 at the same conditions explained above. A stable and mono-modal distribution was obtained for this system being the main particle size d_{50} of 1.2 μm .

The scanning electron microscope (SEM) micrograph indicates rather irregular shape of the pigment particles with a particle size in the range from 1 μm to 2 μm in good agreement with the particle size distribution results.

The purity of the sample was evaluated by standard X-Ray diffraction measurements. The identification of the pattern was evaluated, in all the cases, using the Powder Diffraction File (PDF) database. PANalytical XiPert High Score program was used for identification and Miller indexing of all the observed maxima. Moreover, the selected patterns used for the identification of the

Table 2

DL and TSR of processed pigment.

Alumina (Al_2O_3)			
Pigment	%wt. Pig	TSR (%)	DL
1 (2 wt%)	5	62.95	72.57
	10	55.72	61.04
	15	51.87	53.59
2 (4 wt%)	5	63.08	73.35
	10	56.87	61.44
	15	51.58	53.84
3 (6 wt%)	5	66.69	73.74
	10	56.8	61.62
	15	51.64	54.54
4 (8 wt%)	5	66.43	74.26
	10	55.72	62.42
	15	51.81	54.22
Titania (TiO_2)			
Pigment	%wt. Pig	TSR (%)	DL
5 (2 wt%)	5	62.41	71.86
	10	56.15	62
	15	51.88	54.97
6 (4 wt%)	5	64.9	72.37
	10	56.47	61.44
	15	49.95	52.14
7 (6 wt%)	5	65.73	73.28
	10	56.51	60.85
	15	51.7	53.68
8 (8 wt%)	5	66.22	72.57
	10	55.4	61.96
	15	52.82	55.14
Mixture (50%Alumina + 50%Titania)			
Pigment	%wt. Pig	TSR (%)	DL
9 (2 wt%)	5	64.45	72.55
	10	55.95	60.44
	15	52.03	54.36
10 (4 wt%)	5	66.27	73.39
	10	56.01	61.22
	15	52.36	54.49
11 (6 wt%)	5	66.27	73.16
	10	58.15	62.44
	15	51.81	55.11
12 (8 wt%)	5	65.45	73.96
	10	56.6	61.97
	15	52.89	55.26
Reference (un-modified blue)			
Pigment	%wt. Pig	TSR (%)	DL
Original	0	80.98	94.61
	5	58.26	64.54
	10	53.86	58.94
	15	51.26	57.03

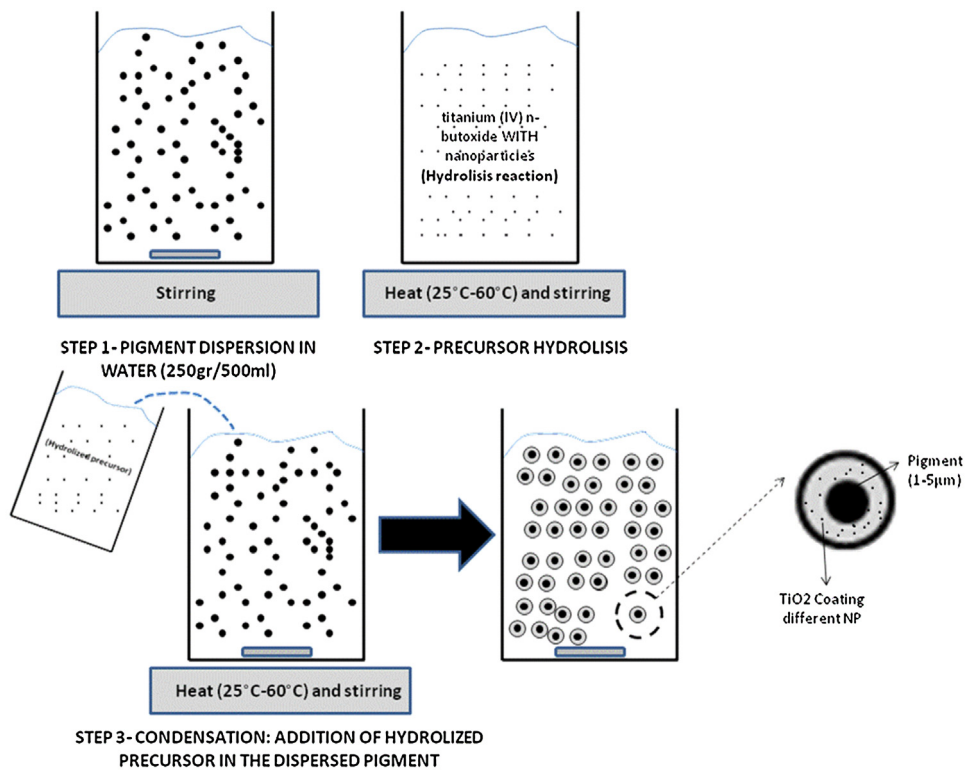


Fig. 2. Pigment coating process description.

observed phases, were refined using the full-profile refinement without structural model by FullProf [15,16].

The obtained results were in good agreement with Sodalite "Sodium Aluminum Silicate Chlorate" (01-082-1811) and small impurities of Nepheline "Sodium Potassium Aluminum Silicate" (01-071-0954) and Aluminum Phosphate (01-084-0854) (see Fig. 1).

The observed impurities and their semi quantitative analysis obtained from the refinement are ~10% and ~1% in weight for Nepheline and Aluminum Phosphate, respectively.

The experimental and calculated data agreed being the final reliability factor: s Rp: 6.27, Rwp: 8.83, Chi2: 5.36 and Bragg R-factor: 0.58 for the Sodalite.

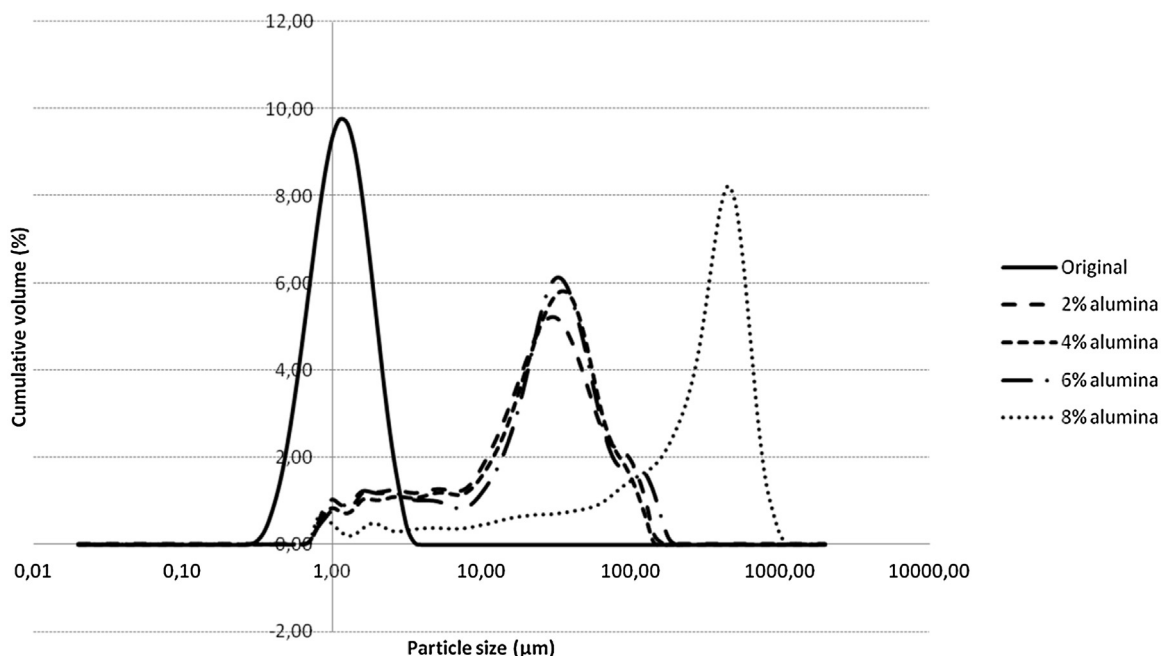


Fig. 3. Particle size distribution of the original pigment and pigments coated with a coating having a titania matrix containing Al_2O_3 nanoparticles at different percentages.

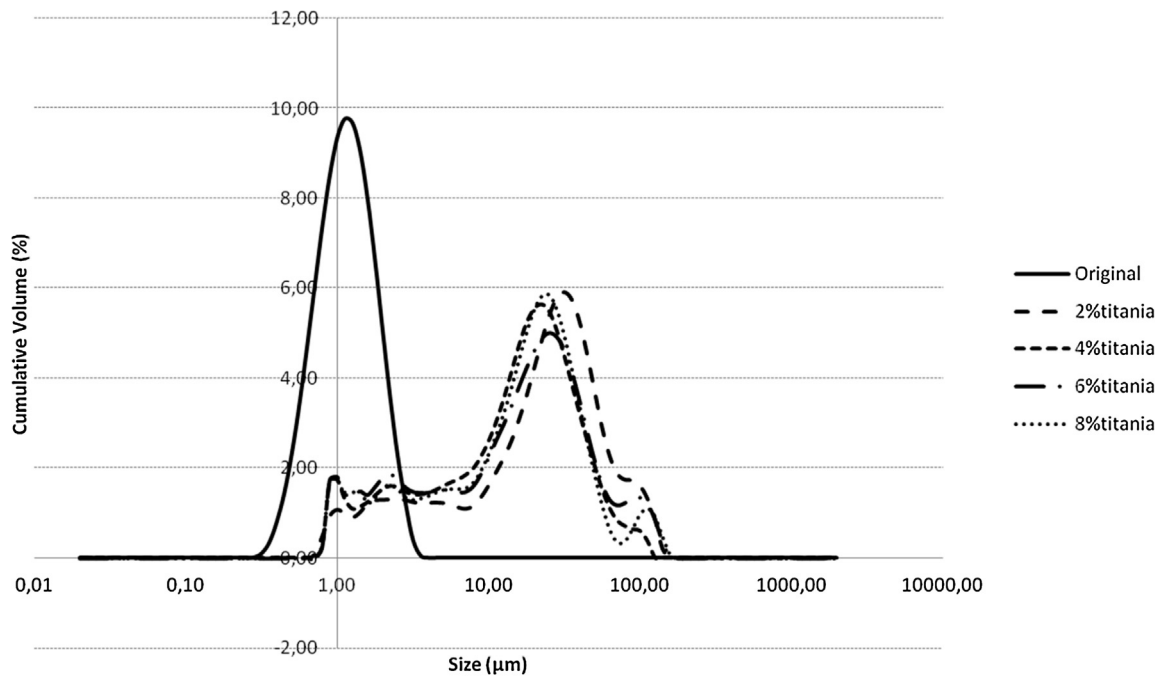


Fig. 4. Particle size distribution of the original pigment and pigments coated with a TiO₂ coating containing TiO₂ nanoparticles at different percentages.

2.1.2. Nanoparticles

Commercial alumina nanoparticles in powder form with a primary particle size of 13 nm and a surface area of 85–115 m²/g were purchased from Sigma-Aldrich.

Commercial titania nanoparticles (consisting of 71% anatase and 27% rutile) in powder form with a primary size of 21 nm and a surface area of 35–65 m²/g were purchased from Sigma-Aldrich.

XRD preliminary identification of the initial phases evaluated using the Powder Diffraction File (PDF) were in agreement with Aluminum Oxide (00-029-0063) and anatase ~80% (01-073-1764)/rutile ~20% (01-087-0710).

The deconvolution of the non overlapped more intense diffraction maxima using the peak-fit option of the WinPLOTR program without structural model was used to calculate the broadening of the diffraction signal. The average coherently diffracting domains

of the samples were extracted from the broadening of the signal using the Scherrer equation:

$$\beta_{hkl} = k \times \lambda / L_{hkl} \times \cos \theta$$

where β_{hkl} is the broadening of the diffraction line measured at half the line maximum intensity (FWHM) taking in to account instrumental contribution ($\beta_{Inst} = 0.1^\circ$), λ is the X-ray wavelength, L_{hkl} is the crystal size and θ is the diffraction angle. K is the Scherrer shape factor ($K = 0.9$ was used for the calculations). The calculated crystallite sizes are near 10, 25 and 30 nm for alumina, anatase and rutile, respectively.

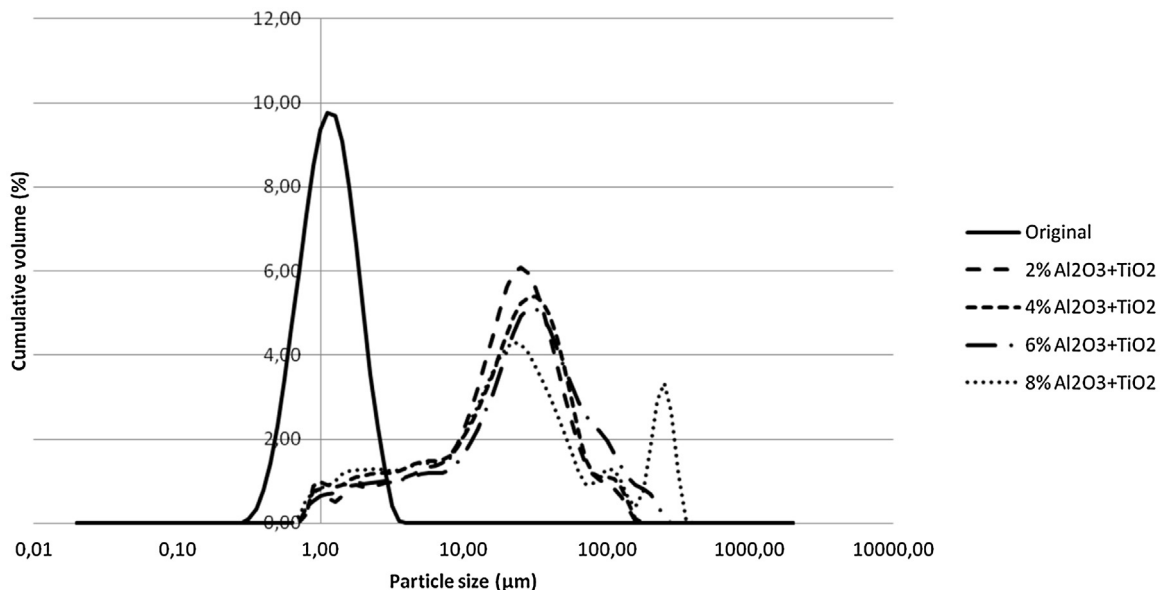


Fig. 5. Particle size distribution of the original pigment and pigments coated with a TiO₂ coating having TiO₂ + Al₂O₃ nanoparticles at different percentages.

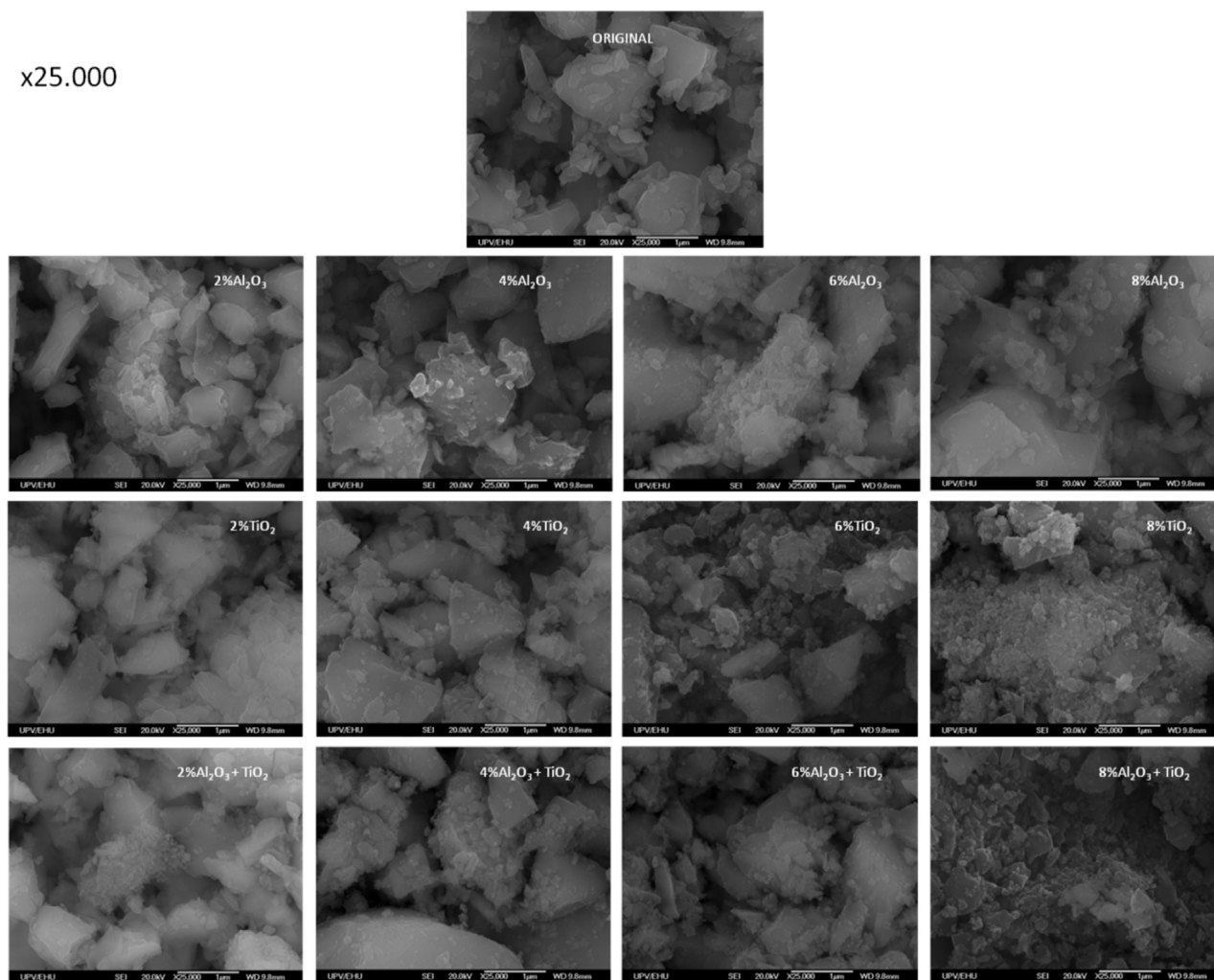


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the raw and modified ultramarine blue pigments.

2.2. Instrumental methods

The crystal structures of the compounds were studied by powder *X-Ray Diffraction (XRD)* technique. The measurements were collected in a PHILIPS X'PERT PRO automatic diffractometer in theta–theta configuration. Secondary monochromator with Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) (40 kV 40 mA) and a PIXcel solid state detector (active length in 2θ 3.347°) was used. XRD data were collected from 10 to 80° 2θ each 0.026° and 500 s at RT. Zero background silicon wafer and fixed divergence and antiscattering slit giving a constant volume of sample illumination were used.

The *Scanning Electron Microscopy (SEM)* micrographs were recorded with Hitachi S-4800 equipment using Secondary Electron Detector at 3 kV accelerating voltage and 8 mm working distance.

The particle size distribution (0.02–2000 μm range) of the samples was analyzed using *Laser Dispersion* by Malvern Mastersizer 2000 after keeping the sample in ultrasonic agitation for 2 min. Water was used as the dispersion media and a particle Refractive Index of 1.510 was considered for the measurement and 5 cycles of measurement were done.

Concerning the reflection capability of the pigments in the Near Infrared, two parameters (Total Solar Reflectance and Lightness) were measured in a paint containing different percentages of pigments.

Total Solar Reflectance (TSR) is the percentage of irradiated energy that is reflected by an object. The total solar reflectance

calculation requires taking the raw reflectance data and applying solar weighting factors for each wavelength collected. TSR of the obtained samples was measured according to ASTM G173 in a Perkin Elmer Lambda 950 UV/Vis/NIR System in the wavelength range from 300 to 2500 nm.

The TSR of two materials can be compared only if their tinting strength (DL) is the same, so was decided to establish the relation between DL (lightness) and TSR for each material as the lightness (CIELAB lightness L^*) is related to the tinting strength. DL was measured in a Perkin Elmer Lambda 950 UV/Vis/NIR System in the wavelength from 380 nm to 780 nm.

3. Results

3.1. Modification of the ultramarine pigment with the aim of improving its reflecting capability in the NIR

Reflecting films based on a TiO_2 matrix containing different types and concentration of nanoparticles (alumina, titania and a mixture of them) were deposited around the reference pigment surface. For this issue, the pigment was put in dispersion in water at 50 g/l. Separately a solution of titanium (IV) *n*-butoxide containing different types and concentration of nanoparticles was hydrolyzed and added drop by drop to the pigment dispersion (see Fig. 2) obtaining a coated pigment. The coating around the pigment sur-

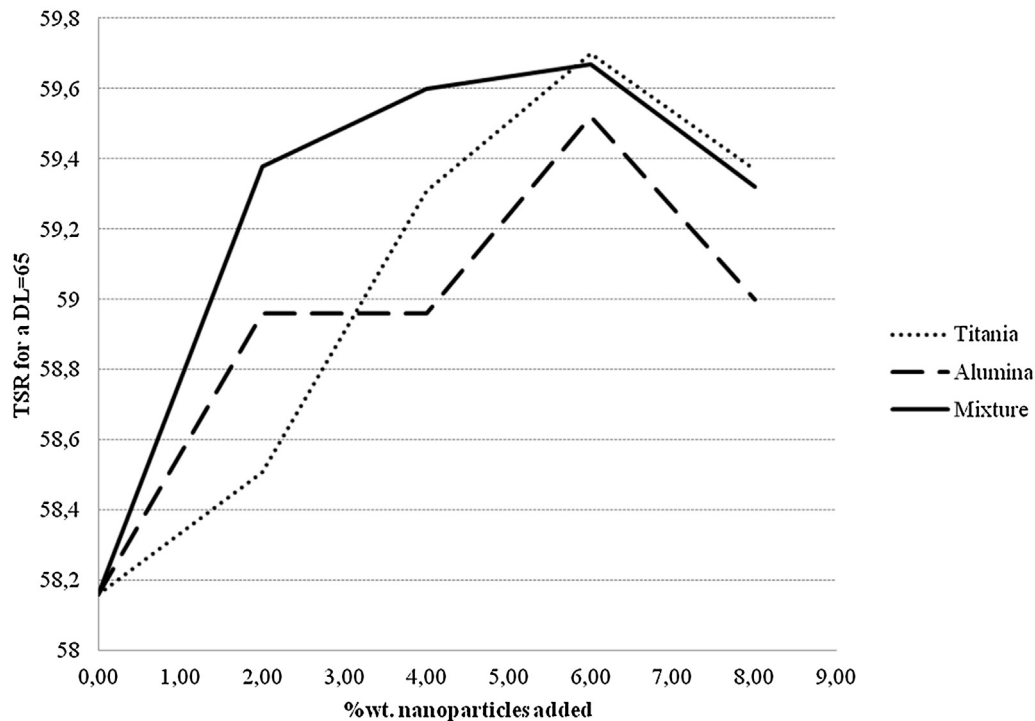


Fig. 7. Total Solar Reflectance of paints containing different percentages of nanoparticles (for a DL=65).

face was based on a titanium dioxide matrix containing different types of nanoparticles (alumina, titania and a mixture of them).

The maximum concentration of nanoparticles added to the solution was 8% wt. related to the coating solution weight as for higher concentrations the nanoparticles tended to sedimentation.

Once the solution was added, obtained pigments were filtered and cured at 150 °C during 12. Table 1 summarizes the prepared samples and the conditions associated to these experiments.

With the aim of evaluating the improvements of the processes pigments, they were characterized in terms of:

- Particle size distribution (in order to measure the dispersability of the processed pigments)
- Total Solar Reflectance (TSR) of the processes pigments for a standard DL=65 corresponding to an appropriate lightness value when applied to conventional paints.

3.1.1. Laser diffraction

The particle size distribution of the obtained pigments was analyzed using a Malvern Mastersizer 2000 at the same conditions explained above. Fig. 3 shows the results obtained for pigment having the TiO₂ matrix coating containing Al₂O₃ nanoparticles at different percentages

Particle size of pigments particles in paint is a critical parameter affecting surface finish, tinting strength but also rheological characteristics. A stable and mono-modal distribution was obtained for the original system with a mean particle size of 1.2 μm. It was decided not to use pigments with a mean particle size of 50 μm for paint application as it could affect strongly to the rheology of the paint.

Agglomerates with a mean size around 20 μm was obtained for pigments additivated with 2, 4 and 6 wt% of alumina nanoparticles. An increase in the amount of nanoparticles led to higher agglomeration being the mean particle size of 350 μm.

In the case of the pigment having the TiO₂ matrix coating containing TiO₂ nanoparticles at different percentages, a mean size around 30 μm was obtained for pigments additivated with 2, 4, 6 and 8 wt% of titania nanoparticles (see Fig. 4).

Table 3

TSR of processed pigments for a DL=65.

Percentage of NP	Titania	Alumina	Mixture
0	58.16		
2%	58.51	58.96	59.38
4%	59.31	58.96	59.60
6%	59.70	59.52	59.67
8%	59.37	59.00	59.32

The particle size distribution of the pigment having the TiO₂ matrix coating containing 50wt%TiO₂ + 50wt%Al₂O₃ nanoparticles at different percentages is shown in Fig. 4. A mean size around 30 μm was obtained for pigments additivated with 2, 4 and 6 wt% of nanoparticles. An increase in the amount of nanoparticles leads to a bimodal distribution obtaining some agglomerates with a mean particle size of 110 μm.

Pigments containing more than 6wt% of alumina tend to agglomerates higher than 50 μm being an obstacle to obtain good dispersions in paints. Pigments containing more than 6 wt% of the mixture of alumina and titania presents a bimodal distribution leading to a non-stable dispersion which can cause some dispersability problems (Fig. 5).

3.1.2. - scanning electronic microscopy (SEM)

Fig. 6 shows the scanning electron microscope (SEM) micrographs of the processed samples. Some agglomerates appear in samples containing 8wt. of nanoparticles in good agreement with previous laser dispersion measurements.

3.2. Paint additivation with the modified pigments with the aim of improving its reflecting capability in the NIR

An interior water-based paint was selected as the matrix to disperse the pigments at different percentages. For the paints preparation, 5, 15 and 25 wt% of pigments were mechanically dis-

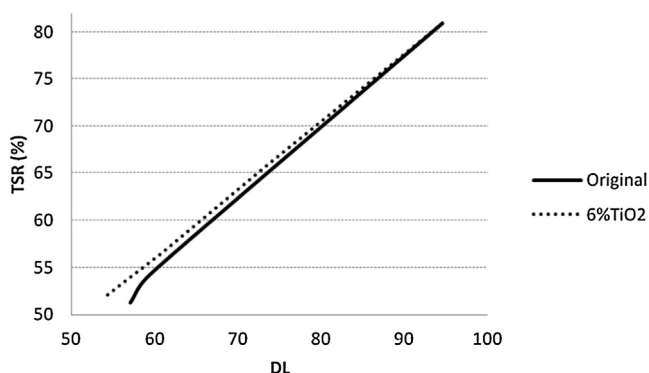


Fig. 8. Total Solar Reflectance vs DL of the paint containing 6% of titania nanoparticles compared to the reference.

persed with the base paint. Stainless steel substrates were painted with a layer of 50 μm of thickness.

3.2.1. - NIR-UV-vis spectroscopy

The reflection capability in the Near Infrared, the Total Solar Reflectance and Lightness were measured in the final paints.

Table below shows the materials prepared and the obtained values for DL and TSR (Tables 2).

For each pigment, the linear equation relating TSR and DL was calculated. Once, the equation is defined, the TSR for a standard DL value of 65 was calculated obtaining the values shown in Table 3. This lightness value graduation of 65 can be considered a conventional value for the paint application.

All the obtained pigments increased the TSR of the original pigment when adding nanoparticles. Maximum values in all the cases were obtained for additions of 6%wt. of nanoparticles (see Fig. 7 - results for 6%wt. in bold). High agglomeration of nanoparticles (agglomerates higher than 100 μm) detected by laser dispersion led to less reflectance in the final paint.

The mixture of titania and alumina nanoparticles provides higher TSR for all the added concentrations excluding the case of 6 wt.% where the TSR for titania nanoparticles and the mixture of titania and alumina provided a similar TSR.

The nanoparticle providing the higher TSR is titania in a 6%wt. TSR trend vs DL can be seen in Fig. 8.

4. Conclusions

In this study, an ultramarine blue pigment has been coated with different reflecting films based on TiO_2 and containing different types and concentration of nanoparticles (alumina, titania and a

mixture of them). These pigments have been dispersed in a conventional waterborne paint at different percentages to be evaluated.

As Total solar Reflectance depends strongly on color and tinting strength, the linear equation relating DL (lightness) and TSR for each material has been calculated and the TSR has been compared for a standard DL value of 65.

All the obtained pigments increased the TSR of the original pigment when adding nanoparticles but the maximum value was obtained for an addition of 6%wt. of titania nanoparticles. Agglomeration of nanoparticles detected by laser dispersion led to less reflectance in the final paint.

Acknowledgements

This project has received funding from the European Union Seventh Framework Programme (FP7-NMP-2010-Small-5) under grant agreement no. 280393 and from the Dpto. Educación, Política Lingüística y Cultura of the Basque Government (IT-630-13), Ministerio de Ciencia e Innovación (MAT2013-42092-R) and Engineering and Physical Sciences Research Council (EP/I003932). SGiker technical support (UPV/EHU, MEC, GV/EJ, European Social Fund) is gratefully acknowledged.

References

- [1] Transition to Sustainable Buildings Strategies and Opportunities to 2050, International Energy Agency (IEA), 2012, ISBN 978-92-64-20241-2.
- [2] C. Li, T. Hong, D. Yan, Appl. Energ. 131 (2014) 394–410.
- [3] P. Nejat, F. Jomehzadeh, M. Mahdi Taheri, M. Gohari, M.Z. Majid, Renew. Sustain. Energy Rev. 43 (2015) 843–862.
- [4] L. Perez-Lombard, J. Ortiz, C. Pout, Energy Build. 40 (3) (2008) 394–398.
- [5] Directive 2010/31/EU of the European Parliament and of the Council of 19 May 2010 on the energy performance of buildings Official Journal of the European Union, L153/13 (2010).
- [6] D. D'Agostino, J. Build. Eng. 1 (2015) 20–32.
- [7] Common carbon metric for Measuring Energy Use & Reporting Greenhouse Gas Emissions from Building Operations Sustainable Buildings and Climate Initiative (2010).
- [8] F. Zhao, et al., Reconstructing building stock to replicate energy consumption data, Energy Build. (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2015.10.001>.
- [9] R. Ruparathna, K. Hewage, R. Sadiq, Renew. Sustain. Energy Rev. 53 (2016) 1032–1045.
- [10] Innovative Chemistry for Energy Efficiency of Buildings in Smart Cities L. Bax, J., Cruxent, J., Komornicki, European Technology Platform for Sustainable Chemistry and SmartCities and Communities (2013).
- [11] X. Zhao, Y. Zhang, Y. Huang, H. Gong, J. Zhao, Dyes Pigm. 116 (2015) 119–123.
- [12] J.A. Prakash, S. Laha, S. Natarajan, M.L. Reddy, Dyes Pigm. 107 (2014) 118–126.
- [13] H.R. Hedayati, A.A. Sabbagh Alvani, H. Sameie, R. Salimi, S. Moosakhani, F. Tabatabaee, A. Amiri Zarandi, Dyes Pigm. 113 (2015) 588–595.
- [14] A. Han, M. Ye, L. Liu, W. Feng, M. Zhao, Energy Build. 84 (2014) 698–703.
- [15] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, J. Appl. Cryst. 2 (1969) 65–71.
- [16] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, Phys. B Condens. Matter 192 (1993) 55–69.

Manuscript Details

Manuscript number	ENB_2016_379
Title	Designing multifunctional pigments for an improved energy efficiency in buildings
Article type	Full Length Article

Abstract

Materials science offers solutions that when are combined can offer important energy savings in the building sector. In this study, high reflectance coating and thermal storage capacity are combined with the aim of improving energy efficiency in buildings. For this issue a multifunctional pigment having a phase change material adsorbed on its surface and a high total solar reflectance has been manufactured. The total solar reflectance of the pigment will make the paint to reflect the sunlight radiation in the infrared part of the spectrum reducing the amount of absorbed radiation. This high reflection provides a surface level effect as is a passive stimulus-responsive solution that acts with sunlight radiation. On the other hand, the thermal storage capability provides a bulk level effect as is passive stimulus-responsive solution acting by temperature changes, making it possible to use constructive materials as a thermal energy storage media. The preparation process is described and the pigment is characterized conveniently. The thermal performance of corresponding pigmented coatings was evaluated by an experiment simulation in which different boxes were covered with the coating containing the multifunctional pigment and traditional pigmented coating on their tops. The indoor air temperature and the interior temperature of the substrate were measured obtaining differences of 4-5°C.

Keywords	Multifunctional Pigment; Total Solar Reflectance; Coating; Energy efficiency
Taxonomy	Coatings, Pigment, Thermal Energy
Corresponding Author	Estibaliz Aranzabe
Order of Authors	Estibaliz Aranzabe, Maria Isabel Arriortua, Aitor Larrañaga, Ana Aranzabe, Pedro María Villasante, Ricardo March
Suggested reviewers	Stanislaw Kowalack, Jose-Luis Valverde

Submission Files Included in this PDF

File Name [File Type]

Cover Letter.doc [Cover Letter]

Manuscript.docx [Manuscript File]

Figure1.jpg [Figure]

Figure2.jpg [Figure]

Figure3.jpg [Figure]

Figure4.jpg [Figure]

Figure5.jpg [Figure]

Tables.docx [Table]

highlights.docx [Highlights]

To view all the submission files, including those not included in the PDF, click on the manuscript title on your EVISE Homepage, then click 'Download zip file'.

ANEXO II: CURRICULUM VITAE

Parte A. DATOS PERSONALES

Fecha del CVA 03/11/2016

Nombre y apellidos	Estíbaliz Aranzabe Basterrechea		
DNI/NIE/pasaporte	14613646-K	Edad	39
Núm. identificación del investigador	Researcher ID		
	Código Orcid	orcid.org/0000-0001-7611-8759	

A.1. Situación profesional actual

Organismo	IK4-TEKNIKER		
Dpto./Centro	Unidad de Química de Superficies		
Dirección	Iñaki Goenaga 5- 20600- Eibar		
Teléfono	636984445	correo electrónico	earanzabe@tekniker.es
Categoría profesional	Investigador	Fecha inicio	01/07/2000
Espec. cód. UNESCO	332106, 331208, 331004, 230326		
Palabras clave	Química de materiales; Tecnologías de superficies; Tecnología sol-gel; Almacenamiento térmico; Nanomateriales; Nanoaditivación		

A.2. Formación académica (título, institución, fecha)

Licenciatura/Grado/Doctorado	Universidad	Año
Licenciada en Ciencias Químicas	Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea	1999

Parte B. RESUMEN LIBRE DEL CURRÍCULUM

Estíbaliz Aranzabe se licenció en Ciencias Químicas (especialidad industrial) por la Universidad del País Vasco en el año 1999. En el año 2000 se incorporó a IK4-TEKNIKER donde ha participado y coordinado proyectos de investigación en las áreas de fluidos y desarrollo de recubrimientos. En el año 2013 paso a ser líder de especialización de superficies del centro y desde el año 2014 dirige la Unidad de Química de Superficies del centro. En el año 2008 obtuvo el certificado de suficiencia investigadora y actualmente se encuentra realizando su trabajo de tesis titulado "Desarrollo de pigmentos cerámicos multifuncionales orientados a la mejora de la eficiencia energética en edificación" dentro del grupo Grupo de Cristalografía de Materiales de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) (defensa el 19 de Diciembre de 2016).

Parte C. MÉRITOS MÁS RELEVANTES (ordenados por tipología)**C.1. Publicaciones**

1. E. Aranzabe, P.M. Villasante, R. March, M.I. Arriortua, J. Vadillo, A. Larrañaga & A. Aranzabe "Preparation and characterization of high NIR reflective pigments based in ultramarine blue", Energy and Buildings (2016), 126, 170-176.
2. E. Aranzabe, P.M. Villasante, R. March, M.I. Arriortua, A. Larrañaga & A. Aranzabe "Easily scalable production process for a pigment having thermal storage capacity", American Journal of Chemistry and Applications (2015), 2(4), 96-103.
3. A.M. Goitandia, G. Beobide, E. Aranzabe & A. Aranzabe "Development of content-stable phase change composites by infiltration into inorganic porous supports", Solar Energy Materials and Solar Cells (2015), 134, 318-328.
4. E. Aranzabe, P.M. Villasante, R. March, M.I. Arriortua, A. Larrañaga & A. Aranzabe "More than Color: Pigments with Thermal Storage Capacity; Processing and Degradation Behavior", Advances in Materials Physics and Chemistry (2015), 5, 171-184.
5. M Blanco, A Martinez, A Marcaide, E Aranzabe & A Aranzabe, "Heterogeneous Fenton Catalyst for the Efficient Removal of Azodyes in Water", American Journal of Analytical Chemistry (2014), 6, 490-499.

6. A. Villar, E. Gorritxategi, E. Aranzabe, D. Otaduy & L. A. Fernández, "Low cost visible Near-infrared sensor for on-line monitoring of fat fatty acids content during the manufacturing process of the milk", *Food Chemistry* (2012), 135, 2756-2780.
7. E. Aranzabe, A. Marcaide, M. Hernaiz & N. Uranga, "Environmental Management in Practice", Chapter 19 (2011), In-Tech- ISBN 978-953-307-358-3.
8. E. Gorritxategi, A. Arnaiz, E. Aranzabe, A. Aranzabe, D. Otaduy & A. Villar, "Sensores inteligentes para la monitorización en tiempo real de maquinaria lubricada", *TBN- Ingeniería del mantenimiento*, (2010), 1, 76-82.
9. E. Aranzabe, A. Marcaide, A. Arnaiz, E. Gorritxategi & M. Hernaiz, "New method proposed for the assessment of lubricant biodegradability during its use", *Journal of Near Infrared Spectroscopy* (2008), 16(3), 291-296.
10. A. Aranzabe, E. Aranzabe, A. Marcaide, R. Ferret, J. Terradillos & J. Ameye, "Comparing different analytical techniques to monitor lubricating grease degradation", *NLGI Spokesman*, (2006),7(6), 17-30.
11. A. Marcaide, A. Igartua, O. Areitioaurtena, G. Mendoza, M. Castilla, E. Aranzabe & R. Ferret, "¿Qué es un lubricante biodegradable?", *Ingeniería Química* (2006), 432, (162-168).

C.2. Proyectos administración

Proyectos Europeos

1. Título del proyecto: Erosion and ice resistant composite for severe operating conditions
Entidad financiadora: UE (H2020)
Entidades participantes: IK4-Tekniker, Maier, Gamesa...
Duración: desde 2016 hasta 2020
Cuantía de la subvención (Tekniker): 536.975,00€
2. Título del proyecto: STAGE-STE: Scientific and Technological Alliance for Guaranteeing the European Excellence in Concentrating Solar Thermal Energy.
Entidad financiadora: Comisión Europea, VII Programa Marco
Entidades participantes: 40 socios que incluyen: todos los centros y entidades de investigación europeas relevantes en la tecnología CSP liderados por el CIEMAT
Duración: desde 2014 hasta 2018
Cuantía de la subvención (Tekniker): 218.930,00 €
3. Título del proyecto: Shape-engineered TiO₂ nanoparticles for metrology of functional properties: setting design rules from material synthesis to nanostructured devices.
Entidad financiadora: UE. Grant agreement no: 604577
Entidades participantes: IK4-Tekniker, Avanzare, DTI, BAM...
Duración: desde 2013 hasta 2017
Cuantía de la subvención (Tekniker): 415,280.00 €
4. Título del proyecto: EUROSUNMED- Research cooperation and knowledge creation in the area of renewable energy with Mediterranean partner countries
Entidad financiadora: UE (FP7)
Entidades participantes: IK4-Tekniker, Cener, Eurec, Mascir ...
Duración: desde 2013 hasta 2017
Cuantía de la subvención: 197.706 €
5. Título del proyecto: Red de cooperación y transferencia para la incorporación de nanopartículas en diversos sectores. Carboninspired 2.0
Entidad financiadora: UE. Interreg IV B SUDOE SOE4/P1/E793
Entidades participantes: IK4-Tekniker, CTAG, UA, Adera, Aimplas...
Duración: desde 2013 hasta 2014
Cuantía de la subvención (Tekniker): 91.633,34€

6. Título del proyecto: Energy efficient heat exchangers for HVAC applications (EnE-HVAC).
Entidad financiadora: UE (FP7)
Entidades participantes: IK4-Tekniker, DTI (coordinador), DVI, LuVe, Vahterus, Exhausto.
Duración: desde 2013 hasta 2016
Cuantía de la subvención (Tekniker): 565.966,50 €

7. Título del proyecto: NANOPIGMY: More than color: applying nanotechnologies for the multifunctional ceramic pigments development
Entidad financiadora: UE (FP7-NMP- SME targeted)
Entidades participantes: IK4-Tekniker, Nubiola, Pinova, Acciona, CRF, ...
Duración: desde 2012 hasta 2015
Cuantía de la subvención (Tekniker): 662.967,87 €

8. Título del proyecto: NANOPCM.- New nanotechnology based high performance insulation systems production and use. Towards a long eco-efficient life cycle
Entidad financiadora: UE (FP7- E2B)
Entidades participantes: IK4-Tekniker, Acciona, PCM...
Duración: desde 2010 hasta 2013
Cuantía de la subvención (Tekniker): 420.697,00 €

Proyectos Nacionales y regionales

1. Título del proyecto: Desarrollo de Materiales Inteligentes, Materiales Funcionales y Materiales para Procesos Avanzados. Actimat, Actimat 2.0., Actimat 3.0.
Entidad financiadora: Gobierno Vasco (ETORTEK)
Entidades participantes: IK4-Tekniker, Tecnalia, Gaike-ik4, CTA, MTC, CEIT-ik4...
Duración: desde 2013 hasta 2017
Cuantía de la subvención: 75.000,00 €/año.

2. Título del proyecto: ENERGIA- Almacenamiento térmico
Entidad financiadora: Gobierno Vasco (ETORTEK)
Entidades participantes: IK4-Tekniker, Tecnalia, CIC Energigune...
Duración: desde 2010 hasta 2017
Cuantía de la subvención: 100.000,00 €/año

3. Título del proyecto: Desarrollo de materiales avanzados para la generación, almacenamiento y liberación eficiente de energía". MAT2013-42092-R.
Entidad financiadora: Ministerio de Economía y Competitividad.
Entidades participantes: Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencia y Tecnología, UPV/EHU.
Duración: desde Enero 2014 hasta Diciembre 2016
Cuantía de la subvención: 248.571,43 €

4. Título del proyecto: Materiales para el flujo circular de la energía: redescristalográficas basadas en nodos metálicos. MAT2016-76739-R.
Entidad financiadora: Ministerio de Economía y Competitividad.
Entidades participantes: Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, UPV/EHU.
Duración: desde Enero 2017 hasta Diciembre 2020
Cuantía de la subvención: 125.000,00 €

5. Título del proyecto: Materiales Multifuncionales para el Almacenamiento y Transporte de Masa y Energía. IT630-13.
Entidad financiadora: Gobierno Vasco (Grupos Consolidados).
Entidades participantes: Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, UPV/EHU.
Duración: desde: Enero 2013 hasta: Diciembre 2018
Cuantía de la subvención: 423.598,00 €

C.3. Contratos(10 últimos)

1. Desarrollo de recubrimientos antireflejantes
Duración: 2016-2017
Precio total: 40.000€
Empresa: Confidencial
2. Desarrollo y aplicación de recubrimientos anti-soiling
Duración: 2012-2016
Precio total: 150.000€
Empresa: Confidencial
3. Desarrollo de nanorefrigerantes
Duración: 2015-2018
Precio total: 150.000€/año
Empresa: Confidencial
4. Estudio de procesos superficiales para estirado en frío
Duración: 2016-2018
Precio total: 80.000€
Empresa: Confidencial
5. Nuevo dispositivo de filtrado doméstico
Duración: 2014-2016
Precio total: 30.000€
Empresa: Confidencial
6. Desarrollo de soluciones multifuncionales
Duración: 2015-2017
Precio total: 120.000€
Empresa: Confidencial
7. Desarrollo de Sistema de Inspección NIR para la detección de almendra amarga
Duración: 2015-2017
Precio total: 145.000€
Empresa: Confidencial
8. Desarrollo de recubrimientos absortivos en tubos de acero al carbono y al cromo
Duración: desde: 2001 hasta 2013
Precio total: 100.000€
Empresa: Tubos Reunidos
9. Desarrollo de fluidos caloportadores para plantas de solar térmica
Duración: desde 2008 hasta 2012
Precio total: 130,000.00 €
Empresa: Krafft
10. Desarrollo de lubricantes biodegradables para plantas de solar térmica
Duración: desde 2008 hasta 2012
Precio total: 179,000.00 €
Empresa/Administración Elesa

C.4. Patentes

1. Título: Dispositivo captador de luz con regulación de absortividad
Inventores: Cristóbal Villasante, Marcelino Sánchez González, Ana Monreal Vidal, Itzal Del Hoyo Arce, Estibaliz Aranzabe Basterrechea, Íñigo Pagola Barrio
N. de solicitud: P201431102 (2014).
Entidad titular: Fundación Tekniker y Fundación CENER-Ciemat
2. Título: Fluidos térmicos mejorados
Inventores: Marta Hernaiz, Nerea Uranga, Estibaliz Aranzabe, Arate Marcaide, Amaia Martinez
N. de solicitud: PCT_ES2012_070414 (2014).
Entidad titular: Fundación Tekniker

3. Título: Coated glass for solar reflectors

Inventores: Estíbaliz Gómez, Estibaliz Aranzabe, Haizea Zarrabe, Josep Ubach

N. de solicitud: EP15382228 (2016).

Entidad titular: Rioglass solar y Fundación Tekniker

4. Título: Espejo para reflector solar y procedimiento de ensamblaje

Inventores: Cristobal Villasante, Estibaliz Aranzabe, Marcelino Sánchez, Michael Burisch

N. de solicitud: P201631313 (2016).

Entidad titular: Fundación Tekniker y Fundación CENER-Ciemat

C.5. Otros: Experiencia en organización de actividades de I+D

Organización de congresos, jornadas...

1. Título: Congreso LUBMAT (Lubrication, Maintenance and Tribotechnology), Local comitee member (2008- San Sebastián, 2012- Bilbao, 2016- Bilbao).
2. Título: Congreso ECNF 2016 (European conference on Nanofilms), Scientific Committee member. Bilbao (2016).
3. Título: Workshop "El empleo de nanopartículas en la industria" enmarcada dentro del proyecto CarbonInspired 2.0, Organización del evento. Eibar (2014).

