

Pigmentos fotoluminiscentes en el campo cerámico
Estudio de su comportamiento según su técnica de
aplicación y presencia de BaCO₃

María Eugenia Gómez Alsina

Facultad de Artes y Diseño, Universidad Nacional de Cuyo

Tesis de grado

Licenciatura en Cerámica Industrial

Directora: Lic. Alba Comadrán

Codirectora: Profesora y Lic. Valeria Righi

29 de septiembre del 2023

***“Quien quiera que sea y donde sea que esté, el hombre que piensa se convierte
en luz y potencia.”***

Henry George

Dedicatoria

El presente trabajo se lo dedico con todo cariño a mi familia por haber sido mi apoyo a lo largo de toda mi carrera universitaria y a lo largo de mi vida. A todas las personas especiales que me acompañaron en esta etapa, aportando a mi formación tanto profesional y como ser humano.

Agradecimientos

La vida es hermosa, es así que una de las cosas más bellas es la de compartir y disfrutar con quienes amamos. Muchas veces durante nuestro camino podemos ser ayudados y guiados, es por eso que quiero mediante estos agradecimientos exaltar la colaboración de mis amigos que estuvieron presentes durante la mayor parte de la realización y desarrollo de esta tesis.

En primer lugar a Fernando Aguayo por sugerir este tema de estudio, además de facilitarme el instrumento de medición. Siguiendo mi especial agradecimiento a María José Masera por abrirme las puertas de su taller para realizar todas las etapas de esta investigación y poder utilizar su horno para todas las cocciones. También un gran agradecimiento a Mariana Santiago por predisponer de su tiempo e instrumentos de trabajo, como fueron las cápsulas refractarias y el microondas. Sin todos sus aportes no hubiera sido posible realizar esta tesis.

Puedo decir que el desarrollo de todo este trabajo no fue algo fácil, pero lo que sí puedo afirmar es que pude disfrutar de cada momento del proceso. Es por ello que quiero agradecer a Alba Comadrán y Valeria Righi por la buena predisposición de acompañarme y guiarme en cada paso que fui dando en la investigación,

No quiero dejar de dar mi gratitud a la Facultad que me abrió las puertas para educarme y formarme en esta maravillosa carrera. Como así también el poder utilizar todos los elementos que fui requiriendo para el desarrollo. De corazón a todo el plantel docente por transmitir todos sus conocimientos y acompañarme no solo como una alumna, sino también creando un lazo más cercano.

Resumen

Desde hace años se vienen desarrollando gran variedad de pigmentos fotoluminiscentes que pretenden alcanzar perdurabilidad en el tiempo y mayor intensidad de luminancia emitida. Estos han sido aplicados principalmente a la tecnología LEDs. A su vez se han aplicado en estructuras vítreas, pero en temperaturas bajas y por métodos complejos como implantación de partículas. Los métodos de cocción usados también son complejos y su aplicación es destinada para uso de optoelectrónica.

El mayor desarrollo en pastas cerámicas se ha realizado mediante la incorporación del pigmento fotoluminiscente en un esmalte transparente, o sobre el soporte cerámico por medio de serigrafía. Destinado exclusivamente para el uso de señalética.

Se encuentra escasa información referente al estudio de estos pigmentos fotoluminiscentes, principalmente aplicados en aluminosilicatos. Siendo aún menor su uso en altas temperaturas: la única referencia que hay de cerámica es una patente donde se cocina en un rango de 800° C a 1400°C, pero se desconoce la composición de la pasta (Maza F, 2019, Patente núm. ES 2697 702 A1).

En tanto a un estudio realizado por Álvarez, J (2020) que arma una pastilla a base de Itrio- Aluminio-Cerio para ser usado posteriormente en un LEDs, en esta matriz incorpora porcentajes de bario y estroncio, estas adiciones demuestran que se potencia la fotoluminiscencia.

En la presente investigación se estudiará el comportamiento de dos pigmento fotoluminiscentes a base de aluminato de estroncio en pastas cerámicas, ensayando

distintos modos de aplicación: esmalte, sobrecubierta y engobes, con la mezcla de los dos pigmentos fotoluminiscentes, uno color azul y otro verde, en distintas granulometrías. Algunas fórmulas que se preparen se les adicionarán el carbonato de bario y otras no. De este modo evaluar de forma comparativa su beneficio al potenciar la luminiscencia del pigmento y presentar resultados óptimos para poder ser usados en iluminación, sin recurrir al recurso energético eléctrico.

Tabla de contenidos

Agradecimientos.....	4
Resumen.....	5
Lista de tablas	7
Introducción.....	9
Capítulo 1: Marco Teórico.....	11
1.1 La luz y el ojo humano	11
1.2 Fotoluminiscencia y otros términos afines.....	15
1.3 Antecedentes.....	18
Tipos de pigmentos fotoluminiscentes.....	18
1.3.1. Aplicaciones del pigmento en cerámica	22
1.4 Instrumentos de medición.....	24
1.5 Planteamiento del problema.....	25
1.6 Objetivos.....	28
1.7. Justificación.....	28
1.8 Hipótesis.....	29
1.9 Metodología de aplicación.....	29
1.9.1 Descripción de la muestra	30
1.9.2 Procedimiento de investigación.....	31
Capítulo 2: Etapa Experimental.....	38
2.1 Testeo de los pigmentos puros.....	38
2.2 Comprobación de los pigmentos con un esmalte comercial.....	41
2.3 Estudio del comportamiento de los pigmentos puros frente a distintas temperaturas.....	44
2.4 Cocción en microondas.....	50
2.5 Cocción en mufla	57
Capítulo 3: Realización de distintas técnicas de aplicación en soportes cerámicos.	62

Combinación granulométrica de ambos pigmentos fotoluminiscentes verde y azul.

3.1 Técnica de aplicación esmalte.....	63
3.2 Técnica sobrecubierta.....	70
3.3 Técnica engobe.....	75
3.4 Técnica mayólica.....	83
3.5 Tablas de mediciones con luxómetro.....	83
Conclusiones.....	93
Lista de tablas.....	98
Lista de figuras.....	100
Bibliografía.....	103

Introducción

Hace varios años que se vienen desarrollando muchos tipos de pigmentos, algunos con más perdurabilidad en el tiempo que otros. La mayoría de ellos se han aplicado para pastillas de tecnologías de luz LEDs. Los métodos de cocciones son complejos y con uso para optoelectrónica. Se encuentra escasa información referida al estudio de estos pigmentos fotoluminiscentes aplicados en aluminosilicatos. Tampoco se encuentra el uso de altas temperaturas, la única referencia en cerámica es una patente donde se cocina en un rango de 800° C a 1400°C, pero se desconoce la composición de la pasta. En tanto un estudio realizado por Álvarez, J (2020) que arma una pastilla a base de itrio- aluminio-cerio para ser usado posteriormente en un LEDs, en esta matriz incorpora porcentajes de bario y estroncio, estas adiciones muestran potenciar la fotoluminiscencia.

En el primer capítulo hemos de encontrar información respecto a que es la luz, como la percibimos para adentrarnos a poder comprender qué es la fotoluminiscencia, los tiempos de pigmentos que se hallan y sus características. También encontraremos como se aplica en cerámica y cuáles son los instrumentos utilizados para medir la luminiscencia emitida por estos pigmentos. Además se plantea cómo se llevará a cabo esta investigación con el fin de responder a las preguntas e hipótesis formuladas.

En el segundo capítulo se procede a realizar las primeras experimentaciones con el pigmento fotoluminiscente en una base cruda y otra fritada para ver si el pigmento puede ser trabajado en alta temperatura dadas las características emitidas por el proveedor, con rangos de trabajo de 1200°C a 1280°C con un soporte en pasta de porcelana y con las adiciones de BaCO_3 . A su vez se procede al estudio del comportamiento del pigmento por sí solo para detectar el punto límite en el que emite

la luminiscencia. En este caso se utiliza una mufla y cocción de microondas con cápsula para evaluar si los tiempos de cocción afectan a los pigmentos.

En el capítulo tres se encuentra el desarrollo de tres técnicas de aplicación: esmaltes, sobrecubierta y engobe, con el estudio de dos bases distintas y un análisis granulométrico a partir de dos pigmentos combinados con la incorporación del BaCO_3 en distintos porcentajes. A su vez se realizarán mediciones con un luxómetro, se evaluará el efecto del bario sobre la luminancia y cómo se comporta el pigmento según la técnica con que se lo aplica.

Finalizando el trabajo se presentarán las conclusiones con la evaluación de los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta investigación y las posibles líneas a seguir para continuar el desarrollo de este tema.

Capítulo 1

Marco teórico

1.1 La luz y el ojo humano

El ojo humano está preparado para percibir la luz solar o artificial, este capta la información en su interior como una cámara que está filmando, visualizando las imágenes, siempre y cuando haya una fuente de luz exterior.

Perez (2011) afirma que " El ojo humano percibe de los objetos las ondas electromagnéticas del espectro visible que estos emiten a través de la córnea, que se ubica al frente de nuestro ojo, esta luz circula a través del iris, conducto de forma circular que se cierra y se abre tras la entrada de intensidad luminosa. Luego atraviesa el cristalino que es el que modifica la proporción de lo que observamos, según la distancia a la que nos posicionamos, llegando la misma al humor vítreo para alcanzar así la retina. Esta última es una membrana compuesta por células nerviosas, que se encargan de trasladar la señal luminosa al cerebro, grabando así la imagen que focalizamos del entorno en el que nos hallamos".

En decir entendemos la luz como:

Una radiación que se propaga en forma de ondas electromagnéticas y es capaz de excitar la retina humana.

Las ondas electromagnéticas se producen cuando una carga eléctrica experimenta una aceleración. Estas se caracterizan por su amplitud (intensidad), longitud de onda (distancia entre crestas sucesivas) y velocidad. Asociada a la longitud de onda encontramos la frecuencia, entendida como el número de crestas que pasan por un lugar determinado

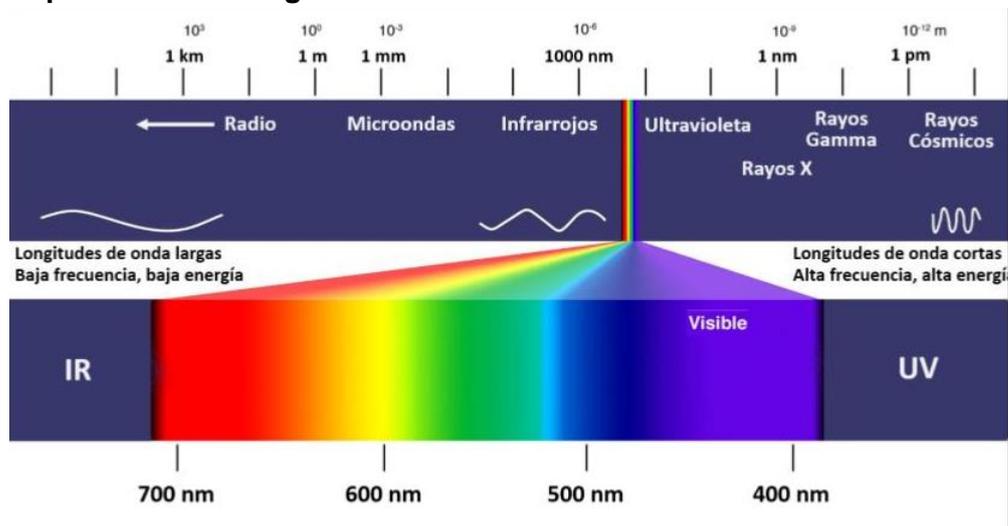
cada segundo. El espectro electromagnético lo podemos dividir en tres bandas o zonas:

- Banda ultravioleta: Radiaciones con longitudes de onda inferiores a 380 nm.
- Banda visible: Radiaciones con longitudes de onda correspondidas entre 380 y 780 nm.
- Banda infrarroja: Radiaciones con longitudes de onda superiores a los 780 nm. (Ponce, 2014, p 6-7)

A continuación podemos encontrar el espectro electromagnético completo.

Figura 1

Espectro electromagnético



Nota: Tomado de <https://bloque10.unimagdalena.edu.co/members/cetep/blog/>

El hombre recurre a crear la luz artificial, ya que la vida cotidiana se ha extendido tras esconderse el sol y se ha vuelto una necesidad. "Las mismas son instauradas en los espacios en donde más nos movilizamos: hogares, edificios, carreteras y en espacios verdes por inseguridad y vandalismos." (Ponce, P. 2014)

Actualmente en el alumbrado público se emplean distintos tipos de lámparas que necesitan de energía eléctrica para funcionar entre ellos encontramos:

Lámparas de vapor de mercurio: llevan un gas inerte (generalmente argón).

Lámparas de vapor de sodio: cambia el tipo de gas en su interior y necesitan de temperaturas de trabajo superiores, las mismas pueden ser de alta o baja presión.

Lámparas de halogenuro metálico: es que el tubo de descarga de la primera, contiene una cantidad de haluros metálicos (talio, indio, tulio, etc.) además del mercurio, aportando nuevas líneas al espectro luminoso. Estos haluros son en parte vaporizados cuando la lámpara alcanza su temperatura normal operativa. Se conocen dos grandes familias, según la construcción del quemador: cuarzo o cerámicos

Lámparas fluorescentes: El origen de las lámparas es la fotoluminiscencia. Es una lámpara a baja presión (de mercurio), en la cual se produce una radiación ultravioleta por efecto de dicha descarga, que activa unos polvos fluorescentes (recubriendo el tubo exterior), que transforman dicha radiación en luz visible. En este tipo de lámparas, la mayoría de las radiaciones son ultravioletas y en menor proporción de luz visible.

Lámparas de inducción: funcionan por el principio de luminiscencia inducida a través de un campo electromagnético. Podemos considerar a este tipo de lámpara como mixta entre una fluorescente y de vapor de mercurio, pero que tiene como singularidad su principio de funcionamiento, es decir la inducción que se produce en un circuito secundario, cuando pasa corriente por el primario.

Al igual que la lámpara fluorescente, la lámpara de inducción presenta un alto índice de reproducción cromática y un bajo nivel de iluminación.

LED: Los LEDs (Light Emitting Diode) son diodos emisores de luz, formados por varias capas de material semiconductor, que producen luz por electroluminiscencia cuando se aplica la tensión adecuada, en corriente continua, a un diodo que contiene una unión p-n. Su aplicación en la iluminación tanto exterior como interior es relativamente nueva y está en constante desarrollo. (Ponce, P, 2014, p 23-24-25-26-27)

La tecnología de los WLEDs: se caracterizan por combinar diodos emisores de luz LEDs con un fósforo conversores. Las pastillas que contienen dichos pigmentos fotoluminiscentes, son a base de resinas o vidrios amorfos que no soportan las altas temperaturas. Esto provoca que los fósforos sufran una gran degradación frente a la acción de la temperatura emitida por la corriente continua, trabajando a menos de 1 W". (Álvarez, J. 2020, p)

Ponce, P. (2014) enuncia que "la luz emitida se puede clasificar en "colores cálidos" y "colores fríos". Los primeros abarcan parte del espectro del rojo al amarillo verdoso, siendo estos más cálidos, excitantes y los fríos desde el verde al azul generando sensaciones de calma y lejanía"

Todas las fuentes lumínicas se las expresa con una magnitud y unidad de medida:

Entre ellas encontramos el flujo o potencia luminosa, que es la energía emitida por las respectivas lámparas y percibida por el ojo, se expresa en lumen (lm). Otra es rendimiento luminoso o coeficiente de eficacia luminosa, determinada por la potencia eléctrica consumida para emitir la luz de manera continua, se expresa en lumen watts (lm/W). La cantidad de luz se mide en el tiempo, se la

representa en lumen por segundo (lms). Por último está la intensidad luminosa que se refiere al ángulo o dirección en que se dirige la luz emitida, se mide en candela (cd). Y la Iluminancia es el flujo luminoso sobre una superficie, se mide en (Lux). (Coloma, M. 1999)

1.2 Fotoluminiscencia y otros términos afines

Ya entendiendo que es la luz, la forma en que se genera, como la percibimos y cómo se la mide, explicado en el apartado anterior, es posible introducir y profundizar hacia el tema de la fotoluminiscencia.

A continuación explicaré algunos términos que son similares pero que tienen características distintas.

Fotoluminiscencia: la energía activadora es de origen electromagnético.

Electroluminiscencia: es causada por corrientes eléctricas.

Catodoluminiscencia: es un caso particular de la electroluminiscencia; el origen es debido a un bombardeo con un haz de electrones acelerados.

Luminiscencia ópticamente estimulada: es la fosforescencia desencadenada por la exposición del material a luz visible o infrarroja.

Radioluminiscencia: el origen es una irradiación con rayos β o gamma.

Triboluminiscencia: cuando el material es sometido a acciones mecánicas (energía mecánica) tales como ser molidos o rayados.

Sonoluminiscencia: el material se excita con ondas sonoras.

Termoluminiscencia: es la capacidad de producir luz cuando el material es calentado a una temperatura inferior a la de incandescencia.

Quimiluminiscencia: la energía es originada por reacciones químicas.

Ionoluminiscencia: la emisión es inducida por el impacto de iones en el material (Correcher y García, 2015, p, 14)

Aquí nos es de interés la luminiscencia (que viene del latín lumen, -ñnis, luz, y -encia) es la emisión de luz por una sustancia sin ser motivada por el calor, por lo que es una forma de radiación en frío, es el proceso de emisión de luz cuyo origen no radica exclusivamente en las altas temperaturas. Puede ser causada por reacciones químicas, energía eléctrica, movimientos atómicos, o el estrés en un cristal. Esto distingue la luminiscencia de la incandescencia, que es la luz emitida por una sustancia, como resultado de su calentamiento.

Estamos rodeados por luminiscentes, Correcher, V. y García. J, (2015) enuncian que: "los vemos mayormente en la naturaleza, en las profundidades marinas en especies como gusanos y anémonas de mar, también en la atmósfera como las auroras boreales y australes, o en objetos de uso cotidiano como la quinina, componente de la tónica; o en minerales y cerámicas".

Para entender cómo funciona la luminiscencia es necesario entenderla desde un punto de vista físico, es así que Perez, M (2013) afirma que "para que esta se produzca se necesita que el sólido absorba energía de radiación UV del sol o luz artificial. Una vez que esto sucede, los electrones absorben esa energía pasando de su estado fundamental (o de baja energía) a uno con mayor energía, el electrón tiende a volver a su nivel inicial, produciéndose una emisión luminosa: la fotoluminiscencia."

Dependiendo del tiempo de respuesta del sólido, cuando sobre él incide el agente que induce la emisión, se distinguen dos procesos: la fluorescencia y la fosforescencia. En tanto se afirma que:

La fluorescencia es un proceso donde existe una des-excitación que produce emisión luminosa cuando existen transiciones permitidas entre el estado excitado y el estado fundamental del material, con lo cual la emisión se produce de forma simultánea a la absorción de la radiación. Por otra parte, en el proceso de fosforescencia la luminiscencia perdura una vez cortada la excitación debido a que el estado excitado es metaestable y la emisión se retrasa. " (Correcher y, García, 2015. p 14)

Correcher y, García, (2015) afirma que estos procesos se los expresa mediante una ecuación denominada Schrödinger, donde los electrones se mueven por la acción de una energía, permitiendo el saltó de una banda a otra. Según el modelo de Jablonski encontramos la banda de valencia, que es la última capa de los átomos donde se encuentran los electrones, forman enlaces con los otros átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica. Luego le sigue la banda de conducción, estas solo la ocupan los electrones libres, los cuales al ser excitados se mueven permitiendo la conducción de corriente eléctrica. A su vez, entre estas dos bandas existe una zona denominada Gap (huecos) que no permite que los electrones se encuentren entre sí. Estos defectos se encuentran en los cristales, por la presencia de impurezas, dislocaciones o falta de un ion negativo. Un ejemplo es la estructura de la sílice, donde la presencia de iones alcalinos en la red modifican la longitud e intensidad de la banda".

1.3 Antecedentes.

Tipos de pigmentos fotoluminiscentes.

Dentro de la fotoluminiscencia encontramos diversidad de pigmentos, con distintas características y comportamientos, a continuación la autora Perez, M (2013) enuncia que: "Los sulfuros de cinc (ZnS), cinc-cadmio o Zn-Cu generan una luminiscencia de color verde, usados preferentemente para seguridad. Normalmente se agrega la Ag y el Cu para activar la luminiscencia en la oscuridad.

El principal problema de los sulfuros es que no resisten los medios ácidos fuertes, toman una coloración gris debido a la acción de rayos UV en presencia de agua, por lo que se ve limitada su aplicación en el exterior. Aparecen en 1996 aluminatos alcalinos térreos dopados con iones de tierras raras, su caída lumínica perdura más en el tiempo y con mayor intensidad"

Según la investigación realizada por Rojas, K (2019) desarrolla un "polvo fotoluminiscente a partir de $\text{LiO}_3 \text{Ba}_2 (\text{Eu}^{+6} \text{Tb}^{+4}) (\text{Mo O}^{+4})$. Aquellos que llevan mayores porcentajes de europio dan color rojo y aquellos que tienen mayor porcentaje de terbio dan amarillo. Por otro lado la absorción y refracción va en un rango amplio de los 200 nm a los 800 nm. La absorción UV aumenta con la temperatura de sinterizado. Su morfología es irregular, altamente cristalina y pura".

También encontramos fósforo que se encuentra en el mercado a base de "Sr $\text{Al}_2 \text{O}_4 : \text{Eu}^{+2} \text{Dy}^{+3}$ cuyo cristal tipo tridimita emite una banda ancha de luminiscencia verde, con pico a 520 nm debido a las transiciones 4f-5d del Eu^{+2} , que tiene larga persistencia de fosforescencia. Los iones de Dy^{+3} como activador auxiliar aumentan drásticamente el brillo inicial".

Además encontramos otro gran grupo de fósforos según Álvarez J (2020) denominados YAG: RE (son las tierras raras). Aquí se desprenden varias combinaciones YAG: Ce³⁺, es decir a base de itrio aluminio, cerio, utilizados con más frecuencia para pastilla de los LEDs, para obtener luz blanca con un espectro visible de 465 nm".

Otros pigmentos mencionados por Espinoza, C. (2017) enuncia la siguiente clasificación en el grupo "YAG: Nd³⁺ abarca la región del infrarrojo 801 nm y YAG: Tm³⁺ con una emisión de 356 nm en el espectro visible utilizados para cirugías oftalmológicas, como así también para terapia con láser. YAG: Er³⁺ y YAG: Yb³⁺ dopado en concentraciones del 10% color verde - 20% color amarillo - 30% color rojo, alcanzando un pico máximo de intensidad de 980nm, usado para laser. YAG: Pr³⁺ usado como centellador ya que tiene radiaciones en ondas beta, gamma, rayos x, usados para tratamientos de cáncer. Abarca la región ultravioleta alcanzando un pico de 290 nm y en el espectro visible 320 nm. YAG: Eu³⁺ da una emisión en el rango visible de 713nm".

Según el autor Rojas, K (2019) para la fabricación de "pastillas de diodo se utiliza el pigmento YAG: Ce³⁺, su industrialización es mediante técnicas complejas, utilizan hornos de Spark plasma sintering (horno de sinterizado rápido y prensado en caliente) que alcanzan temperaturas de 1600°C".

Perez, M. (2013) "en su estudio realizado sobre vidrio logra observar que la emisión de luminancia en las muestras se incrementa para concentraciones del grano más fino (<100µm). La luminancia disminuye al fabricar las muestras a temperaturas menores (890 °C).

Como así también Álvarez, J. (2020) enuncia que al "estudiar la pastillas de diodo, al incorporar el pigmento como nanopartículas se produce mayor acumulación de energía".

Álvarez, J. (2020) desarrolla "una pastilla cerámica compuesta por $Y_2 Ce Sr Al Si BO_{12}$ con el pigmento YAG: Ce^{+2} que es de color amarillo, estos materiales presentan muy buena conductividad, resistencias mecánicas y químicas. Uno de estos compuestos base contiene estroncio y el otro bario. Esta última presenta mejores resultados en cuanto a la luminancia (Ln) en un 15% alcanzando 254 Ln y en cambio la de estroncio 231,57 Ln. Sí hay una diferencia notoria en el comportamiento de las pastillas que contiene estroncio como base, con la adición del 20% del pigmento fotoluminiscente, que aumentó a 244,23 Ln, con el 25% de este ya disminuye. Pastillas con el agregado de un 18% de bario en lugar de estroncio, disminuye la intensidad lumínica. Estas pastillas de 1mm de espesor fueron llevadas en atmósferas de vacío a 1400°C".

Perez, M. (2013) afirma que "en las pastas de vidrio reciclado (se desconoce su composición base), las concentraciones del pigmento fotoluminiscente van del 3% al 7%, en donde el último valor genera una sobresaturación y decaimiento de emisión (550 nm, coloración amarillo verdoso). Las muestras fueron trabajadas en espesores de 5 y 6 mm y sometidas a temperaturas de 890°C. Algunas muestras llevan incorporados pigmentos colorantes, pero no se sabe en qué porcentajes".

En la Patente núm. ES 2697 702 A1 "se adiciona un pigmento colorante cerámico en porcentajes del 1% al 5% a un esmalte transparente conjuntamente con el pigmento fotoluminiscente, observándose mejor valor de emisión con el primer porcentaje de pigmento cromóforo. Estas pruebas se realizan sobre soportes cerámicos, en ciclos de 45 minutos, en horno a gas de rodillos, a temperaturas que

van de los 800°C hasta los 1400° C. Se desconoce qué tipo de pigmento fotoluminiscente se ha utilizado, si se mencionan los porcentajes van de 1 al 50%.”(Maza F, 2019)

Según un estudio realizado por Coyopol, A et al (2010) afirma que “varios de los pigmentos fotoluminiscentes son derivados del silicio para el desarrollo de productos optoelectrónicos¹. Estos se obtienen a partir de métodos complejos como el HFCVD (disociación del hidrógeno molecular a partir de un filamento incandescente) a 2000°C. Esta obtención de Si-H se lo usa para la incorporación en capas a una matriz óxido de silicio, que contiene en su interior nC-Si. Esta película es sometida durante 10 minutos a temperaturas entre 800° a 1050°C, verificándose un crecimiento de las mismas a mayores temperaturas. Presentan rangos del espectro que van de 749 a 520 nm”.

Otro estudio desarrollado por los autores Lopez, M. et al (1997) analizan la fotoluminiscencia y electroluminiscencia en matrices amorfas de sílice, implantadas unas con iones de sílice y otras con iones de carbono. Estas son posteriormente recocidas bajo atmósfera de nitrógeno a temperaturas que van entre 600 °C a 1100° C, en tiempos de 15 minutos a 2hs. La matrices implantadas solo con sílice, muestran un aumento de luminiscencia a partir de los 1100° C, (banda roja debido a la presencia de silicio) y en las que solo contienen implante de carbono, el aumento se produce a partir de los 600°C, mostrando una banda verde debida a los enlaces amorfos de C-C”.

¹ optoelectrónica: La optoelectrónica es el nexo de unión entre los sistemas ópticos y los sistemas electrónicos. Los componentes optoelectrónicos son aquellos cuyo funcionamiento está relacionado directamente con la luz. Son dispositivos semiconductores capaces de producir una radiación luminosa comprendida dentro del espectro visible por los seres humanos o fuera del mismo (infrarrojos). También se incluyen los componentes sensibles a la luz y cuyo funcionamiento está gobernado por ella.

Continuando con las matrices de sílice, en otra investigación realizada por Chora, R. et al (2009) enuncia que la "técnica de rocío pirolítico ultrasónico, consiste en depositar una capa de $\text{HfO}_2 : \text{Eu}^{+3}$ a temperaturas que van de los 300°C a 600°C , presentando una longitud de onda de 395 nm, óptima para la emisión roja (612 nm)".

El autor Lazaro, S. et al (SF), enuncia el uso del " Pb TiO_2 con una estructura perovskita amorfa, donde la fotoluminiscencia varía con el tamaño de los átomos que forman los enlaces químicos. Se produce disminución en los valores de energía cuando hay una menor organización simétrica en la celda unidad, ya sea en estructuras cerámicas o películas sol-gel".

A su vez Pereira, S. et al (2014) afirma en su trabajo de investigación el estudio de "perovskitas de estructura ortorrómbica, en una matriz $\text{CaO}_2 \text{ SrO TiO}$, dopados con tierras raras al 1% con (Sm^{+3} muestra un pico de emisión de 617nm). La presencia de un orden- desorden estructural ideal junto al factor relacionado con la compensación de cargas (el calcio deja huecos vacantes que contribuyen al desorden estructural), provocan un aumento de la emisión fotoluminiscente".

1.3.1 Aplicaciones del pigmento en cerámica

Actualmente se conocen diversas aplicaciones de los pigmentos fotoluminiscente sobre soportes cerámicos:

En la Patente núm. ES 2697 702 A1 se trabaja con una primera aplicación de un esmalte blanco sobre la pasta cerámica cruda, y en el segundo caso se realiza la aplicación del esmalte después de la sinterización de la misma. Luego se aplica un esmalte transparente que contiene el pigmento fotoluminiscente solo más la adición de un pigmento cromóforo (por campana, aerógrafo, impresión digital), luego se realiza la cocción. Posteriormente se le aplica platino u oro por serigrafía. Los ciclos

de cocción son de 45 min en horno a gas de rodillo, a temperaturas entre 800°C y 1400° C. La capa de esmalte blanca favorece la emisión de fotoluminiscencia por reflexión aumentando su potencia lumínica” (Maza F, 2019)

En la patente ES 2247903 se trabaja sobre cerámica o vidrio, donde se aplica por serigrafía una capa de esmalte cerámico compuesto con el pigmento fotoluminiscente y una segunda capa de granilla del pigmento fotoluminiscente. Cocción en horno eléctrico, curva normal, temperatura de entre 700°C y 900°C.

En el documento ES 1121680 la base cerámica tiene un bajo relieve donde se deposita una fritada con el pigmento fotoluminiscente. Esto no es óptimo ya que produce que se deposite tierra y en consecuencia que tape la luminancia.

En el documento ES 1140183 se trabaja con revestimiento polimérico, También llevan bajos relieves rellenos con esmaltes cocidos fotoluminiscentes, pero aparecen problemas de coeficiente de dilatación térmica, provocando cuarteados o desconchado.

En el documento ES 2367500 se trabaja con una base cerámica porosa, luego un recubrimiento de poliuretano en estado natural, para sellar los poros superficiales, luego otra capa de poliuretano mezclado con el pigmento fotoluminiscente y por último otra de poliuretano transparente; esta afecta la durabilidad del pigmento y la resistencia química.

Martinez, G. et al (2012) enuncia que “el Al_2O_3 se ha utilizado relativamente poco como matriz de materiales luminiscentes. Una de sus aplicaciones ha sido en la fabricación del láser de Rubí, $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{+3}$, que hoy en día reviste un interés principalmente histórico por haber sido el primero en construirse, sus principales aplicaciones han sido en el campo de la medicina. En otro trabajo se aplica una

película de aluminio dopado con iones Tb^{+3} al 5%, mediante la técnica de rocío pirolítico a una temperatura de $300^{\circ}C$, presentando características fotoluminiscentes, no posee estructura cristalina, es aplicado sobre barro negro. Presenta una banda de energía ancha que va de los 468 nm a los 622 nm, siendo excitado en una onda de $379\text{ nm}''$.

1. 4 Instrumentos de medición

Existen amplias formas de aplicar los pigmentos fotoluminiscentes, ya sea de manera superficial o en estructuras cristalinas, cada una requiere de distintos dispositivos de medición según lo que se desea medir. Entre ellos he de mencionarlos a continuación:

Dispositivos de cargas acopladas: miden la corriente generada por la luz proveniente de la muestra.

Fotomultiplicador: consta de un cátodo que emite electrones, cuando los fotones inciden sobre él, los electrones son acelerados por el campo eléctrico.

Termoluminiscencia: emite la luz cuando el material se calienta. Si este es expuesto nuevamente a una energía de radiación este proceso se denomina ionización por radiación. Si esta radiación aumenta la intensidad o su duración la posibilidad de dislocar los electrones es más posible y que estos sean mayormente atrapados por las trampas, al ser liberados se produce la fotoluminiscencia. A su vez este nos brinda información de su estructura y de la longitud de onda, dándonos a conocer donde se originan las bandas. Cuando se muestran valores de 450 a 500 nm, si se observa un valor inferior es por defectos estructurales y si es por encima de los 500 nm es por defectos puntuales.

Fotoluminiscencia: “es la excitación de la muestra, la cual permite la caracterización de los materiales” (Correcher, V. y García. J, 2015).

También “se pueden conocer los espectros de emisión y excitación del material luminiscente y las transiciones electrónicas, el aparato usado es un espectrofluorímetro”. (Rojas, K 2019, p 28)

Otros autores han afirmado lo siguiente:

La espectroscopía UV-Visible permite determinar las propiedades ópticas de un sólido cuando un haz de fotones interactúa con él, en tanto la radiación puede ser absorbida, reflejada o transmitida. Un espectro de absorbancia nos da información sobre las longitudes de onda de la radiación electromagnética de la muestra ensayada. Para obtener el espectro se varía la longitud de onda y se registra la intensidad del haz de luz transmitida. La transmitancia se relaciona con la absorbancia logarímicamente por medio de la Ley de Lambert-Beer (Vij, 1998). Cuando los fotones son absorbidos por la muestra, la energía de los mismos promueve a los electrones a niveles con mayor energía, en tanto estos se pueden identificar fácilmente por la onda correspondiente a la transición electrónica efectuada (Vij, 1998). (Rojas, K 2019, p 28)

1.5 Planteamiento del problema

En la actualidad vemos un amplio desarrollo de pigmentos fotoluminiscentes, que presentan mejores características de luminiscencia y mayor tiempo de permanencia de duración al emitir la luz, luego de ser cargados por los rayos UV. Muchos de ellos se han mejorado al doparlos con tierras raras como: Eu^{+3} , Dy^{+3}

estos los vemos combinados con los aluminatos de estroncio y Tb^{+3} , Ce^{+3} , Er^{+3} , Yb^{+3} , Nd^{+3} , Tm^{+3} , Pr^{+3} , Eu^{+3} . Respecto a los que son a base de itrio y aluminio denominados (YAG: RE). Según la tierra rara incorporada permite dar una longitud de onda en un color específico, orientado especialmente a la tecnología de los LEDs, donde se combinan con láser de color complementario, que en su adición permiten obtener la luz blanca.

El grupo de los pigmentos a base de sulfuros no resisten más de los $1000^{\circ}C$, tampoco soportan los medios ácidos, ni pueden ser sometidos al agua, por lo que no pueden ser expuestos al exterior.

En cuanto a las matrices usadas a base de silicio, silicio amorfo, vidrio reciclado donde se desconoce su composición, silicio y en su estructura incorporando nanopartículas de sílice con carbono, todas ellas son trabajadas a bajas temperaturas, que no superan los $1050^{\circ}C$. Además utilizan tecnologías complejas como RPU (Roció Piro-lítico Ultrasónico), hornos en atmósferas de nitrógeno, hornos de prensado en caliente de casi $2000^{\circ}C$, tecnologías las cuales no están al alcance de todos.

Las matrices mencionadas recientemente junto con aquellas que son a base de plomo-titanio con estructura perovskita amorfa u ortorrómbica, son usadas para tecnología optoelectrónica o la tecnología de los LEDs. No se encuentra un material fotoluminiscente que por sí solo no requiera del uso de la energía eléctrica para emitir la luz.

Aquellos que funcionan sin energía eléctrica son venecitas de vidrios o cerámicas que llevan incorporados el pigmento fotoluminiscente y su aplicación está más bien destinada para la señalética.

A su vez se encuentra muy poco desarrollo y estudio de estos en altas temperaturas

Un estudio realizado por Álvarez, J (2020) que realiza una pastilla a base de itrio- aluminio-cerio para ser usado posteriormente en un LEDs, en esta matriz incorpora porcentajes de bario y estroncio, las mismas muestran potenciar la fotoluminiscencia. Entonces es que surgen las siguientes interrogantes:

Algunos estudios afirman que mientras más pequeñas son las partículas, se potencia la fotoluminiscencia. Entonces nos preguntamos: si usáramos combinados dos tamaños pequeños de granos, por ejemplo mallas 250 y 325, y a su vez dos colores distintos pero con la misma composición base, ¿se potenciaría la emisión luminosa?

Respecto a los métodos de aplicación, hasta la actualidad se han utilizado pastas que van en rangos de cocción entre 800°C a 1400°C, (al estar bajo patente se desconoce la composición de las mismas). Estas son trabajadas bajo ciclos de 45 minutos, es decir cocciones rápidas en hornos de rodillos, lo que da a entender que las mismas no llevan cuarzo libre en su composición. Las aplicaciones son sólo superficiales, añadiendo de base un esmalte blanco y luego un esmalte transparente que tiene el pigmento fotoluminiscente incorporado, aplicado por serigrafía. También encontramos que en la cerámica y el vidrio se aplica capa de esmalte transparente con el pigmento fotoluminiscente incorporado y capa de granilla de pigmento fotoluminiscente, también realizado por serigrafía. Por último se encuentran bases de cerámica y de poliuretano con bajorrelieves donde se rellena con el esmalte transparente que tiene agregado el pigmento fotoluminiscente, presentando problemáticas de dilataciones térmicas distintas, apareciendo los cuarteados o saltado. Surgiendo aquí otros cuestionamientos.

Como se mencionó el bario parece potenciar la fotoluminiscencia de los pigmentos, entonces ¿qué pasaría si el carbonato de bario se agrega a un esmalte transparente, o a un engobe, en conjunto con la mezcla de los pigmentos de aluminato de estroncio?

Si se parte de un esmalte transparente ¿qué pasaría al adicionar los pigmentos fotoluminiscentes de aluminato de estroncio? ¿aumentaría más el punto de fusión de la mezcla? y si se los incorpora al esmalte o engobe, habría modificación en su acabado superficial?

1.6. Objetivo General

Estudiar el comportamiento de los pigmentos fotoluminiscentes, según distintos métodos de aplicación.

Objetivos específicos

- Formulación de composiciones bases con la adición de los pigmentos fotoluminiscentes en distintas granulometrías
- Formulación de composiciones bases, con adición de carbonato de bario y los pigmentos fotoluminiscentes en distintas granulometrías
- Evaluación de intensidad luminosa en las distintas técnicas de aplicación, con presencia del bario y sin su adición.

1.7 Justificación

Partiendo del planteo realizado por Perez, E. (2013) afirma que "la dependencia de la luminancia en la muestra de ensayo y la forma de la curva de emisión de un material fosforescente depende fuertemente de la temperatura y teniendo en cuenta el principio de la distribución de Boltzmann que dice que habrá más emisión cuanto más se acerque KBT a la diferencia entre las energías de las

trampas y las energías de los niveles de partida de la transición responsable de la emisión.”

Entonces se abordará el trabajo de investigación a partir de pastas cerámicas blancas sometidas a distintas temperaturas. Estas al llevar incorporados de manera superficial los pigmentos fotoluminiscentes, no requieren el uso de energía eléctrica, ya que los mismos se cargan con los rayos UV, perdurando ampliamente en el tiempo (alrededor de 15 años). Pudiendo adaptar esta tecnología para espacios abiertos, como eventos transitorios, por ejemplo: ferias u otras actividades al aire libre, De esta forma con este sistema móvil de luminancia puede ser reemplazados el uso de generadores eléctricos, ahorrando costos de energía lumínica, de montajes, etc.

1.8 Hipótesis

Para mejorar la luminancia en pastas cerámicas destinadas a espacios exteriores, es posible incorporar compuestos de bario y estroncio a esmaltes, engobes, de modo que potencien la emisión luminosa, reduciendo el consumo energético. A su vez es posible potenciar más estas luminancias al incorporar el pigmento fotoluminiscente combinando dos tonalidades y granulometrías pequeñas (# 250 y 325).

1.9 Metodología de aplicación.

El presente trabajo se basa en una investigación experimental pura donde se manipulan variables independientes

Variables independientes:

- Incorporación de pigmentos fotoluminiscentes en esmaltes y engobes.

Técnicas aplicadas: sobre cubierta, esmaltado sobre bizcocho y engobado sobre pasta cruda.

Variables dependientes

- luminancia
 - tiempo de caída de emisión de la luminancia
- Incorporación de pigmentos fotoluminiscentes sumando la adición de bario en esmaltes y engobes. Técnicas aplicadas: sobre cubierta, esmaltado sobre bizcocho y engobado sobre pasta cruda.
- **Variables dependientes**
 - luminancia
 - tiempo de caída de emisión de la luminancia

Variables independientes

- Incorporación de los pigmentos fotoluminiscentes combinando granulometrías (# 325/250 - #180/150 - #100/70)

Variables dependientes

- luminancia
- tiempo de caída de emisión de la luminancia

1.9.1 Descripción de la muestra

A partir de la recuperación de fórmulas de pasta de gres, porcelana y loza, se conformarán las muestras donde serán aplicados el esmalte y el engobe con los pigmentos fotoluminiscentes. En cada composición base y técnica de aplicación se trabajará con mezclas: aplicación de igual cantidad de pigmentos fotoluminiscentes (azul y verde), tres combinaciones de granulometrías y con la adición o no de carbonato de bario. Finalmente se analizará el comportamiento de la intensidad de

emisión luminosa en el transcurso del tiempo y frente a los distintos agentes climáticos. Para evaluar todo esto será necesario recopilar los siguientes datos:

- Intensidad de la emisión luminosa y caída de la misma en probetas esmaltadas
- Intensidad de la emisión luminosa y caída de la misma en probetas engobadas
- Intensidad de la emisión luminosa y caída de la misma en probetas con la técnica de sobrecubierta

Objetivo: conocer la intensidad lumínica emitida por los pigmentos fotoluminiscentes luego de ser cargados por rayos UV, en un lapso de tiempo de 8 a 12 horas y frente a distintos comportamientos climáticos, hasta el fin de la emisión.

Instrumento recolector: cuarto oscuro, luxómetro, cronómetro y tabla de registro.

1.9.2 Procedimiento de Investigación

Testeo del comportamiento de los pigmentos en una fritada comercial y un esmalte crudo, ambos de alta temperatura (1200°C a 1280°C)

Formulación y preparación del material para los diferentes métodos de aplicación.

Aclaración: debido a que el comportamiento de los pigmentos no cumple con las características descritas por el proveedor (temperatura máxima de trabajo 1400°C), se procede a determinar su temperatura máxima de luminancia.

- Testeo de los pigmentos puros: identificación del rango de temperatura que soportan los mismos, desde 800° a 1300°C, tomados cada 100°C.
- Determinación del comportamiento de los pigmentos en fritas alcalina-bórica y plúmbica, con combinación de distintas granulometrías y con la adición o no del bario. Técnicas de aplicación: esmaltado, sobrecubierta y engobado.

En las siguientes tablas se observan composiciones de los esmaltes, combinación granulométrica y porcentajes de los pigmentos:

Tabla 1*Composiciones de esmaltes alcalinos*

Base alcalina-bórica	BaCO ₃	Fotoluminiscente azul	Fotoluminiscente verde
10 gr	x	# 325 / #250	# 325 / #250
10 gr	x	#180 / #150	#180 / #150
10 gr	x	#100 / #70	#100 / #70
10 gr	3%	# 325 / #250	# 325 / #250
10 gr	3%	#180 / #150	#180 / #150
10 gr	3%	#100 / #70	#100 / #70
10 gr	5%	# 325 / #250	# 325 / #250
10 gr	5%	#180 / #150	#180 / #150
10gr	5%	#100 / #70	#100 / #70

Nota: La cantidad de pigmentos fotoluminiscentes en el esmalte es de 30% en partes iguales (15% verde y 15 % azul)

Tabla 2*Composiciones de esmaltes plúmbicos*

Base plúmbica	BaCO ₃	fotoluminiscente azul	fotoluminiscente verde
10 gr	x	# 325 / #250	# 325 / #250
10 gr	x	#180 / #150	#180 / #150
10 gr	x	#100 / #70	#100 / #70
10 gr	3%	# 325 / #250	# 325 / #250
10 gr	3%	#180 / #150	#180 / #150
10 gr	3%	#100 / #70	#100 / #70
10 gr	5%	# 325 / #250	# 325 / #250
10 gr	5%	#180 / #150	#180 / #150
10gr	5%	#100 / #70	#100 / #70

Nota: La cantidad de pigmentos fotoluminiscentes en el esmalte es de 30% en partes iguales (15% verde y 15 % azul)

Tabla 3*Composición de engobes con frita plúmbica*

Base arcillosa más frita plúmbica	BaCO ₃	fotoluminiscente azul	fotoluminiscente verde
10 gr	x	# 325 / #250	# 325 / #250
10 gr	x	#180 / #150	#180 / #150
10 gr	x	#100 / #70	#100 / #70
10 gr	3%	# 325 / #250	# 325 / #250
10 gr	3%	#180 / #150	#180 / #150
10 gr	3%	#100 / #70	#100 / #70
10 gr	5%	# 325 / #250	# 325 / #250
10 gr	5%	#180 / #150	#180 / #150
10gr	5%	#100 / #70	#100 / #70
10gr	30%	# 325 / #250	# 325 / #250
10gr	30%	#180 / #150	#180 / #150
10gr	30%	#100 / #70	#100 / #70
10gr	50%	# 325 / #250	# 325 / #250
10gr	50%	#180 / #150	#180 / #150
10gr	50%	#100 / #70	#100 / #70

Nota: el porcentaje usado en arcilla es el 70% y el de frita el 30%. La cantidad de pigmentos fotoluminiscentes en el esmalte es de 30% en partes iguales (15% verde y 15 % azul)

Tabla 4*Composición de engobes con frita alcalina-bórica*

Base arcillosa más frita alcalina bórica	BaCO ₃	fotoluminiscente azul	fotoluminiscente verde
10 gr	x	# 325 / #250	# 325 / #250
10 gr	x	#180 / #150	#180 / #150
10 gr	x	#100 / #70	#100 / #70
10 gr	3%	# 325 / #250	# 325 / #250
10 gr	3%	#180 / #150	#180 / #150
10 gr	3%	#100 / #70	#100 / #70
10 gr	5%	# 325 / #250	# 325 / #250
10 gr	5%	#180 / #150	#180 / #150
10gr	5%	#100 / #70	#100 / #70
10gr	30%	# 325 / #250	# 325 / #250
10gr	30%	#180 / #150	#180 / #150
10gr	30%	#100 / #70	#100 / #70
10gr	50%	# 325 / #250	# 325 / #250
10gr	50%	#180 / #150	#180 / #150
10gr	50%	#100 / #70	#100 / #70

Nota: el porcentaje usado en arcilla es el 70% y el de frita el 30%. La cantidad de pigmentos fotoluminiscentes en el esmalte es de 30% en partes iguales (15% verde y 15 % azul)

- Una vez determinada la temperatura óptima de luminancia de los pigmentos estudiados, las probetas se someterán a esa temperatura para su cocción.
- Ensayos de luminiscencia: se pondrán a cargar al sol las muestras en los siguientes tiempos:

1 a 4 horas de exposición UV: se llevará a cabo la medición de la emisión luminosa, cuali y cuantitativamente (luxómetro), en cuarto oscuro. Se analizarán los datos obtenidos de forma comparativa.

Capítulo 2

Etapa Experimental

2.1 Testeo del pigmento puro

Los pigmentos seleccionados para esta investigación se compraron a un proveedor nacional (LTi News). Sus características son: base de aluminato de estroncio, apto para vidrio a 1400°C, en pellet (como grano de sal gruesa), de colores verde y azul, ver figura 2.

Se procede a identificar sus granulometrías, para lo cual se utiliza un tamiz malla #10, verificando que las partículas de los pigmentos no lo atraviesan, de lo cual se deduce que sus granulometrías son mayores (se carece de un tamiz de mallas superiores).

Figura 2

Pigmentos fotoluminiscentes en pellet



Luego de haber determinado la malla se procede a colocar ambos pigmentos en molinos a bolas durante dos horas.

Una vez transcurrida esa etapa se procede a realizar varias pruebas en simultáneo para ver cómo funciona el pigmento fotoluminiscente a alta temperatura, y poder evaluar su comportamiento en un rango de 1200°C a 1280°C.

Se toma como pasta base la porcelana utilizada en nuestra institución, cuya temperatura de cocción es de 1280°C. Además se selecciona un esmalte crudo elaborado en la facultad, que trabaja a la misma temperatura.

Las composiciones de los esmaltes se visualizan en la siguiente tabla.

Tabla 5

Fórmulas para 1200°-1280°C

Materias Primas	Fórmula base (FB)	Fórmula 1	Fórmula 2	Fórmula 3
Feldespato	52%	57%	52%	57%
Caolín	20%	24%	20%	24%
Carbonato de calcio	18%	-	9%	9%
Carbonato de bario	-	9%	9%	9%
Zinc	10%	10%	10%	10%

A partir de la fórmula base (FB) del esmalte, se realizaron diversas modificaciones de su composición, ver tabla 5, con el fin de lograr un amplio rango de maduración necesario para observar las propiedades luminiscentes de los pigmentos entre los 1200° y 1280°C.

Se hacen dos pesadas de 20 g de cada esmalte, una se deja como testigo y a la otra se le adiciona un 5% del pigmento fotoluminiscente azul, para observar su comportamiento.

A su vez se realizan 16 probetas con la pasta elegida, se hornean a 1070°C. Se aplican los esmaltes mezclados con agua, a pincel sobre las piezas bizcochadas. Ocho muestras (cuatro testigos y cuatro con la adición del pigmento fotoluminiscente) se hornean a 1200°C (horno utilizado DEZTECH hexagonal, modelo TOP 54,

capacidad 54 litros, temperatura máxima 1300°C) y las restantes ocho se llevan a 1280°C en horno a gas ²de la institución.

- A 1200°C: podemos observar que los esmaltes aplicados (tanto las muestras testigo como a las que se les adiciona el 5% del pigmento) no llegaron a su temperatura de maduración (superficie blanca, mate, no transparente).
- 1280°C: todas las probetas testigo muestran esmaltes estables, cubritivos, con superficies grisáceas verdosas, exceptuando la fórmula uno con tonalidad blanca, por la presencia del carbonato de calcio, que actúa en su cambio de coloración. Por otro lado se observa mayor fluidez del esmalte (FB), acumulación de material vítreo en el borde inferior y cuarteado en ese sector. En la probeta uno se observa un mismo espesor del vidrio en toda la superficie con formación de cristales. La composición dos presenta un cuarteado más pequeño y también formación de cristales donde hay mayor acumulación de vidrio. Finalmente observamos en la muestra tres un cuarteado más grande en la superficie donde se acumula el esmalte.

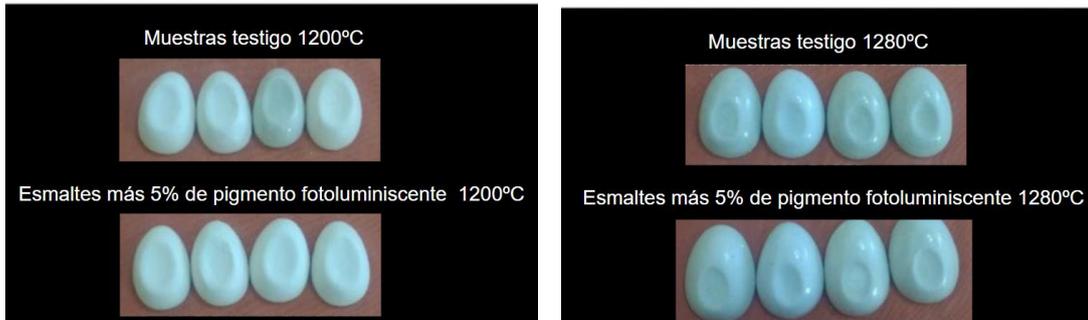
² Las características de este horno son:

Horno periódico a gas para cocción de porcelana.
Modelo HGO-4 ATP
Medida útil: ancho 500 mm, alto 600 mm, profundidad 500 mm
Conexión eléctrica: 380 V
Potencia eléctrica 1 kW
Combustible: gas natural
Potencia calorífica del horno: 60.000kcal/h
Presión de alimentación gas: 20grs/cm²
Temperatura máxima 1300°C

En la figura 3 se pueden visualizar estas composiciones llevadas a ambas temperaturas.

Figura 3

Tablero de muestras de esmaltes a 1200° C y 1280° C aplicados sobre probetas de porcelana



En conclusión podemos decir que la presencia del carbonato de calcio en un 9% aumenta un poco la refractariedad del esmalte, que la no presencia del mismo genera diferencias de dilatación superficial produciendo cuarteados, y que la adición del pigmento fotoluminiscente en un bajo porcentaje como es el 5% parece formar eutécticos sin la presencia del carbonato de bario, es decir hace que madure y se forme antes el vidrio como ocurre en la composición FB. Ninguna de las probetas expuestas a los rayos UV con la presencia del pigmento lograron emisión lumínica.

2.2 Comprobación de los pigmentos con un esmalte comercial.

Obtenidos estos primeros resultados, queda la inquietud de saber si son las bases las que están afectando a dicho pigmento fotoluminiscente. Por lo cual se procede a una segunda etapa de formulación con esmaltes comerciales en tabla 6. Se seleccionó del proveedor DP COLORS, un esmalte para gres denominado MEA 037 con un rango de maduración que va desde los 1180°C a 1240 °C. A partir de aquí se hicieron las modificaciones y las adiciones.

Tabla 6

Fórmulas con 20% y 30% de pigmentos fotoluminiscentes en esmalte comercial, más la adición del BaCO₃

Muestras	Esmalte	Pigmento	Porcentaje	Adición 5%
1	MEA 038	azul	30%	-
2	MEA 038	azul	20%	-
3	MEA 038	verde	30%	-
4	MEA 038	verde	20%	-
5	MEA 038	verde y azul	10% y 20%	-
1.1	MEA 038	azul	30%	BaCO ₃
2.2	MEA 038	azul	20%	BaCO ₃
3.3	MEA 038	verde	20%	BaCO ₃

Por cada fórmula se pesan 10 g de muestra, la adición del BaCO₃ es del 5%. Los esmaltes se muelen con mortero para integrar bien el pigmento al esmalte, se los hidrata con agua y aplica a pincel sobre el bizcocho de pasta de porcelana. Se los carga en horno DEZTECH, modelo TOP 54, con una curva de 5 hs que se detalla a continuación hasta los 1200°C:

Rampa r1: 4° C por minuto hasta los 1000° C, sin mantenimiento

Rampa r2: 3°C por minuto hasta los 1050°C, sin mantenimiento

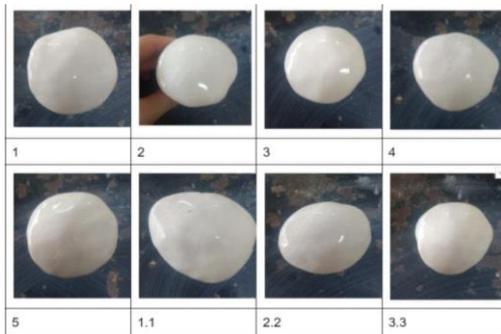
Rampa r3 2°C por minuto hasta los 1140°C, sin mantenimiento

Rampa r4 1°C por minuto hasta los 1200°C, más 10 minutos de mantenimiento

Todas las muestras salidas del horno vitrificaron correctamente, presentan tensión superficial, cuarteado y brillo superficial en la figura 4. Ninguna emite luminiscencia tras ser cargada por varias horas, a pesar de tener un alto porcentaje de pigmento fotoluminiscente.

Figura 4

Muestra de las composiciones realizadas con el esmalte MEA 038



Los pigmentos fotoluminiscente verde y azul también se aplican con dos técnicas distintas, como bajo cubierta es decir el pigmento diluido con agua, aplicado sobre el bizcocho y luego el esmalte transparente; se observa una pequeña rugosidad como si hubiera arrastrado un poco el pigmento, no hay cuarteaduras.

La otra técnica que se aplica es la de mayólica, es decir cuando se pincela sobre el esmalte este pigmento. Los resultados obtenidos fueron que el pigmento se retrajo y se agrupó en núcleos o islas, ver figura 5. Ninguna de todas estas muestras tras ser expuestas a la luz artificial por varias horas emiten luminosidad.

Figura 5

Muestras con técnica de bajo cubierta y sobrecubierta



En conclusión los resultados obtenidos determinan que estos pigmentos no son aptos, en estos esmaltes de alta temperatura. Por ende se procede a testear los pigmentos en su estado puro para evaluar cual es el límite y la temperatura óptima de trabajo, que no coincide con lo informado por el proveedor (1400°C).

2.3 Estudio del comportamiento de los pigmentos puros, frente a distintas temperaturas.

Se procede a verificar cuál es el rango de temperatura en que los pigmentos no emiten luminosidad: se colocan en pequeños platitos de cerámica, estas muestras van a mufla y horno microondas dentro de una caseta refractaria, a las siguientes temperaturas: 800°C- 900°- 1000°- 1100°- 1200°- 1350°C. Luego de evaluar los resultados observados, se determinan otras temperaturas de emisión con un salto menor a 100°C.

Los pigmentos una vez molidos se clasifican por distintas granulometrías, para evaluar también su comportamiento según el tamaño del grano. Las granulometrías elegidas son: # 325 / 250, #180 / 150 y # 100 / 70.

El pigmento azul, en su estado natural, sin exposición a la luz, tienen una tonalidad medio verde azulado en pellet; molido en malla # 325 / 250 presenta coloración blanco grisáceo. Este pigmento tras ser cargado por los rayos UV emite una luz en tono azul.

El pigmento verde en su estado natural, se percibe como verde claro amarillento y luego de ser cargado por rayos UV emite luz verde. En la figura 6, podemos visualizar estos dos pigmentos en su estado natural.

Figura 6

Pigmento azul en pellet y molido a # 325 / 250 y verde # # 325 / 250

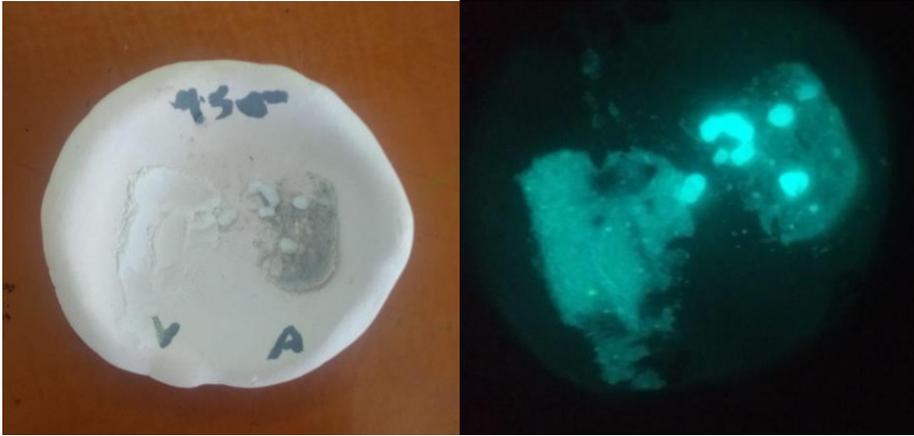


A continuación el proceso consiste en colocar en varios contenedores de cerámica los dos pigmentos en pellet y molidos # 325 / 250, los cuales van a temperaturas de 900°C, 950°C, 1000°C y 1070°C en una pequeña mufla de la facultad. Por otro lado, los cristales gruesos fueron sometidos en un microondas en el interior de casetas refractarias a temperaturas de 800°C, 900° C, 1100°C, 1200°C y 1350°C.

Al ser retiradas las probetas del horno, se observa que con la acción del calor su tonalidad en estado natural cambia levemente: el pigmento verde se vuelve más claro a medida que va aumentando su temperatura. El pigmento azul en cristal grande, permanece estable e íntegro y comparando con el que está molido se puede ver un cambio abrupto, desde el color blanco grisáceo a gris oscuro, con aspecto vitrificado. Tras ser cargado por los rayos UV no se visualiza casi diferencia de color entre el pigmento verde y el azul. En la figura 7 podemos ver de forma comparativa la granulometría fina y en pellet; a la luz natural y emitiendo luminiscencia en un cuarto oscuro.

Figura 7

Pigmento verde y azul, horneados a 950°C bajo luz natural y tras ser sometidos a rayos UV



En las siguientes muestras sometidas a 1000°C, podemos visualizar que los pigmentos a luz natural mantienen la misma coloración que la muestra horneada a 950° C, tanto molidos como en cristales. Al ser cargados por el sol vemos que ambos pigmentos molidos # 325/250, emiten luminiscencia verde emite una luz tenue y el azul solo emiten luz los granos gruesos) observar en la figura 8.

Figura 8

Pigmento verde y azul horneados a 1000° C bajo luz natural y tras ser sometidos a los rayos UV



En la figura 9, se encuentran dispuestas las probetas sometidas a las siguientes temperaturas 1070°, 1100°C, 1200°C. Dado que se observa que a partir de los 1000°C cae abruptamente la intensidad lumínica emitida por los pigmentos en ambas granulometrías, es por ello que se decide someter ambos pigmentos en pellet a partir de 1100°C

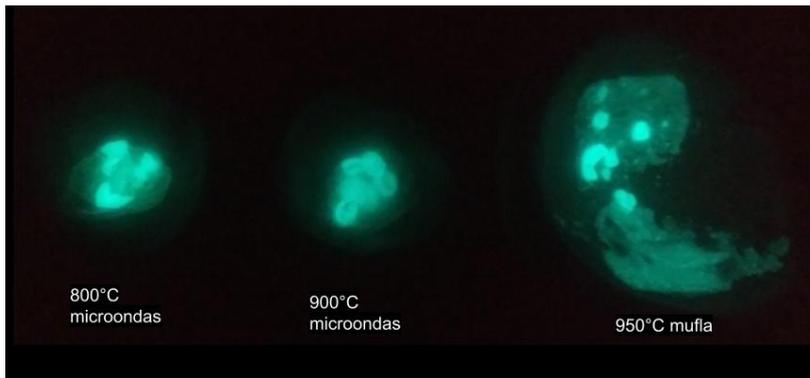
Figura 9

Pigmento verde molido en # 325/250. Pigmento azul en pellet y # 325/250.

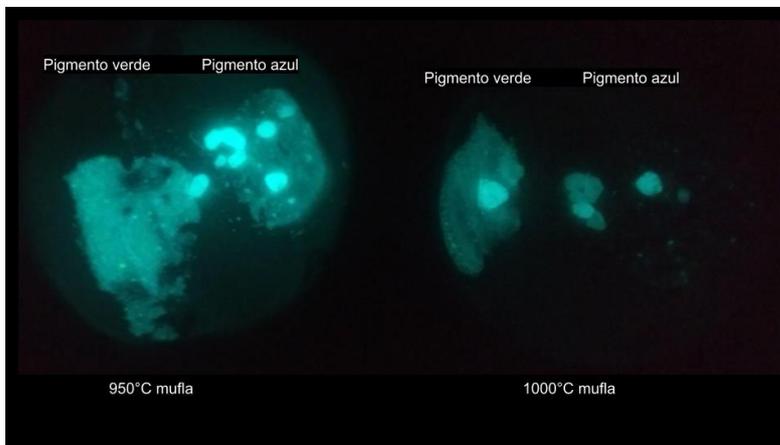


Entre los 1070°C y hasta los 1200°C todos dejan de emitir luz. Los pigmentos sometidos a la mayor temperatura se hornearon en microondas ya que no se dispone de mufla para esta temperatura. Se percibe que los cristales sometidos a los 1200°C funden, tomando un aspecto translúcido como el vidrio, la energía calorífica absorbida fue mayor en este caso.

Comparativamente en la figura 10 podemos observar emisión luminosa de los pigmentos en muestras sometidas a 800°C, 900°C, 950°C y cargados al sol, Analizando cada una de estas probetas podemos concluir que en el rango de 800° C a 950°C la luminiscencia se mantiene uniforme incluso habiendo sido horneadas en mufla y otras a cocción por microondas. En la granulometría más fina la intensidad que se percibe es menor.

Figura 10

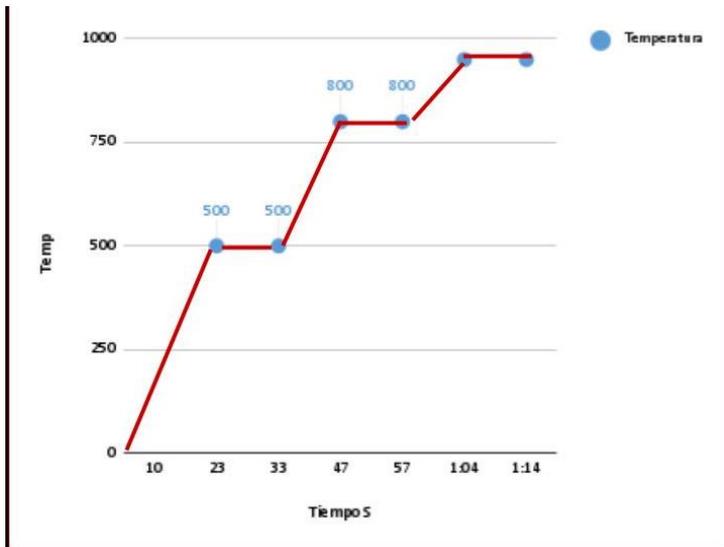
A continuación en la figura 11 podemos observar que ambos pigmentos bajo temperaturas entre 950°C y 1000°C, presentan una disminución en cuanto a la emisión luminosa a mayor temperatura y a granulometría más fina.

Figura 11

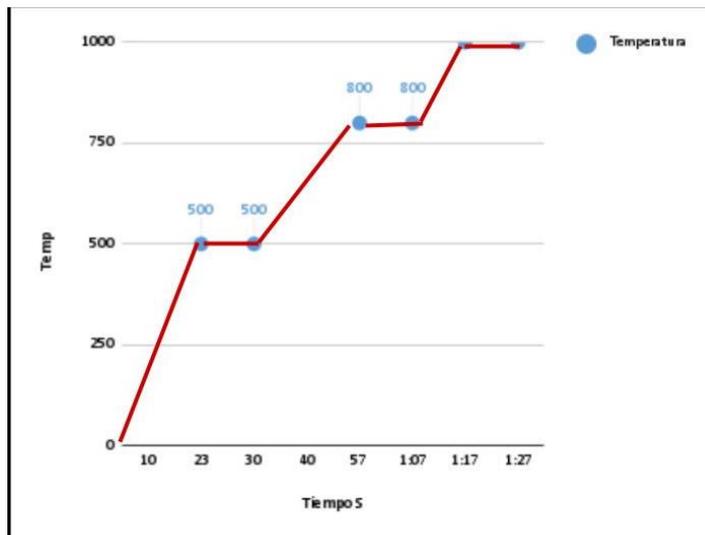
Las curvas de cocción a estas dos temperaturas se ven reflejadas en las figuras 12 y 13, cuyo proceso de cocción se desarrolla en 1: 15 h.

Figura 12

*Curva de cocción en mufla hasta 950°C
para testeo de pigmentos fotoluminiscentes*

**Figura 13**

*Curva de cocción en mufla hasta 1000°C
Para testeo de pigmentos fotoluminiscentes*



2.3.1 Cocción en microondas

Finalizada la etapa de determinación del rango de temperatura de trabajo de los pigmentos puros, se procede a realizar pruebas tentativas con dos fritas (una alcalina y otra plúmbica) aproximadamente a temperaturas inferiores a 1000°C. Estas muestras se llevan al microondas para ver si los tiempos de cocción afectan a los pigmentos.

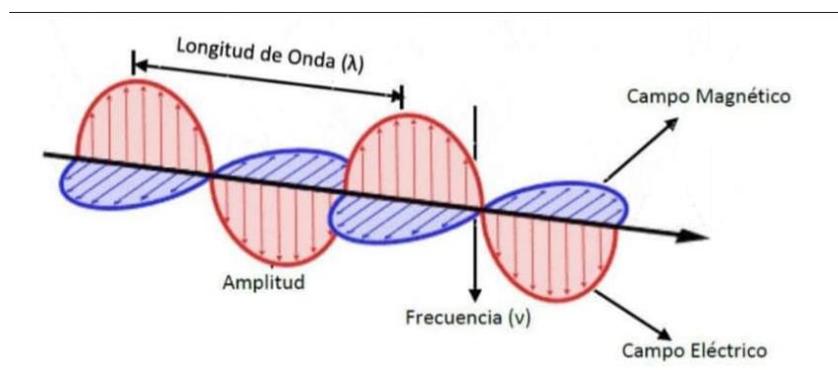
Para adentrarnos en ello es necesario entender que son los microondas. Estas se encuentran dentro del espectro electromagnético, en la figura 1. A su vez podemos encontrar el detalle de la onda electromagnética, en la figura 14.

Peñaloza (2015, como se citó en Santiago, 2019) afirma:

La radiación electromagnética es un tipo de campo electromagnético. Está compuesto por una combinación de ondas eléctricas y magnéticas que viajan unidas por los espacios perpendiculares unas de otras, transportando energía de un lugar a otro. Dependiendo la frecuencia y la longitud de las ondas es la denominación que recibe la radiación.

Figura 14

Composición de la onda electromagnética



Nota: Tomado de Santiago, M. Sinterización de piezas cerámicas con tecnología de microondas (p.15), perteneciente al autor Peñaloza, 2015.

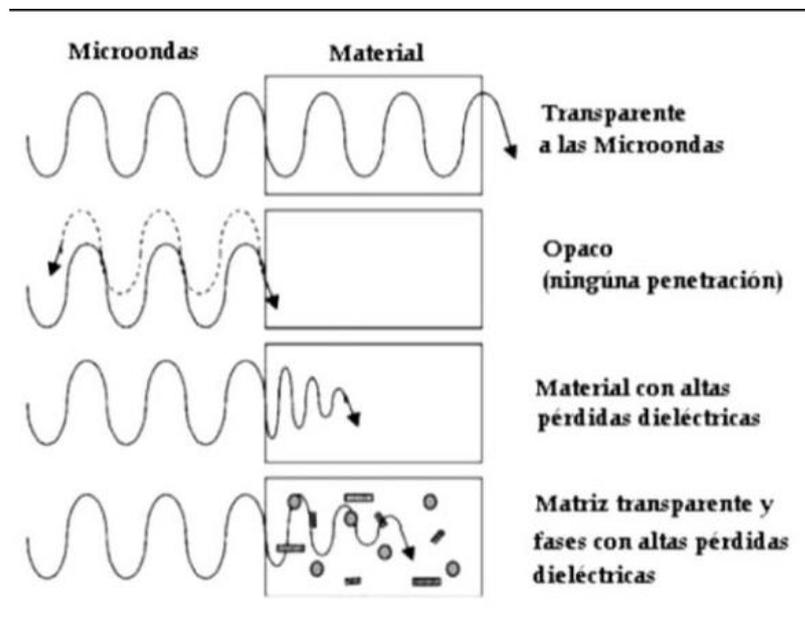
La longitud de estas ondas va de 1 mm a 1 m. “Se han utilizado ya hace muchos años en el secado de materiales orgánicos” (López cruz, 2003) y “en diversas investigaciones científicas con materiales inorgánicos, la cerámica”(Martinez, Serrano, Gómez y Hernández, 2007), citados en (Santiago 2019)

Chavarría y Miranda (2010 como se citó en Santiago 2019) afirma que “La capacidad de un material para convertir la energía de microondas en calor está determinada por la estructura del mismo, es decir, por su naturaleza”

Podemos encontrar materiales con distintas características estructurales, en la siguiente figura

Figura 15

Tipos de interacción de las microondas con los materiales



Nota: este gráfico nos muestra cómo las ondas atraviesan materiales transparentes, las ondas rebotan en las superficies de materiales opacos y en aquellos que tienen propiedades dieléctricas pierden amplitud y frecuencia. (Gómez, 2010, como se citó en Santiago 2019)

Para realizar la cocción en microondas se requiere del uso de cápsulas refractarias. Se eligieron cápsulas Mailin CR-1A de 8 cm de diámetro interno y 5,5 cm de altura. Las mismas llevan una película conductora del calor a base de carburo de silicio. La acción que se produce entre caseta y muestra es combinada y se la denomina calentamiento híbrido. Santiago (2019) afirma que “Se basa en calentar por dos direcciones la muestra, del núcleo hacia la superficie mediante la radiación de las microondas y de la superficie hacia el interior mediante la ayuda de la película conductora.”

Se procede a colocar en la cápsula refractaria la probeta con la base alcalina mezclada con los pigmentos (granulometrías # 325 / 250), con un tiempo de cocción de 16 minutos. A dicha cápsula se la perfora para colocar un termopar y medir con un tester, cuya lectura no dio 41 mV, equivalente a 993° C. La muestra tras ser sometida a rayos UV y posteriormente observada en un cuarto oscuro no produjo emisión, por lo cual podemos deducir que al ser sometida la muestra a este tipo de ondas, absorben más temperatura de lo que nos marca el instrumento.

En la figura 16) se puede observar la cápsula donde se introdujo la muestra y luego de someterla al microondas.

Figura 16

Cápsula refractaria con muestra alcalina # 325/250

y su posterior cocción



Se procede de la misma forma con base alcalina # 180/150 y se le da un tiempo de 15 minutos en microondas, ver figura 17. En este caso la medición da 31, 8 mV equivalente a 765° C, se le suman 3 minutos para tratar de llegar a los 900°C (temperatura de estudio), midiendo en este caso 33,3 mV, equivalente a 801° C; al no llegar a la temperatura buscada, se le suma 4 minutos más, obteniendo una medición de 38 mV, equivalente a 917°C.

En la figura 15, podemos visualizar la muestra antes de ser sometida a luz artificial y luego de su exposición a los rayos UV. Se observa que la intensidad luminosa emitida es tenue, comprobando que llegó a más temperatura que la indicada por el instrumento de medición.

Figura 17

Izquierda muestra con base alcalina #180/150

Derecha observación de muestra en cuarto oscuro luego de su exposición a rayos UV



Para la siguiente experimentación se procede de la misma forma anterior, pero utilizando en este caso la probeta con base plúmbica (# 100/70), se lleva a 14 minutos en microondas, obteniendo una medición de 34 mV, equivalente a 818°C, por lo que se le suman 5 minutos obteniendo de esta forma una mayor medición, 38,4 mV, equivalente a 927°C.

En la figura 18, podemos observar que la probeta luego de ser cargada con luz

artificial, la intensidad luminosa de emisión es bastante similar a la temperatura que marcó el instrumento, si se compara visualmente con los pigmentos puros sometidos a los 950°C (a pesar de no coincidir las granulometrías) véase figura 11

Figura 18

Izquierda muestra con base plúmbica (# 100 / 70)

Derecha observación de muestra en cuarto oscuro luego de su exposición a rayos UV



La cuarta muestra, base alcalina # 100 / 70) que se coloca en otra cápsula, a cocción en microondas durante 18 minutos, (medición observada 42 mV), equivalente a 1018°C.

En la figura 19, vemos que al sobrepasar los 1000°C, el esmalte con los pigmentos fotoluminiscentes no produce luminiscencia (solo emiten unas pocas partículas). En este caso la probeta también ha absorbido más temperatura al ser comparada con las muestras que contienen los pigmentos puros, ver figura 11.

Figura 19

Izquierda muestra con base alcalina (# 100 / 70)

Derecha observación de muestra en cuarto oscuro luego de su exposición a rayos UV

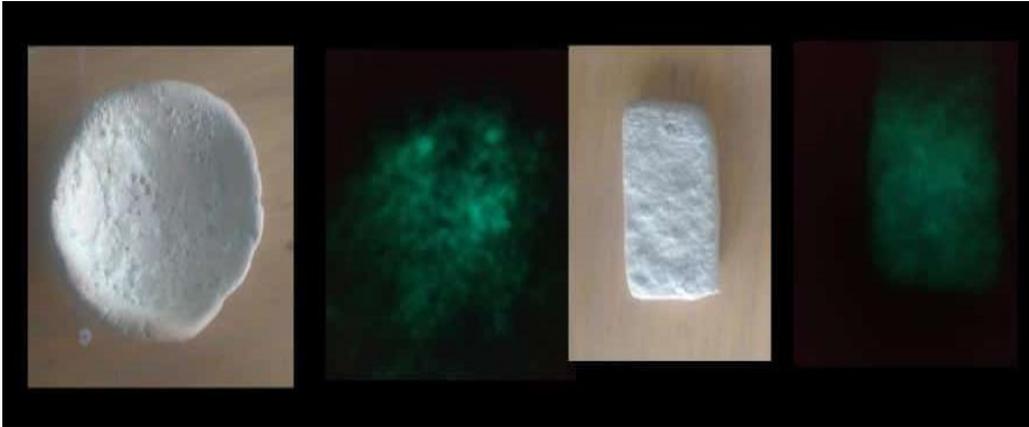


Finalmente se realiza la cocción de dos probetas en una misma cápsula refractaria con base plúmbica y con los pigmentos fotoluminiscentes de dos granulometrías (# 325 / 250 y # 180/150), obteniendo una medición de 31,3 mV, equivalente a 753° C, se le suman 8 minutos para llegar a la temperatura deseada, obteniendo así una medición de 35,3 mV, equivalente a 850°C.

En la figura 20, comparativamente podemos observar que la muestra de esmalte con los pigmentos fotoluminiscentes granulometría # 180/150, presenta menor emisión que la que contiene los pigmentos granulometría # 325 / 250. De esto se deduce que la probeta con mayor granulometría ha recibido más energía calórica en relación con los pigmentos puros, donde se produce el efecto contrario (mayor granulometría - mayor emisión).

Figura 20

Muestras con esmalte plúmbico # 325/250 (circular) y # 180/150 (rectangular) antes y después de ser sometidas a rayos UV

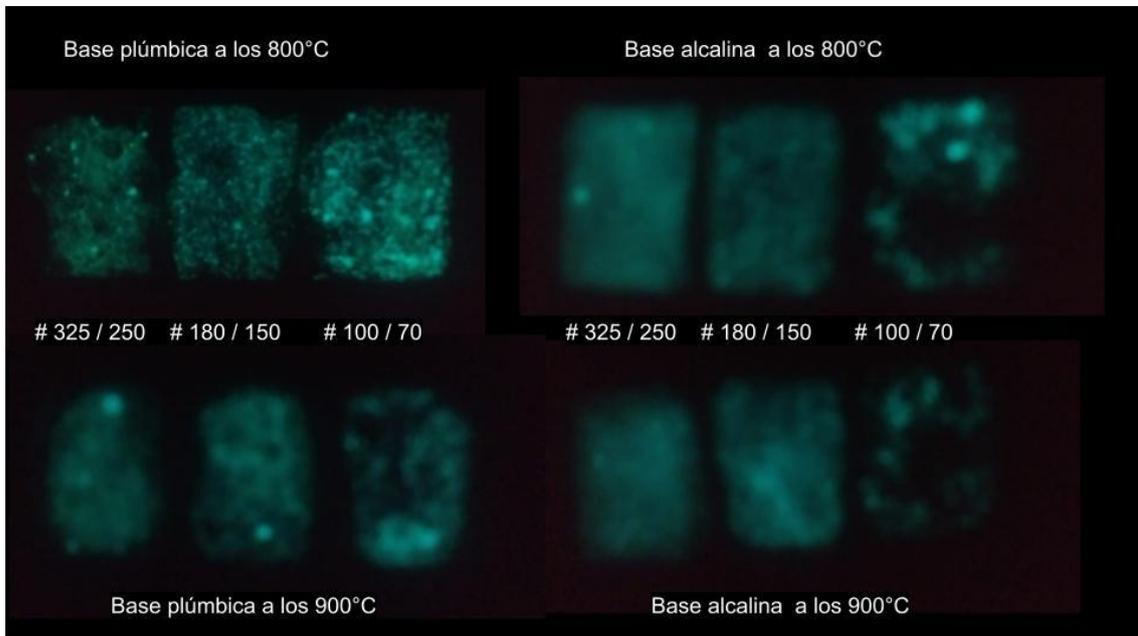


Dado que en los ensayos anteriores tuvimos que aumentar el tiempo de cocción para llegar a la temperatura de trabajo esperada (900°C), se realizaron nuevas probetas con los mismos esmaltes (plúmbico y alcalino) conteniendo los pigmentos fotoluminiscentes con las mismas granulometrías, fijando un tiempo de cocción más exacto (17 minutos), obteniendo una medición de 35 mV, equivalente a 850 °C, acercándonos de esta forma a la temperatura deseada. Finalmente para lograr la temperatura de 900°C se ensayaron nuevas muestras, durante un tiempo de cocción de 19 minutos, observando una medición de 37 mV, logrando así nuestro cometido.

En la figura 21, podemos observar una buena intensidad lumínica en las bases plúmbicas sometidas a los 800 ° C y a los 900 ° C una leve caída, lo mismo ocurre con las bases alcalinas.

Figura 21

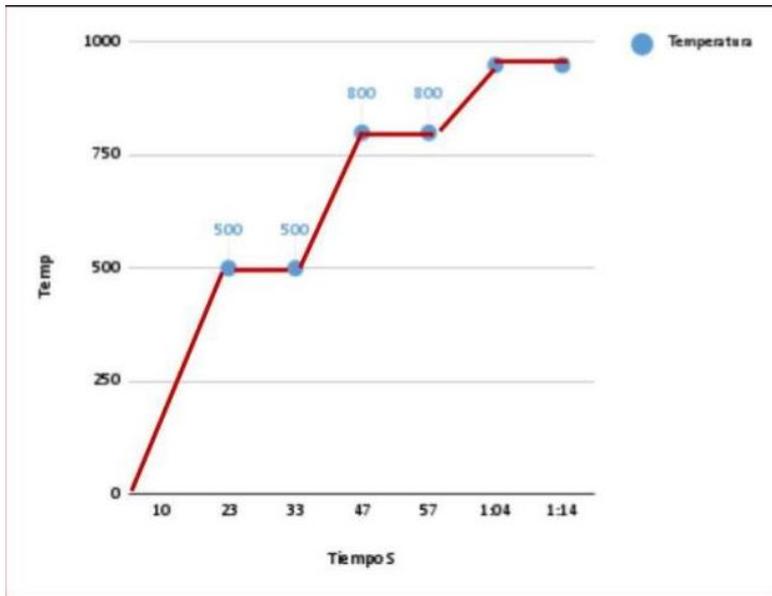
Muestras horneadas en microondas a 800°C y 900°C después de ser cargadas con rayos UV

**2.5 Cocción en mufla.**

Se realizan los mismos ensayos anteriores (esmaltes plúmbico y alcalino, mismas granulometrías de los pigmentos fotoluminiscentes), se hornean en una mufla de la facultad a 950°C, con una duración en tiempo de cocción de 1:15 minutos, ver figura 22.

Figura 22

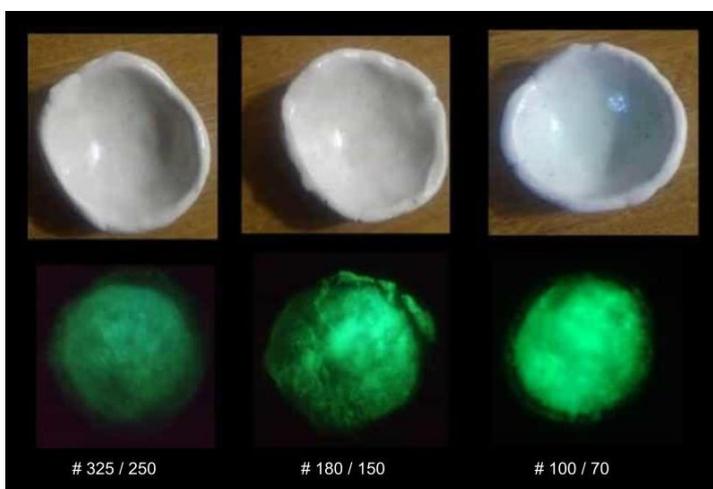
Curva de cocción en mufla a 950°C.



Podemos observar en la figura 23, que las bases alcalinas emiten una alta luminosidad a medida que va aumentando la granulometría, mientras más grande el grano mayor intensidad.

Figura 23

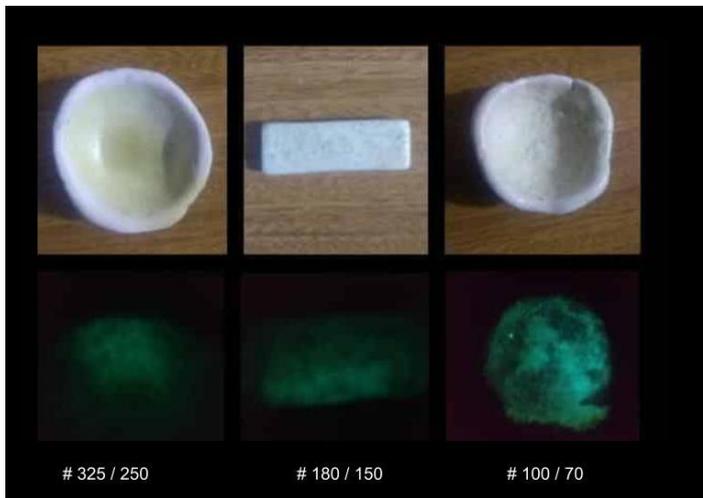
Muestras base alcalinas a 950°C en mufla



En cuanto a las bases plúmbicas en figura 24, podemos observar cómo este medio influye sobre el comportamiento de los pigmentos fotoluminiscentes, a igual granulometría la emisión decae.

Figura 24

Muestras base plúmbicas 950°C en mufla



A modo de conclusión de este capítulo podemos aclarar varias inquietudes que fueron planteadas en esta etapa. Una de ellas es que las cocciones realizadas a alta temperatura con una base cruda y con un esmalte comercial fritado para alta, no fueron las causantes de interferir en la emisión de la luz de los pigmentos.

Por otro lado, las bases de las fritas de baja temperatura afectan de forma diferente a los pigmentos. El medio plúmbico no contribuye a la emisión luminosa liberada por los pigmentos fotoluminiscentes.

Respecto a los tiempos de cocción una curva más larga no afecta el comportamiento de los pigmentos, pudimos observar que las muestras llevadas a la mufla con un ciclo más largo mostraron más intensidad lumínica que las horneadas en microondas con lapsos súper cortos de entre quince y dieciocho minutos.

En tanto podemos ver según López (2003, como se citó en Santiago, 2019) afirma:

En un horno de microondas, las moléculas de la muestra son excitadas directamente por el campo electromagnético y esta incrementa su temperatura, la cual se hace mayor en el interior que en los alrededores, y pierde calor por convección. Por lo tanto, la temperatura en el interior es mayor que en la superficie. La muestra tiene la capacidad de seguir absorbiendo energía independientemente de la temperatura del medio que lo rodea.

Por lo anteriormente expuesto podemos deducir que las muestras presentaron menor emisión en periodos más cortos de cocción, por acción de las microondas.

Otro factor importante a tener en cuenta es que las muestras de la arcilla seleccionada tienen en su composición alúmina, como también así los pigmentos que son aluminatos de estroncio dopados con europio, por lo que teniendo en cuenta a Hernández (2000, como se citó en Santiago 2019) afirma:

La alúmina presenta un comportamiento de no absorción a temperaturas bajas, pero cambia sus propiedades a partir de los 600°C donde aumenta considerablemente la absorción de la radiación de las microondas.

Por todo lo expuesto podemos concluir entonces que la fotoluminiscencia en estas probetas ha disminuido por la acción de la temperatura.

Otro efecto observado es que las cápsulas en cuyo interior se colocan las muestras, llevan una película a base de carburo de silicio que aporta calor dentro de ellas cuando se inicia el calentamiento. Al medir la temperatura de las cápsulas se lee una determinada temperatura, sin embargo podemos concluir que las muestras llegaron a mayor temperatura que la indicada debido al efecto de esta cubierta y por ende la emisión luminosa es menor. Esto lo vemos reflejado en la muestra llevada a 918°C en microondas, que produjo menor luminosidad que la expuesta a 950°C en

mufra.

La cocción de cerámica en microondas aún es experimental, por lo que hoy en día no es tan controlable como una cocción tradicional, a pesar de buscar un método cuantificable como es la del termopar para medir la temperatura.

Como última observación, podemos afirmar que las características acerca del comportamiento de los pigmentos fotoluminiscentes dadas por el proveedor (Lti News) no soportan temperaturas de más de 1000°C.

Finalmente podemos afirmar que a mayor granulometría de los pigmentos mayor es la intensidad de emisión por los mismos (# 100 / 70 mayor intensidad lumínica que #150/180 y esta última que # 325/250).

Capítulo 3

Realización de distintas técnicas de aplicación en soportes cerámicos

Combinación granulométrica de ambos pigmentos fotoluminiscentes verde y azul

En este capítulo se procede a realizar tres tableros comparativos: uno con la técnica de esmalte, otro con la técnica de sobrecubierta y el tercero con la técnica de engobe. Las dos bases seleccionadas para estas técnicas son una fritas alcalina y plúmbica, las granulometrías se mantienen estables para cada tablero (# 325/250, #180/150, #100/70) y se varían los distintos porcentajes de carbonato de bario (3%, 5%, 30% y 50%).

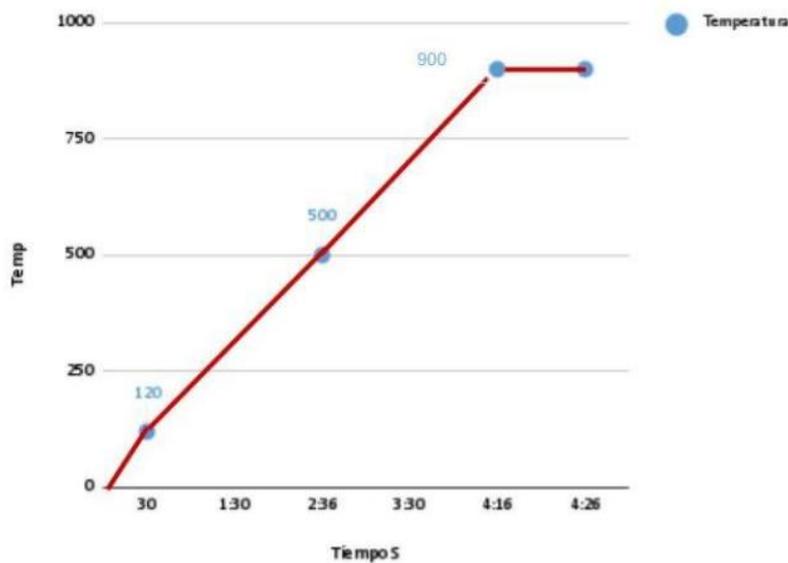
Las fritas seleccionadas tienen un rango de temperatura que va desde los 850°C hasta los 1000° C.

Todas las muestras se hornearon a 900°C en un horno hexagonal marca DEZTECH, Modelo TOP 54, que tiene una variación de temperatura de aproximadamente 40°C.

Se elige como temperatura de trabajo de 900°C, ya que los pigmentos se comportan uniformemente hasta los 950°C. La curva utilizada para la técnica sobre cubierta y esmalte es la siguiente:

Figura 25

Curva de cocción aplicada en la técnica de esmalte y la de sobrecubierta



3.1 Técnica de aplicación al esmalte

En la tabla 6 se observan las muestras con base alcalina, a la cual se le han incorporado un 30% de los pigmentos fotoluminiscentes, de tres granulometrías distintas, más la adición de un 3% y un 5% de BaCO_3 . Ver composiciones en (tabla 1 página 33).

Esta técnica consiste en mezclar el esmalte con agua y posteriormente aplicarlo sobre la pieza bizcochada de arcilla blanca (proveedor Aukan)

Observamos en la figura 26, que las muestras con bases alcalinas, antes de ser cargadas con rayos UV, presentan una coloración blanco verdosa dada por la mezcla de los pigmentos, una superficie lisa, brillante y cuarteada (propio de los álcalis). Podemos ver en algunas la presencia de pequeños puntitos negros y azules, con mayor predominancia en las granulometrías mayores # 70/100, seguida por la # 180/150.

Figura 26

Muestra representativa de esmaltes alcalinos



A su vez podemos observar de manera cualitativa que la probeta con los pigmentos de granulometría más gruesa #100 / 70 emite una mayor intensidad lumínica tras ser cargada por los rayos UV, seguida por # 180 / 150 y en último lugar la más fina # 325 / 250, (ver tabla 7 y 17). De la misma podemos concluir:

- Muestras de esmaltes y pigmentos de diferentes granulometrías (# 325/250 - # 180/150 - #100/70)

A mayor granulometría mayor emisión

- Muestras de esmaltes con pigmentos de distintas granulometrías (# 325/250 - # 180/150 - #100/70), más un 3% de carbonato de bario

A mayor granulometría mayor emisión

- Muestras de esmaltes y pigmentos de distintas granulometrías (# 325/250 - # 180/150 - #100/70), más un 5% de carbonato de bario

A mayor granulometría mayor emisión con excepción de la granulometría media y mayor que dan igual valor de emisión.

- Comparando los valores de luminiscencia entre las muestras con pigmentos de distintas granulometrías (# 325/250 - # 180/150 - #100/70), unas sin carbonato de bario y otras con un 3% del mismo, observamos que estas mediciones van en aumento, no así cuando la granulometría es media, donde disminuye.
- Muestras de esmaltes sin carbonato de bario y muestras con un 5% de carbonato de bario.

Podemos visualizar que en las muestras que contienen los pigmentos con granulometrías más finas, mantiene el aumento de emisión lumínica con la presencia de bario, no así en las granulometrías medias (mismos valor) y en la granulometría mayor donde la emisión disminuye.

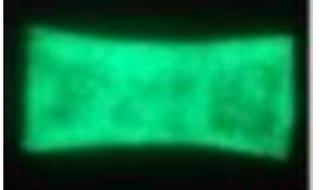
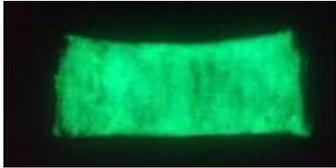
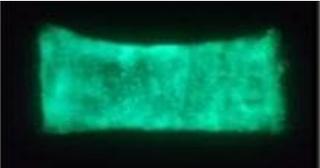
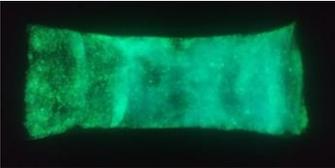
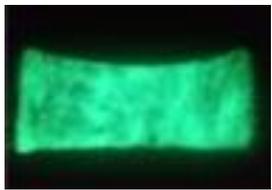
- Muestras de esmaltes con pigmentos de distintas granulometrías (# 325/250 - # 180/150 - #100/70) y con la adición de 3% y 5% de carbonato de bario.

Observamos que en las muestras con pigmentos de granulometría menor, media y con un mayor porcentaje de carbonato de bario (5%) aumenta la emisión lumínica, lo que no sucede en las probetas con pigmentos de mayor granulometría, donde disminuye la emisión.

Podemos concluir, después de lo anteriormente expuesto y por medio de la observación, que transcurrida una hora de la exposición de estas muestras a los rayos UV, disminuye de manera importante la intensidad de emisión luminosa, similar a lo observado en la probeta cuyo valor dio 3 lux, desapareciendo en un lapso de 4 a 5 horas.

Tabla 7

Base alcalina - Técnica esmalte con pigmentos fotoluminiscentes, más adiciones de 3 y 5 % de BaCO₃

Base Alcalina Técnica esmalte # 325 / 250	Base Alcalina Técnica esmalte # 325 / 250 Adición 3% BaCO ₃	Base Alcalina Técnica esmalte # 325 / 250 Adición 5 % BaCO ₃
		
Base Alcalina Técnica esmalte # 180/150	Base Alcalina Técnica esmalte # 180 / 150 Adición 5 % BaCO ₃	Base Alcalina Técnica esmalte # 180 / 150 Adición 5 % BaCO ₃
		
Base Alcalina Técnica esmalte # 100/70	Base Alcalina Técnica esmalte # 100 / 70 Adición 3% BaCO ₃	Base Alcalina Técnica esmalte # 100 // 70 Adición 5 % BaCO ₃
		

En la tabla 8 se observan las muestras con base plúmbica, a la cual se le han incorporado un 30% de los pigmentos fotoluminiscentes, de tres granulometrías distintas, más la adición de un 3% y un 5% de BaCO_3 .

En este caso al observar la superficie del esmalte una vez horneadas las muestras, presentan una coloración amarilla verdosa. El brillo propio del plomo se pierde observándose una superficie mate, con algunos sectores satinados. En esta combinación los pigmentos fotoluminiscentes parecen modificar el punto de fusión, aumentando su refractariedad. Aquí también podemos observar presencia de puntos azules en las granulometrías más grandes y puntos de color naranja en las probetas con mayor granulometría de los pigmentos.

Figura 27

Muestra representativa de esmaltes plúmbicos.



A su vez podemos observar el comportamiento de los pigmentos aplicados con la base plúmbica de manera cualitativa concluyendo que este medio no favorece la emisión fotoluminiscente (ver tabla 8 y 18):

- Muestras de esmaltes y pigmentos de diferentes granulometrías (# 325/250 - # 180/150 - # 100/70)

Se observa una emisión muy tenue, no medible con el luxómetro

- Muestras de esmaltes con pigmentos de distintas granulometrías (# 325/250 - # 180/150 - # 100/70), más un 3% de carbonato de bario.

A mayor granulometría se ve favorecida la emisión lumínica, no siendo detectada por el instrumento la luminiscencia en la muestra con pigmentos # 325/250.

- Muestras de esmaltes y pigmentos de distintas granulometrías (# 325/250 - # 180/150 - # 100/70), más un 5% de carbonato de bario.

Sólo pudo detectar el luxómetro la emisión producida por los pigmentos #100/70.

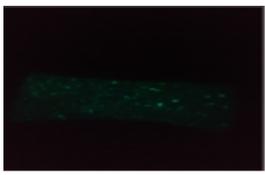
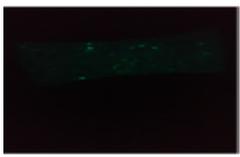
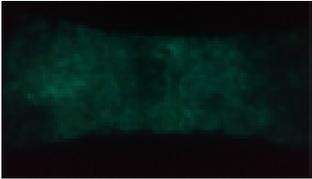
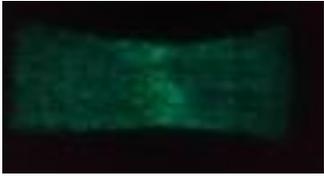
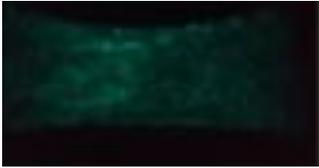
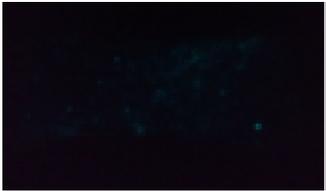
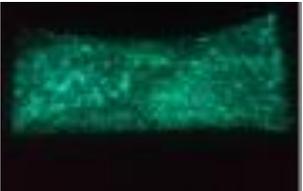
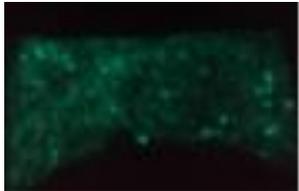
- Muestras de esmaltes sin carbonato de bario y muestras con un 3% y 5% de carbonato de bario.

La luminiscencia se ve favorecida en las muestras que contienen un 3% de carbonato de bario.

Tras haber sido cargadas las probetas durante 1 hora a los rayos UV y luego retiradas, observamos que la pérdida de luminiscencia se produce más rápido que con las bases alcalinas, en un tiempo de 49 minutos.

Tabla 8

Base plúmbica - Técnica esmalte con pigmentos fotoluminiscentes, más adiciones de 3 y 5 % de BaCO₃

Base plúmbica Técnica esmalte # 325 / 250	Base plúmbica Técnica esmalte # 325 / 250 Adición 3% BaCO ₃	Base plúmbica Técnica esmalte # 325 / 250 Adición 5 % BaCO ₃
		
Base plúmbica Técnica esmalte # 180 / 150	Base plúmbica Técnica esmalte # 180 / 150 Adición 3% BaCO ₃	Base plúmbica Técnica esmalte # 180 / 150 Adición 5 % BaCO ₃
		
Base plúmbica Técnica esmalte # 100 / 70	Base plúmbica Técnica esmalte # 100 / 70 Adición 3% BaCO ₃	Base plúmbica Técnica esmalte # 100 / 70 Adición 5 % BaCO ₃
		

3.2 Técnica sobrecubierta

Los resultados obtenidos con la aplicación de esta técnica se ven reflejados en las tablas 9 y 10. La misma consiste en mezclar los esmaltes formulados anteriormente (alcalino y plúmbico, tabla 1 pág. 33) con los pigmentos fotoluminiscentes (# 325/250, # 180/150 y #100/70), sin y con adiciones de carbonato de bario (3% y 5%), utilizando un medio aceitoso como vehículo. Su aplicación se realiza con espátula sobre un soporte cerámico cocido (arcilla blanca, minera Aukan) y esmalte vitrificado con anterioridad (esmalte blanco brillante M 44 del proveedor Carbany).

En las probetas con bases alcalinas podemos observar que la tonalidad verdosa se resalta más debido al fondo blanco del esmalte sobre el que se aplicó, ver figura 28. En el centro de algunas probetas donde se acumuló más esmalte, el tono verde se percibe más intenso. Nuevamente aparecen pequeñas puntos negros y azules en la superficie vítrea

Figura 28

Muestra representativa de base alcalina con pigmentos fotoluminiscentes

Técnica sobrecubierta



En las muestras donde se aplican los pigmentos fotoluminiscentes con el esmalte plúmbico sobre la capa vitrificada, podemos observar superficies satinadas y tersas, a excepción de dos muestras (sin la adición de bario y mallas media / alta) donde el esmalte aplicado a burbujeadado. Donde hubo más acumulación de esmalte, éste ha cuarteado, mateado y su coloración se percibe más verdosa, con puntos azules y naranja. Ver la siguiente figura.

Figura 29

Muestra representativa de *base plúmbica con pigmentos fotoluminiscentes*

Técnica sobrecubierta



Con la aplicación de esta técnica hemos obtenido mejores resultados de luminancia que con la técnica de esmaltado, por lo que podemos concluir que el esmalte blanco de base potencia la emisión luminosa (tabla 19 y 20).

Observaciones:

- Muestras de esmaltes y pigmentos de diferentes granulometrías (# 325/250 - # 180/150 - #100/70).

A mayor granulometría mayor emisión, mostrando mejor fotoluminiscencia

cuando se aplica el esmalte alcalino con los pigmentos fotoluminiscentes sobre el esmalte blanco vitrificado.

- Muestras de esmaltes con pigmentos de distintas granulometrías (# 325/250 - # 180/150 - #100/70), más 3% y 5% de carbonato de bario.

A mayor granulometría mayor emisión. Se ve favorecida en el esmalte alcalino con el agregado de 3% de carbonato de bario y más aún con 5%, a excepción de la muestra con pigmentos # 100/70 y 5% de carbonato, donde el resultado es menor. Con respecto a las probetas con esmalte plúmbico se obtienen iguales resultados tanto sin la adición de carbonato de bario como con el 3% (a excepción de la # 325/250) y sólo se obtiene un resultado favorable con el agregado de un 5% de carbonato de bario y # 100/70.

Concluyendo este análisis, observamos que el tiempo de pérdida de emisión luminosa en las probetas es de 4 a 5 hs, prolongando la emisión luminosa a comparación de los resultados obtenidos en la técnica anterior (esmaltado).

Tabla 9

Base alcalina. *Técnica sobrecubierta con pigmentos fotoluminiscentes, más adiciones de 3 y 5 % de Ba CO₃*

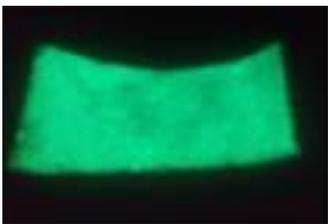
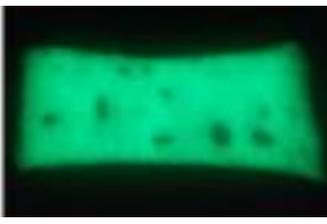
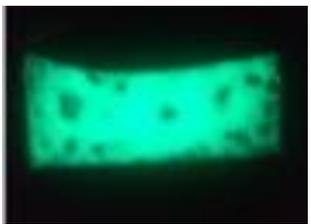
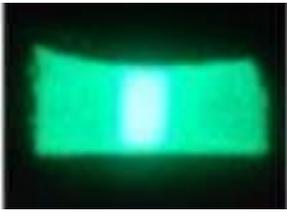
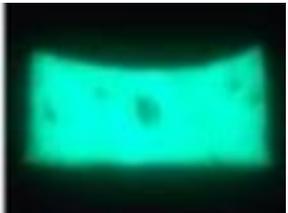
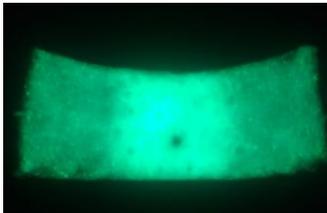
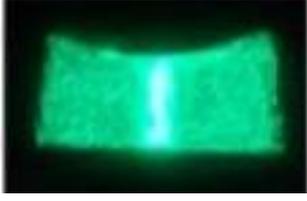
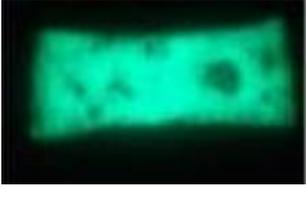
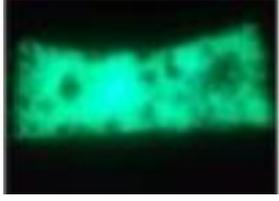
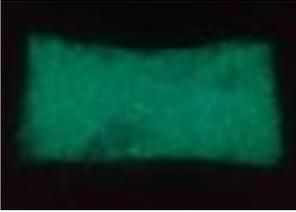
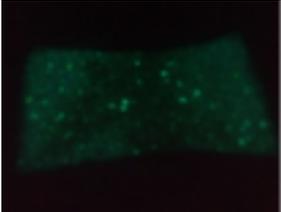
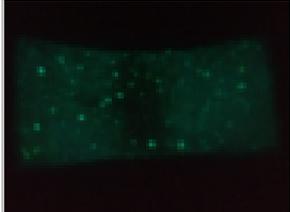
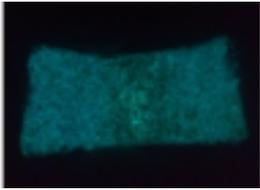
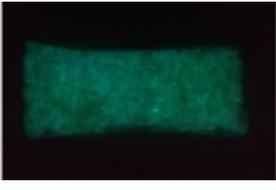
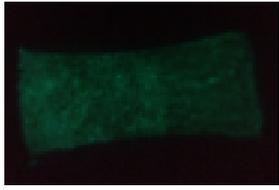
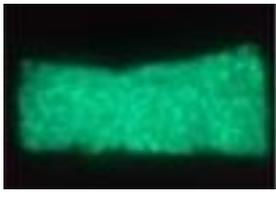
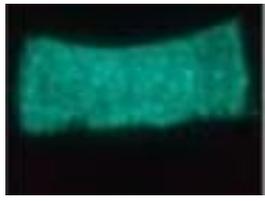
Base Alcalina Técnica sobrecubierta # 325 /250	Base Alcalina Técnica sobrecubierta # 325 / 250 Adición 3% BaCO ₃	Base Alcalina Técnica sobrecubierta # 325 / 250 Adición 5 % BaCO ₃
		
Base Alcalina Técnica sobrecubierta # 180 / 150	Base Alcalina Técnica sobrecubierta # 180 / 150 Adición 3% BaCO ₃	Base Alcalina Técnica sobrecubierta # 180 / 150 Adición 5 % BaCO ₃
		
Base Alcalina Técnica sobrecubierta # 100/ 70	Base Alcalina Técnica sobrecubierta # 100 / 70 Adición 3% BaCO ₃	Base Alcalina Técnica sobrecubierta # 100 / 70 Adición 5 % BaCO ₃
		

Tabla 10

Base plúmbica - Técnica sobrecubierta con pigmentos fotoluminiscentes, más adiciones de 3 y 5 % de Ba CO₃

Base plúmbica Técnica sobrecubierta # 325 / 250	Base plúmbica Técnica sobrecubierta # 325 / 250 Adición 3% BaCO ₃	Base plúmbica Técnica sobrecubierta # 325 / 250 Adición 5 % BaCO ₃
		
Base plúmbica Técnica sobrecubierta # 180 / 150	Base Alcalina Técnica sobrecubierta # 180 / 150 Adición 3% BaCO ₃	Base plúmbica Técnica sobrecubierta # 180 / 150 Adición 5 % BaCO ₃
		
Base plúmbica Técnica sobrecubierta # 100 / 70	Base plúmbica Técnica sobrecubierta # 100 / 70 Adición 3% BaCO ₃	Base plúmbica Técnica sobrecubierta # 100 / 70 Adición 5 % BaCO ₃
		

3.3 Técnica engobe.

El engobe es un compuesto de arcilla, más un fundente y la adición de un pigmento colorante (en nuestro caso se agregaron pigmentos fotoluminiscentes). Este se aplica sobre un soporte arcilloso en estado de cuero. Las muestras luego de aplicarse el engobe y ser horneadas presentan una coloración anaranjada (ver figura 30).

Figura 30

Muestras representativas de engobes con frita alcalina o plúmbica



Observando la figura 30, las probetas luego de ser expuestas a los rayos UV, no presentan luminiscencia a simple vista (en el ejemplo se observan probetas con esmaltes alcalinos - plúmbicos, más los pigmentos fotoluminiscentes (# 325 / 250) y 3% o 5% de carbonato de bario. Ambos engobes (plúmbico- alcalino) queman color naranja.

Según Salmang, H (1962) plantea que " las impurezas de óxido de hierro entorpecen la fluorescencia y más si ronda en valores de 0,01%, es decir disminuye en vidrios de Nd álcali-cal. y en los que tienen Boro no tienen fluorescencia".

De lo expuesto anteriormente deducimos que el porcentaje 1,10 de óxido de hierro que trae la arcilla (blanca- Aukan) es un valor elevado que podría producir interferencia en la emisión fotoluminiscente de los pigmentos. Y por otro lado no se dispone de las fichas técnicas con la composición de ambas fritas, pero se conoce la presencia de boro en la alcalina que también podría interferir.

Se podría concluir además que las granulometrías media y grande de los pigmentos fotoluminiscentes presentes en los engobes incidirían favorablemente al quedar expuestas sus partículas sobre la superficie del engobe, pudiendo emitir por sí mismas después de ser cargadas (ver tablas 11 y 12).

Las mediciones tomadas con el luxómetro, no dieron valor alguno (ver tabla 21 y 22).

La curva de cocción aplicada a todas las muestras con engobes se llevó a cabo en el transcurso de 4 h, ver figura 31.

Figura 31

Curva de cocción de engobes

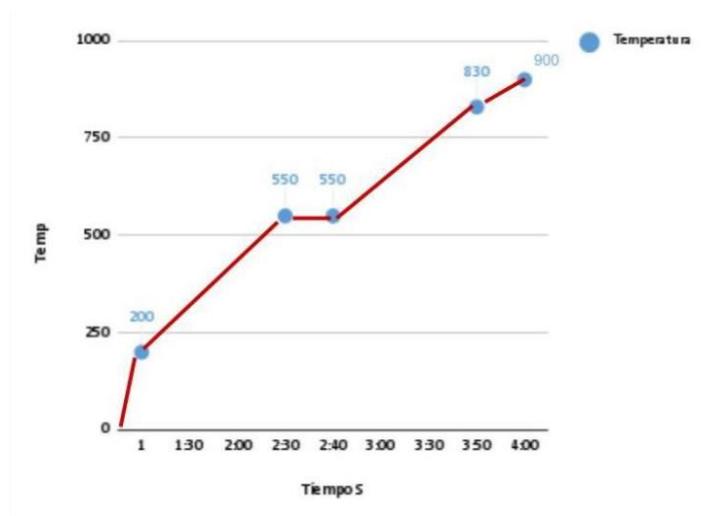


Tabla 11Engobes con frita alcalina, más adiciones en un 3 y 5% de BaCO_3

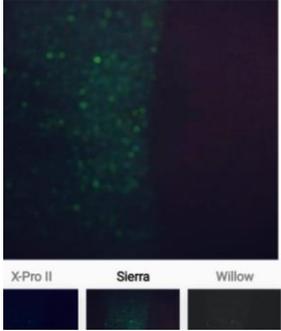
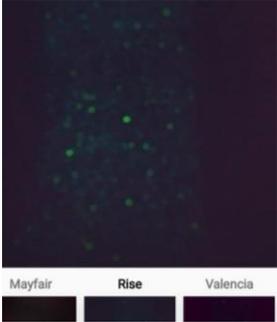
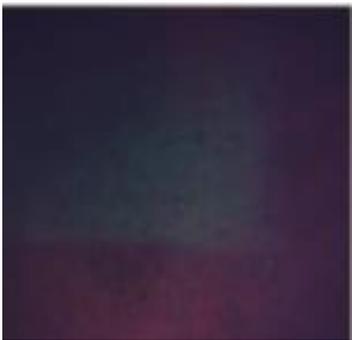
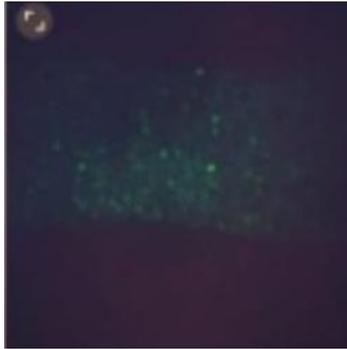
EG Alc # 325 / 250	EG Alc # 325 / 250 + 3% BaCO_3	EG Alc # 325 / 250 + 5 % BaCO_3
No emite luz	No emite luz	No emite luz
EG Alc # 180 / 150	EG Alc # 180 / 150 + 3% BaCO_3	EG Alc # 180 / 150 + 5 % BaCO_3
		no emite luz
EG alcalino # 100 / 70	EG alcalino # 100 / 70 + 3% BaCO_3	EG alcalino # 100/ 70 + 5 % BaCO_3
		

Tabla 12

Engobes con frita plúmbica, más adiciones en un 3 y 5% de BaCO₃

EG PB # 325 / 250	EG Pb # 325 / 250 + 3% BaCO ₃	EG Pb # 325 / 250 + 5 % BaCO ₃
No emiten luz	No emiten luz	No emiten luz
EG Pb # 180 / 150	EG Pb # 180 / 150 + 3% BaCO ₃	EG Pb # 180 / 150 + 5 % BaCO ₃
	No emiten luz	No emiten luz
EG Pb # 100 / 70	EG Pb 100 / 70 + 3% BaCO ₃	EG Pb # 100 / 70 + 5 % BaCO ₃
		

En las muestras de engobes con fundente alcalino y plúmbico, figura 32, podemos observar un superficie blanca opaca después de su quema (se aprecian granitos de los pigmentos fotoluminiscentes sólo en las probetas # 100 / 70). Estos engobes llevan incorporados un 30% y 50% de $BaCO_3$. En todas las placas cerámicas se observan bordes con pequeñas aureolas naranja.

Figura 32

Muestra representativa de engobe con el 30 % y el 50 % de $BaCO_3$ más la adición de frita plúmbica o alcalina



Evaluando los resultados obtenidos en las muestras anteriores, se puede deducir lo siguiente: la emisión fotoluminiscente de los pigmentos en la técnica de engobe se ve entorpecida por la presencia de partículas arcillosas, observándose una coloración azul verdosa con luminosidad muy disminuida que se manifiesta sólo en la superficie.

Tabla 13

Muestras de engobes con frita alcalina más adiciones en un 30 y 50% de BaCO₃

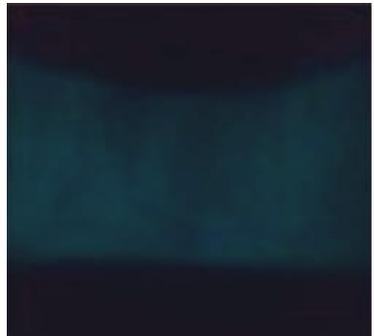
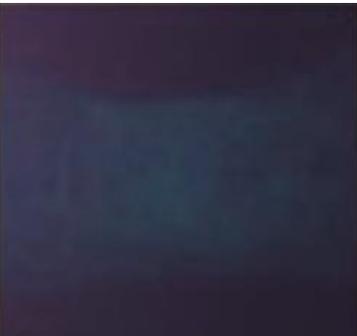
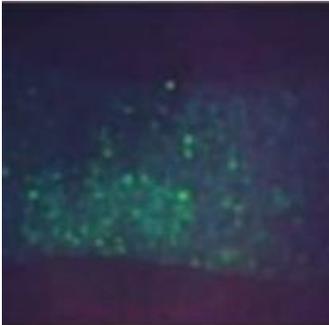
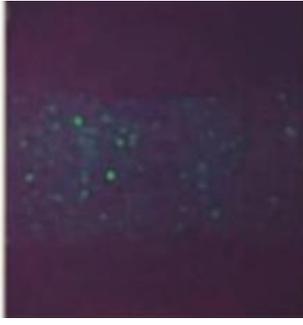
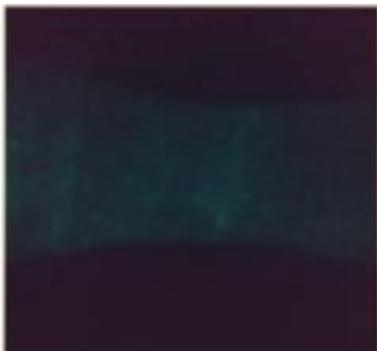
EG Alc # 325/ 250 + 30 % BaCO ₃	EG Alc # 325 / 250 + 50 % BaCO ₃
	
EG Alc # 180/ 150 + 30 % BaCO ₃	EG Alc # 180 /150 + 50 % BaCO ₃
	
EG Alc # 100/ 70 + 30 % BaCO ₃	EG Alc # 100 / 70 + 50 % BaCO ₃
	

Tabla 14

Muestras de engobes con frita plúmbica más adiciones en un 30 y 50% de BaCO₃

EG Pb # 325 / 250 + 30% BaCO ₃	EG Pb # 325 / 250 + 50 % BaCO ₃
	
EG Pb # 180/ 150 + 30% BaCO ₃	EG Pb # 180 / 150 + 50 % BaCO ₃
	
EG Pb # 100/ 70 + 30% BaCO ₃	EG Pb # 100 / 70 + 50 % BaCO ₃
	

A continuación se eligieron aleatoriamente cuatro composiciones base una plúmbica y tres alcalinas, a las cuales se les adiciona un 2% de un pigmento cerámico colorante (naranja). La arcilla base seleccionada fue la Aukan blanca, la misma quema en un tono amarillento blancuzco a temperatura de la losa (1080°C) ver tabla 15.

Los engobes se aplican sobre las probetas en estado de cuero, y se las lleva a 900°C en un ciclo de 4:30hs. Ninguna de estas muestras logran emitir luz, incluso aquellas que contienen carbonato de bario, que sólo aclara la superficie colorante.

Tabla 15

Técnica de engobe con pigmento fotoluminiscente, pigmento cromóforo, *fritas* (plúmbicas - alcalinas), más adiciones en un 30 y 50% de $BaCO_3$

<i>Pig. colorante Nj Base Pb #325 / 250</i>	<i>Pig. colorante Nj Base Pb # 325/250 +3% $BaCO_3$</i>	<i>Pig. colorante Nj Base alcalina # 325/ 250</i>	<i>Pig. colorante Nj Base alcalina # 325/250 +3% $BaCO_3$</i>
			
no emite luz	no emite luz	no emite luz	no emite luz

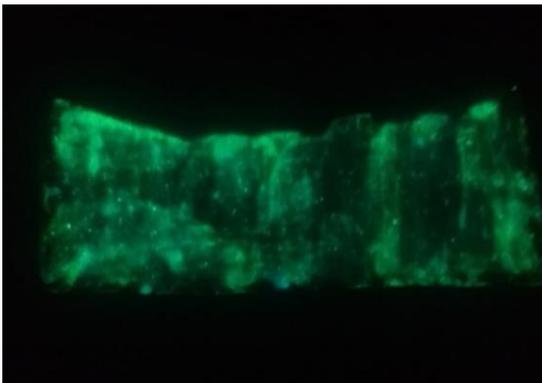
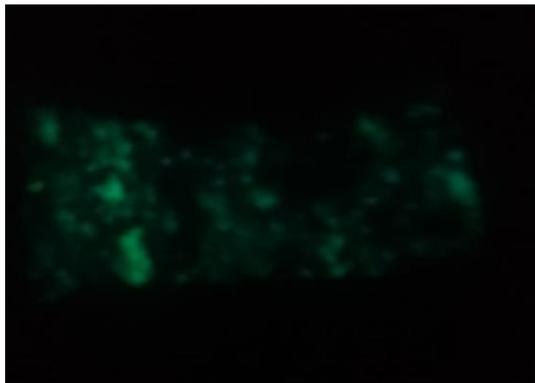
- Muestras de engobes con pigmentos de distintas granulometrías más 30 y 50% de carbonato de bario.

Sólo se obtiene medición de la emisión luminosa (2 lux) en las probetas con engobe alcalino que contenían los pigmentos fotoluminiscentes #100/70 más 30% y 50% de carbonato de bario.

Cualitativamente sólo se observa fotoluminiscencia en las probetas con engobe plúmbico más los pigmentos fotoluminiscentes # 100/70 y 30% de carbonato de bario.

3.4 Técnica mayólica sobre fritas plúmbica y alcalina

Tabla 16

Frita alcalina más pigmentos fotoluminiscentes # 325/ 250	Frita plúmbica más pigmentos fotoluminiscentes # 100 / 70
	

En esta técnica se aplicaron aleatoriamente los pigmentos fotoluminiscentes # 325/ 250 sobre frita alcalina y # 100 / 70 sobre frita plúmbica.

El resultado de fotoluminiscencia obtenido con la aplicación de los pigmentos # 325/ 250 sobre la frita alcalina coincide con el valor de emisión en la aplicación de los mismos (granulometrías # 325/ 250) con la técnica de esmalte. (Ver tablas 17 y 23).

3.5 Tablas de mediciones con luxómetro.

En el siguiente apartado se encuentran todas las medidas realizadas con el instrumento luxómetro, en las cuatro técnicas utilizadas para la aplicación de los pigmentos fotoluminiscentes.

Tabla 17

Mediciones de intensidad lumínica con luxómetro, en probetas de esmaltes alcalinos.

Muestras alcalinas esmalte	Máxima potencia		1 segundo		2 segundos	
# 325 / 250	3	lux	0	lux	0	lux
#180 / 150	11	lux	9	lux	6	lux
# 100 / 70	14	lux	12	lux	10	lux
# 325 / 250 + 3% BaCO ₃	4	lux	3	lux	0	lux
#180 / 150 + 3% BaCO ₃	8	lux	5	lux	3	lux
# 100 / 70 + 3 % BaCO ₃	17	lux	14	lux	12	lux
# 325 / 250 + 5% BaCO ₃	6	lux	4	lux	2	lux
#180 / 150 + 5 % BaCO ₃	11	lux	8	lux	5	lux
# 100 / 70 + 5 % BaCO ₃	11	lux	9	lux	6	lux

Tabla 18

Mediciones de intensidad lumínica con luxómetro, en probetas de esmaltes plúmbicos

Muestras plúmbicas esmalte	Máxima potencia	1 segundo	2 segundo
# 325 / 250	0 lux	0 lux	0 lux
#180 / 150	0 lux	0 lux	0 lux
# 100 / 70	0 lux	0 lux	0 lux
# 325 / 250 + 3 % BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 Lux
#180 / 150 + 3% BaCO ₃	2 lux	0 lux	0 lux
# 100 / 70 + 3 % BaCO ₃	3 lux	1 lux	0 lux
# 325 / 250 + 5% BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux
#180 / 150 + 5 % BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux
# 100 / 70 + 5 % BaCO ₃	2 lux	0 lux	0 lux

Tabla 19

Mediciones de intensidad lumínica con luxómetro, en probetas con técnica sobrecubierta (frita alcalina)

Muestras alcalinas sobre cubierta	Máxima potencia	1 segundo	2 segundo
# 325 / 250	3 lux	1 lux	0 lux
#180 / 150	16 lux	12 lux	10 lux
# 100 / 70	18 lux	16 lux	13 lux
# 325 / 250 + 3% BaCO ₃	6 lux	5 lux	4 lux
#180 / 150 + 3% BaCO ₃	17 lux	14 lux	12 lux
# 100 / 70 + 3 % BaCO ₃	19 lux	16 lux	13 lux
# 325 / 250 + 5% BaCO ₃	10 lux	8 lux	6 lux
#180 / 150 + 5 % BaCO ₃	18 lux	16 lux	13 lux
# 100 / 70 + 5 % BaCO ₃	16 lux	11 lux	9 lux

Tabla 20

Mediciones de intensidad lumínica con luxómetro en probetas con técnica sobrecubierta (frita plúmbica)

Muestras plúmbicas sobre cubierta	Máxima potencia	1 segundo	2 segundo
# 325 / 250	2 lux	0 lux	0 lux
#180 / 150	2 lux	0 lux	0 lux
# 100 / 70	3 lux	0 lux	0 lux
# 325 / 250 + 3% BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux
#180 / 150 + 3% BaCO ₃	2 lux	0 lux	0 lux
# 100 / 70 + 3 % BaCO ₃	3 lux	0 lux	0 lux
# 325 / 250 + 5% BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux
#180 / 150 + 5 % BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux
# 100 / 70 + 5 % BaCO ₃	3 lux	0 lux	0 lux

Tabla 21

Mediciones de intensidad lumínica con luxómetro en probetas con engobe (frita alcalina).

Muestras de engobe (medio alcalino)	Máxima potencia	1 segundo	2 segundo
# 325 / 250	0 lux	0 lux	0 lux
#180 / 150	0 lux	0 lux	0 lux
# 100 / 70	0 lux	0 lux	0 lux
# 325 / 250 + 3 % BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux
#180 / 150 + 3% BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux
# 100 / 70 + 3 % BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux
# 325 / 50 + 5% BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux
#180 / 150 + 5 % BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux
# 100 / 70 + 5 % BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux
# 325 / 250 + 30 % BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux
#180 / 150 + 30 % BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux
# 100 / 70 + 30 % BaCO ₃	2 lux	0 lux	0 lux
# 325 / 250 + 50% BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux
#180 / 150 + 50 % BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux
# 100 / 70 + 50 % BaCO ₃	2 lux	0 lux	0 lux

Tabla 22

Mediciones de intensidad lumínica con luxómetro en probetas con engobe (frita plúmbica).

Muestras de engobes (medio plúmbico)	Máx. potencia	1 segundo		2 segundos	
# 325 / 250	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux
#180 / 150	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux
# 100 / 70	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux
# 325 / 250 + 3 % BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux
#180 / 150 + 3% BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux
# 100 / 70 + 3 % BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux
# 325 / 250 + 5% BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux
#180 / 150 + 5 % BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux
# 100 / 70 + 5 % BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux
# 325 / 250 + 30 % BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux
#180 / 150 + 30 % BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux
# 100 / 70 + 30 % BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux
# 325 / 250 + 50% BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux
#180 / 150 + 50 % BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux
# 100 / 70 + 50 % BaCO ₃	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux	0 lux

Tabla 23

Mediciones con luxómetro en técnica mayólica, sobre frita plúmbica y frita alcalina

Técnica mayólica	Máxima potencia	1 segundo
frita alcalina	3 lux	0 lux
frita plúmbica	0 lux	0 lux

Todos los tableros se han expuesto a los rayos UV³ entre 1 hora a 4 horas tanto día nublado o soleado. Se determina que para las muestras de esmaltes y sobrecubiertas el tiempo de 1 a 4 horas de exposición permite una buena carga de los pigmentos utilizados, indistintamente si el día está nublado o soleado.

En la siguiente figura podemos visualizar la acción de los rayos UV en todo el campo terrestre:

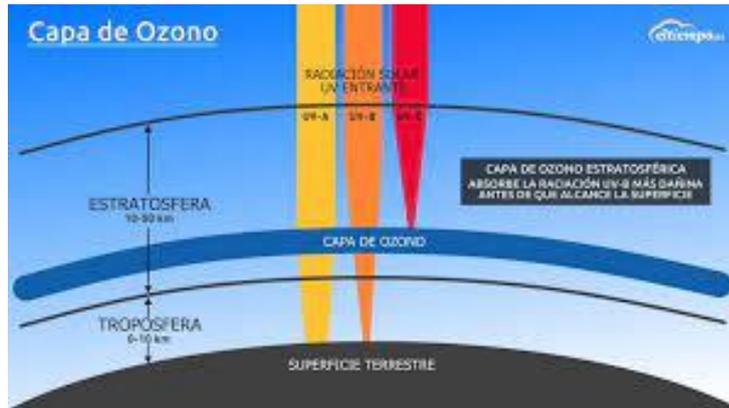
³ Encontramos tres tipos de rayos UV que se clasifican de la siguiente manera: UV-A entre 320 y 400 nm, UV-B entre 280 y 320 nm, UV-C entre 100 y 280 nm. La radiación solar viaja a través de la atmósfera terrestre antes de llegar a la superficie y en este recorrido toda la radiación UV-C y el 90% de la UV-B es absorbida por gases como el ozono, vapor de agua, oxígeno y dióxido de carbono, mientras que, la radiación UV-A es débilmente absorbida.

La radiación UV que alcanza la superficie de la tierra está compuesta en gran parte por la radiación UV-A (95%) y en menor grado por la UV-B (5%). La radiación UV que alcanza la troposfera es el motor de todos los procesos fotoquímicos en las capas bajas de la atmósfera de la Tierra. Los fotones en la longitud de onda UV tienen el potencial de romper moléculas bastante estables en fragmentos muy reactivos (fotólisis) y, por lo tanto, iniciar cadenas de reacción que de otra manera serían poco probables o incluso imposibles.

El pronóstico de radiación ultravioleta UV en superficie es realmente el resultado de pronósticos separados de la columna total de ozono, nubes, eventualmente aerosoles y datos como la posición geográfica del lugar y la época del año.

Figura 33

Acción de los rayos UV en la tierra y en la superficie exterior



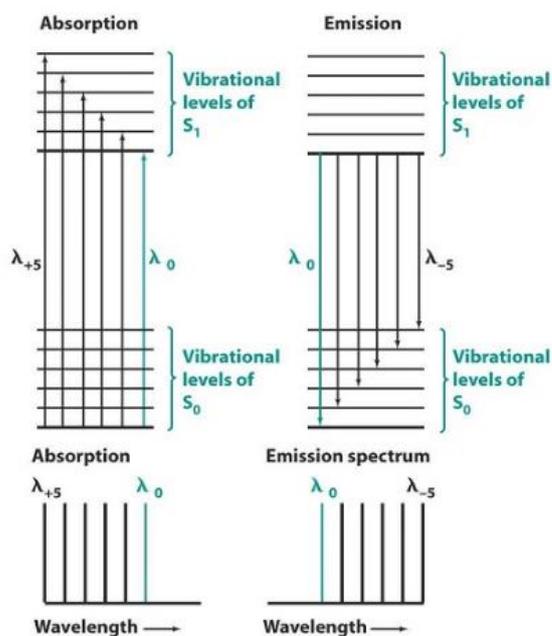
Las muestras con esmalte y sobrecubierta (medio plúmbico) requieren más de 1 hora de carga para alcanzar su máxima intensidad de emisión.

Las muestras con engobes y pigmentos fotoluminiscentes necesitan un tiempo mínimo de exposición de 2 horas ya que los rayos UV tienen que atravesar la superficie opaca para cargar las partículas de los pigmentos en estudio.

A continuación podemos visualizar en la figura 34 un ejemplo de lo que ocurre internamente en las probetas tras ser expuestas al sol, vemos como estas durante su proceso de absorción de rayos UV el electrón en su estado fundamental de energía al cargarse comienza a vibrar provocando su salto hacia niveles superiores de inestabilidad, tras dejar de recibir esa energía externa comienza a producirse la liberación lumínica y la caída del mismo hasta volver a su estado inicial.

Figura 34

Espectro de absorción y emisión



Nota: Libre Texto Español (sf) Espectroscopia de fotoluminiscencia, fosforescencia y fluorescencia.

[https://espanol.libretexts.org/Quimica/Química_Analítica/Métodos_Físicos_en_Química_y_Nano_Ciencia_\(Barron\)/04%3A_Especiación_química/4.05%3A_Espectroscopia_de_fotoluminiscencia%2C_fosforescencia_y_fluorescencia](https://espanol.libretexts.org/Quimica/Química_Analítica/Métodos_Físicos_en_Química_y_Nano_Ciencia_(Barron)/04%3A_Especiación_química/4.05%3A_Espectroscopia_de_fotoluminiscencia%2C_fosforescencia_y_fluorescencia)

Conclusiones

Respondiendo a la hipótesis planteada al inicio de esta investigación con respecto a la combinación de dos pigmentos fotoluminiscentes de distinto color pero con una misma composición base (aluminato de estroncio), utilizando las granulometrías más finas (# 325/250) y con el agregado de carbonato de bario, al ser incorporados a un esmalte, podrían potenciar la emisión lumínica.

En base a los estudios realizados podemos afirmar que los pigmentos fotoluminiscentes que se adquirieron por medio de un proveedor Nacional (Lti New), muestran un comportamiento contrario al de la mayoría de investigaciones anteriores realizadas con partículas pequeñas. En esta tesina el resultado obtenido muestra que el grano más grueso # 100 / 70 da mejores valores de emisión, seguidos por el grano medio y finalmente el más fino.

Se puede observar a partir de la inclusión de los pigmentos en estudio y utilizando distintas técnicas de aplicación:

Base alcalina

- El mejor resultado se obtuvo mediante la técnica sobrecubierta, con las distintas granulometrías y con la incorporación del carbonato de bario. El esmalte blanco de base refleja mejor la luz.
- Comparando la fotoluminiscencia de los pigmentos aplicados con la técnica de esmalte y sobrecubierta podemos concluir que se comportan de igual manera con las granulometrías más finas. En cuanto a los resultados con granulometrías medias (#180 /150), se obtiene una diferencia de 5 lux en la técnica sobrecubierta y el las de mayor granulometrías (# 100 / 70) 4 lux de diferencia, observando mejores resultados con la utilización de los pigmentos molidos en grano medio.
- Analizando la influencia del carbonato de bario en el esmalte que contiene los pigmentos en estudio, observamos que aumenta la emisión en 1 lux cuando utilizamos

la granulometría más fina con un 3% de la sal y el doble con el 5%. Con respecto a la mayor granulometría (# 100/ 70) aumenta 3 lux con el 3 % de carbonato de bario, y decae con el 5%. En la técnica sobrecubierta, vemos que se produce un salto importante en el valor de emisión cuando utilizamos las granulometrías medias (#180 / 150) con la presencia del 3% de carbonato de bario, seguida por el 5%. Finalmente el grano grueso y el 3% de la sal también favorecen la fotoluminiscencia.

- Con respecto a la aplicación de los pigmentos incorporados a engobes, solo se obtuvieron mediciones con las granulometrías # 100 / 70.
- Se realizó una muestra comparativa con arcilla Tinkar Z, más la adhesión de base plúmbica, y los pigmentos fotoluminiscentes en granulometrías # 325 / 250 junto con el 3% de BaCO_3 , la misma quemó ocre, aquí interfirió menos el porcentaje de óxido de hierro que tiene dicha arcilla.

Base plúmbica

- Los pigmentos aplicados con las distintas técnicas no tienen un buen comportamiento con respecto a su emisión. Podemos deducir que el plomo genera huecos que modifican las longitudes de onda a alores que el ojo humano no puede captar.
- Con la técnica sobrecubierta se logró mejorar un poco la intensidad lumínica emitida, sin embargo la presencia del bario no generó ningún cambio en los valores obtenidos de luminancia. Se puede observar que con las mayores granulometrías se obtuvieron mejores resultados.
- Respecto a la aplicación de los pigmentos mediante la técnica de engobe, se obtuvieron buenos resultados con el con la presencia de carbonato de bario (30 y 50%).

Acabado superficial y efecto refractario de los pigmentos fotoluminiscentes

- En relación a otra de las interrogantes que hacía referencia sobre el acabado superficial, al adicionar los pigmentos fotoluminiscentes a base de aluminato de estroncio se puede afirmar lo siguiente: en medio plúmbico (técnica esmalte) los pigmentos fotoluminiscentes aumentan la refractariedad produciendo un efecto mate con burbujas y donde hubo mucha acumulación de vidrio este se observa cuarteado.
- En la técnica de sobrecubierta al llevar por debajo un esmalte vitrificado blanco opaco brillante, logró satinar la superficie del esmalte.
- Respecto a su influencia en las bases alcalinas, se observa que todas fundieron bien, hubo presencia de burbujeos en las que llevan el BaCO_3 , esto es debido a que la curva utilizada fue en un lapso corto de 4 horas.
- En cuanto a los engobes, los acabados se muestran con las características propias de los mismos, superficies opacas, apreciándose las texturas de los granos medios y gruesos.
- Los altos porcentajes de carbonato de bario (30 y 50 %) produce un acabado superficial blanco que favorece la emisión de los pigmentos.

Evaluando los resultados obtenidos podemos relacionarlo con la siguiente afirmación:

Si la emisión de la luz tiene lugar después de la irradiación, existe fosforescencia. No se incluye aquí la emisión de la luz por los medios turbios.

Estos presentan en luz reflejada una seudofluorescencia, es decir, otro color que en la luz incidente, que se basa en el fenómeno de Tyndall, esto es, en la dispersión difusa de la luz por las partículas que producen el enturbiamiento de la disolución. (Salmang, 1962, p. 359)

Influencia de la temperatura de cocción

- Los pigmentos fotoluminiscentes utilizados en esta investigación no pueden ser sometidos a temperaturas superiores a 1000 °C que contradice lo informado por el proveedor. Si muestra un buen margen de estabilidad entre los 800°C y 950°C. Una curva de cocción más duradera no afecta el comportamiento de los pigmentos utilizando hornos tradicionales (eléctricos) a diferencia de las ondas microondas.

Comportamiento de los pigmentos en cuanto a la persistencia de la luminancia en el tiempo

- El medio alcalino favorece la perdurabilidad de la emisión, decayendo después de transcurrida 1 hora, permaneciendo más tenue durante el transcurso de 4 horas.

Cabe destacar que los valores medidos con el instrumento (19 lux mayor valor obtenido equivalente a 190 lm) no son comparables con el valor producido por un foco de 25 W (250 lm), observándose además la pérdida de emisión en el tiempo. De lo anteriormente expuesto se puede concluir que no es viable su utilización en reemplazo de generadores eléctricos en eventos al exterior, sí podrían ser utilizados en señalización.

Efecto de la aplicación de carbonato de bario en combinación con los pigmentos fotoluminiscentes

- Para concluir dicha investigación podemos decir que el bario potencia la emisión fotoluminiscente. Se ve favorecida con la combinación de los pigmentos con granulometrías medias (#180/150) más un 5% de carbonato de bario y las granulometrías grandes (#100/70) más un 3% de la sal.

Probables investigaciones a partir de lo experimentado hasta el momento:

- Probar con fritas alcalinas que no lleven incorporado boro y evaluar si se obtienen resultados más elevados con la adición del carbonato de bario.
- Con respecto a la técnica de engobe, se podrían probar también otras fritas alcalinas y seguir trabajando con los porcentajes del 30 y 50 % de carbonato de bario. Se podrían mezclar las granulometrías media y gruesa de los pigmentos con un esmalte que contenga carbonato de bario en porcentajes de 3 y 5 %, (tomando de base la arcilla Tinkar Z) para evaluar si se ve beneficiada la emisión fotoluminiscente.
- Trabajar con curvas más largas y distintos tipos de mesetas, evaluando su efecto sobre el comportamiento de los pigmentos.
- Otra posibilidad es mezclar las granulometrías #100 / 70 (20%) y #180 /150 (10%) o viceversa.
- Finalmente otra posibilidad sería mezclar los pigmentos fotoluminiscentes de aluminato de estroncio con alguno de los denominados YAG, junto con la adición de carbonato de bario.

Lista de tablas

Tabla 1: Composiciones de esmaltes alcalinos.....	33
Tabla 2: Composiciones de esmaltes plúmbicos.....	34
Tabla 3: Composiciones de engobes con frita plúmbica	35
Tabla 4: Composiciones de engobes con frita alcalina	36
Tabla 5: Fórmulas para 1200° C y 1280° C.....	39
Tabla 6: <i>Fórmulas con 20% y 30% de pigmentos fotoluminiscentes en esmalte comercial, más adición del BaCO₃</i>	42
Tabla 7: <i>Base alcalina - Técnica esmalte con pigmentos fotoluminiscentes, más adiciones de 3 y 5 % de Ba CO₃</i>	66
Tabla 8: <i>Base plúmbica - Técnica esmalte con pigmentos fotoluminiscentes y, más adiciones de 3 y 5 % de Ba CO₃</i>	69
Tabla 9: <i>Base alcalina. Técnica sobrecubierta con pigmentos fotoluminiscentes, más adiciones de 3 y 5 % de Ba CO₃</i>	73
Tabla 10: <i>Bases plúmbicas. Técnica sobrecubierta con pigmentos fotoluminiscentes, más adiciones de 3 y 5 % de Ba CO₃</i>	74
Tabla 11: Engobes con frita alcalina, más adiciones en un 3 y 5% de BaCO ₃	77
Tabla 12: <i>Engobes con frita plúmbica, más adiciones en un 3 y 5% de BaCO₃</i>	78
Tabla 13: <i>Muestras de engobes con frita alcalina, más adiciones en un 30 y 50% de BaCO₃</i>	80
Tabla 14: <i>Muestras de engobes con fritas plúmbicas, más adiciones en un 30 y 50% de BaCO₃</i>	81
Tabla 15: <i>Técnica de engobe con pigmento fotoluminiscentes, pigmento cromóforo, fritas (plúmbicas - alcalinas), más adiciones en un 30 y 50% de BaCO₃</i>	82
Tabla 16: <i>Técnica mayólica sobre base alcalina y plúmbica</i>	83

Tabla 17: Mediciones de intensidad lumínica con luxómetro, en probetas de esmalte alcalino.....	84
Tabla 18: Medición de intensidad lumínica con luxómetro, en probetas de esmaltes plúmbicos.....	85
Tabla 19: Medición de intensidad lumínica con luxómetro, en probetas con técnica sobrecubierta (frita alcalina).....	86
Tabla 20: Medición de intensidad lumínica con luxómetro, en probetas con técnica sobrecubierta (frita plúmbica).....	87
Tabla 21: Medición de intensidad lumínica con luxómetro en probetas con engobes (frita alcalina).....	88
Tabla 22: Medición de intensidad lumínica con luxómetro en probetas con engobes (frita plúmbica).....	89
Tabla 23: Mediciones con luxómetro en técnica mayólica, sobre frita plúmbica y frita alcalina	90

Lista de figuras

Figura 1: Espectro electromagnético.....	12
Figura 2: Pigmentos fotoluminiscentes en pellet.....	38
Figura 3: Tablero de muestras de esmaltes a 1200°C y 1280°C, aplicados sobre probetas de porcelana.....	41
Figura 4: Muestras de las composiciones realizadas con el esmalte MEA 038 (comercial.....	43
Figura 5: Muestra con técnica de bajo cubierta y sobrecubierta.....	43
Figura 6: Pigmento azul en pellet y molido a # 325/250 y verde # 325 / 250	45
Figura 7: Pigmento verde y azul horneados a 950 °C bajo luz natural y tras ser sometidos a rayos UV	46
Figura 8: Pigmento verde y azul horneados a 1000 °C bajo luz natural y tras ser sometidos a rayos UV	46
Figura 9: Pigmento verde molido en #325 / 250. Pigmento azul en pellet y molido #325 / 250.....	47
Figura 10: Comparativa de emisión lumínica de los pigmentos tras ser sometidos a rayos UV (800° C- 900 °C- 1000°C).....	48
Figura 11: Comparativa de emisión lumínica de los pigmentos tras ser sometidos a rayos UV (900 °C - 1000° C).....	48
Figura 12: Curva de cocción en mufla hasta 950° C para testeo de pigmentos fotoluminiscentes.....	49
Figura 13: Curva de cocción en mufla hasta 1000° C para testeo de pigmentos fotoluminiscentes	49
Figura 14: Composición de onda electromagnética.....	50
Figura 15: Tipo de interacción de las microondas con los materiales.....	51

Figura 16: Cápsula refractaria con muestra alcalina # 325 / 250 y su posterior cocción.	52
Figura 17: Muestra alcalina # 180 /150 bajo luz natural y emitiendo luminiscencia.....	53
Figura 18: Muestra plúmbica # 100 / 70 bajo luz natural y emitiendo luminiscencia	54
Figura 19: Muestra alcalina # 100 / 70 bajo luz natural y emitiendo luminiscencia	55
Figura 20: Muestra plúmbica # 325 / 250 ,# 180 / 150 bajo luz natural y emitiendo luminiscencia	56
Figura 21: Muestras horneadas en microondas a 800° C y 900°C después de ser cargadas por rayos UV.....	57
Figura 22: Curva de cocción en mufla a 950°C	58
Figura 23: Muestras base alcalina a 950°C en mufla.....	58
Figura 24: Muestras bases plúmbicas a 950°C en mufla.....	59
Figura 25: Curva de cocción aplicada en la técnica de esmalte y la de sobrecubierta.....	63
Figura 26: Muestra representativa de esmaltes alcalinos con pigmentos fotoluminiscentes.....	64
Figura 27: Muestra representativa de esmaltes plúmbicos con pigmentos fotoluminiscentes.....	67
Figura 28: Muestra representativa de base alcalina con pigmentos fotoluminiscentes (técnica sobrecubierta).....	70
Figura 29: Muestra representativa de base plúmbica con pigmentos fotoluminiscentes (técnica sobrecubierta).....	71

Figura 30: Muestras de engobes con frita alcalina, más adiciones del 3% y 5% de carbonato de bario	75
Figura 31: Curva de cocción de engobes	76
Figura 32: Muestra representativa de engobe con el 30% y 50% de carbonato de bario, más la adición de la frita plúmbica alcalina.....	79
Figura 33: Acción de los rayos UV en la tierra y en la superficie exterior....	91
Figura 34: Espectro de absorción y emisión.....	92

Bibliografía

Alonso, C. (2020). Determinación de la emisión fotoluminiscente de Y_2O_3 : Eu^{+3} , Dy^{+3} a partir de química combinatoria. (Tesis de Maestría, Instituto tecnológico de ciudad Madero).

Álvarez, J. (2020). Diseño de un prototipo para la producción de luz blanca basado en iluminación láser de estado sólido. (Tesis de Maestría, Centro de Investigación en óptica).

Avgusinik, A. (1983). Cerámica. 2ª Ed. Edit. Reverte.

Chora, R. et al (2009). Caracterización de películas luminiscentes de óxido de hafnio activadas con Eu^{+3} depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Revista Mexicana de Física. Vol. 55. Núm. 3.

Coloma, M. (1999). El ahorro de la energía en el campo de la iluminación. Tesis de Grado, Escuela politécnica Nacional).

Correcher, V., García, J. (2015). Análisis químicos mediante técnicas espectroscópicas moleculares. Técnicas Luminiscentes. (Curso). CIEMAT. Madrid.

Coyopol, A et al (2010). Propiedades fotoluminiscentes de películas de Si O crecidas por la técnica HFCVD. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de superficies y materiales. Superficies y vacío. Vol. 23.

Espinoza, C. (2017). Propiedades fotoluminiscentes de nanoesferas de YAG: RE^{+3} fabricadas por microondas. (Tesis de Grado, Universidad Autónoma de Baja California).

Hidalgo, E. (2013). Análisis y tendencias de las tecnologías actuales en iluminación aplicadas en el ahorro de energía eléctrica. (Tesis de Maestría, Centro de investigación en Materiales avanzados).

Lázaro, S., Leite, E., Longo, E., Beltrán, A. (SF). Fotoluminiscencia del PbTiO_3 en estado amorfo analizada por métodos ab-initio periódicos. Boletín de la Soc. Española de Cerámica y Vidrio.

López, M. et al (1997). Fotoluminiscencia visible debida a capas de SiO_2 implantadas con silicio y con carbono. Madrid. Cerámica y vidrio. Vol. 36.

Maza, F. (2019). Proceso de esmaltado fotoluminiscente de productos de naturaleza cerámica. (España. Castellón. Patente núm. ES 2697 702 A1. Oficina Española de patentes y marcas.

Martínez, G. et al (2012). Inducción luminiscente, caracterización fotoluminiscente y estructural en barro negro como valor agregado. Temas de ciencia y tecnología. Vol. 15. Núm. 48. Septiembre- Diciembre.

Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible (sf). Generalidades de la radiación ultravioleta. <http://www.ideam.gov.co/web/tiempo-y-clima/generalidades-de-la-radiacion-ultravioleta>.

Norma Española UNE 23035-4 de 2003.

Pereira, S et al (2014). Emissão luminescente no titanato de dopado com íons de terras-raras. Cerámica. Vol. 60. Pág. 72-82.

Pérez, M. (2013). Estudio y desarrollo de materiales fotoluminiscentes con pigmentos de alta emisión en soportes vítreos sinterizados. (Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria).

Perez, I. (2011). Estudio del esparcimiento de la luz en el ojo humano. (Tesis Doctoral, Instituto Nacional de Astrofísica. Óptica y electrónica).

Ponce, P. (2014) Estudio de la contaminación lumínica y eficiencia energética en alumbrado exterior. (Tesis de Maestría, Universidad Politécnica de Cartagena).

Rojas, E. (2015). Diseño y síntesis de materiales nanoestructurados basados en aluminato de estroncio con propiedades fotoluminiscentes. (Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Madrid).

Reyes, S. (2010). Estudio químico estructural de los procesos de vitrificación en cerámicas triaxiales. (Tesis de Grado, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo).

Rojas, K (2019). Materiales luminiscentes excitados en UV-Azul para producir luz blanca. (Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

Salmang, H (1962). Fundamentos físicos químicos de la fabricación del vidrio. Aguilar. Madrid.

Santiago, M (2019). Sinterización de piezas cerámicas con tecnología de microondas. (Tesis de grado, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza).