



**UNIVERSITAT  
JAUME·I**

**Escuela de doctorado**

**Programa de doctorado en Tecnologías Industriales y Materiales**

**DISEÑO DE RECUBRIMIENTOS FUNCIONALES  
PARA REGULAR LA HUMEDAD EN BALDOSAS  
CERÁMICAS**



Presentada por:

**Javier Castellano Brull**

Dirigida por:

**Vicente Sanz Solana**

**Enrique Sánchez Vilches**

**MARZO 2023**





**Programa de Doctorado en Tecnologías Industriales y Materiales**

ESCUELA DE DOCTORADO DE LA UNIVERSITAT JAUME I

---

## **DISEÑO DE RECUBRIMIENTOS FUNCIONALES PARA REGULAR LA HUMEDAD EN BALDOSAS CERÁMICAS**

---

**Memoria presentada por Javier Castellano Brull  
para optar al grado de doctor por la Universitat Jaume I**

**Doctorando:**

Javier Castellano Brull

**Directores:**

Vicente Sanz Solana

Enrique Sánchez Vilches

**Castelló de la Plana, marzo 2023**



## FINANCIACIÓN RECIBIDA

---

El presente trabajo de investigación ha podido realizarse a partir de la financiación recibida en el seno del proyecto detallado a continuación:

- Título del proyecto: Nuevos materiales para una construcción más sostenible y confortable (CONFORTMA)
- Convocatoria: Retos-Colaboración del Programa Estatal de Investigación, Desarrollo e Innovación Orientada a los Retos de la Sociedad, en el marco del Plan Estatal de Investigación Científica y Técnica y de Innovación 2013-2016
- Código: RTC-2017-5904-5
- Participantes: Gimeno Construcciones y Contratas, S.L., Realonda, S.A. e Instituto Universitario de Tecnología Cerámica de la Universitat Jaume I
- Duración: 01/09/2018 – 31/03/2022
- Entidades financiadoras: Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades del Gobierno de España y Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) de la Unión Europea



**Licencia CC Reconocimiento - No comercial - Compartir igual (BY-NC-SA)**

No se permite el uso comercial de la obra original ni de las posibles obras derivadas. Además, la distribución de las obras derivadas debe hacerse con una licencia igual a la que regula la obra original.



## RELACIÓN DE PUBLICACIONES

---

La tesis doctoral se presenta en la modalidad por compendio de publicaciones en revistas científicas de alto índice de impacto. Las publicaciones en orden cronológico son las siguientes:

- **Assessment of humidity self-regulation functionality for ceramic tiles**  
J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez  
*Journal of the European Ceramic Society*  
Volume 42, Issue 2, 2022, Pages 716-723  
doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.10.025  
[Factor de impacto 6,364 – Clasificación 2/29 Q1 (año 2021)]
- **Industry-scalable wall tile composition based on circular economy**  
J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez  
*Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*  
Volume 61, Issue 4, 2022, Pages 374-382  
doi: 10.1016/j.bsecv.2022.03.003  
[Factor de impacto 3,483 – Clasificación 6/29 Q1 (año 2021)]
- **Effect of firing temperature on humidity self-regulation functionality in a ceramic tile composition**  
J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez  
*Journal of the European Ceramic Society*  
Volume 42, Issue 13, 2022, Pages 6236-6243  
doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.058  
[Factor de impacto 6,364 – Clasificación 2/29 Q1 (año 2021)]
- **Compositional effect on humidity self-regulation functionality in gibbsite-based ceramic tiles**  
J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez  
*Ceramics International*  
Volume 48, Issue 24, 2022, Pages 36318-36325  
doi: 10.1016/j.ceramint.2022.08.191  
[Factor de impacto 5,532 – Clasificación 3/29 Q1 (año 2021)]
- **Engineering and scaling-up ceramic tiles with humidity self-regulation functionality**  
J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez  
*Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*  
Article in Press  
doi: 10.1016/j.bsecv.2023.01.003  
[Factor de impacto 3,483 – Clasificación 6/29 Q1 (año 2021)]

Esta tesis dispone de la aceptación de los coautores de las publicaciones que el doctorando presenta como tesis y su renuncia expresa a presentarlas como parte de otra tesis doctoral.





***A mi familia y amigos***



## **AGRADECIMIENTOS**

---

La realización de esta tesis doctoral ha sido posible gracias al apoyo y colaboración de las instituciones y personas que se mencionan a continuación.

En primer lugar, quiero agradecer al Instituto Universitario de Tecnología Cerámica (IUTC) de la Universitat Jaume I (UJI) y a las empresas Gimeno Construcciones y Contratas, S.L. y Realonda, S.A. como participantes del proyecto “Nuevos materiales para una construcción más sostenible y confortable (CONFORTMA)”, el cual ha posibilitado la elaboración de la tesis. También dar las gracias al mismo IUTC y a la Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE) por poner a mi disposición todos los medios necesarios para la consecución de esta tesis doctoral. Asimismo, agradecer a la empresa Vicar, S.A. por el suministro de materias primas y composiciones cerámicas.

En segundo lugar, me resulta imprescindible dar mis más sinceros agradecimientos a los directores de tesis Vicente Sanz Solana y Enrique Sánchez Vilches, cuya dedicación y esfuerzo ha sido esencial para completar el trabajo con éxito. Sus consejos y apoyo incondicional han sido de gran ayuda para finalizar esta ardua tarea.

También me gustaría ofrecer mis agradecimientos a todos los compañeros del grupo de investigación con los que he tenido la fortuna de compartir tiempo y dedicación, en especial, a mis compañeras de despacho María Dolores Palacios y Andreea Florentina Sima y a mis compañeros de laboratorio Eugeni Cañas, Adriana Belda, Víctor Carnicer y Paula Agut. Me gustaría destacar, además, la ayuda del personal en formación Ilaria Pin, Gorka Marco y Noemí Boira en la realización del trabajo. También al resto del personal del instituto con el que he tenido el gusto de trabajar durante todos estos años y a todas las personas que de alguna u otra forma han posibilitado la elaboración de esta tesis.

Finalmente, agradecer a mi familia por los apoyos y ánimos recibidos, sin ellos nada de esto hubiera sido posible.

A todos vosotros, muchas gracias.



## RESUMEN

---

El desarrollo de viviendas más confortables con menor consumo energético implica un aumento del aislamiento térmico y una menor ventilación de los espacios interiores. En estas condiciones, se hace necesaria la regulación del clima interior en términos de humedad y calidad del aire para evitar problemas asociados a la falta de ventilación con atmósferas degradadas y poco saludables.

Si bien existen numerosos dispositivos eléctricos para regular la humedad y purificar el aire, desde el punto de vista de la sostenibilidad energética y medioambiental tienen mayor interés las tecnologías pasivas a partir de los propios elementos de construcción. Bajo esta premisa, se plantea el desarrollo de baldosas cerámicas con recubrimiento funcional para regular la humedad y mejorar la calidad del aire. El recubrimiento permite llevar a cabo una autorregulación de la humedad ambiental a partir de una nanoestructura porosa específica que facilita los fenómenos de adsorción y desorción del vapor de agua. Esta nanoestructura porosa se caracteriza por la elevada presencia de mesoporos, poros de diámetro comprendido entre 2 y 50 nm, en los cuales se producen la adsorción y la condensación capilar.

Es necesario, por tanto, realizar un análisis de las diferentes materias primas susceptibles de presentar un comportamiento regulador de humedad con la nanoestructura requerida, asegurar la compatibilidad con los soportes y capas decorativas que componen una baldosa cerámica y adecuarse a los métodos de fabricación habituales con cocciones a temperaturas máximas de hasta 1200 °C. El análisis comprende el estudio cinético de los fenómenos de adsorción y desorción y su relación con la nanoestructura porosa, además de una validación de la regulación en condiciones piloto mediante demostradores que se asemejan a la aplicación final en viviendas. Junto al desarrollo del recubrimiento, se aborda el desarrollo de soportes cerámicos sostenibles formulados con residuos de diferentes industrias, integrando el concepto de economía circular en el producto.



El desenvolupament d'habitatges més confortables amb menor consum energètic implica un augment de l'aïllament tèrmic i una menor ventilació del espais interiors. En aquestes condicions, es fa necessària la regulació del clima interior en termes d'humitat i qualitat de l'aire per evitar problemes associats a la falta de ventilació amb atmosferes degradades i poc saludables.

Encara que hi ha nombrosos dispositius elèctrics per regular la humitat i purificar l'aire, des del punt de vista de la sostenibilitat energètica i mediambiental tenen major interès les tecnologies passives a partir dels propis elements de construcció. Baix aquesta premissa, es planteja el desenvolupament de rajoles ceràmiques amb recobriment funcional per regular la humitat i millorar la qualitat de l'aire. El recobriment permet dur a terme una autoregulació de la humitat ambiental a partir d'una nanoestructura porosa específica que facilita els fenòmens d'adsorció i desorció del vapor d'aigua. Aquesta nanoestructura porosa es caracteritza per l'elevada presència de mesopors, porus de diàmetre comprès entre 2 i 50 nm, en els quals es produeixen l'adsorció i la condensació capil·lar.

És necessari, per tant, realitzar una anàlisi de les diferents matèries primeres susceptibles de presentar un comportament regulador d'humitat amb la nanoestructura requerida, assegurar la compatibilitat amb els suports i capes decoratives que componen una rajola ceràmica i adequar-se als mètodes de fabricació habituals amb coccions a temperatures màximes de fins a 1200 °C. Aquesta anàlisi comprèn l'estudi cinètic dels fenòmens d'adsorció i desorció i la seua relació amb la nanoestructura porosa, a més d'una validació de la regulació en condicions pilot mitjançant demostradors que s'assemblen a l'aplicació final en habitatges. Junt al desenvolupament del recobriment, s'aborda el desenvolupament de suports ceràmics sostenibles formulats amb residus de diferents indústries, integrant el concepte d'economia circular en el producte.





## ABSTRACT

---

The development of more comfortable dwellings with lower energy consumption implies an increase in thermal insulation and less ventilation of interior spaces. Under these conditions, indoor climate regulation in terms of humidity and air quality becomes necessary to avoid problems associated with lack of ventilation with degraded and unhealthy environments.

Although there are numerous electrical devices to regulate humidity and purify the air, from the point of view of energy and environmental sustainability, passive technologies based on the construction elements themselves are of greater interest. Under this premise, the development of ceramic tiles with a functional coating to regulate humidity and improve air quality is proposed. The coating enables self-regulation of environmental humidity by means of a specific porous nanostructure that facilitates the phenomena of adsorption and desorption of water vapour. This porous nanostructure is characterised by the high presence of mesopores, pores between 2 and 50 nm in diameter, in which adsorption and capillary condensation take place.

It is therefore necessary to carry out an analysis of the different raw materials susceptible of presenting a humidity regulating behaviour with the required nanostructure, to ensure compatibility with bodies and decorative layers that make up a ceramic tile and to adapt to the usual manufacturing methods with firing at maximum temperatures of up to 1200 °C. This analysis includes the kinetic study of adsorption and desorption phenomena and their relationship with the porous nanostructure, as well as a validation of the regulation under pilot conditions using demonstrators that simulate the final application in dwellings. Along with the development of the coating, the development of sustainable ceramic bodies formulated with waste from different industries is addressed, integrating the concept of circular economy in the product.



# ÍNDICE

---

FINANCIACIÓN RECIBIDA .....	V
RELACIÓN DE PUBLICACIONES.....	VII
AGRADECIMIENTOS .....	XI
RESUMEN .....	XIII
RESUM XV	
ABSTRACT .....	XVII
ÍNDICE XIX	
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 La regulación de humedad y la eficiencia energética en espacios interiores .....	3
1.2 Baldosas cerámicas: definiciones y situación .....	6
1.2.1 Definiciones y clasificación .....	6
1.2.2 Proceso de fabricación .....	8
1.2.3 Castellón y el sector cerámico.....	10
1.3 Materiales cerámicos con funcionalidad reguladora de humedad .....	12
1.4 Elementos de evaluación de los materiales con funcionalidad reguladora.....	18
1.4.1 Caracterización del control de humedad mediante curvas de adsorción/desorción .....	18
1.4.2 Caracterización de materiales porosos .....	21
1.5 Revalorización de residuos en baldosas cerámicas .....	23
CAPÍTULO 2. OBJETO DE LA TESIS.....	27
2.1 Objetivos .....	29
2.2 Plan de trabajo.....	30
CAPÍTULO 3. MATERIALES Y METODOLOGÍA .....	33
3.1 Materiales .....	35
3.1.1 Materias primas y composiciones para el recubrimiento funcional .....	35
3.1.2 Residuos y materias primas para el soporte sostenible .....	36
3.1.3 Materiales para las baldosas y la construcción de los demostradores .....	37
3.2 Métodos de preparación .....	37
3.2.1 Preparación de probetas de laboratorio .....	38
3.2.2 Preparación de baldosas industriales con funcionalidad de regulación de humedad.....	40
3.2.3 Construcción y monitorización de demostradores.....	42
3.3 Técnicas experimentales de caracterización.....	43
3.3.1 Análisis químico y morfológico .....	43
3.3.2 Distribución de tamaños de partícula .....	45
3.3.3 Caracterización de las propiedades tecnológicas de los materiales cerámicos .....	46
3.3.4 Análisis de las curvas de adsorción y desorción de humedad.....	48
3.3.5 Porosimetría por intrusión de mercurio .....	49
3.3.6 Superficie específica y distribución de tamaños de poro por adsorción de nitrógeno .....	50
3.3.7 Microscopía electrónica de barrido y dispersión de energías de rayos X .....	51
3.3.8 Análisis térmico.....	52
3.3.9 Análisis dilatométrico .....	53

3.3.10	Resistencia mecánica por compresión diametral .....	54
3.3.11	Microscopía óptica .....	55
CAPÍTULO 4.	RESULTADOS .....	57
ARTÍCULO 1	.....	61
ARTÍCULO 2	.....	73
ARTÍCULO 3	.....	87
ARTÍCULO 4	.....	99
ARTÍCULO 5	.....	111
CAPÍTULO 5.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	125
5.1	Análisis de la capacidad reguladora de humedad de materiales porosos para el recubrimiento funcional .....	127
5.2	Desarrollo de soportes sostenibles con residuos en su composición .....	128
5.3	Adecuación y optimización de las composiciones para el recubrimiento funcional a un ciclo de cocción de gres porcelánico .....	129
5.4	Diseño y fabricación de baldosas con recubrimiento funcional.....	131
5.5	Validación de la tecnología de regulación de humedad mediante baldosas con recubrimiento funcional .....	132
CAPÍTULO 6.	CONCLUSIONES.....	133
CAPÍTULO 7.	TRABAJO FUTURO.....	137
CAPÍTULO 8.	DIFUSIÓN DE RESULTADOS.....	141
CAPÍTULO 9.	APÉNDICE .....	165
CAPÍTULO 10.	BIBLIOGRAFÍA.....	171

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**



## 1.1 La regulación de humedad y la eficiencia energética en espacios interiores

La mejora de la confortabilidad ambiental en los espacios interiores de las viviendas implica mantener una temperatura lo más constante posible, con fluctuaciones que se encuentren dentro de la zona de confort térmico, aproximadamente entre 20 y 26 °C [1]. Ello habitualmente se consigue mediante una combinación de sistemas activos, como la calefacción o el aire acondicionado, junto con sistemas pasivos, como pueden ser el aislamiento térmico, la estanqueidad y el control de la ventilación (figura 1). Puesto que los sistemas activos requieren de un consumo eléctrico, desde el punto de vista de la sostenibilidad y la eficiencia energética adquieren mayor relevancia las medidas pasivas mediante el desarrollo de edificios mejor aislados y más herméticos en los que se reduce la introducción de aire desde el exterior, cuyas características térmicas suelen ser distintas a las deseadas.



Figura 1. Factores que determinan la salubridad y la eficiencia energética de las viviendas: aislamiento, estanqueidad y ventilación [2].

Numerosos estudios han abordado las posibilidades de aislamiento térmico en edificios. Los resultados indican un impacto en el ahorro energético de más del 80 % para soluciones de aislamiento óptimas en comparación con otras soluciones de peor aislamiento, lo que implica una importante reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> [3], [4]. Por su parte, se estima que el coste energético de la ventilación de los espacios interiores en edificios representa más del 30 % del consumo total de aire acondicionado [5].

De acuerdo a los datos del Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE) [6], el consumo en el acondicionamiento térmico de los edificios, comprendiendo tanto la calefacción como la refrigeración, supone casi el 50 % del consumo total en los hogares españoles, con mayor consumo medio en calefacción que en refrigeración. Dentro de este cómputo, el área mediterránea es la zona climática con

mayor consumo en refrigeración, con las comunidades autónomas Andalucía, Región de Murcia y Comunidad Valenciana a la cabeza.

La reducción de las tasas de ventilación en las viviendas permite un ahorro de energía, pero al mismo tiempo comporta unas condiciones de humedad que pueden ser perjudiciales y una disminución de la calidad del aire interior, provocando en última instancia situaciones insalubres con efectos perjudiciales para los ocupantes. Estos efectos se corresponden con los síntomas característicos del “Síndrome del edificio enfermo”, enfermedad que la Organización Mundial de la Salud (OMS) reconoció en 1982 y definió como un conjunto de enfermedades originadas o estipuladas por la contaminación del aire en espacios cerrados. Los principales síntomas de esta enfermedad comprenden, entre otros, irritaciones de membranas mucosas y piel, problemas neuropsicológicos, reacciones de hipersensibilidad y sensaciones extrañas de olor y sabor (figura 2) [7], [8].

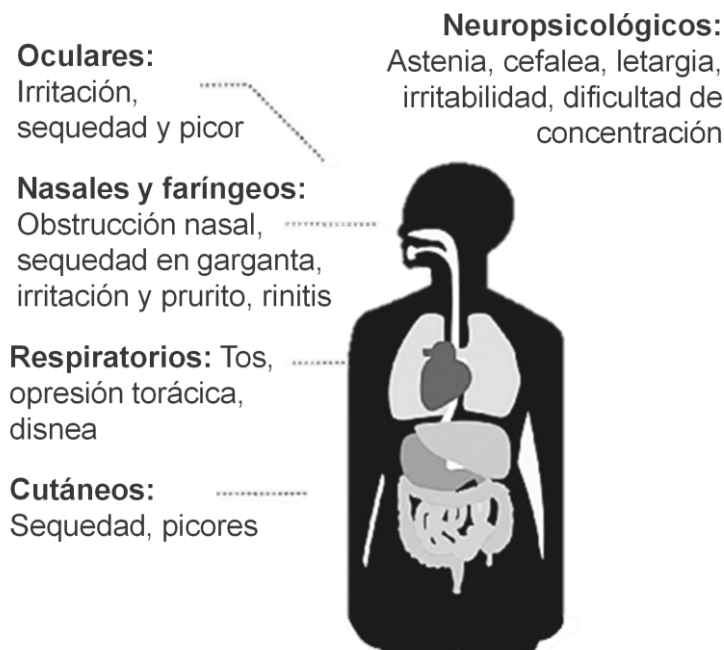


Figura 2. Principales síntomas en las personas del “Síndrome del edificio enfermo” [9].

En general, el intervalo de humedad relativa en el cual una persona se siente confortable se sitúa entre 40 y 60 %, lo que se corresponde con la zona señalada en el diagrama psicométrico de la figura 3 [10]. De acuerdo a lo mostrado en la figura 4, una humedad excesivamente baja, por debajo de este intervalo, puede provocar sequedad e irritación de los ojos al aumentar la evaporación de las lágrimas, piel escamosa o con picor, congestión nasal y problemas respiratorios debido a sequedad e irritación de la mucosa [11], [12]. Por su parte, una humedad muy alta contribuye a la aparición de alergias y problemas de asma, favorece la proliferación de ácaros del polvo y moho, además de agravar los síntomas de reumatismo y otras enfermedades óseas [13]. Adicionalmente, estudios indican que la reproducción de ciertos virus y bacterias se incrementa cuando las condiciones de humedad son más extremas, en ambientes muy secos o muy húmedos [14], [15].



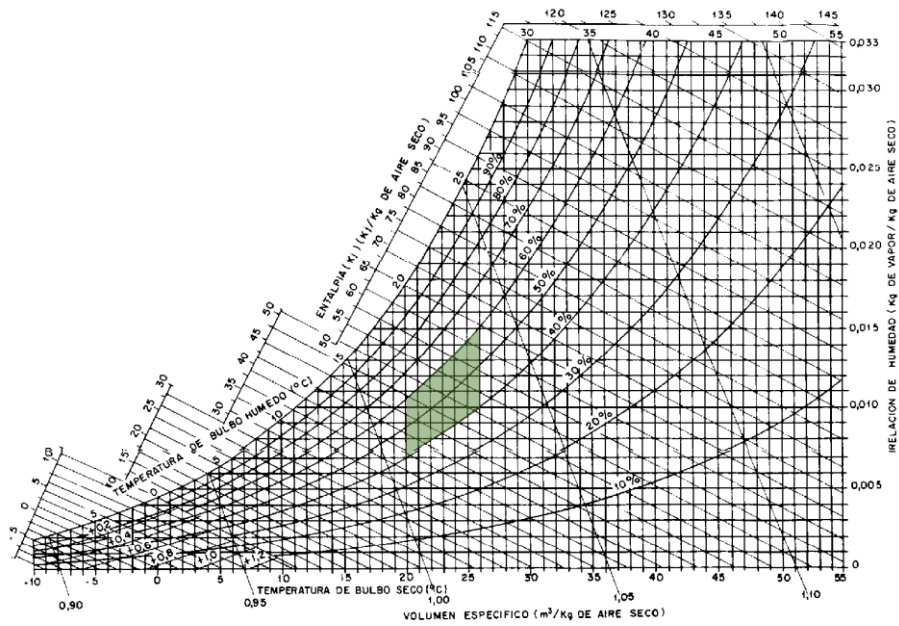


Figura 3. Gráfico psicrométrico con el intervalo marcado correspondiente a la zona óptima de confort [16].

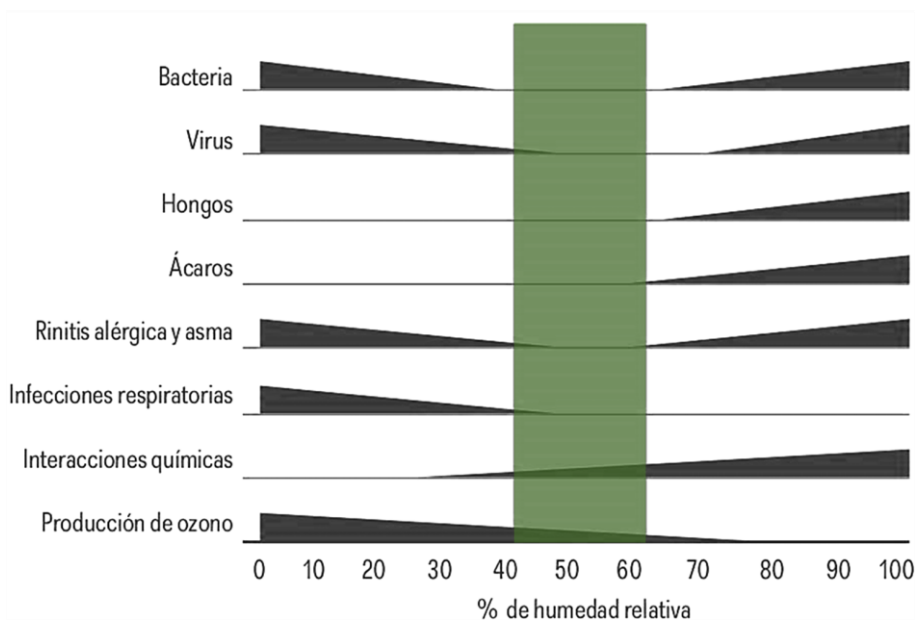


Figura 4. Intervalo óptimo de humedad relativa para la salud y el confort. Fuente: Condair AG [17].

Ante este problema, se hace necesario controlar la calidad del aire interior manteniendo la humedad en el intervalo óptimo, la cual se encuentra directamente relacionada con la sensación de confort y tiene incidencia sobre la salud humana. Si bien la humedad puede regularse en habitáculos interiores con poca ventilación mediante diferentes dispositivos, aparte del aire acondicionado, como pueden ser humidificadores, deshumidificadores o ionizadores; estas soluciones requieren de un consumo eléctrico que incrementa la factura de los hogares y contribuye a aumentar el impacto ambiental del edificio.

El nivel de humedad en un recinto interior viene determinado por las fuentes de humedad, el transporte o intercambio de dicha humedad entre el interior y el exterior, así como el intercambio de humedad con los propios elementos del recinto, como pueden ser el acabado interior e incluso algunos objetos como libros,

mobiliario, moqueta, etc. Así, para unas condiciones climáticas determinadas, el diseño de la capacidad de regulación de la humedad de los elementos del interior del habitáculo adquiere una importancia destacada.

Desde tiempos remotos se conoce que determinados materiales higroscópicos, como la madera, el papel, el gel de sílice o ciertos minerales como las arcillas, las tierras de diatomeas o las zeolitas tienen cierta capacidad de regulación de humedad. Estos materiales permiten atenuar las variaciones de humedad adsorbiendo y desorbiendo el vapor de agua del ambiente, con el objetivo de regular la humedad sin consumo adicional de energía. A modo de ejemplo, Osanyintola et al. [18] demostraron la posibilidad de reducir el consumo energético, en torno a un 5 % en calefacción y hasta un 30 % en refrigeración, cuando se combinan materiales higroscópicos con sistemas de ventilación y aire acondicionado adecuados. Ello supondría un ahorro promedio respecto al consumo total en climatización para viviendas en zona mediterránea en torno a 6-7 %, lo que equivaldría anualmente a casi 30 kg de CO<sub>2</sub> por piso y 120 kg de CO<sub>2</sub> por vivienda unifamiliar de acuerdo con las estimaciones de la tabla 1. Además, las expectativas de crecimiento de consumo de electricidad para refrigeración anticipan que este tipo de consumo será dominante en los edificios para el año 2050, con un crecimiento acumulado superior a 750 % [19], [20].

El uso de estos materiales higroscópicos presenta limitaciones en cuanto a la funcionalidad y el gusto del consumidor de cada área o zona geográfica (madera o papel) o por la necesidad de incorporar la sustancia activa en un soporte constructivo como podrían ser placas o pinturas para desarrollar su papel como regulador de humedad. Además, estas soluciones en algunos casos presentan costes de producción elevados para conseguir productos de baja resistencia o durabilidad, como es el caso de algunos materiales basados en biocompuestos o zeolitas [21], [22]. En este contexto, sería deseable disponer de materiales constructivos de uso común con la funcionalidad deseada de regulación de humedad que pudiera ser alternativa, como es el caso de las baldosas cerámicas.

Tabla 1. Estimación anual de consumo y ahorro para viviendas en zona mediterránea [23], [24].

Tipo de vivienda	Consumo climatización (kWh/año)	Ahorro climatización (kWh/año)	Ahorro emisiones CO <sub>2</sub> (kg/año)
Piso	1600	110	28,5
Unifamiliar	8500	465	120

## 1.2 Baldosas cerámicas: definiciones y situación

### 1.2.1 Definiciones y clasificación

De acuerdo con las normas UN-EN e ISO, las baldosas cerámicas son placas de poco espesor, generalmente empleadas para el revestimiento de suelos y paredes, fabricadas a partir de composiciones de arcillas y otras materias primas inorgánicas que adquieren las propiedades requeridas de forma estable después de un proceso de cocción [25], [26].

Las baldosas se clasifican básicamente según el método utilizado para su moldeo, la absorción de agua o porosidad del soporte y el tipo de acabado superficial. Así, según el método de moldeo se distinguen las baldosas extruidas (grupo A) de las prensadas en seco (grupo B). Por su parte, según la absorción de agua, expresada como porcentaje en ganancia de peso medido sobre el total de la baldosa siguiendo un ensayo normalizado (ISO 10545-3:2018) [27], las baldosas se clasifican en grupo I para una absorción de agua baja hasta 3 %, grupo Ia si la absorción es muy baja hasta 0,5 % y Ib para el resto del grupo, grupo IIa para una absorción media-baja con valores entre 3 % y 6 %, grupo IIb para una absorción media-alta entre 6 % y 10 % y grupo III para una absorción alta superior a 10 % (tabla 2). Adicionalmente, de acuerdo con el tipo de acabado superficial, las baldosas se clasifican en esmaltadas (GL) o no esmaltadas (UGL) según presenten o no una capa de esmalte sobre la cara vista, definiéndose este esmalte como una cubierta vitrificada por cocción y fuertemente adherida al soporte. Las baldosas no esmaltadas pueden presentar una capa de engobe que cubre la cara vista, la cual resulta mate y menos dura e impermeable que el esmalte tras la cocción, o pulirse mediante un tratamiento mecánico que alisa y da brillo a la cara vista.

Tabla 2. Clasificación de las baldosas cerámicas según el método de moldeo y la absorción de agua [25].

Tipo de moldeo	Absorción de agua				
	Grupo Ia Menor 0,5 %	Grupo Ib 0,5 % - 3 %	Grupo IIa 3 % - 6 %	Grupo IIb 6 % - 10 %	Grupo III Mayor 10 %
<b>Método A</b> Extrusión	Grupo AIa	Grupo AIb	Grupo AIIa	Grupo AIIb	Grupo AIII
<b>Método B</b> Prensado en seco	Grupo BIa	Grupo BIb	Grupo BIIa	Grupo BIIb	Grupo BIII

Dentro de esta clasificación normativa, las baldosas de fabricación más extendida corresponden a las baldosas obtenidas por prensado en seco, entre las cuales se distinguen fundamentalmente tres tipos de productos: azulejos o baldosas de revestimiento, gres esmaltado y gres porcelánico.

El azulejo es la denominación tradicional que se aplica a baldosas cerámicas conformadas por prensado con una absorción de agua alta (grupo BIII) y esmaltadas (GL). Los azulejos se caracterizan por una porosidad elevada y una resistencia mecánica contenida, lo que los hace adecuados para el revestimiento de paredes interiores.

El gres esmaltado comprende baldosas cerámicas prensadas en seco con absorción de agua baja o medio-baja (grupos BIIa y BIb) y esmaltadas (GL). Con una porosidad más baja que los azulejos y una resistencia mecánica bastante más elevada, son baldosas adecuadas para suelos interiores y se denominan también como pavimento gresificado o pavimento cerámico. Pueden utilizarse en recubrimientos de fachadas y suelos exteriores si reúnen una buena resistencia a la helada y una alta resistencia a la abrasión.

El gres porcelánico corresponde a baldosas cerámicas con muy baja absorción de agua prensadas en seco (grupo BIa) que pueden ir esmaltadas (GL) o sin esmaltar (UGL). Son las baldosas cerámicas de más reciente aparición en el mercado, las que presentan un mayor valor añadido y las que han sufrido una

mayor evolución tecnológica, con multitud de decoraciones y usos. Con una porosidad muy reducida, las baldosas de gres porcelánico son altamente impermeables, presentan un elevado módulo de rotura y son resistentes a la helada. De este modo, pueden utilizarse en exteriores de zonas geográficas con clima adverso en las que se producen heladas frecuentes, donde no pueden emplearse otras tipologías de baldosas cerámicas. El gres porcelánico se utiliza, por tanto, tanto en recubrimientos de suelos interiores como suelos exteriores, en fachadas y también para revestimiento de paredes interiores. El gres porcelánico no esmaltado, denominado comúnmente porcelánico técnico, presenta una absorción de agua extremadamente baja, por debajo de 0,1 %, y puede presentarse según resulta de la cocción o con un proceso de pulido para aumentar el brillo y la lisura. Por su parte, el gres porcelánico esmaltado presenta una absorción de agua muy baja, por debajo de 0,5 %, con la cara vista cubierta por un esmalte vitrificado.

Adicionalmente, las baldosas de azulejo y gres esmaltado se clasifican también en función de la coloración del soporte, distinguiendo entre baldosas de cocción roja y baldosas de cocción blanca según sea el color del soporte una vez cocido. La diferencia de color se encuentra relacionada con el contenido en óxidos colorantes, fundamentalmente hierro, de las materias primas o arcillas empleadas en su fabricación, sin que ello afecte a otras características del producto.

### 1.2.2 Proceso de fabricación

El proceso de fabricación de las baldosas cerámicas más extendido en España se esquematiza en la figura 5 y consta de las siguientes etapas: molienda vía húmeda y secado por atomización, prensado, secado de la pieza, esmaltado y/o decoración y cocción en una única etapa o monococción.



Figura 5. Esquema del proceso de fabricación de baldosas cerámicas por molienda vía húmeda [28].

En primer lugar, las materias primas seleccionadas para formar parte de la composición cerámica, principalmente arcillas y otros materiales desgrasantes como feldspatos, cuarzos y carbonatos, se moliduran con agua en un molino de bolas a fin de reducir el tamaño de partícula. Esta reducción del tamaño de partícula favorece la sinterización durante la cocción al aumentar la reactividad de las partículas.

Posteriormente, la suspensión cerámica o barbotina se somete a un secado en un atomizador (figura 6) para eliminar la mayor parte del agua y obtener el polvo atomizado. Este polvo está compuesto por

gránulos esféricos de tamaño aproximadamente uniforme y huecos en su interior, lo que facilita el llenado de los moldes y la operación de prensado.



Figura 6. Ejemplo de atomizador industrial utilizado para el secado por atomización. Fuente: IUTC.

A partir del polvo atomizado se conforman las baldosas por acción de una compresión mecánica usando prensas hidráulicas, con potencias que dependen del tamaño y el tipo de baldosa, mayores en el caso del gres porcelánico. El proceso de prensado se realiza con el polvo a una humedad entre 5 % y 7 %. Después del prensado, los soportes se secan para reducir su contenido en humedad.

Seguidamente, de acuerdo con el esquema de la figura 5, los soportes se decoran mediante aplicación de engobes y esmaltes en caso necesario. Las aplicaciones se realizan de forma continua en cortina mediante campanas o por pulverización. Sobre las piezas se aplican tintas u otras capas decorativas para conseguir los efectos estéticos deseados. Estas decoraciones se realizan mediante diferentes técnicas de aplicación, aunque en los últimos tiempos se ha generalizado el uso de la tecnología inkjet o impresión por chorro de tinta por las mayores ventajas en relación con otras técnicas más tradicionales como la serigrafía o el hueco grabado [29].

Una vez decoradas, las piezas se cuecen a alta temperatura, habitualmente en el intervalo 1100-1200 °C, para que tengan lugar los cambios fisicoquímicos que confieren las propiedades técnicas y estéticas propias del producto final. A nivel industrial, las baldosas se cuecen en hornos continuos de rodillos en ciclos rápidos con duraciones que pueden encontrarse incluso por debajo de 40 minutos (figura 7).



Figura 7. Ejemplo de horno de rodillos industrial para la cocción de baldosas cerámicas. Fuente: IUTC.

### 1.2.3 Castellón y el sector cerámico

La fabricación de baldosas cerámicas es uno de los sectores manufactureros más importantes de España, muy dinámico e innovador, lo que lo posiciona como uno de los líderes dentro del sector cerámico mundial en cuanto a desarrollo tecnológico, diseño y calidad. La industria de fabricación de baldosas se concentra fundamentalmente en la provincia de Castellón, en especial en el área delimitada en el norte por Alcora, en el oeste por Onda, en el sur por Nules y en el este por el municipio Castellón de la Plana. El 80 % de las empresas del sector se ubica en la provincia, donde se fabrica aproximadamente el 94 % de la producción nacional.

Según datos de la Asociación Española de Fabricantes de Azulejos y Pavimentos Cerámicos (ASCER) [30], en el año 2021 se produjeron en España 587 Mm<sup>2</sup> de baldosas cerámicas, con una facturación de 4.855 M€ y un nivel de exportación superior a 75 %. El sector representa aproximadamente un 2,7 % del PIB industrial español, es la tercera industria que mayor superávit aporta a la balanza comercial en España y da empleo directo a más de 17.000 personas en empresas que en su mayoría son de pequeño o medio tamaño. Además, es el primer productor de baldosas cerámicas de la Unión Europea (quinto del mundo) y el segundo exportador mundial sólo por detrás de China. La exportación se realiza a cerca de 190 países, siendo los destinos más importantes Estados Unidos y los principales países de Europa, con Francia, Reino Unido, Italia y Alemania al frente. También destacan países de otros continentes como Israel o Arabia Saudí en Asia y Marruecos en África. Ello es posible gracias a la experiencia, el conocimiento y la apuesta por la calidad y la innovación como valores diferenciales.

A modo de ejemplo, en la figura 8 se detalla la evolución de la producción y las ventas totales en los últimos años (período de 2017 a 2021). Se observa que la producción anual en general supera los 500 Mm<sup>2</sup> y se mantiene aproximadamente estable en el tiempo, mientras que la facturación sí experimenta una evolución positiva constante, poniendo de manifiesto el incremento en la ratio precio por unidad de producto.

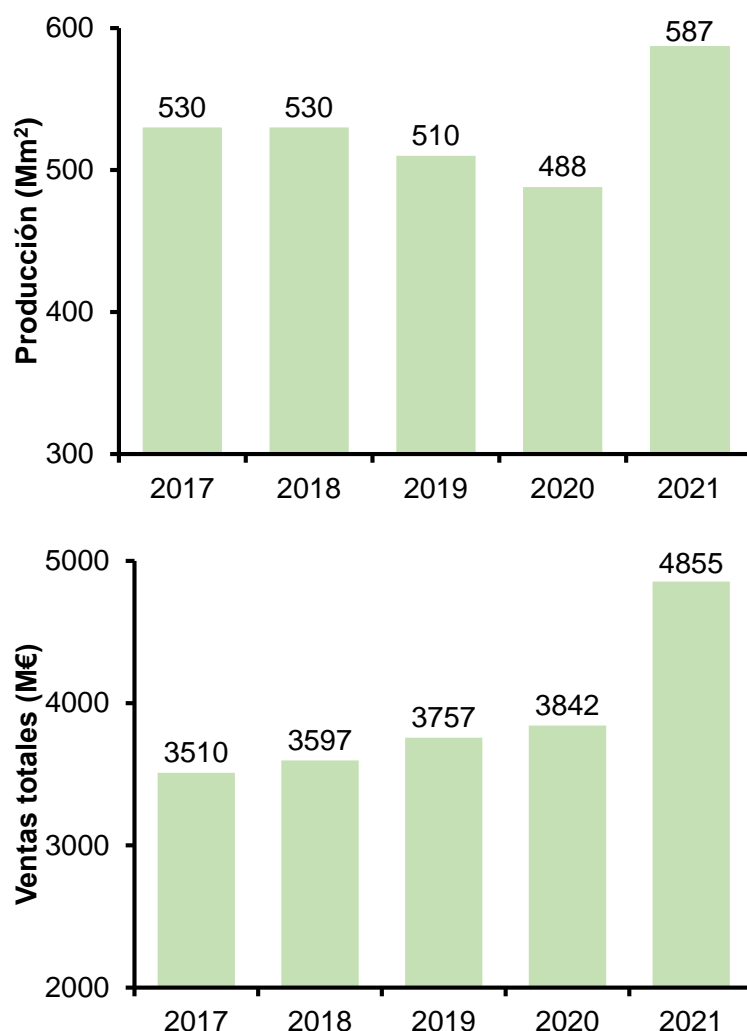


Figura 8. Evolución de la producción y las ventas totales en España desde 2017 hasta 2021 [31].

Por tipo de producto, tanto la producción de azulejo, gres esmaltado y gres porcelánico presentan porcentajes similares, aunque en los últimos años se observa una tendencia hacia mayor fabricación de gres porcelánico y productos de cocción blanca en detrimento de productos de cocción roja [32]. Además, existe una fuerte apuesta por la I+D+i, destacando la decoración digital mediante tecnología inkjet y baldosas con nuevas funcionalidades. Entre estas funcionalidades, cabe resaltar las baldosas autolimpiantes, mediante recubrimientos fotocatalíticos o hidrófilos, y las baldosas con funcionalidad biocida, que dificultan la proliferación de virus y bacterias [33], [34].

### 1.3 Materiales cerámicos con funcionalidad reguladora de humedad

Los materiales de naturaleza cerámica con capacidad de regulación de la humedad ambiental fueron inicialmente estudiados y desarrollados en Japón, país muy sensibilizado en cuestiones como la confortabilidad, la salud y la higiene medioambiental. Con un consumo nulo de energía durante su uso, estos materiales son susceptibles de reducir la carga medioambiental y han atraído una gran atención en los últimos tiempos [35].

Entre los materiales con funcionalidad de regulación de humedad, cabe destacar el producto “ECOCARAT” de la compañía INAX Corp. (figura 9), empresa que ha desarrollado una importante labor de investigación en los últimos años con diversas instituciones de investigación japonesas como el Ceramics Research Institute, perteneciente al National Institute of Advanced Industrial Science and Technology y la Tohoku University de Sendai [36]. Ello ha conducido al desarrollo patentado de un producto comercial que se utiliza como revestimiento de paredes interiores y tiene como ventajas una elevada capacidad reguladora de humedad y una alta adsorción de compuestos orgánicos volátiles (COV) como tolueno y formaldehído [37].



Figura 9. Imagen de catálogo del producto “ECOCARAT” [38].

El desarrollo de los productos con funcionalidad de regulación de humedad se ha podido realizar a partir de formulaciones con suelos volcánicos de determinadas regiones de Japón. Estos suelos de origen volcánico, denominados andosoles y ricos en alófana, se forman a partir de materiales tipo ceniza a través de procesos de meteorización en condiciones ácidas y presencia de humedad [39]. La alófana es un compuesto amorfo de sílice-alúmina que presenta una estructura porosa con gran cantidad de poros de pequeño tamaño, con un diámetro en torno a 10 nm, lo que confiere una capacidad innata para regular la humedad. Así, las partículas de alófana se caracterizan por una alta área superficial con elevada porosidad y carga variable, lo que posibilita su potencial aplicación como material adsorbente.



En efecto, la capacidad reguladora de humedad de un material depende de la presencia de poros de pequeño tamaño de acuerdo con la ecuación de Kelvin. Esta ecuación relaciona la presión relativa de vapor requerida para que se produzca la condensación capilar con el radio de curvatura de poro [40]:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma V_L}{r_m RT} \quad (\text{Ec. 1})$$

donde el cociente  $P/P_0$  es la presión de vapor relativa respecto a la presión de vapor de una superficie libre (fuera de los poros o plana),  $\gamma$  la tensión superficial líquido/vapor,  $V_L$  el volumen molar del líquido condensado,  $r_m$  el radio medio de curvatura,  $R$  la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura.

A partir de la ecuación de Kelvin, teniendo en cuenta la formación de una capa superficial por adsorción previa a la condensación capilar, Arai et al. [41] determinaron un radio medio de poro de 3,2 nm para una humedad relativa de 40 % y 7,4 nm para una humedad relativa de 70 %. Sin embargo, otras investigaciones indican que materiales con tamaños de poro en el rango entero de los mesoporos, diámetros entre 2 y 50 nm, muestran una capacidad efectiva para regular la humedad [42], [43].

Además de la capacidad reguladora de humedad, los productos japoneses tienen capacidad de adsorber COV de distinta naturaleza, los cuales tienen efectos negativos sobre la salud de las personas y se pueden encontrar en ambientes interiores asociados a olores propios de las viviendas como aseos, cigarrillos, mascotas o basura [44]. Las fuentes de emisión de estos contaminantes son variadas, pudiendo destacar algunos materiales de construcción o decoración, productos de limpieza o humo de tabaco. Las concentraciones de estos gases pueden alcanzar en algunos casos puntuales hasta 1000 ppm, aunque lo habitual es que se encuentren en concentraciones más bajas, por debajo incluso de 1 ppm. En este tipo de entornos, con ambientes degradados, los ocupantes reaccionan presentando síntomas clínicos [45]. Según se detalla en la figura 10, los principales contaminantes sobre los que se ha evaluado la capacidad de adsorción son el formaldehído generado por el mobiliario interior de madera prensada y determinados adhesivos y pinturas, los gases de amonio provenientes de la degradación de residuos animales y productos de limpieza, el sulfuro de hidrógeno presente en el humo de cigarrillos y generado también por descomposición de materia orgánica, el metilmercaptano procedente de la descomposición bacteriana de heces y productos fermentados y la trimetilamina originada por descomposición de animales y plantas [46].

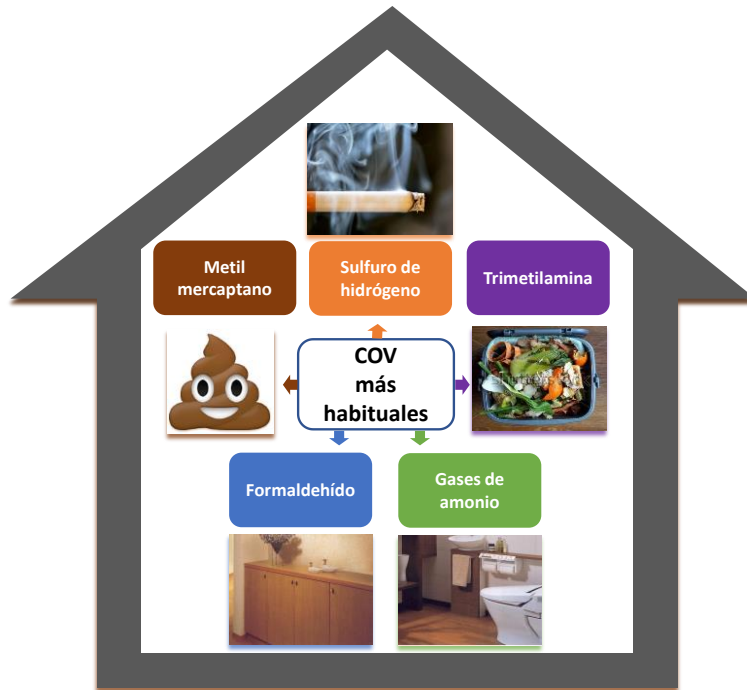


Figura 10. Compuestos orgánicos volátiles (COV) más habitualmente presentes en viviendas.

El principal problema de los productos reguladores comentados es el origen local de las materias primas utilizadas y la limitación de uso en lugares donde no existe este tipo de materiales volcánicos. Además, la microestructura de las partículas de alófana sufre una serie de transformaciones si el material se somete a un ciclo de cocción a alta temperatura, con pérdida de superficie específica y porosidad. Estos cambios son especialmente críticos cuando se realizan tratamientos térmicos por encima de 1000 °C debido a la formación de mullita por reacción entre sílice y alúmina [47]. Por ello, los productos japoneses basados en alófana presentan procesos de producción por conformado en seco con ciclos de cocción a temperaturas máximas en torno a 900 °C. Ello se traduce en productos muy porosos y poco sinterizados, los cuales presentan unos módulos de rotura más bajos que los admisibles para baldosas de revestimiento o azulejos [48].

Existen otras propuestas a fin de superar la limitación del origen local de los materiales volcánicos con alófana como es el caso del producto patentado por la compañía japonesa Toto Ltd. [49]. Este producto hace uso de materiales sintéticos nanoestructurados como alúmina o sílice porosa, con un tamaño y una distribución de poro controlada. Sin embargo, el producto presenta baja estabilidad y resistencia mecánica baja, debido al tratamiento térmico a baja temperatura que se realiza durante su fabricación, con objetivo de preservar la estructura mesoporosa de los materiales sintéticos. No se tiene constancia de su comercialización.

Otra posible alternativa también explorada es la de combinar materiales porosos con materiales geopoliméricos para producir baldosas curadas a baja temperatura, como es el caso del producto “CURA TILE” de la figura 11, desarrollado por la compañía turca Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Seramik, en colaboración con las universidades de Eskişehir y la Técnica de Estambul [50]. Este producto es capaz de regular el nivel de humedad en ambientes interiores en el intervalo óptimo de confort gracias a una

nanoestructura porosa en un producto que no necesita cocción durante su fabricación. Los geopolímeros o polímeros sintéticos inorgánicos activados alcalinamente se producen mediante una reacción química en condiciones alcalinas a baja temperatura entre un material pulverulento de aluminosilicato y una solución activadora, generalmente una mezcla de hidróxido sódico con silicatos alcalinos sódicos o potásicos [51]. El producto, sin embargo, se encuentra poco extendido y tiene menos posibilidades a la hora de desarrollar grandes formatos y decoraciones que las baldosas cerámicas tradicionales sinterizadas siguiendo los ciclos de cocción habituales.

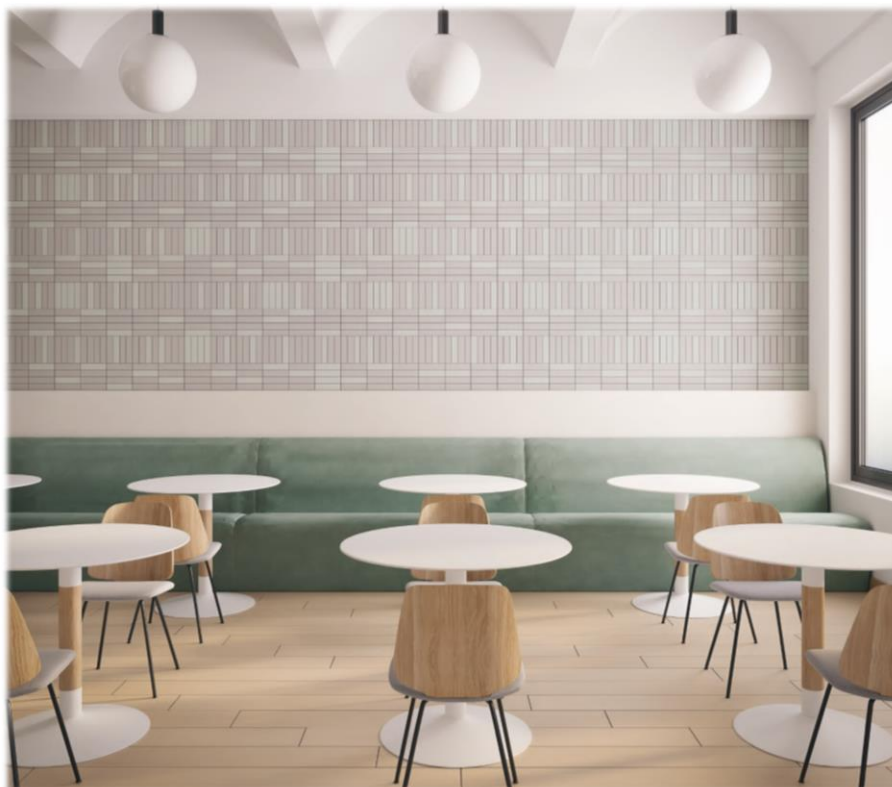


Figura 11. Imagen de catálogo del producto “CURA TILE” [50].

Todos los productos descritos anteriormente tienen en común una baja temperatura de sinterización. Por ello, materiales altamente porosos, con superficie específica elevada y tamaño de poro reducido, capaces de conservar una microestructura adecuada después de un ciclo de cocción a temperaturas elevadas (1200°C), son de máximo interés para su uso como reguladores de la humedad. En general, la temperatura provoca la contracción y coalescencia de poros y la nanoestructura porosa tiende a colapsar, reduciendo la mesoporosidad y la capacidad reguladora de humedad [48], [52].

Entre los materiales con alta superficie específica y tamaño de poro reducido, destacan la diatomita o tierra de diatomeas, la sepiolita, algunas arcillas motmorilloníticas o bentonitas y la gibbsita [53], [54].

La diatomita es un tipo de roca sedimentaria silíceo biogénica que se compone principalmente de restos de diatomeas, organismos unicelulares que producen citoesqueletos de forma intrincada, hechos fundamentalmente de sílice. Cuando las diatomeas se mueren, sus caparazones se acumulan en el lecho marino y gruesas capas de estos caparazones se fosilizan, dando lugar a la tierra de diatomeas o diatomita. La diatomita es típicamente blanda, friable, de grano fino, no tóxica y peso ligero. Se caracteriza por una

densidad relativamente baja con una estructura formada por abundantes poros, es químicamente inerte en la mayoría de líquidos y gases, poco soluble en agua y presenta una baja conductividad térmica. Debido a estas interesantes propiedades fisicoquímicas, un precio relativamente bajo y una alta abundancia, la diatomita se utiliza comúnmente como ayudante de filtración, adsorbente, embalaje industrial, portador de catalizador, cerámica porosa y ciertos materiales de construcción [43].

La sepiolita es un mineral de arcilla de silicato de magnesio hidratado que presenta una morfología microfibrosa con finos canales microporosos paralelos a dichas fibras, lo que da como resultado un sólido con una gran área superficial. La sepiolita natural pertenece a la familia estructural de los filosilicatos 2:1 y contiene una cantidad importante de agua, mayoritariamente localizada en los canales, como consecuencia del pequeño tamaño y la alta polaridad de las moléculas. Dada la rigidez de la estructura, esta agua puede considerarse libre ya que se desorbe y adsorbe reversiblemente cuando se calienta a temperaturas hasta 200 °C. A consecuencia de su especial microestructura, la sepiolita se utiliza en una amplia variedad de campos, incluyendo cosméticos, cerámica, detergentes, papel y pintura. La capacidad de adsorción de la sepiolita la convierte en un valioso agente blanqueador, purificador, filtrador y portador. Además, las partículas aciculares de la sepiolita se intercalan fácilmente en una estructura de red en agua o disolvente polar para formar suspensiones altamente viscosas, por lo que se puede utilizar como agente espesante, suspensionante o tixotrópico [55]. La sepiolita también se ha utilizado como controlador de la humedad del aire ambiente en casas construidas en zonas de clima húmedo y temperaturas suaves, pues la sepiolita retiene agua y disminuye la humedad del ambiente cuando la humedad relativa es alta y desorbe agua cuando las condiciones climáticas cambian y la humedad relativa disminuye [56].

La bentonita es un material natural de grano fino que está compuesto principalmente por mineral de arcilla montmorillonita. Se caracteriza por un tamaño de cristal submicrométrico, una estructura en forma de lámina, una gran superficie específica, una importante carga de capa negativa y una excelente facilidad para intercambiar cationes superficiales. La energía de hidratación de los cationes intercambiables dota a la bentonita de una fuerte afinidad por el agua. Estas características dan lugar a fuerzas interparticulares que condicionan las propiedades físicas de la arcilla, incluyendo importantes capacidades de sellado, hinchamiento y adhesión. La bentonita se utiliza, entre otros, en ingeniería civil y cimentación para sostenimiento de tierras y creación de barreras de baja permeabilidad, en construcción como material de sellado, en los fluidos de perforación para la exploración de petróleo y gas, en la elaboración de grasas lubricantes y aromatizantes, en la industria vinícola como agente clarificante inorgánico, en metalurgia como aglutinante de la arena de cuarzo para fabricar moldes de fundición, en pinturas tixotrópicas como aditivo y también destacan sus usos como material desecante y adsorbente de humedad [57].

La gibbsita es una forma mineral de hidróxido de aluminio con una estructura monoclinica, análoga a la de las micas. Se encuentra formada por láminas de octaedros de hidróxido de aluminio apiladas. Estas láminas son eléctricamente neutras, de modo que no es necesario la existencia de iones entre ellas y se mantienen unidas únicamente mediante cargas residuales. La gibbsita es el constituyente principal de la bauxita y se produce mayoritariamente por meteorización de rocas con minerales que contienen aluminio; aunque también puede formarse bajo condiciones metamórficas e hidrotermales a baja temperatura.

Cuando la gibbsita se somete a ciclos térmicos, da lugar a alúminas de transición, las cuales mantienen aún parte de esta microestructura con presencia de poros de pequeño tamaño y superficie específica alta [58]. Aunque la gibbsita es la principal fuente para la producción del aluminio metálico mediante el proceso Bayer [59], su especial estructura con láminas de octaedros da lugar a propiedades fisicoquímicas características entre las que destaca una elevada superficie específica. Por ello presenta interesantes aplicaciones para pedología, fotoquímica, electroquímica, estabilización de arcillas y suspensiones, descontaminación de agua por adsorción de metales y catálisis [60].

Para poder utilizar los materiales de elevada superficie en un proceso de fabricación tradicional de baldosas cerámicas como el de la figura 5, es necesario superar la limitación de la temperatura de sinterización y que la estructura mesoporosa se mantenga, al menos en parte, después de un ciclo de cocción rápido a temperaturas entre 1100-1200 °C. Además, debe garantizarse la integración o compatibilidad de las soluciones basadas en estos materiales con los productos cerámicos habituales.

La cerámica tradicional de mayor porosidad, como es el caso de las baldosas de revestimiento o ciertos ladrillos y tejas, adquiere esta porosidad característica a partir de la incorporación en su formulación de materias primas que aportan carbonatos, fundamentalmente calcita, pero también cantidades variables de dolomita y magnesita. Los carbonatos descomponen durante el ciclo de cocción cuando se alcanzan temperaturas en torno a 800-900 °C, produciéndose los óxidos de los elementos alcalinotérreos correspondientes y desprendiéndose dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) [61]. La generación de CO<sub>2</sub> en el seno del material es responsable de la mayor porosidad final del producto sinterizado en relación con el resto de los productos o baldosas sin carbonato.

Los productos cerámicos con porosidad generada a partir de la descomposición de carbonatos no presentan en general capacidad de regulación de humedad, aunque la porosidad alcanzada en algunos casos puede ser elevada, con absorciones de agua en torno a 15-20 % [62]. Ello es debido al tamaño y la distribución de los poros generados, los cuales se sitúan mayoritariamente en el rango de los macroporos con valores medios que suelen ser de varios micrómetros o cientos de nanómetros. El tamaño de poro viene determinado por el tamaño de las partículas de carbonato, entre otros factores [63].

Existen estudios como el realizado por Watanabe et al. [46] que analizaron la regulación de humedad de mezclas de materiales mesoporosos, como pueden ser la alófana o la gibbsita, con otras arcillas plásticas para obtener composiciones que pudieran ser prensadas siguiendo el procesado cerámico (figura 5); si bien la cocción se siguió realizando a temperaturas inferiores a 1000 °C. En el estudio, se constataron ciertas interacciones entre los materiales mesoporosos y las arcillas, aunque la capacidad de regulación de humedad de las mezclas fue en general menor que la capacidad de los materiales mesoporosos individuales, debido a la nula capacidad de adsorción de humedad de los productos de arcilla cocida por sí mismos. Sin embargo, en condiciones muy concretas, se constató que la mezclas con arcillas preservan mejor la estabilidad de la estructura mesoporosa con la temperatura.

Por todo ello se plantea la necesidad de un trabajo de investigación que aborde conjuntamente el desarrollo de composiciones cerámicas con microestructuras altamente porosas que soporten las altas temperaturas de un ciclo de cocción rápido (1100-1200 °C), atendiendo al papel del tamaño de poro y el comportamiento

como material regulador de humedad a partir de procesos de adsorción-desorción de humedad. El estudio debería contemplar no sólo la caracterización en condiciones de laboratorio, sino también la viabilidad de fabricación de baldosas a partir de las composiciones cerámicas desarrolladas y la validación de la funcionalidad de regulación de humedad en condiciones piloto cercanas a la aplicación final en viviendas.

## **1.4 Elementos de evaluación de los materiales con funcionalidad reguladora**

### **1.4.1 Caracterización del control de humedad mediante curvas de adsorción/desorción**

En general, la caracterización del control de humedad de materiales con funcionalidad reguladora se ha realizado en condiciones de laboratorio a partir de curvas isotermas de adsorción/desorción del vapor de agua. Para ello, se utilizan habitualmente cámaras climáticas que permiten regular las condiciones de temperatura y humedad relativa de forma simultánea. Manteniendo una temperatura constante a lo largo del ensayo, se registran las variaciones de peso de los materiales o las muestras al introducir en primer lugar un incremento en la humedad relativa durante un tiempo dado (generalmente 24 h) y posteriormente una disminución de la humedad relativa hasta el valor de partida. Normalmente, el ensayo se realiza sobre muestras secas o saturadas hasta peso constante en las condiciones iniciales de humedad y temperatura. Al modificar de forma controlada la humedad, el material adsorbe o desorbe progresivamente vapor de agua y se producen los cambios de peso. El resultado de esta caracterización son curvas cinéticas de adsorción/desorción como las de la figura 12, en las que se observa no sólo el contenido de humedad máximo alcanzado por la muestra, sino también la cinética de los procesos de adsorción y desorción, y el grado de reversibilidad del proceso obtenido a partir de la diferencia del contenido en humedad entre los estados inicial y final.

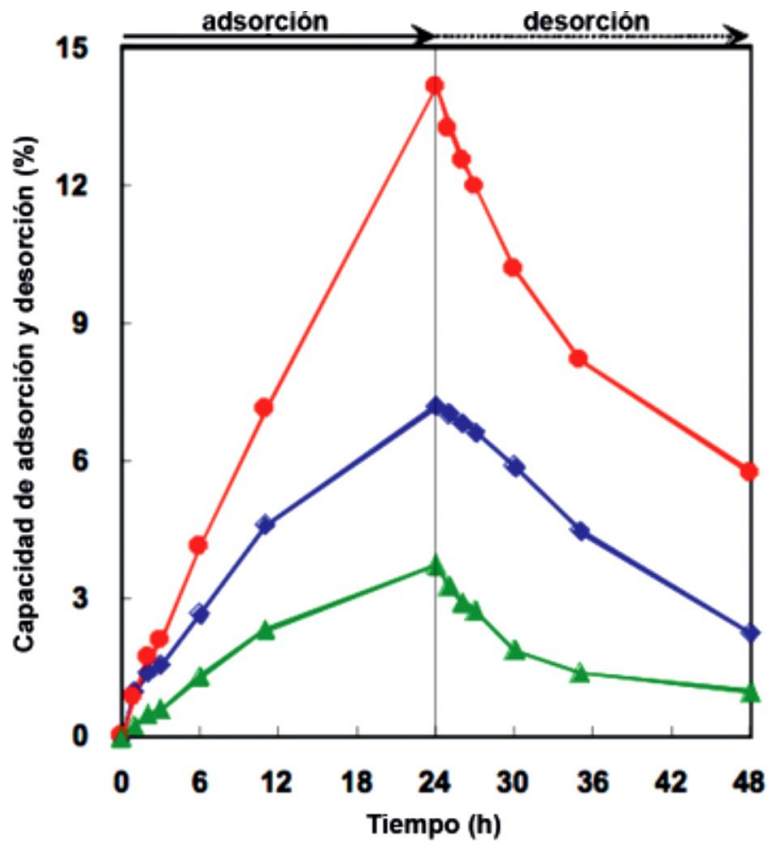


Figura 12. Ejemplo de curvas cinéticas de adsorción y desorción [46].

Si bien existen numerosos estudios que abordan la posibilidad de regular la humedad a partir de los resultados de las curvas de adsorción/desorción del vapor de agua, muy pocos han intentado formular expresiones generales que describan la cinética de los procesos. Sin embargo, sí se han realizado importantes esfuerzos en la modelización de las cinéticas de sorción sobre superficies sólidas en sistemas gas-sólido o líquido-sólido, los cuales podrían trasladarse fácilmente al caso particular de la adsorción y la desorción de vapor de agua, dada la similitud entre ambos procesos. Los principales modelos aplicados a las cinéticas de sorción comentadas, en función del mecanismo predominante de sorción y los factores que determinan la rapidez o velocidad del proceso, como el transporte de masa o los procesos de reacción química, son las ecuaciones de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden de Lagergren y la ecuación de Elovich [64].

La ecuación de pseudo-primero orden de Lagergren (ecuación 2) establece una proporcionalidad directa entre la velocidad de sorción y la diferencia respecto a la humedad de equilibrio:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{Ec. 2})$$

donde  $q_e$  y  $q_t$  son la capacidad de sorción (contenido en humedad) en equilibrio y a tiempo  $t$  respectivamente y  $K_1$  es la constante de velocidad de la sorción de pseudo-primero orden. Al integrar la ecuación diferencial y aplicar las condiciones de contorno adecuadas para la adsorción, se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (\text{Ec. 3})$$

Este modelo, aunque sencillo, en muchos casos solo es válido para un periodo inicial del proceso (1-2 h) y no se ajusta bien si se consideran tiempos más largos [65].

La ecuación de pseudo-segundo orden de Lagergren, por su parte, se expresa a partir de una relación entre la velocidad de sorción y el cuadrado de la diferencia respecto a la humedad de equilibrio:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Ec. 4})$$

siendo  $q_e$  y  $q_t$  la capacidad de sorción (contenido en humedad) en equilibrio y a tiempo  $t$  respectivamente y  $K_2$  la constante de velocidad de la sorción de pseudo-segundo orden. Esta ecuación diferencial adquiere la forma de la ecuación 5 cuando se integra con las condiciones de contorno apropiadas y se reordenan los términos:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Ec. 5})$$

De acuerdo con la ecuación 5, si el proceso sigue una cinética de pseudo-segundo orden, se obtiene una línea recta al representar el término  $t/q_t$  frente a  $t$ , a partir de cuya pendiente y ordenada en el origen pueden determinarse  $q_e$  y  $K_2$  respectivamente.

Finalmente, la ecuación de Elovich adopta una forma exponencial:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (\text{Ec. 6})$$

donde  $q_t$  es la capacidad de sorción (contenido en humedad) a tiempo  $t$ ,  $\alpha$  es la velocidad de sorción inicial y  $\beta$  es la constante de desorción. Para simplificar la ecuación de Elovich, Chien y Clayton [66] asumieron que  $\alpha\beta t \gg 1$ , de modo que la ecuación 6 adquiere la siguiente forma si se consideran las condiciones de contorno del proceso:

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \ln(t) \quad (\text{Ec. 7})$$

Según la ecuación 7, la relación lineal se obtiene al representar la capacidad de sorción ( $q_t$ ) frente a  $\ln(t)$ .

Entre los modelos propuestos, Hu et al. [67] ya utilizaron con éxito la ecuación de pseudo-segundo orden de Lagergren para ajustar la cinética de control de humedad de muestras de diatomita calcinadas y sin calcinar. La ecuación 5 puede aplicarse directamente al proceso de adsorción de humedad y considerar la desorción como una particularidad de la adsorción con signo negativo, aunque la ecuación diferencial 4 no se ha desarrollado con las condiciones de contorno propias del proceso de desorción. La modelización cinética de las curvas de adsorción-desorción es un tema de interés científico y permitiría establecer relaciones claras entre los parámetros numéricos del modelo y los parámetros característicos de la porosidad y la estructura mesoporosa de los materiales.



## 1.4.2 Caracterización de materiales porosos

Las técnicas tradicionalmente utilizadas para la caracterización de cerámica porosa son la absorción de agua y la medida de la densidad aparente. Estas técnicas presentan importantes limitaciones pues sólo ofrecen información muy reducida sobre el grado de porosidad del material. Con la absorción de agua se determina la cantidad de agua en porcentaje que absorbe el material en condiciones específicas según lo indicado en norma [27], lo que en última instancia constituye una medida de la porosidad abierta del mismo. Por su parte, la medida de la densidad aparente se encuentra relacionada con la porosidad total del material, aunque para su determinación es necesario conocer la densidad real del sólido, dato que no siempre está disponible cuando el material es mezcla de diversas materias primas. Ninguna de estas técnicas permite obtener información sobre el tamaño medio de los poros, la distribución de tamaños o la cantidad de poros en el rango de los mesoporos. Sin embargo, existen técnicas más avanzadas que sí permiten la obtención de estos parámetros, como son la porosimetría por intrusión de mercurio y las curvas de adsorción/desorción con nitrógeno gas.

La porosimetría por intrusión de mercurio es una técnica de caracterización muy útil para materiales porosos pues permite analizar poros de tamaño muy diversos, desde pocos nanómetros hasta varias centenas de micrómetros. A partir de la porosimetría de mercurio se puede determinar la distribución de tamaños de poro y el volumen total o porosidad abierta del material. La mayor limitación de la técnica es que no permite analizar la porosidad cerrada al no poder entrar el mercurio en esos poros, aunque se puede lograr una interpretación a través de varias técnicas de software con resultados que no dejan de ser un tanto arbitrarios debido a las numerosas suposiciones que se realizan durante las mismas [68].

Un aspecto clave en la porosimetría de mercurio es la forma de los poros. Esencialmente, en la técnica se asume una geometría de poros cilíndricos utilizando una modificación de la ecuación de Young-Laplace, la cual se denomina ecuación de Washburn y relaciona la presión aplicada ( $P$ ) con el diámetro de poro correspondiente ( $D_{poro}$ ) a partir de la tensión superficial del mercurio ( $\gamma$ ) y el ángulo de contacto entre el sólido y el mercurio ( $\theta$ ):

$$D_{poro} = -\frac{4\gamma\cos\theta}{P} \quad (\text{Ec. 8})$$

Sin embargo, si la forma real de los poros es bastante diferente, la suposición de poros cilíndricos puede dar lugar a diferencias sustanciales entre el análisis y la realidad [69].

Por otro lado, las curvas isotermas de adsorción/desorción con nitrógeno gas son de gran interés para la caracterización de una amplia gama de materiales porosos, pues a partir de ellas se pueden calcular la superficie específica y la distribución de tamaños de poro. En las isotermas, se representa la cantidad de nitrógeno gas adsorbido a 77,3 K (punto de ebullición del nitrógeno) frente a la presión relativa ( $P/P_0$ ), siendo  $P_0$  la presión de saturación del nitrógeno gas. Si bien las isotermas de adsorción experimentales presentan una amplia variedad de formas, éstas pueden agruparse adecuadamente en seis clases según la clasificación de la IUPAC de la figura 13. Los cinco primeros tipos de la clasificación fueron propuestos originalmente por Brunauer, Deming y Teller, denominada comúnmente como clasificación Brunauer

(1945). La clasificación de la IUPAC de 1985 de la figura 13 incluye también el tipo VI que fue observado más recientemente [70].

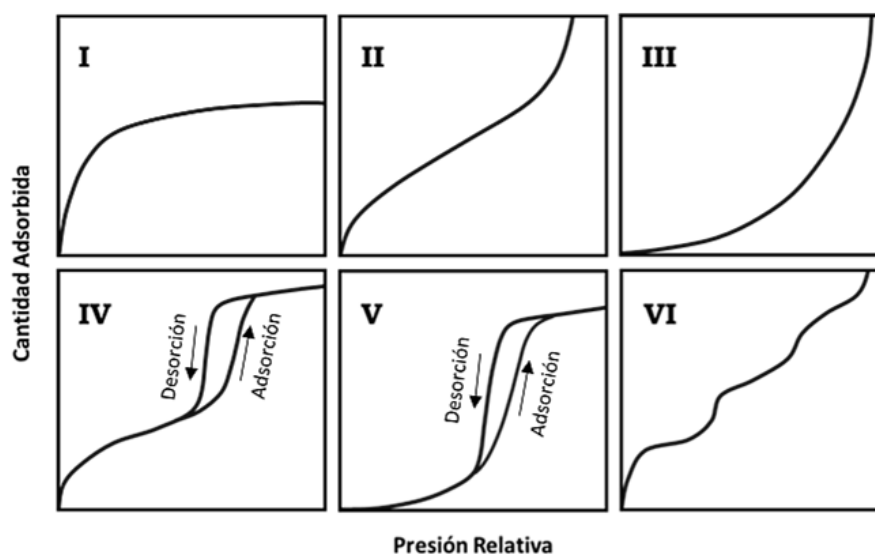


Figura 13. Tipos de isothermas de adsorción/desorción según la clasificación de la IUPAC [70].

De acuerdo con la bibliografía [71], el tipo I o isoterma de Langmuir corresponde a curvas de adsorción de sólidos con microporos que adsorben el gas a bajas presiones y permanecen en un valor casi constante en un amplio rango de presiones, una vez se ha completado el llenado de los microporos y se ha formado una monocapa de adsorbato, como ocurre en la mayoría de los procesos de quimisorción. El tipo II es característico de curvas de adsorción isothermas de sólidos macroporosos o no porosos en los que se forma una monocapa inicial cuyo espesor se incrementa a medida que aumenta la presión (adsorción en multicapa), sin que se produzca histéresis entre adsorción y desorción. El tipo III es indicativo de isothermas de adsorción con interacciones débiles entre el sólido y el gas, lo que conduce a recubrimientos desiguales con partes limpias, partes cubiertas con monocapa y partes cubiertas con multicapa, como es el caso de algunos óxidos metálicos. El tipo IV corresponde a curvas de adsorción con histéresis características de sólidos mesoporosos que se llenan por condensación capilar a partir de presiones medias. Las curvas de adsorción tipo V son poco comunes y se justifican postulando una baja afinidad entre el sólido y el gas con existencia de histéresis entre la adsorción y la desorción. El tipo VI o isoterma escalonada es la menos común de todas las isothermas y se asocia con procesos de adsorción cooperativos que contribuyen a que cada capa favorezca la formación de la siguiente, de modo que la adsorción se produce capa a capa.

En 1937, Brunauer y Emmet utilizaron los resultados de las curvas isothermas de adsorción de nitrógeno de tipo II para determinar la superficie específica de sólidos. La evidencia empírica indicó que el cambio de adsorción monocapa a multicapa ocurre al comienzo de la sección media de la isoterma [72]. Apoyándose en esta propuesta, Brunauer, Emmett y Teller publicaron un método (método BET), el cual aún se utiliza como procedimiento estándar para la determinación de la superficie específica [73]. El método BET, ampliamente utilizado para isothermas de adsorción tipo II y tipo IV, consiste en la determinación de la cantidad de gas requerido para cubrir la superficie exterior y los poros internos accesibles de un sólido con una monocapa completa de adsorbato, dejando sin detectar los poros

inaccesibles. Según el método BET, la cantidad de gas para formar la monocapa completa puede ser calculada a partir de la isoterma de adsorción usando la siguiente expresión:

$$\frac{P/P_0}{n_a(1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec. 9})$$

siendo el término  $P/P_0$  la presión relativa de nitrógeno gas,  $n_a$  la cantidad de gas adsorbida expresada preferentemente en moles por gramo,  $n_m$  la cantidad de gas necesaria para formar la monocapa expresada en moles por gramo y  $C$  el parámetro BET adicional que limita el número de capas sobre la superficie [74]. La ecuación propuesta establece una relación entre la cantidad de gas adsorbida y la presión relativa con únicamente dos parámetros de ajuste,  $n_m$  y  $C$ . Una vez determinado  $n_m$ , la superficie específica por masa de material ( $S_{BET}$ ), expresada como metro cuadrado por gramo, puede calcularse considerando un valor medio de superficie ocupada por cada molécula en la monocapa completa:

$$S_{BET} = n_m a_m N_A \quad (\text{Ec. 10})$$

donde  $S_{BET}$  es la superficie específica,  $n_m$  es la cantidad de gas en la monocapa,  $a_m$  el área de la sección transversal de una molécula y  $N_A$  el número de Avogadro. Admitiendo que  $a_m = 0,162 \text{ nm}^2$  para el nitrógeno a 77,3 K, de la ecuación 10 resulta:

$$S_{BET} = 9,76 \cdot 10^4 n_m \quad (\text{Ec. 11})$$

Por su parte, el uso de la adsorción de nitrógeno para el análisis de los tamaños de poro data de finales de la década de 1940 y se basa en la aplicación de la ecuación de Kelvin (ecuación 1), con corrección por el espesor multicapa en las paredes de los poros. Entre los diferentes procedimientos computacionales propuestos, el método ideado por Barrett, Joyner y Halenda (método BJH) sigue siendo el procedimiento más popular para obtener la distribución de tamaños de poro a partir de las isotermas de nitrógeno. El método combina la teoría de la adsorción física con la condensación capilar en poros de forma cilíndrica y está limitado a poros de tamaño pequeño en el rango de los mesoporos [75].

## 1.5 Revalorización de residuos en baldosas cerámicas

El proceso de fabricación de baldosas cerámicas ofrece una excelente oportunidad para reciclar diferentes tipos de residuos de naturaleza tanto orgánica como especialmente inorgánica. Ello es posible debido al tratamiento térmico a temperaturas elevadas que tiene lugar, el cual permite la eliminación o inertización de muchos tipos de residuos. Puesto que la mayoría de las baldosas cerámicas se esmaltan, a excepción de algunas baldosas de gres porcelánico de porosidad extremadamente baja (porcelánico técnico), el soporte constituye la parte de la baldosa más propicia para la introducción de residuos. Por ello, además de baldosas con funcionalidad para regular la humedad, se considera el desarrollo de soportes cerámicos más sostenibles formulados con residuos de diferentes industrias, integrando el concepto de economía circular en el producto.

Las posibilidades finales de reciclado van a depender fundamentalmente de las modificaciones que se produzcan en las propiedades tecnológicas tras la cocción, pues es necesario mantener unas contracciones lineales y densidades aparentes similares a los productos cerámicos tradicionales sin residuo y cumplir con las absorciones de agua establecidas para cada tipo de producto según lo indicado en la tabla 2. En este sentido, es deseable que las composiciones químicas y mineralógicas no se vean especialmente alteradas para evitar problemas.

Con relación a los residuos de naturaleza orgánica, cabe tener presente que éstos sufren un proceso de descomposición térmica y oxidación, dejando una porosidad residual que ha sido objeto de investigación para, por ejemplo, su aplicación en la producción de cerámicas porosas. Este es el caso de la utilización de residuos agroindustriales para la fabricación de membranas cerámicas [76]. Sin embargo, aunque la reutilización de residuos orgánicos es factible, sus aplicaciones industriales son escasas ya que la función del componente residual se limita exclusivamente a la formación de porosidad en el producto cerámico final. Por este motivo, el aprovechamiento de los residuos de naturaleza inorgánica es mucho más interesante, tanto por la variedad de residuos como por las diferentes funciones que pueden desempeñar en las composiciones cerámicas [77].

La revalorización de residuos inorgánicos en la fabricación de baldosas cerámicas comenzó a ser abordado en la década de 1980 [78]. En aquella época, el interés de la industria por la reutilización de residuos era muy limitado y la mayoría de los esfuerzos se centraban en mantener o aumentar la calidad de los productos y reducir los costes de fabricación. Además, había poca preocupación en la sociedad por la generación y el uso de los residuos. Los primeros trabajos incluían residuos de naturaleza muy diversa, que podían provenir de la minería, la industria papelera, el petróleo, las centrales térmicas o las incineradoras, entre otras industrias [79], [80]. Sin embargo, con el paso del tiempo, la conciencia social sobre el medio ambiente y los residuos aumentó, generando una mayor actividad científica e industrial relacionada con el reciclaje y la reutilización a principios de siglo. Fue entonces cuando el reciclaje completo de las aguas residuales y los residuos sólidos del propio proceso se consolidó en la etapa de preparación del polvo atomizado [81], [82].

El interés en la valorización de residuos mediante su incorporación en composiciones cerámicas ha alcanzado su máximo nivel en los últimos años, en los que se asume una limitación de los recursos naturales disponibles y un problema creciente en el impacto ambiental por la cantidad de residuos que genera una población en constante crecimiento. Bajo estas premisas, adquiere gran importancia el reciclaje y la reutilización como principios básicos de una economía circular en la que se minimiza la generación de residuos, pudiéndose utilizar éstos como materias primas secundarias tanto en el mismo proceso como en otros.

Como objetivos de la intensa actividad que se está desarrollando, están no sólo la evaluación de la viabilidad técnica de la valorización de un determinado residuo en mayor o menor cantidad en las composiciones cerámicas, sino que la reutilización atienda a criterios de sostenibilidad económica y medioambiental. Por ello, es importante que la reutilización del residuo reduzca el impacto ambiental y la

huella de carbono de procesos y productos, al tiempo que la función del residuo en la composición puede ser diversa.

Por un lado, una función común de los residuos reutilizados en composiciones cerámicas es la de actuar como material de baja temperatura de fusión, de naturaleza vítrea o vitrocrystalina. Este es el caso de los residuos de vidrio, las cenizas volantes de central térmica o incineradora, algunos residuos mineros o las escorias de alto horno [83], [84]. Los estudios con estos residuos han demostrado la viabilidad de utilizar proporciones variables, generalmente de hasta el 25 % en peso, sustituyendo parcialmente materias primas fundentes como la arcilla o el feldespato.

Por otro lado, también se ha analizado la incorporación de residuos de alta temperatura de fusión cuyo papel es el de material de relleno en la composición como sustituto parcial del cuarzo. De acuerdo con esta línea de actuación, se encontrarían residuos refractarios como las arenas de fusión, los residuos de hornos de fusión, las chamotas de productos cerámicos como porcelana sanitaria o ladrillos y algunos residuos procedentes de la construcción y demolición de edificios [85], [86]. En estos casos, el porcentaje de incorporación, dependiendo de la naturaleza del residuo, puede ser mayor y llegar hasta un 30 o 40 % en peso de media.

Una propuesta adicional es la de incorporar óxidos alcalinotérreos, como óxido de calcio, sustituyendo al carbonato cálcico en composiciones de revestimiento o azulejo con elevada porosidad (grupo BIII en tabla 2). Algunos ejemplos de residuos con esta función son los residuos de polvo de mármol, algunos residuos de industria papelera o ciertas escorias de alto horno o horno de arco eléctrico [79], [87]. Aunque en algunos casos se ha estudiado la sustitución completa del carbonato cálcico, a menudo la sustitución sólo puede ser parcial debido a que los residuos incorporan otros óxidos cromóforos o fundentes que pueden alterar el comportamiento y propiedades del producto final [88]. Recientemente, se ha probado también el uso de polvo de horno procedente de la industria cementera como fuente de óxido de calcio para sustituir a la calcita. Aunque es posible sustituir gran parte de la calcita, el contenido en sulfatos e iones alcalinos limita mucho su aplicación industrial [89].

La combinación de residuos con diferente función facilita la incorporación de una mayor proporción de éstos en la composición final, pudiendo superar el 50 % [90]. Por ello, la formulación de soportes sostenibles que maximicen la revaloración de residuos debe atender, entre otros, a la función que desarrolla cada uno de ellos y las interacciones de las distintas combinaciones.



# **CAPÍTULO 2**

## **OBJETO DE LA TESIS**





## 2.1 Objetivos

El objetivo principal de la tesis es el desarrollo de baldosas cerámicas que permitan regular la humedad en espacios interiores a partir de recubrimientos que incorporen una funcionalidad de autorregulación de humedad y puedan depositarse sobre diferentes sustratos cerámicos. Ello permitirá conseguir ambiente más saludables y confortables de forma pasiva.

De este objetivo principal se derivan los siguientes objetivos secundarios:

- Analizar la capacidad de regulación de humedad de materias primas y composiciones cerámicas a partir de la determinación de curvas isotermas de adsorción-desorción, proponiendo un modelo de ajuste que facilite la comparación entre resultados. Puesto que existe una relación entre la regulación de humedad y la existencia de una estructura mesoporosa en el seno del material, los parámetros del ajuste también deberían poder relacionarse con los parámetros que definen dicha microestructura como el tamaño medio de poro, la distribución de tamaños de poro o el volumen de los mismos.
- Desarrollar un recubrimiento funcional que pueda depositarse sobre sustratos cerámicos de distinta naturaleza y someterse a los ciclos de cocción habituales, con temperaturas máximas que pueden superar 1200 °C. Ello supone un importante avance en relación con los materiales reguladores existentes a nivel comercial, los cuales se encuentran limitados por la temperatura máxima de cocción y el efecto perjudicial que provoca sobre la porosidad y los mesoporos. Para ello será necesario estudiar y optimizar las composiciones que constituyan el recubrimiento.
- Desarrollar un soporte que incorpore residuos inorgánicos en su composición, siguiendo los principios de la valorización de residuos y la economía circular. Este soporte, podría desempeñar su papel en la baldosa final junto con el recubrimiento funcional, dando lugar, en su conjunto, a una baldosa de gran sostenibilidad para la reducción del impacto medioambiental y contribuir a la descarbonización del sector cerámico.
- Diseñar y poner en fabricación las baldosas cerámicas con el recubrimiento funcional. Para ello será necesario definir y poner a punto las capas decorativas que permitan obtener los exigentes acabados estéticos y superficiales propios de las actuales baldosas cerámicas, sin comprometer la capacidad reguladora de humedad. No será, por tanto, posible cubrir e impermeabilizar el recubrimiento funcional en su totalidad, dejando zonas del mismo destapadas para que se produzca el intercambio de vapor con el ambiente. En este sentido, es de gran utilidad la utilización de tecnología inkjet y la impresión digital de alta descarga que facilitan la obtención de capas discontinuas o en trama.
- Validar la funcionalidad reguladora de humedad de las baldosas cerámicas en demostradores o pequeños habitáculos que simulen los recintos interiores de una vivienda y monitorizar su desempeño. Ello permitirá ir más allá de una simple experimentación a nivel de laboratorio y obtener resultados más cercanos a las condiciones de uso final.

En definitiva, se trata de abordar la mejora de la salubridad y el confort en espacios interiores mediante baldosas cerámicas con funcionalidad reguladora de humedad, mejorando la eficiencia energética, disminuyendo la necesidad de ventilación y el consumo energético, promoviendo la valorización de residuos y reduciendo el impacto ambiental.

## 2.2 Plan de trabajo

El plan de trabajo a seguir se dispone según las etapas detalladas en el esquema de la figura 14.

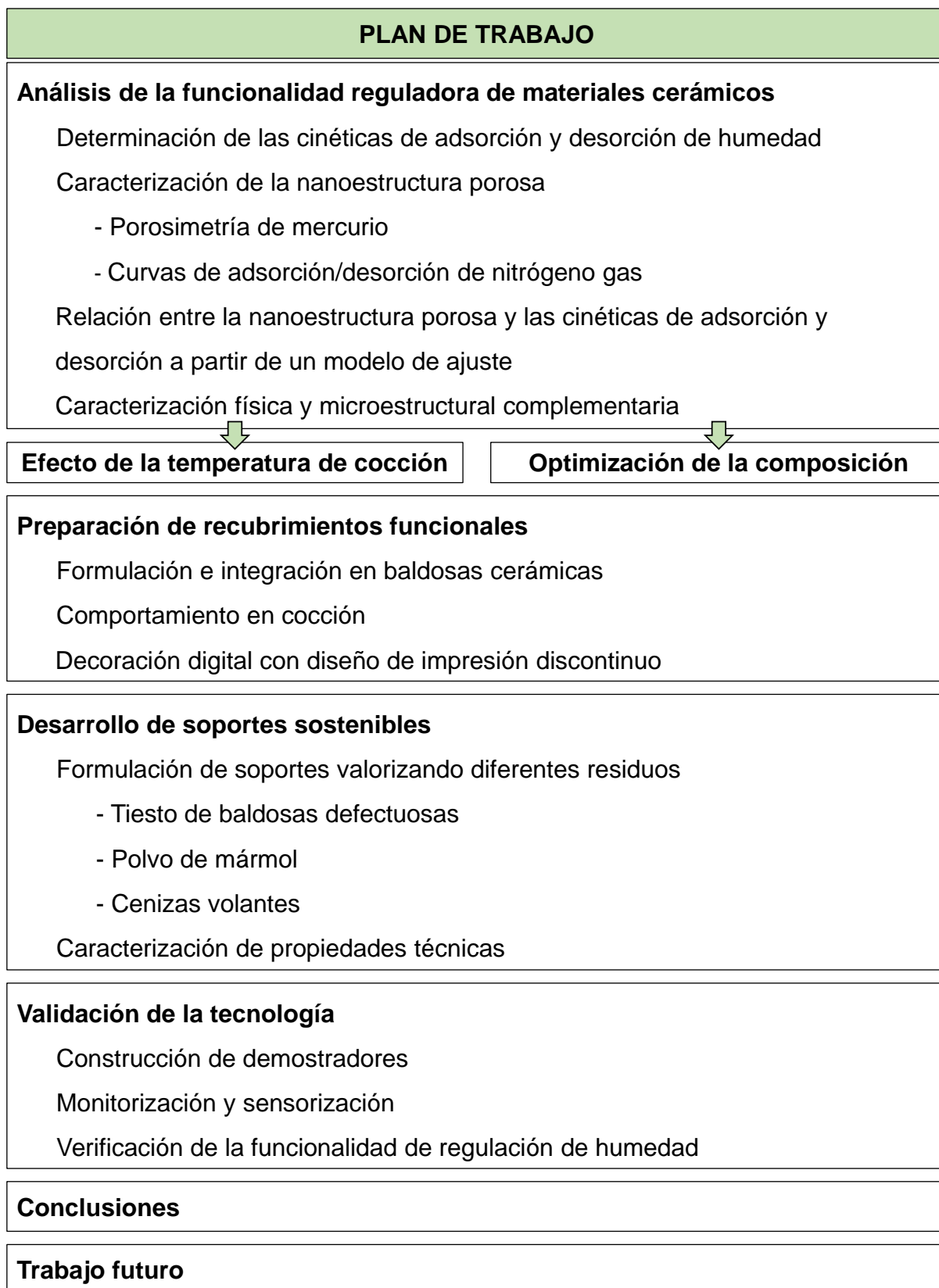


Figura 14. Esquema del plan de trabajo de la tesis doctoral.

De acuerdo con el esquema, en primer lugar se realizará un análisis de la funcionalidad reguladora de diferentes materiales cerámicos. Será necesario seleccionar los materiales potenciales para regular la humedad con la nanoestructura porosa requerida y realizar una caracterización física y funcional que determine su idoneidad para formar parte del recubrimiento. La caracterización comprenderá, al menos, la determinación de las cinéticas de adsorción y desorción de vapor de agua al variar la humedad en ciclos de 24 horas a temperatura constante (isotermas) y la caracterización de la nanoestructura porosa mediante porosimetrías de mercurio y las curvas de adsorción/desorción de nitrógeno gas (norma ISO 9277:2010) [91]. El comportamiento durante la adsorción y la desorción de humedad se ajustará a un modelo de isotermas de adsorción y se relacionará con los principales parámetros de la nanoestructura porosa, atendiendo a la superficie específica y la distribución de tamaños de poro. Análisis químicos por fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizarán para completar la caracterización física y microestructural. Durante el análisis, se precisará el efecto de la temperatura de cocción sobre la nanoestructura porosa y, por ende, sobre la capacidad del material para regular la humedad. Esto posibilitará la optimización de la formulación y la evaluación de la potencial aplicación con la funcionalidad propuesta.

A partir de los resultados de la primera etapa, se formularán los recubrimientos y se analizará su integración en baldosas cerámicas. Está previsto que la aplicación final industrial se realice a campana, formando una cortina continua de material que se deposita sobre los soportes al atravesarla. La aplicación obligará, por tanto, a la preparación de barbotinas con las propiedades reológicas apropiadas para ello. El comportamiento en cocción también deberá considerarse, garantizando el acoplamiento del recubrimiento con el soporte y la capacidad de regulación de humedad. El recubrimiento deberá poder decorarse mediante tintas inkjet, tecnología de impresión ampliamente implantada en el sector cerámico que permite multitud de efectos decorativos con alto grado de personalización a coste reducido, y esmaltes o granillas aplicadas de forma discontinua, a fin de permitir el intercambio de vapor de agua entre el ambiente y el recubrimiento funcional. Se realizarán los ensayos pertinentes con objeto de verificar las posibles modificaciones de las capas decorativas sobre la capacidad de regulación de humedad.

Aunque el recubrimiento deberá poder incorporarse sobre cualquier tipo de baldosa cerámica, se desarrollarán soportes sostenibles con un porcentaje elevado de residuos de diferentes industrias y sectores afines al cerámico siguiendo el modelo de economía circular con reciclado y reutilización de recursos y materias primas. Los residuos que se considerarán son tiesto triturado de baldosas cocidas defectuosas, residuos de polvo de mármol y cenizas volantes de central térmica. Los residuos de baldosas cocidas son materiales de interés para la reutilización por su semejanza en composición con el producto a desarrollar. El polvo de mármol, proveniente de la manufactura y manipulación mecánica de bloques de mármol, tiene utilidad como fuente de óxido de calcio. Las cenizas volantes, provenientes de la combustión de carbón en centrales térmicas, son materiales de naturaleza vítrea que han sufrido un proceso térmico a elevada temperatura. No se descarta la utilización de otros residuos de disponibilidad industrial. Los soportes formulados se caracterizarán a fin de determinar las propiedades técnicas en relación con los soportes utilizados en la fabricación de baldosas cerámicas, considerando especialmente el comportamiento en cocción (contracción, absorción de agua y coeficientes de expansión térmica) y las propiedades mecánicas finales. Esta actividad es complementaria al resto y será posible realizarla en paralelo.

Una vez preparadas las baldosas cerámicas, se procederá a la validación de la funcionalidad reguladora de humedad en espacios interiores. El análisis de la capacidad reguladora de humedad se realizará a partir de demostradores con las paredes revestidas con el material cerámico. Con fines comparativos, se preparará un demostrador con baldosas con recubrimiento funcional y otro demostrador con baldosas convencionales a modo de referencia o blanco. El diferente comportamiento de los demostradores permitirá evaluar la utilidad de la solución propuesta a una escala superior a la alcanzada con los ensayos de laboratorio.

Finalmente, a partir de los resultados obtenidos se realizará una discusión sobre los mismos, se formularán las conclusiones pertinentes y se establecerá el trabajo futuro.

# **CAPÍTULO 3**

## **MATERIALES Y METODOLOGÍA**



## 3.1 Materiales

A continuación, se describen los materiales considerados para la formulación del recubrimiento funcional, los residuos de diferentes industrias, las materias primas arcillosas utilizadas para la preparación a escala de laboratorio del soporte sostenible y los materiales para la fabricación industrial de las baldosas utilizadas en los demostradores.

### 3.1.1 Materias primas y composiciones para el recubrimiento funcional

Como materias primas y composiciones utilizadas en cerámicas de elevada porosidad que pudieran inicialmente ser consideradas para la formulación del recubrimiento con funcionalidad reguladora de humedad, se tuvieron en cuenta las siguientes:

- Una composición industrial en forma de polvo atomizado utilizado comúnmente en la fabricación de baldosas de revestimiento o azulejos, suministrada por la empresa Realonda, S.A. De acuerdo con la tabla 2, este tipo de composiciones da lugar a productos cerámicos con porosidad superior a 10 %, aunque no tienen capacidad para regular la humedad.
- Una materia prima arcillosa con alto contenido en carbonatos procedente de la provincia de Valencia que se utiliza para la fabricación de ladrillos y tejas. Durante la cocción, los carbonatos se descomponen dando lugar a óxidos de elementos alcalinotérreos, fundamentalmente calcio, junto con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) que origina la porosidad [92].
- Una composición industrial en forma de polvo atomizado que se emplea en la fabricación de cerámica tipo mayólica o loza con elevada porosidad. Esta composición contiene aproximadamente un 25 o 30 % de dolomita (carbonato de calcio y magnesio).
- Un polvo atomizado basado en gibbsita que se utiliza en la fabricación de cerámica porosa con aplicación en cosmética para la impregnación de muestras de perfume. Esta composición fue suministrada por la empresa Vicar, S.A. ubicada en Manises, provincia de Valencia.

La última composición resultó de especial interés y a partir de ella se realizaron nuevas composiciones con objeto de incrementar la capacidad reguladora de humedad de la formulación final para el recubrimiento funcional. Debido al papel fundamental de la microestructura de la gibbsita en los procesos de adsorción y desorción de vapor de agua, se utilizó también gibbsita como materia prima para el estudio y optimización del efecto composicional. Junto a la gibbsita, se empleó cuarzo de tamaño fino (tamaño medio de partícula en torno a 3 µm) por el efecto que tiene para aumentar el coeficiente de expansión térmica y comprobar el efecto que ejerce sobre la capacidad reguladora de humedad en la composición.

### 3.1.2 Residuos y materias primas para el soporte sostenible

Para el desarrollo del soporte sostenible se utilizaron diferentes residuos junto con una materia prima arcillosa que proporcionase una plasticidad y una compacidad acordes al procesado cerámico.

Los residuos utilizados fueron seleccionados siguiendo los criterios de disponibilidad de uso a escala industrial, localización cercana a la zona de fabricación (provincia de Castellón) y función del residuo en la composición formulada. De acuerdo con estos criterios, los residuos finalmente empleados fueron tiesto de baldosas cocidas defectuosas de la propia industria de Castellón, residuos de polvo de mármol de la Región de Murcia y cenizas volantes de una central térmica en la provincia de Teruel; según se describen a continuación:

- Residuos triturados de baldosas cocidas defectuosas (tiesto cocido). En la propia industria cerámica de Castellón se genera en torno a 2 o 3 % de productos cerámicos defectuosos que no pueden ser comercializados, lo que supone alrededor de 200 kt/año de residuos, de los cuales sólo una pequeña fracción son reutilizados. Estos materiales pueden triturarse y molturarse para ser reaprovechados sin grandes problemas en el proceso cerámico, desempeñando una importante labor en el producto por su similar composición en relación con el soporte cerámico final.
- Residuos de polvo de mármol. En el sur de la Comunidad Valenciana, la Región de Murcia y la parte más oriental de Andalucía se concentra un importante sector manufacturero de productos de mármol. El sector genera una cantidad considerable de residuo proveniente de la extracción, corte y tratamiento de los bloques de mármol, a razón de más de 75 kt/año en base seca. Aunque parte de esta cantidad se emplea como árido en construcción, su utilización es especialmente interesante en la fabricación de soportes de azulejo como sustituto del carbonato cálcico que se utiliza como ingrediente aportador de óxido de calcio y generador de porosidad.
- Cenizas volantes de central térmica. Si bien existe en España un proceso para reducir y cerrar las centrales térmicas de carbón, aún siguen en funcionamiento centrales de este tipo que generan electricidad a partir de procesos de combustión de dicha materia prima. Estas centrales producen una cantidad de cenizas volantes que puede suponer hasta un 25 % de la masa total de carbón quemado. Las cenizas son materiales que han sufrido un proceso térmico a elevada temperatura y la viabilidad de su uso como materia prima fundente en soportes de baldosas cerámicas ya ha sido probada en diferentes estudios [93].

Junto con estos residuos, se utilizó una arcilla caolinítica de alta plasticidad, tipo “ball clay” o arcilla de bola. Este tipo de arcillas son comúnmente utilizadas en la fabricación de baldosas cerámicas para aumentar la plasticidad de la composición, mejorar la compacidad de la pieza y asegurar un buen comportamiento durante el prensado.



### 3.1.3 Materiales para las baldosas y la construcción de los demostradores

Para la fabricación industrial de las baldosas cerámicas se prepararon barbotinas o suspensiones acuosas desarrolladas a partir de las composiciones optimizadas para el recubrimiento funcional, utilizando los dispersantes y aditivos típicos cerámicos para la adecuación de la viscosidad y las propiedades reológicas (tripolifosfato y metasilicato sódicos, entre otros). El uso de estos aditivos permite la utilización de barbotinas con elevado contenido en sólidos, superior a 65 %, para la aplicación en cortina continua mediante campana.

Aunque a nivel de laboratorio se desarrollaron soportes sostenibles revalorizando diferentes residuos, los soportes utilizados para las baldosas cerámicas con funcionalidad reguladora de humedad se prepararon a partir de polvos atomizados típicos de gres porcelánico. Ello fue debido a la dificultad que entrañó la implementación industrial de este tipo de cambios para producciones limitadas entre otros. Así, se utilizaron las composiciones habituales siguiendo la programación industrial de la empresa fabricante (Realonda, S.A.). La utilización de gres porcelánico atendió también a un criterio comercial, por el mayor valor añadido de comercialización del producto con mejores prestaciones técnicas dentro de las baldosas cerámicas. A fin de mejorar la adhesión entre recubrimiento funcional y soporte y reducir las tensiones de acoplamiento, sobre los soportes se depositó una capa de engobe, según se realiza comúnmente en la fabricación de baldosas convencionales.

Para la decoración de las baldosas reguladoras, se utilizaron tintas cerámicas para impresión digital con tecnología inkjet. Las baldosas se recubrieron con una capa de esmalte discontinua para mejorar la apariencia estética, proteger la superficie del recubrimiento frente al rallado, la abrasión y las manchas y permitir el intercambio de vapor de agua con el ambiente. Para ello, se utilizaron inicialmente granillas o esmaltes en seco, pero posteriormente se utilizaron barbotinas de esmalte preparadas para aplicación mediante tecnología digital de alta descarga "glazejet". Las tintas y los vidriados se seleccionaron siguiendo criterios de diseño para obtener baldosas con efectos decorativos acordes a las tendencias actuales.

Finalmente, para la construcción de los demostradores y validar la capacidad de regulación de humedad de las baldosas con el recubrimiento funcional, se utilizaron los materiales habituales en construcción: ladrillos huecos y perforados, forjados y bovedillas, rasillas, aislantes, cemento, grava, pintura, etc. En uno de los demostradores se utilizaron las baldosas fabricadas con regulación de humedad para revestir las paredes internas, mientras que en el otro se utilizaron baldosas convencionales de gres porcelánico esmaltado a modo de blanco o referencia. Con objeto de evitar infiltraciones de agua y fugas de humedad, la solera se recubrió con pintura impermeabilizante. Por su parte, para reducir el intercambio de calor con el exterior y mantener una temperatura más constante, se empleó aislante en la construcción de la cubierta y cámara de aire en la fachada.

## 3.2 Métodos de preparación

Aunque los métodos de preparación de las diferentes composiciones, probetas, baldosas y materiales se detallan en los artículos de la tesis, a continuación, se realiza una descripción general de los mismos.

### 3.2.1 Preparación de probetas de laboratorio

Las probetas de laboratorio se prepararon siguiendo un proceso similar al cerámico tradicional por vía húmeda, en el cual el polvo atomizado o material pulverulento se prensa, se seca y se cuece a alta temperatura. El material pulverulento se obtuvo después de una etapa de molienda por vía húmeda con agua, la cual puede venir precedida de una trituración o molturación vía seca dependiendo del tamaño inicial de los aglomerados.

#### 3.2.1.1 Trituración y molturación vía seca

Las materias primas y residuos de tamaño inicial grande, como las baldosas cocidas defectuosas, se trituraron con un triturador de mandíbulas y, seguidamente, se sometieron a una molienda vía seca en un molino de martillos hasta obtener un material pulverulento con tamaños de partícula inferiores a 500  $\mu\text{m}$  (figura 15).



Figura 15. Equipos para la molienda vía seca, triturador de mandíbulas a la izquierda y molino de martillos a la derecha.

#### 3.2.1.2 Molienda vía húmeda

Las composiciones que no estaban en forma de polvo atomizado se prepararon por molienda vía húmeda, usando agua como medio líquido. Para ello se utilizaron molinos planetarios con jarras y bolas de alúmina (figura 16). Como rutina, las suspensiones se molturaron durante 10 minutos a una velocidad de rotación de 410 rpm, lo que permite reducir el tamaño de partícula y adecuarlo a los requisitos del proceso de prensado de forma similar a como se prepara en la práctica industrial, con un rechazo inferior a 8 % en tamiz de 63  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, las suspensiones se secaron en lámparas infrarrojas y se obtuvo un material pulverulento seco por desmenuzando en molinillo de aspas y subsiguiente molienda en seco con los mismos elementos de molturación.



Figura 16. Molino planetario con jarra para la molturación vía húmeda.

### 3.2.1.3 Conformado de probetas por prensado

El polvo atomizado o el material pulverulento obtenido por molienda y secado, según el caso, se humectó a un contenido en humedad de 5,5 % en base seca. A continuación, se prensó uniaxialmente para conformar probetas cilíndricas de 40 mm de diámetro y espesor máximo entre 7 y 8 mm mediante prensas hidráulicas de laboratorio manuales o automáticas como las de la figura 17. La presión de prensado se ajustó dependiendo del material y así se indica en los diferentes artículos de la tesis. En cualquier caso, se utilizó una presión no superior a 250 kg/cm<sup>2</sup> para el conformado de las probetas de soportes porosos de azulejo con o sin residuos, una presión de 300 kg/cm<sup>2</sup> para las probetas preparadas con las composiciones para regular la humedad y una presión igual a 400 kg/cm<sup>2</sup> para las probetas de soporte de gres porcelánico.

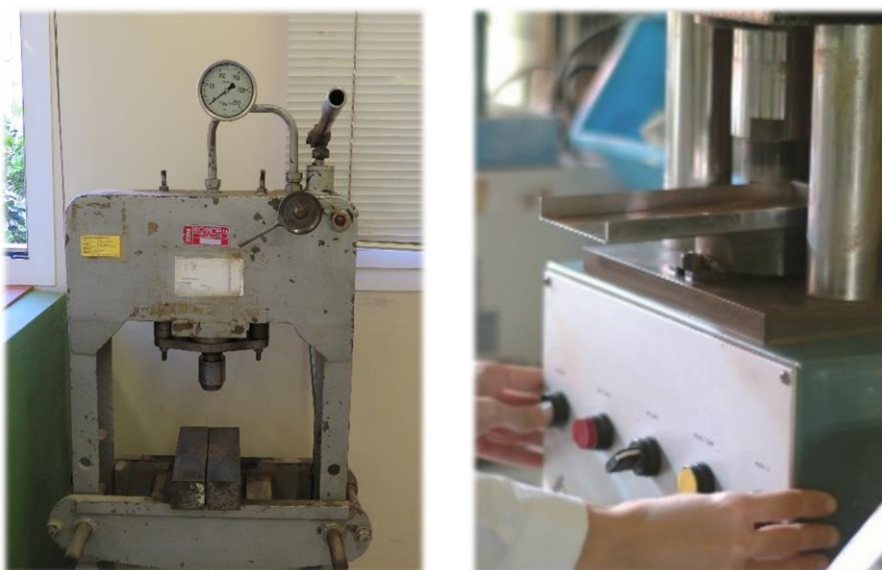


Figura 17. Prensas hidráulicas de laboratorio, manual a la izquierda y automática a la derecha.

### 3.2.1.4 Cocción

Las probetas, una vez conformadas y secadas en estufa a 110 °C para eliminar el agua, se cocieron en hornos de laboratorio para obtener las piezas cocidas finales. Por defecto, las cocciones se realizaron en hornos eléctricos de laboratorio (Horno rápido, Pirometrol) siguiendo ciclos de cocción que intentan imitar las condiciones de sinterización que ocurren en los hornos industriales. Así, el ciclo de cocción se compone de una rampa inicial hasta 500 °C, con una velocidad de calentamiento aproximada de 70 °C/min, seguida de una rampa a 25 °C/min hasta la temperatura máxima de cocción y un tiempo de permanencia de 6 minutos a temperatura máxima. Sin embargo, debido a problemas de rotura en algunas probetas, también tuvieron que utilizarse ciclos más largos. De este modo, las probetas formuladas con materiales para regular la humedad, fundamentalmente gibbsita, fueron cocidas en otro tipo de hornos eléctricos de laboratorio más lentos (RHF 1400, Carbolite), los cuales permiten un mejor control de la temperatura. En este caso, la rampa de calentamiento se realizó a una velocidad de 5 °C/min hasta temperatura máxima con un tiempo de permanencia igual a 6 minutos.

Las cocciones se realizaron a diferentes temperaturas máximas, puesto que la capacidad de regulación de humedad depende de la temperatura. La temperatura máxima se hizo variar desde 1000 °C, temperatura adecuada para la sinterización de algunas cerámicas porosas, hasta 1250 °C, temperatura muy elevada para la sinterización de los productos o baldosas más habituales. Cabe tener presente, por ejemplo, que las baldosas de gres porcelánico esmaltado siguen ciclos de cocción con temperaturas máximas cercanas a 1200 °C [94]. El intervalo de temperatura analizado según la ocasión para los diferentes productos considerados se detalla en cada uno de los artículos que se incluyen en la tesis.

En la figura 18 se muestran imágenes de los hornos eléctricos de laboratorio utilizados.



Figura 18. Hornos de laboratorio, horno rápido de Pirometrol a la izquierda y RHF 1400 de Carbolite a la derecha.

### 3.2.2 Preparación de baldosas industriales con funcionalidad de regulación de humedad

Las baldosas industriales se prepararon siguiendo el esquema de la figura 5, añadiendo una capa de recubrimiento funcional antes de la decoración y del ulterior esmalte protector. El esmalte protector se aplicó parcialmente sobre la superficie dejando zonas de la pieza sin cubrir para que se pueda intercambiar el vapor de agua entre el recubrimiento y el ambiente.

Los soportes se prepararon a partir de polvo atomizado de gres porcelánico usando una prensa industrial (PH-2590, Sacmi). Mediante esta prensa se conformaron soportes hexagonales de 16,5 cm de lado y aproximadamente 9 mm de espesor.

Sobre los sustratos cerámicos secos, tras paso por el secadero industrial, se depositó la capa de engobe y posteriormente el recubrimiento funcional, ambos en forma de cortina continua mediante aplicación a campana. En la figura 19, se muestra una imagen del proceso de aplicación del recubrimiento.



*Figura 19. Aplicación de recubrimiento a campana, en forma de cortina continua.*

Las baldosas con el recubrimiento funcional se decoraron mediante tintas y esmaltes a modo de protección aplicados de forma discontinua mediante una máquina de impresión digital (S7, Kerajet) con distintos cabezales en función del gramaje a depositar. Finalmente, las piezas se cocieron en un horno industrial de rodillos con doble canal (FBS-2850, Sacmi) siguiendo un ciclo térmico estándar de 50 minutos de duración con una temperatura inferior de 1185 °C y una temperatura superior de 1170 °C.

En la figura 20, se muestra una imagen de las baldosas finales con el recubrimiento y la decoración.



Figura 20. Baldosas cerámicas con funcionalidad reguladora de humedad.

### 3.2.3 Construcción y monitorización de demostradores

Se construyeron dos habitáculos de pequeñas dimensiones, de 2,3 m de lado, en el campus de la Universitat Jaume I (UJI) de Castellón. Éstos se equiparon con dispositivos para modificar la humedad y su respuesta se monitorizó a lo largo de diferentes ciclos o condiciones ambientales mediante el uso de sensores.

Uno de los habitáculos se alicató con las baldosas funcionales, mientras que el otro se alicató con baldosas de gres porcelánico convencional. En la figura 21 se muestran imágenes de la construcción de los demostradores.



Figura 21. Construcción de los demostradores en el interior del campus de la Universitat Jaume I.

Las medidas de humedad se realizaron mediante termohigrómetros (EasyLog EL-USB-2, Lascar) con capacidad para registrar y almacenar datos de temperatura y humedad relativa a diferentes tiempos, los

cuales fueron verificados en cámara climática mediante el uso de sales saturadas sal-agua. Se utilizaron dos sensores por demostrador a distintas alturas para medir la humedad en el interior, mientras que un sensor adicional se instaló en el exterior protegido del sol y las condiciones climáticas adversas mediante una pequeña visera metálica. Ello que supone un total de seis sensores, tres por demostrador. Las condiciones de humedad en el interior de los demostradores se regularon mediante humidificadores ultrasónicos (7692, EDM) para aumentar la humedad relativa y deshumidificadores por condensación (DH-10, FM) para reducirla, los cuales se muestran en la figura 22. Los equipos se conectaron a la red eléctrica mediante enchufes programables para controlar los tiempos de encendido y apagado.



Figura 22. Humidificador ultrasónico 7692 de EDM a la izquierda y deshumidificador DH-10 de FM a la derecha.

### 3.3 Técnicas experimentales de caracterización

Seguidamente se describen las principales técnicas experimentales para la caracterización de las propiedades de los materiales cerámicos utilizados. Estos comprenden las materias primas y materiales pulverulentos, las probetas de laboratorio preparadas para el desarrollo del recubrimiento funcional y las baldosas industriales con capacidad de regulación de humedad.

#### 3.3.1 Análisis químico y morfológico

La determinación del análisis químico de las diferentes composiciones cerámicas, materias primas y residuos se llevó a cabo mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda (FRX), utilizando materiales de referencia que garantizan la trazabilidad de las medidas. Para ello se utilizó el espectrómetro de fluorescencia de rayos X de la figura 23 (Axios, Panalytical), el cual está equipado con un tubo de Rh a una potencia de 4 kW.

Los análisis se realizaron sobre perlas de material fundido, usando una mezcla de tetraborato y metaborato de litio como fundente. Durante los ensayos, las muestras se exponen a rayos X de longitudes de onda cortas o rayos gamma para provocar la excitación atómica de los elementos y se determina la longitud de onda y la

intensidad de la radiación emitida, lo que posibilita identificar los elementos que componen la muestra y su concentración [95].



Figura 23. Espectrómetro de fluorescencia de rayos X, Axios de Panalytical.

El análisis de las fases cristalinas de las muestras en polvo se realizó por difracción de rayos X (DRX). Esta técnica consiste fundamentalmente en hacer incidir un haz de rayos X de longitud de onda conocida sobre la muestra, el cual es difractado y reflejado con diferentes ángulos e intensidades en función de los planos de la estructura cristalina. De esta forma, se obtiene un difractograma a partir del cual se pueden identificar las especies mineralógicas presentes mediante el uso de las bases de datos del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) para fases cristalinas puras. Además de la identificación de las fases cristalinas presentes en la muestra, la difracción posibilita también un análisis cuantitativo de las mismas por método Rietveld [96].

La figura 24 muestra una imagen del equipo de difracción empleado (D8 Advance diffractometer, Bruker Theta-theta). Durante los ensayos, se utilizó una radiación Cu K $\alpha$  con una longitud de onda de 0,154 nm. Los parámetros del ensayo fueron un voltaje de 30 kV y una intensidad de 40 mA, un intervalo 2 $\theta$  desde 5° hasta 90°, una constante de tiempo de 0,5 s y un tamaño de paso de 0,02°.





Figura 24. Equipo de difracción de rayos X, D8 Advance de Bruker Theta-theta.

### 3.3.2 Distribución de tamaños de partícula

Las distribuciones de tamaños de partícula de las composiciones de soporte tras la molturación vía húmeda se determinaron mediante difracción láser. Esta técnica mide la distribución de tamaño de partícula a partir de la variación angular de la intensidad de la luz dispersada cuando un rayo láser pasa a través de una muestra de partículas en suspensión, teniendo en cuenta que las partículas grandes dispersan la luz en ángulos pequeños mientras que las partículas pequeñas lo hacen en ángulos grandes. A partir de los datos de intensidad de dispersión angular se calcula el tamaño de las partículas que crean el patrón de dispersión, utilizando mayoritariamente la teoría Mie. Esta teoría requiere conocer las propiedades ópticas, índice de refracción y componente imaginario, de la muestra junto con el índice de refracción del dispersante. Además, supone un modelo de esfera equivalente para el cálculo del volumen [97].

La determinación de las distribuciones de tamaños de partícula se llevó a cabo con el difractómetro láser de la figura 25 (Mastersizer 2000, Malvern). El equipo dispone de dos fuentes de luz láser, una luz roja mediante un láser de helio neón y una luz azul mediante una fuente láser de estado sólido, de modo que el rango de medición de distribución de tamaños comprende desde 20 nm hasta 2000  $\mu\text{m}$ .

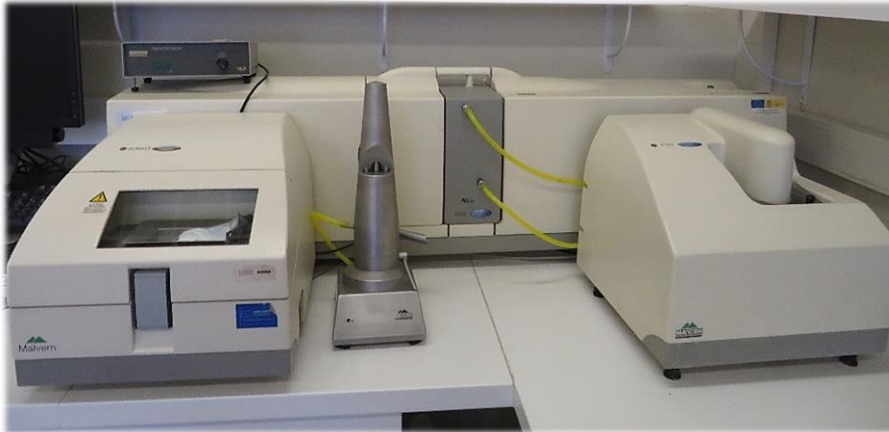


Figura 25. Difractómetro láser, Mastersizer 2000 de Malvern.

### 3.3.3 Caracterización de las propiedades tecnológicas de los materiales cerámicos

La caracterización de las propiedades tecnológicas de los materiales cerámicos comprende la determinación de las densidades aparentes en seco y en cocido, así como la contracción lineal, la absorción de agua y la porosidad de las probetas cocidas

La densidad aparente se determinó a partir del principio de Arquímedes por inmersión en un líquido, en este caso mercurio. Según este método, la densidad aparente de un material puede calcularse a partir de la ecuación 12:

$$\rho_{ap} = \frac{m}{E} \rho_L \quad (\text{Ec. 12})$$

donde:

$\rho_{ap}$ : densidad aparente de la probeta

m: masa de la probeta

E: empuje o masa de líquido desplazado por la probeta

$\rho_L$ : densidad del líquido

La contracción lineal se calculó dimensionalmente a partir de la diferencia entre los diámetros en seco y en cocido de las probetas medidos con pie de rey, definiéndose este parámetro en base seca:

$$CL = \frac{D_s - D_c}{D_s} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 13})$$

siendo:

CL: contracción lineal

$D_s$ : diámetro de la probeta seca sin cocer

$D_c$ : diámetro de la probeta cocida

La absorción de agua se determinó por el método de ebullición basado en la norma ISO 10545-3:1995 [98] o método de impregnación a vacío basado en la norma ISO 10545-3:2018 [27]. En el método de ebullición, las probetas se sumergen en agua hirviendo durante 2 h. En el método de impregnación a vacío, las probetas se

colocan en un recipiente, se reduce la presión hasta alcanzar en torno a 10 kPa, se mantiene durante 30 min y posteriormente se introduce agua hasta cubrir las probetas, dejándolas sumergidas durante 15 min a presión atmosférica. En ambos métodos, las probetas se secan con una gamuza humedecida y se pesan, obteniéndose la absorción de agua por diferencia de masas a partir de la ecuación 14:

$$AA = \frac{m_h - m_c}{m_c} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 14})$$

donde:

AA: absorción de agua

$m_h$ : masa de la probeta húmeda

$m_c$ : masa de la probeta cocida

A partir de los resultados obtenidos de contracción lineal y absorción de agua, pueden elaborarse los diagramas de cocción en los que se representan ambas propiedades frente a la temperatura máxima de cocción en el eje de abscisas. Este tipo de diagramas es de especial interés en la caracterización de los materiales cerámicos, pues determina el comportamiento en cocción de la composición analizada.

Por su parte, la porosidad se calculó a partir de las densidades y las absorciones de agua. La porosidad abierta, expresada en porcentaje, es la relación existente entre el volumen de poros abiertos y el volumen exterior de la probeta y puede obtenerse mediante el producto de la densidad aparente por la absorción de agua:

$$\varepsilon_0 = \frac{V_a}{V} \cdot 100 = \frac{m_h - m_c}{V} \cdot 100 = \rho_{ap} \cdot AA \quad (\text{Ec. 15})$$

siendo:

$\varepsilon_0$ : porosidad abierta

$V_a$ : volumen de poros abiertos

$V$ : volumen total de la probeta

Por su parte, para el cálculo de la porosidad total es necesario conocer la densidad real del material, la cual puede determinarse mediante un picnómetro de helio (AccuPyc II 1340, Micromeritics). La ecuación para el cálculo de la porosidad total en porcentaje es la siguiente:

$$\varepsilon = \frac{\rho_r - \rho_{ap}}{\rho_r} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 16})$$

donde:

$\varepsilon$ : porosidad total

$\rho_r$ : densidad real del material

$\rho_{ap}$ : densidad aparente de la probeta

### 3.3.4 Análisis de las curvas de adsorción y desorción de humedad

La determinación de las curvas de adsorción y desorción de humedad se realizó en la cámara climática de la figura 26 (HC2020, Heraeus Vötsch). Este equipo permite regular las condiciones de temperatura y humedad relativa en su interior de acuerdo con los valores de consigna definidos por el usuario.



Figura 26. Cámara climática, HC2020 de Heraeus Vötsch.

El esquema seguido para la realización de los ensayos se detalla en la figura 27, manteniendo la temperatura constante durante todo el ensayo y modificando la humedad relativa del aire según conveniencia. Inicialmente, las probetas se introducen en la cámara, la temperatura se fija a 23 °C y la humedad relativa a 50 % durante el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio con un mínimo de 16 horas. Posteriormente, las piezas se extraen de la cámara, se determina su masa ( $m_0$ ) y se vuelven a introducir en el interior de la cámara. Seguidamente, manteniendo la temperatura de consigna en 23 °C, se aumenta la humedad relativa a 90 %. Extracciones y pesadas se realizan a períodos de tiempo cada vez mayores ( $m_t$ ) durante un mínimo de 24 h, pudiéndose incrementar el período de muestro hasta tiempos para los cuales no se aprecie variación significativa entre pesadas. Después de cada pesada, las probetas se reintroducen rápidamente en la cámara. La desorción de humedad se determina seguidamente de forma análoga a la adsorción, variando la humedad relativa del aire desde 90 % hasta 50 % y determinando las masas correspondientes.

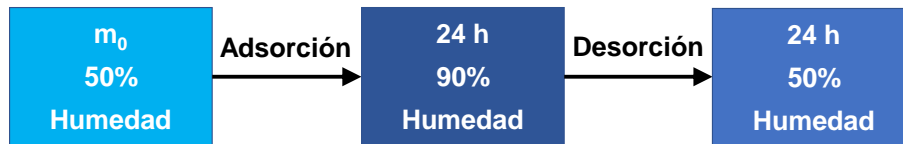


Figura 27. Esquema del procedimiento para la determinación de las curvas de adsorción y desorción de humedad.

A partir de los datos de las pesadas, la cantidad de agua adsorbida para cada período de tiempo ( $q_t$ ) se calcula en porcentaje a través de la ecuación 17:

$$q_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 17})$$

siendo:

- $q_t$ : cantidad de agua adsorbida a un tiempo  $t$
- $m_t$ : masa de la probeta a un tiempo  $t$
- $m_0$ : masa de la probeta al inicio del ensayo ( $t = 0$ )

Por su parte, la reversibilidad se obtiene a partir de la relación en porcentaje entre la cantidad de vapor de agua liberado en la desorción y la cantidad de agua adsorbida:

$$R = \frac{m_{ad} - m_f}{m_{ad} - m_0} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 18})$$

donde:

- R: reversibilidad
- $m_{ad}$ : masa de la probeta tras la adsorción
- $m_f$ : masa de la probeta al final del ensayo (tras ciclo de adsorción/desorción)
- $m_0$ : masa de la probeta al inicio del ensayo ( $t = 0$ )

### 3.3.5 Porosimetría por intrusión de mercurio

Según lo comentado en la introducción (apartado 1.4.2), la porosimetría por intrusión de mercurio es una técnica muy útil para la caracterización de las estructuras porosas de los materiales, pues permite determinar las distribuciones de tamaños de poro. En la figura 28 se muestra una imagen del porosímetro de mercurio utilizado para la caracterización de las muestras porosas (AutoPore IV 9500, Micromeritics). Este equipo registra la variación de volumen de intrusión de mercurio en función de la presión aplicada y la transforma en valores de diámetro de poro de acuerdo con la ecuación de Washburn (ecuación 8) admitiendo un ángulo de contacto entre el mercurio y el material cerámico de  $130^\circ$ . De este modo, se obtienen las gráficas de volumen de intrusión acumulado o diferencial en función del diámetro de poro analizado, se calcula el volumen total de poros, el volumen de mesoporos o poros de tamaño por debajo de 50 nm y los parámetros característicos  $d_{16}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{84}$  que indican respectivamente los diámetros por encima de los cuales se encuentran el 16 %, 50 % y 84 % del volumen total de poros.



Figura 28. Porosímetro de mercurio, AutoPore IV 9500 de Micromeritics.

### 3.3.6 Superficie específica y distribución de tamaños de poro por adsorción de nitrógeno

Las determinaciones de la superficie y la distribución de tamaños de poro se llevaron a cabo a partir de las curvas de adsorción/desorción con nitrógeno gas mediante el analizador automatizado de adsorción de gases de la figura 29 (TriStar 3000, Micromeritics), de acuerdo con la norma ISO 9277:2010 [91].

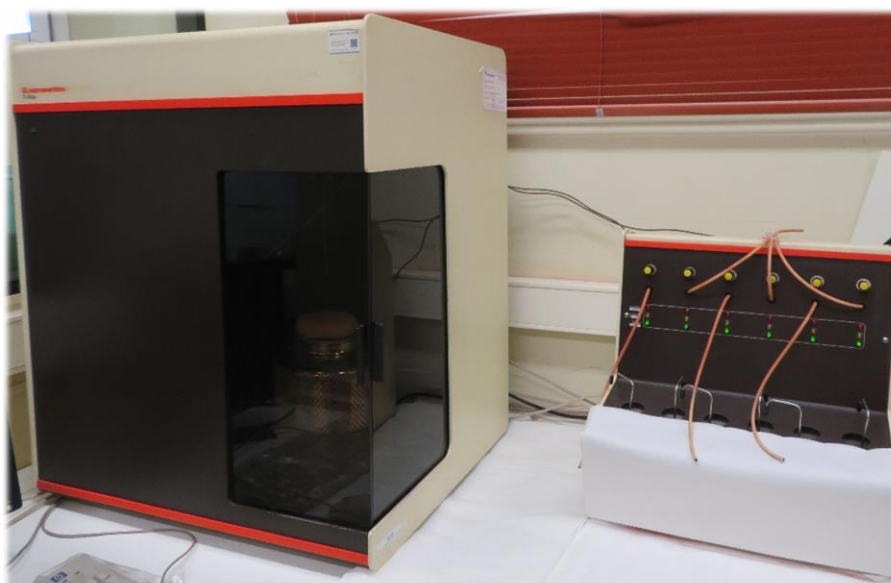


Figura 29. Analizador de adsorción de gases, TriStar 3000 de Micromeritics.

La cantidad de nitrógeno adsorbido se midió sobre muestras secas y desgasificadas por corriente de nitrógeno a 150 °C durante 2 h mediante un método volumétrico estático. De acuerdo con este método, se introduce una cantidad conocida de gas en un bulbo termostataado con la muestra a la temperatura de adsorción. En estas condiciones, se produce la adsorción del gas en la muestra, de modo que la presión en el volumen confinado va descendiendo hasta que adsorbato (gas) y adsorbente (muestra sólida) están en equilibrio. La cantidad de adsorbato a la presión de equilibrio es la diferencia entre la cantidad de gas admitida y la cantidad de adsorbato que permanece en fase gaseosa.

Por su parte, las superficies específicas se determinaron según método BET (Brunauer-Emmett-Teller) a partir de las isotermas de adsorción, calculándose por el método multipunto según la anterior ecuación 11. La cantidad de gas en la monocapa ( $n_m$ ) se calculó por regresión lineal, determinando la pendiente ( $a$ ) y la ordenada en el origen ( $b$ ) de la ecuación BET (ecuación 9), de modo que:

$$n_m = \frac{1}{a + b} \quad (\text{Ec. 19})$$

Finalmente, las curvas BJH (Barrett-Joyner-Halenda) para determinar las distribuciones de tamaños de poro de las muestras se calcularon a partir de las curvas de adsorción de las isotermas de adsorción/desorción iniciales.

### 3.3.7 Microscopía electrónica de barrido y dispersión de energías de rayos X

El análisis microestructural de las muestras en sección transversal por fractura se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Esta técnica genera imágenes utilizando electrones en lugar de luz. Para ello se crea un haz de electrones que es dirigido hasta la superficie de la muestra, se produce la colisión de los electrones con la superficie dando lugar a las señales con la información de la muestra que son recogidas por los diferentes detectores para formar las imágenes. Las señales más utilizadas para obtener estas imágenes son las de electrones secundarios y electrones retrodispersados [99].

La señal de electrones secundarios aporta información sobre la topografía de la muestra. Los electrones secundarios son electrones de baja energía que proceden de la interacción del haz generado de electrones con átomos de las inmediaciones de la superficie de la muestra.

La señal de electrones retrodispersados ofrece información sobre la composición de la muestra, permitiendo distinguir zonas con contraste y brillo diferentes. Los electrones retrodispersados son electrones de alta energía procedentes del propio haz primario que experimentan una variación de la trayectoria al colisionar con los núcleos atómicos de la muestra y volver a salir. Además, la probabilidad de que se produzcan electrones retrodispersados dependerá del número atómico de la zona de colisión, con mayor probabilidad a mayor número atómico. De este modo, las zonas más blancas corresponden a regiones con presencia de elementos pesados y las zonas más oscuras a elementos ligeros.

La observación de las muestras se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido ambiental de emisión de campo de alto rendimiento (FEG-ESEM Quanta 200, FEI Company). El equipo se muestra en la figura 30. Las muestras correspondientes a materiales porosos se metalizaron por pulverización con platino

antes de la inspección y la señal del detector de electrones secundarios en condiciones de alto vacío se utilizó durante la observación a diferentes aumentos. Por su parte, las muestras de soporte sostenible se observaron con y sin ataque ácido con fluorhídrico, el cual se utiliza comúnmente en microscopía electrónica para revelar fases cristalinas [100].

Adicionalmente, en algunos casos se midió cualitativamente la composición química de las muestras por dispersión de energías de rayos X (EDX) haciendo uso de un equipo conectado al microscopio electrónico de barrido (Genesis 7000 SUTW, EDAX). Este equipo permite detectar los rayos X característicos de los elementos de la muestra, los cuales se generan a partir de la expulsión de los electrones de las capas internas de los átomos al incidir el haz primario de electrones y posterior llenado de los huecos con electrones de capas más externas. De esta forma se obtiene información sobre la composición de la muestra y se posibilita la identificación de los elementos presentes.



Figura 30. Microscopio electrónico de barrido, FEG-ESEM Quanta 200 de FEI Company.

### 3.3.8 Análisis térmico

Sobre algunas composiciones de soporte se realizó un análisis térmico para estudiar las variaciones de las propiedades fisicoquímicas en función de la temperatura, en especial aquellas relacionadas con la descomposición del carbonato cálcico. Este análisis térmico incluyó la calorimetría diferencial de barrido y la termogravimetría.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica muy utilizada de análisis térmico para medir cambios de entalpía o calor debidos a modificaciones en las propiedades de los materiales en función de la temperatura o el tiempo. Para ello se compara la diferencia de calor entre la muestra objeto de análisis y una muestra de referencia con comportamiento térmico conocido en el intervalo de temperaturas del ensayo. De



este modo, cuando la muestra experimenta cualquier transformación fisicoquímica, se produce una variación en el calor suministrado o generado dependiendo de si el proceso es exotérmico o endotérmico [101].

La termogravimetría (TG) es también una técnica de análisis térmico que consiste en registrar las variaciones de la masa de la muestra, habitualmente en forma de porcentaje, en función de la temperatura. De esta forma, se obtiene información sobre las reacciones que tienen lugar a partir de los picos o cambios bruscos en la masa [102].

El análisis térmico simultáneo se llevó a cabo con el equipo de la figura 31 (STA 449 F5 Jupiter, Netzsch). Los ensayos se realizaron sobre muestras secas tras su paso por estufa y desecador a una temperatura máxima de 1200 °C. Las muestras se calentaron a una velocidad de 10 °C/min y se utilizó un crisol de platino en atmósfera dinámica de aire.



Figura 31. Equipo para el análisis térmico, STA 449 F5 Jupiter de Netzsch.

### 3.3.9 Análisis dilatométrico

El análisis dilatométrico, consiste en la determinación de las dilataciones o contracciones de una muestra sólida en función de la temperatura. Ello permite caracterizar el comportamiento durante la cocción, analizando procesos como la dilatación térmica, las transiciones de fase, las reacciones químicas y la densificación.

Las medidas se llevaron a cabo sobre piezas prismáticas de dimensiones aproximadas 30 mm x 5 mm x 5mm, las cuales se obtuvieron a partir de las probetas originales sin cocer, lijando los extremos hasta obtener caras planas y paralelas. En la figura 32 se muestra una imagen del dilatómetro utilizado (DIL 402 Expedis Classic, Netzsch), el cual se calibró con un patrón de zafiro. Los ensayos se realizaron a una velocidad de calentamiento constante hasta una temperatura máxima de 1100 °C para evitar el deterioro de la sonda del dilatómetro por las piezas a muy alta temperatura.



Figura 32. Dilatómetro DIL 402 Expedis Classic de Netzsch.

### 3.3.10 Resistencia mecánica por compresión diametral

En este trabajo de investigación se utilizó el método de compresión diametral para la determinación de la resistencia mecánica de las probetas prensadas. Este método permite el cálculo de la resistencia mecánica a partir de probetas cilíndricas, sin necesidad de preparar piezas con otro tipo de geometría.

El ensayo consiste básicamente en aplicar una fuerza de compresión a lo largo de una probeta cilíndrica hasta que se produzca la rotura por la longitud de su diámetro (figura 33). Esta fuerza produce esfuerzos de tensión en el mismo plano donde se aplica y esfuerzos de compresión en el área donde la carga es aplicada. Debido a la propia configuración del ensayo, la rotura de la pieza se produce antes por esfuerzos de tracción que por compresión y a partir del valor del esfuerzo máximo o carga de rotura es posible calcular la resistencia mecánica [103].

La aplicación de la carga se llevó a cabo mediante una máquina universal de ensayos conectada a un ordenador que facilita el registro de la fuerza máxima antes de la rotura (modelo 5889, Instron). Se utilizó una célula de carga de 10 kN con una velocidad de la traviesa igual a 5 mm/min. La resistencia mecánica a la tracción por compresión diametral se calculó a partir de la ecuación 20:

$$\sigma_R = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{1}{D \cdot e} \cdot F_{max} \quad (\text{Ec. 20})$$

donde:

$\sigma_R$ : resistencia mecánica

D: diámetro de la probeta

e: espesor de la probeta

$F_{max}$ : fuerza máxima



Figura 33. Ensayo de resistencia mecánica por compresión diametral.

### 3.3.11 Microscopía óptica

Las baldosas finales con el recubrimiento y la decoración fueron observadas mediante un microscopio óptico conectado a un ordenador (DSX1000, Olympus). Una imagen del equipo se muestra en la figura 34. Las observaciones se realizaron en sección transversal, cortando piezas y lijando la superficie a visualizar. Para la observación, se utilizó una lente DSX10-SXLOB10X a unos aumentos de 200x en condiciones de campo oscuro y enfoque automático.



Figura 34. Microscopio óptico digital, DSX1000 de Olympus.



# **CAPÍTULO 4**

## **RESULTADOS**



El trabajo de investigación de la presente tesis doctoral ha sido realizado mediante la modalidad de compendio de publicaciones en revistas indexadas, dando lugar a cinco artículos con alto índice de impacto. Las publicaciones, junto con su Identificador de Objeto Digital (DOI), se detallan a continuación.

#### **ARTÍCULO 1**

**Título:** Assessment of humidity self-regulation functionality for ceramic tiles

**Autores:** J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez

**Revista:** Journal of the European Ceramic Society 42 (2022) 716-723

**DOI:** 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.10.025

#### **ARTÍCULO 2**

**Título:** Industry-scalable wall tile composition based on circular economy

**Autores:** J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez

**Revista:** Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 61 (2022) 374-382

**DOI:** 10.1016/j.bsecv.2022.03.003

#### **ARTÍCULO 3**

**Título:** Effect of firing temperature on humidity self-regulation functionality in a ceramic tile composition

**Autores:** J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez

**Revista:** Journal of the European Ceramic Society 42 (2022) 6236-6243

**DOI:** 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.058

#### **ARTÍCULO 4**

**Título:** Compositional effect on humidity self-regulation functionality in gibbsite-based ceramic tiles

**Autores:** J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez

**Revista:** Ceramics International 48 (2022) 36318-36325

**DOI:** 10.1016/j.ceramint.2022.08.191

#### **ARTÍCULO 5**

**Título:** Engineering and scaling-up ceramic tiles with humidity self-regulation functionality

**Autores:** J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez

**Revista:** Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (Article in Press)

**DOI:** 10.1016/j.bsecv.2023.01.003





# **ARTÍCULO 1**

**ASSESSMENT OF HUMIDITY SELF-REGULATION FUNCTIONALITY FOR CERAMIC TILES**



## Assessment of humidity self-regulation functionality for ceramic tiles

### Autores

J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez

### Revista

Journal of the European Ceramic Society 42 (2022) 716-723

### DOI

10.1016/j.jeurceramsoc.2021.10.025

### Palabras clave

Ceramic compositions; Moisture adsorption; Kinetic model; Capillary condensation; Mesopores

### Resumen

El desarrollo de baldosas cerámicas con capacidad reguladora de humedad es un tema de gran interés para el confort de los espacios interiores. La capacidad reguladora de humedad de probetas cocidas de cinco composiciones utilizadas para productos cerámicos porosos se ha evaluado y su microestructura se ha caracterizado. La principal novedad del trabajo consiste en obtener piezas con funcionalidad reguladora a partir de materias primas cerámicas comunes utilizadas en la práctica industrial, estableciendo un modelo cinético y confirmando el papel de la porosidad y la microestructura.

Los resultados han mostrado que las curvas de adsorción y desorción de humedad se ajustan muy bien a un modelo de pseudo-segundo orden. Además, se ha comprobado que la capacidad de regulación de humedad no está relacionada con la porosidad total, sino que depende de la presencia de mesoporos en la estructura de las piezas. Respecto a las composiciones ensayadas, aquellas que contienen gibbsita presentan una capacidad reguladora más elevada a consecuencia de su mayor cantidad de mesoporos.





Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of the European Ceramic Society

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc](http://www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc)

## Assessment of humidity self-regulation functionality for ceramic tiles

J. Castellano <sup>\*</sup>, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez

Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Universitat Jaume I (UJI), Castellón, Spain

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Ceramic compositions  
 Moisture adsorption  
 Kinetic model  
 Capillary condensation  
 Mesopores

## ABSTRACT

The development of ceramic tiles with humidity regulating capacity is a topic of great interest for the comfort of interior spaces. The humidity regulating capacity of fired specimens from five compositions used for porous ceramic products has been assessed and their microstructure has been characterised. The main novelty of the work consists of obtaining pieces with regulating functionality from common ceramic raw materials used in industrial practice, establishing a kinetic model and confirming the role of porosity and microstructure.

The results have shown that moisture adsorption and desorption curves fit very well to a pseudo-second order model. Additionally, it has been found that the humidity regulating capacity is not related to the total porosity, but it depends on the presence of mesopores in the structure of the pieces. Concerning the tested compositions, those containing gibbsite present higher regulating capacity as a consequence of their greater amount of mesopores.

## 1. Introduction

Current demands for environmental comfort in indoor spaces require the use of air conditioning systems in buildings to regulate climatic conditions and maintain an approximately constant temperature. In order to reduce energy consumption, it is necessary to control the introduction of air from the outside, whose thermal characteristics are often different from those desired. This implies the development of more airtight and better thermally insulated buildings, which can lead to detrimental humidity conditions and reduced air quality. Inadequate humidity and poor air quality are associated with sick building syndrome and other allergic pathologies [1,2]. In general, the relative humidity range in which a person feels comfortable is between 40 and 70 % [3]. Studies indicate that the reproduction of viruses and certain allergic sources such as mites, bacteria and moulds decreases when the humidity is maintained in this range [4,5].

The humidity level of an indoor space is determined by the sources of humidity, the transport of humidity by air exchange with the outside and the exchange of humidity with the elements of the enclosure itself, such as the interior finish and objects, as it has been known that certain materials such as wood or paper have hygroscopic properties [6]. Typical methods for regulating the humidity of an interior space are based on mechanical devices, such as air conditioners or humidifiers, which consume significant amounts of energy. However, the ideal solution to this problem, from the point of view of energy saving and

sustainable development, is the technology of self-regulation of indoor humidity by the building materials themselves [7].

The humidity regulating capacity of a material is defined by the Kelvin equation, which relates the relative vapour pressure required for capillary condensation to the radius of curvature of the pores [8]. From the Kelvin equation, taking into account the formation of a surface layer by adsorption prior to capillary condensation, Arai et al. [9], determined a pore size of 3.2 nm for a relative humidity of 40 % and 7.4 nm for a relative humidity of 70 %. However, other researches indicate that materials with pore sizes in the entire mesopore range (2–50 nm) have an effective ability to regulate humidity [10,11]. In addition, studies show that mesoporous materials have the ability to adsorb formaldehyde and other volatile organic compounds thus contributing to enhance ceramic tile functionality in buildings [12,13].

Materials with the ability to regulate humidity for ceramic tiles were initially studied and developed in Japan. Such materials, used in walls, floors and ceilings, have the ability to control indoor humidity by adsorbing and desorbing water vapour depending on changes in the relative humidity of the air [7,14]. These materials have attracted a great deal of attention because they can decrease the environmental load due to their zero-energy consumption. Thus, it has been shown that these materials can reduce energy consumption in buildings by 5–30 % [15]. However, the composition of these ceramic tiles with the new functionality relied on a specific raw material, allophane, which is a main constituent of volcanic soils in certain regions of Japan. Allophane, is an

<sup>\*</sup> Corresponding author.

E-mail addresses: [javier.castellano@itc.uji.es](mailto:javier.castellano@itc.uji.es) (J. Castellano), [sanzs@uji.es](mailto:sanzs@uji.es) (V. Sanz), [eugeni.canas@itc.uji.es](mailto:eugeni.canas@itc.uji.es) (E. Cañas), [enrique.sanchez@itc.uji.es](mailto:enrique.sanchez@itc.uji.es) (E. Sánchez).

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.10.025>

Received 16 July 2021; Received in revised form 15 October 2021; Accepted 17 October 2021

Available online 20 October 2021

0955-2219/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

amorphous aluminium silicate clay mineraloid characterised by a porous structure with many small pores (mesopores). This feature gives this material the innate ability to regulate humidity which, more interestingly, is preserved after a typical ceramic firing cycle [16,17].

Nevertheless, allophane is not an available raw material on the European continent, where there is a significant ceramic tile manufacturing industry (Spain and Italy are two of the world's main tile producers), therefore it is not surprising that attempts have been made in recent years to emulate the moisture regulating capacity of this mineral by using other more common natural or synthetic raw materials [18,19]. Certain materials are known to have the ability to regulate humidity such as lime mortars [20], amorphous fumed silica [21], silica gel [22], some bio-composites [23] or zeolite-based materials [24]. Unfortunately, most of these solutions do not match ceramic processing requirements because these materials hardly preserve their unfired porous structure after a standard firing cycle. Recently, materials providing highly porous structures or high specific surface area after a firing process have attracted interest as ceramic materials with potential humidity regulating capacity. Thus, natural raw materials such as clayey marls, calcite, dolomite, diatomite and sepiolite or synthetic materials as gibbsite have been used to design ceramic compositions targeting the self-regulating humidity functionality [19,25–28]. Most of these studies have addressed to develop highly porous fired microstructures without analysing the role of the different pore sizes or the reversibility of the humidity adsorption-desorption process. In addition, kinetic aspects of the phenomenon have not been addressed either.

In order to understand the moisture regulating functionality of ceramic materials with high porosity, the present research is proposed. The assessment of the capability of ambient humidity regulation with compositions used to produce porous materials in the ceramic sector in Southern Europe will contribute to the development of tiles with such functionality. Moisture regulation has been related to the porous microstructure, mainly, quantity and size of mesopores. Adsorption and desorption kinetics have also been analysed by proposing a behavioural model.

## 2. Experimental procedure

### 2.1. Materials and sample preparation

The analysis of the functionality has been carried out on five ceramic compositions of different nature, named C1 to C5. Table 1 shows descriptions and uses of the selected compositions. All of them are used at industrial level for the manufacture of porous ceramics by means of different processing strategies and compositions. Besides, C5 is a variation of C4 in which the amount of gibbsite has been increased up to more than 50 wt% in the starting composition. The gibbsite content of composition C4 is higher than 40 wt%.

The samples were in powder form except for raw material C2 which was ground to adapt the particle size to the requirements of the pressing process. For each composition, 40 mm diameter cylindrical specimens were prepared by uniaxial pressing following the industrial practice. Based on that, materials were wetted to a moisture content of 5.5 % on a

dry basis and pressed at 300 kg·cm<sup>-2</sup>, except C1 and C2 which were pressed at 170 kg·cm<sup>-2</sup>. All the pressed bodies were fully dried in a laboratory oven at 110 °C. Subsequently, the pressed specimens were fired in a laboratory electric furnace following a conventional firing cycle: a rapid heating ramp at 70 °C·min<sup>-1</sup> up to 500 °C, a ramp at 25 °C·min<sup>-1</sup> from 500 °C to maximum temperature and a dwell time of 6 min at maximum temperature. Due to breakage problems, the C4 bodies were fired more slowly with a ramp at 5 °C·min<sup>-1</sup> to maximum temperature. The maximum temperatures were in the range 1020–1120 °C depending on the typical temperatures used in the industrial practice. It should be borne in mind that too high a temperature causes excessive sintering of the part with loss of porosity while too low a temperature gives rise to mechanical strength problems due to lack of sintering. Lee et al. [27], have found that the moisture adsorption capacity of humidity regulating ceramic materials decreases with increasing firing temperature.

### 2.2. Samples characterisation

The powdery samples were analysed for chemical and mineralogical composition. The chemical composition was characterised by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (XRF; Axios, Panalytical). The identification of crystalline structures was carried out by X-ray diffraction (XRD; D8 Advance diffractometer, Bruker Theta-theta), obtaining the corresponding diffractograms from which the mineralogical species present were identified.

The laboratory fired pieces were characterised by determining the following properties: bulk density, linear shrinkage and water absorption. Bulk density was measured by Archimedes method. Linear shrinkage was calculated dimensionally from the difference between the dried and fired diameters of the specimens measured with a calliper, defining this parameter on a dry basis. Water absorption was determined by the boiling method, measuring the weight gain experienced by the specimens when placed in boiling water for a period of 2 h.

The moisture adsorption and desorption tests were carried out in a climatic chamber (HC2020, Heraeus Vötsch) that allows regulating the temperature and relative humidity conditions, keeping the temperature constant during the whole test and modifying the relative humidity according to convenience. Initially, the specimens were placed inside the chamber, the temperature was set at 23 °C and the relative humidity at 50 % for sufficient time to reach equilibrium with a minimum of 16 h. Then, the pieces were extracted from the chamber, weighed ( $m_0$ ) and reintroduced into the chamber. At that point, the temperature was maintained at 23 °C, while the relative humidity was increased to 90 %. Finally, weighings were performed at different time periods ( $m_t$ ) for 24 h or until equilibrium was reached. The incremental amount of water adsorbed for each time period ( $q_t$ ) was calculated as a percentage from Eq. (1). The equilibrium moisture content ( $q_e$ ) was defined from Eq. (1) when the incremental amount of water does not vary with time, which is equivalent to the maximum percentage of water adsorbed at long or infinite time. Moisture desorption was then determined in an analogous way by varying the relative humidity from 90 % to 50 % and performing the corresponding weighings. Reversibility was calculated from the ratio in percent between the amount of water vapor released on desorption and the amount of water adsorbed.

$$q_t(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} 100 \quad (1)$$

The porous microstructure of the fired specimens was characterised by means of field-emission gun environmental scanning electron microscope (FEG-ESEM; Quanta 200 FEG, FEI Company) and the determination of pore diameter distributions was performed by mercury intrusion porosimetry and nitrogen gas adsorption. For the former, an automated mercury porosimeter (AutoPore IV 9500, Micromeritics) was used. This equipment records the variation of mercury intrusion volume experienced by the tested sample as a function of the pressure applied on

**Table 1**  
Description and use of the five compositions studied in this research.

Reference	Description	Use
C1	Spray-dried powder containing marly clay	Manufacture of porous wall tiles
C2	Clayey marl	Manufacture of bricks and roof tiles
C3	Spray-dried powder of dolomite-base composition	Manufacture of earthenware ceramics
C4	Spray-dried powder of gibbsite-base composition	Manufacture of advance porous ceramics for cosmetic application
C5	A modification of C4 with higher gibbsite content	Manufacture of advance porous ceramics for cosmetic application

it and transforms the applied pressures into pore diameter values according to Washburn’s equation and a mercury-ceramic contact angle of 130°. Thus, a graphical representation of the accumulated intrusion volume as a function of the mean pore diameter analysed is obtained. Nitrogen adsorption/desorption curves were determined with gas adsorption analyser equipment (TriStar 3000, Micromeritics) according to the ISO 9277:2010 standard [28]. Before testing, the samples were dried and subjected to nitrogen stream degassing at 150 °C for 2 h. The amount of adsorbed nitrogen was measured by a static volumetric method. The specific surface area was calculated according to BET (Brunauer-Emmett-Teller) method by multipoint determination. Pore volume and pore diameter distribution were calculated from the curves according to BJH (Barrett-Joyner-Halenda) method.

3. Results and discussion

3.1. Unfired and fired composition samples characterisation

The chemical composition of the samples tested, expressed as oxides, together with the loss on ignition (LOI) at 1000 °C are presented in Table 2. The main components are silica (SiO<sub>2</sub>) and alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), although in some samples the amounts of iron oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), calcium (CaO) and magnesium (MgO) stand out with percentages higher than 5 %. The main crystalline structures identified by X-ray diffraction are detailed in Table 3. The major compounds in each composition are underlined in the table, with the main phases that generate porosity in the first place. The presence of calcite in samples C1 and C2, dolomite in samples C2 and C3 and gibbsite in samples C4 and C5 stand out, the remaining phases being similar and common in many ceramic materials manufacture. Between C1, C2 and C3 there is a difference in the percentage of calcium oxide (CaO) and magnesium oxide (MgO) while C4 and C5 differ in the presence of talc and the amount of alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Losses on ignition are different for each composition but above 10 % in all cases.

The physical properties of the fired specimens are shown in Table 4, which details maximum firing temperatures, bulk densities, linear shrinkages and water absorptions. Densities and linear shrinkages differ substantially depending on the nature of each sample, although all the pieces show high porosity with water absorption values close to or higher than 20 %. The high absorption of the pieces corresponding to compositions C2 and C5 stands out, although this is due to different reasons. Thus, on the one hand, composition C2, being a clayey marl with a high carbonate content (more than 40 wt%) gives rise to a high LOI (see Table 2) and, consequently, the fired pieces are very porous. On the other hand, composition C5 with a high aluminium oxide content is still well below its maximum sintering rate temperature at 1120 °C, also giving rise to very porous pieces.

3.2. Assessment of humidity regulation capability

Fig. 1 shows the moisture adsorption and desorption curves of the pieces at a constant temperature of 23 °C in 24 -h cycles. Table 5 collects the total incremental amounts of water adsorbed when the relative humidity is varied from 50 % to 90 %, the water vapour released when the humidity is varied from 90 % to 50 % and the percentage of reversibility achieved in the test (desorption/adsorption ratio). Since it

Table 2  
Chemical analysis (in wt%) of the five compositions studied in this research.

Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Others	LOI
C1	57.1	15.5	5.2	6.3	1.7	0.4	3.2	0.5	10.1
C2	29.1	10.5	3.6	18.0	8.9	0.2	2.5	0.7	26.5
C3	51.7	15.7	0.4	7.7	5.6	0.3	1.2	0.5	16.9
C4	32.9	38.9	0.4	0.5	5.7	0.4	0.3	0.3	20.6
C5	28.3	46.0	0.5	0.2	0.3	0.5	1.0	0.8	22.4

Table 3  
Mineralogical phases identified by X-ray diffraction in the five compositions studied. The indicated phases only identify the majority phases in each composition.

C1	C2	C3	C4	C5
Calcite	Calcite	Dolomite	Gibbsite	Gibbsite
Quartz	Dolomite	Quartz	Quartz	Quartz
Kaolinite	Quartz	Kaolinite	Kaolinite	Kaolinite
Illite	Kaolinite	Illite	Talc	Illite

Table 4  
Physical properties of the specimen fired at maximum temperature: bulk density ( $\rho$ ), linear shrinkage (LS), water absorption (WA) and open porosity (P).

Sample	T (°C)	$\rho$ (g·cm <sup>-3</sup> )	LS (%)	WA (%)	P (%)
C1	1100	1.78	0.48	18.6	33.1
C2	1080	1.46	3.32	34.6	50.4
C3	1020	1.62	0.15	25.5	41.4
C4	1120	1.74	4.05	22.4	39.1
C5	1120	1.40	4.39	37.3	52.3

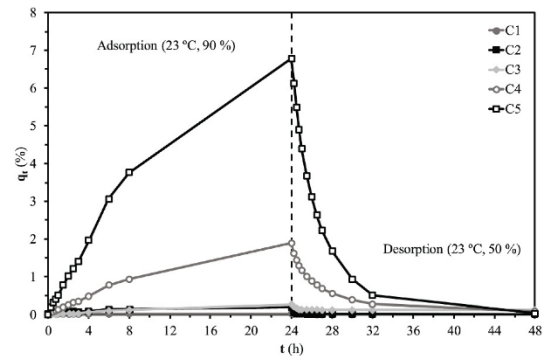


Fig. 1. Moisture adsorption and desorption curves in 24 -h cycles.

Table 5  
Amount of water adsorbed, released during desorption and percentage of reversibility in 24 -h cycles.

Sample	Adsorption (%)	Desorption (%)	Reversibility (%)
C1	0.02	0.02	100
C2	0.20	0.19	96
C3	0.27	0.14	54
C4	1.89	1.80	95
C5	6.78	6.75	100

is not evident that equilibrium moisture content is reached for samples C4 and C5 within 24 h, the adsorption test was repeated by increasing the duration to 80 h, the resulting isotherms are displayed in Fig. 2. The highest adsorption corresponds to the pieces of composition C5, which experience an increase in moisture content of about 7 %, moisture content that is higher than corresponding those for low temperature sintered materials with allophane [29]. Sample C4 also adsorbs an

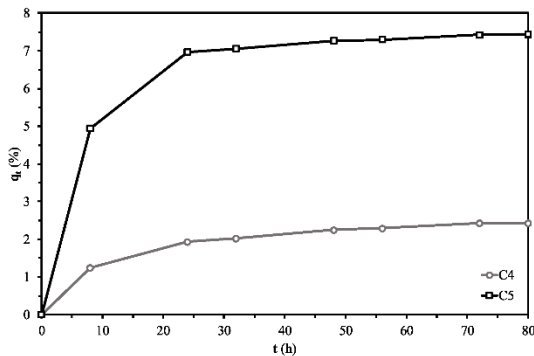


Fig. 2. Moisture adsorption curves over longer periods of time for samples C4 and C5.

appreciable amount of water, with an increase in weight of about 2 % in 24 h and 2.5 % in 80 h. The reversibility for both samples is high, with values above 95 %. The remaining samples (C1, C2 and C3) show more discrete water adsorptions, so their potential as materials with moisture regulating functionality is very limited. Samples C2 and C3 have a low reversibility value, so that the material only releases part of the adsorbed water when the relative humidity of the air decreases and the variations in moisture content are not due to adsorption and desorption phenomena by capillary condensation. The moisture regulation of sample C1 is practically negligible.

In all cases, it can be found that the amount of water adsorbed by the pieces is not related to water absorption, i.e., the increase in open porosity does not necessarily improve the moisture regulating capacity of a material. In addition, when the kinetics of the processes are compared, it can be appreciated that moisture desorption occurs at a faster rate than adsorption. Thus, during desorption, most of the water vapour is released in the first instants and the process is completed in less than 24 h. During adsorption, a significant amount of water is also adsorbed for the first hours of the test; however, the process continues after 24 h with more modest variations that follow an asymptotic trend up to the equilibrium value. More than 60 % of the total amount of moisture is adsorbed in time periods of 8 h and over 90 % of the desorption process is completed in periods of less than 8 h. The shape of adsorption and desorption curves agrees with literature data, although the relative humidity variations applied during the tests differ between researches [11,14,29].

A mathematical model can be performed from the kinetic analysis based on adsorption and desorption isotherms that relate incremental moisture content to time. There are different formulations and mechanisms that describe sorption kinetics in solids, which are usually expressed by the pseudo-first order equation of Lagergren, the pseudo-second order equation and the Elovich equation [30,31]. Hu et al. [32], have found that the kinetic model based on the pseudo-second order equation adequately fits adsorption and desorption processes in humidity regulating materials such as diatomite. The differential equation of the pseudo-second order model relates the sorption rate to the difference in incremental moisture content with respect to equilibrium according to Eq. (2):

$$\frac{dq_t}{dt} = K(q_e - q_t)^2 \tag{2}$$

where  $q_e$  is the incremental amount of moisture at equilibrium,  $q_t$  is the incremental amount of moisture at a certain time  $t$  and  $K$  is the pseudo-second order sorption rate constant.

If Eq. (2) is integrated, it is possible to obtain a representative equation for both adsorption and desorption processes depending on the boundary conditions. For the adsorption step, taking into consideration the boundary conditions  $q_t = 0$  at  $t = 0$  and  $q_t = q_t$  at  $t = t$  for moisture

adsorption, yields Eq. (3):

$$\frac{t}{q_t} - \frac{1}{Kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{3}$$

For the desorption step, considering the moisture desorption as a negative adsorption and taking into consideration the boundary conditions  $q_t = q_0$  at  $t = 0$  and  $q_t = q_t$  at  $t = t$  results in Eq. (4):

$$\frac{t}{q_0 - q_t} - \frac{1}{K(q_e - q_0)^2} + \frac{1}{q_e - q_0} t \tag{4}$$

Eq. (3) indicates that plotting the ratio  $t/q_t$  versus  $t$  for adsorption should yield a linear relationship with an equilibrium moisture content  $q_e$  and a value of the rate constant  $K$  which can be calculated from the slope and the ordinate at the origin respectively. Eq. (4) implies a linear relationship too, but of the term  $t/(q_0 - q_t)$  versus  $t$  for desorption, from whose slope and ordinate at the origin  $q_e$  and  $K$  can also be calculated respectively.

The graphical representation of the fitting results for adsorption isotherms at 24 h is shown in Fig. 3, for desorption isotherms at 24 h in Fig. 4 and for the adsorption at longer times in Fig. 5. From all these figures it can be seen a well fit of the experimental data to the pseudo-second order kinetic model. Since the slope correlates inversely with equilibrium moisture content, the lines are ordered according to moisture regulation from lowest to highest, i.e., the steeper lines correspond to the samples with lower moisture regulation while the more horizontal lines belong to the samples with higher moisture regulation capacity.

The kinetic parameters calculated from the slopes and ordinates at origin are detailed in Table 6. The proper fit of the results is corroborated by correlation coefficients close to unity in most cases. Moreover, the equilibrium moisture quantities calculated from the adsorption process are similar to those obtained from the desorption process, confirming the consistency of the proposed model. The differences in kinetics between adsorption and desorption are also evident with lower rate constants for adsorption compared to desorption. The results are in line with other findings for diatomite materials [32], but the equations for the desorption process have not been used before, since moisture desorption has been in general less analysed and expressions have not been developed applying boundary conditions that do not begin from an equilibrium situation in adsorption, which is a considerable novelty.

When analysing the results of the model fit, it appears that C1 shows hardly any regulation capacity, with a very low equilibrium moisture content. Samples C2 and C3 are distinguished by also low equilibrium moisture content, although greater than C1, and a large rate constant, higher in desorption than in adsorption. This indicates that the materials have some surface adsorption but no or very low diffusion and capillary condensation, so that the entire amount of adsorbed water is rapidly released when the ambient relative humidity is reduced. On the other hand, the equilibrium humidity of samples C4 and C5 are higher, and the velocity constants are lower. These samples exhibit a more gradual

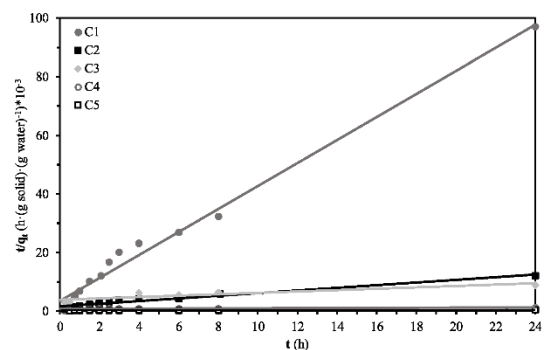


Fig. 3. Fitting of adsorption curves to the pseudo-second order kinetic model.



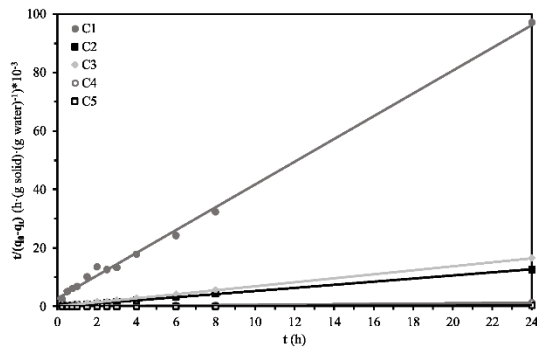


Fig. 4. Fitting of desorption curves to the pseudo-second order kinetic model.

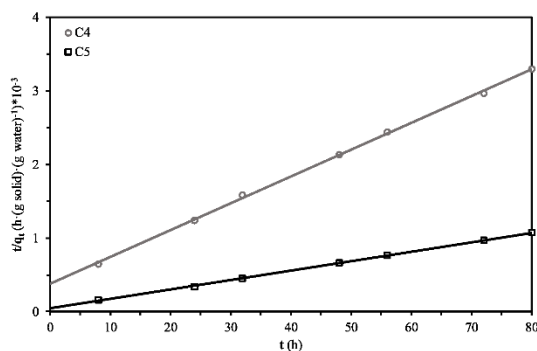


Fig. 5. Fitting of desorption curves over longer periods of time to the pseudo-second order kinetic model for samples C4 and C5.

Table 6

Parameters of the pseudo-second order kinetic model for the samples.

Sample	Adsorption (RH = 90 %)			Desorption (RH = 50 %)		
	K (g·(h·g) <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (%)	R <sup>2</sup>	K (g·(h·g) <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (%)	R <sup>2</sup>
C1 (24 h)	4158	0.03	0.989	5441	0.05	0.997
C2 (24 h)	131	0.22	0.959	3639	0.39	1.000
C3 (24 h)	14.3	0.43	0.814	4086	0.41	1.000
C4 (24 h)	0.75	4.33	0.898	30.0	3.82	1.000
C5 (24 h)	0.29	14.0	0.914	6.54	14.2	0.997
C4 (80 h)	3.51	2.74	0.999	–	–	–
C5 (80 h)	3.54	7.79	1.000	–	–	–

adsorption behaviour in which, in addition to instantaneous adsorption on the surface of the solid, intraparticle diffusion becomes important as occurs in different adsorption processes of other compounds such as dyes or ions [31]. The rate constants for desorption, although higher than for adsorption, are also low because of the pore emptying and diffusion through the porous microstructure that has to take place. Tests over longer periods of time allow the kinetic parameters to be determined more accurately by recording values throughout the process until near equilibrium is reached. Sample C5 shows the highest incremental moisture content at equilibrium.

### 3.3. Porous microstructure of samples and its relation to humidity regulation

The porous microstructure conditions the capillary condensation phenomena on which humidity regulation depends. Fig. 6 shows the FEG-ESEM images for the different samples. Composition C1 displays a typical microstructure of wall tile, porous ceramic bodies with rounded, sintered pores with a diameter around above 1 μm. In the case of samples

C2 and C3, the micrographs show less sintered microstructures comprising smaller pores but without reaching a nanometric scale. On the contrary, composition C4, with a higher humidity regulating capacity, shows a hierarchical microstructure in which larger pores coexist with the presence of alumina rich particle clusters with appearance of platelets or sheets of very small thickness (marked a in the micrograph) which, although not easily visible in the micrographs, can accommodate large amounts of porosity at the nanometric (mesoporous) scale. Due to the similarity between C4 and C5 microstructures, only C4 microstructure is displayed at two magnifications.

Regarding the mercury porosimetry analysis, the incremental pore size distributions for the different samples are presented in Fig. 7 and the cumulative pore size distributions are shown in Fig. 8. The characteristic values of the distributions, including total pore volume, mesopore volume (below 50 nm pores) and percentage of open porosity, are detailed in Table 7. The pore diameter distributions highlight the differences of samples C4 and C5 in relation to the rest, as the hierarchical microstructure is confirmed. These samples present an appreciable amount of small pore sizes with diameters between 0.005 and 0.04 μm (5–40 nm) that provide the ability to regulate humidity to the material. The results also show larger pore sizes for sample C1 with an average pore diameter greater than 1 μm and quite similar distributions for samples C2 and C3, although the total porosity of sample C2 is significantly higher. It is found, therefore, that there is no direct relationship of humidity regulation with total porosity but with the presence of mesopores (2–50 nm) that allow capillary condensation phenomena. This is in accordance with the results of other studies that address humidity control from materials with porous structures containing mesopores [7,11,32]. Mercury porosimetry does not allow discerning the differences in behaviour between samples C4 and C5, being necessary to carry out a more detailed study of the porous nanostructure by nitrogen adsorption.

The nitrogen adsorption/desorption curves for samples C4 and C5 are shown in Fig. 9. The curves display hysteresis according to a Type IV sorption behaviour, typical of materials with mesopores that are filled and emptied by capillary condensation [33]. The volume of nitrogen adsorbed is higher for sample C5.

The specific surface area for samples C4 and C5 determined from the adsorption/desorption curves according to BET method are detailed in Table 8 while the pore size distributions obtained according to BJH method are presented in Fig. 10. Table 8 also shows the accumulated pore volume under desorption and the average pore diameter value, calculated as 4 V/A where V is the volume and A is the total pore area. The results show the higher specific surface area of sample C5, with a pore size distribution that presents a higher pore volume and a lower mean pore diameter value in the analysed range. Thus, sample C5 has a greater capacity for capillary condensation and, therefore, better humidity regulation functionality in relation to sample C4, probably associated to the higher amount of gibbsite in the starting composition which evolves in nanostructured alumina after the firing process. Several findings indicate that a higher surface area provides more active sites for moisture adsorption and a higher volume of small mesopores facilitates capillary condensation [10,32,34]. Moreover, the pore volumes are larger than those determined for allophane materials or mixtures of clays with allophane when the firing temperatures are higher than 1000 °C, in particular in the case of sample C5 [29]. Pore diameter distributions are similar to the ones described for humidity control materials based on diatomite or volcanic compounds [11].

To clarify the role of the gibbsite in the phase composition of the fired samples, diffractograms obtained by X-ray diffraction are shown in Fig. 11. The presence of quartz stands out as the predominant crystallographic phase while the gibbsite has mostly transformed into transition aluminas that contribute to mesoporosity, without developing appreciable α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transformation that occurs at temperatures of 1200 °C or higher [35].

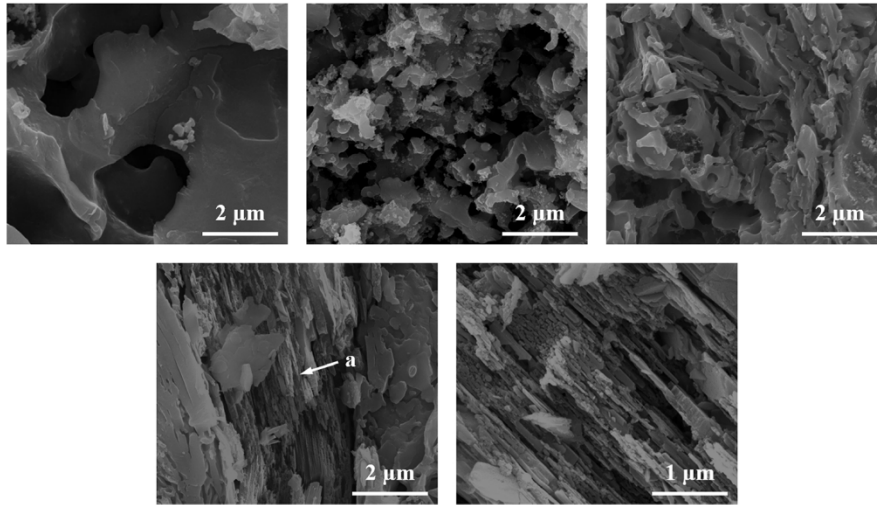


Fig. 6. SEM micrographs of the samples fired at the temperatures set out in Table 4; C1, C2 and C3 on top row from left to right and C4 on bottom row at two different magnifications.

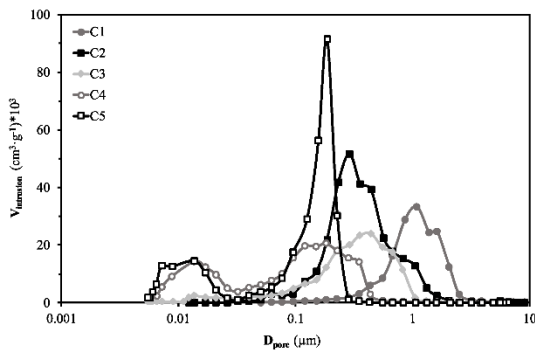


Fig. 7. Incremental pore diameter distributions by mercury porosimetry.

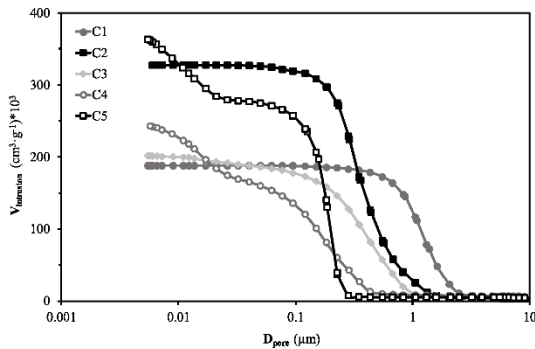


Fig. 8. Cumulative pore diameter distributions by mercury porosimetry.

4. Conclusions

Five compositions used in the ceramic industry have been analysed to evaluate their properties for use in tiles with humidity regulation functionality. For this purpose, their chemical and mineralogical composition, the firing properties of pieces sintered from them, the water vapour adsorption and desorption capacities when varying the relative humidity of the environment and the porous nanostructure have

Table 7

Characteristic diameters of pore size distribution ( $d_{16}$ ,  $d_{50}$  and  $d_{84}$ ), total pore volume ( $V_p$ ), mesopore volume ( $V_{50}$ ) and percentage of open porosity (P) obtained by mercury porosimetry.

Sample	$d_{16}$ (μm)	$d_{50}$ (μm)	$d_{84}$ (μm)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$V_{50}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	P (%)
C1	1.92	1.20	0.73	0.188	0.000	33.7
C2	0.73	0.36	0.23	0.327	0.001	49.1
C3	0.72	0.37	0.13	0.202	0.016	38.8
C4	0.30	0.12	0.02	0.244	0.084	40.4
C5	0.22	0.16	0.01	0.364	0.089	51.7

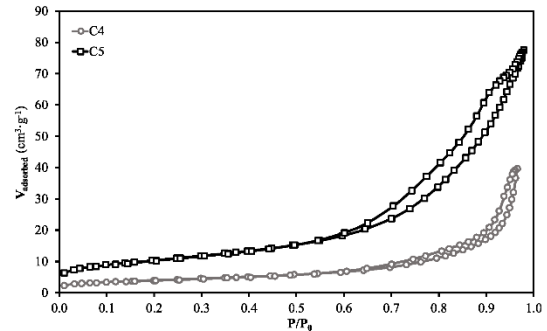


Fig. 9. Nitrogen adsorption/desorption isotherms for samples C4 and C5.

Table 8

Specific surface area ( $S_{BET}$ ), total pore volume accumulated in desorption ( $V_p$ ) and mean pore diameter ( $D_p$ ) obtained by nitrogen adsorption for compositions C4 and C5.

Sample	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$V_p$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$D_p$ (nm)
C4	14	0.062	14.5
C5	37	0.123	10.3

been determined by means of SEM analysis, mercury porosimetry and nitrogen gas adsorption.

The pieces of C4 and especially C5 compositions display the best humidity regulation and contain gibbsite in their composition. As a

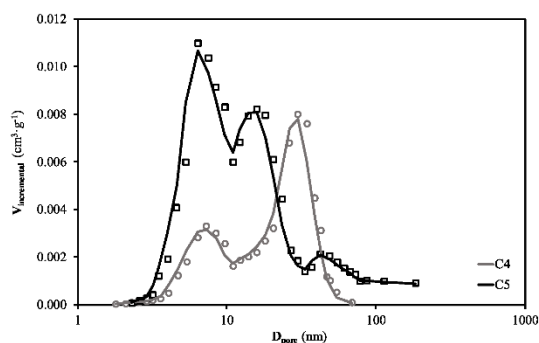


Fig. 10. Pore diameter distributions for nitrogen adsorption by BJH method for compositions C4 and C5.

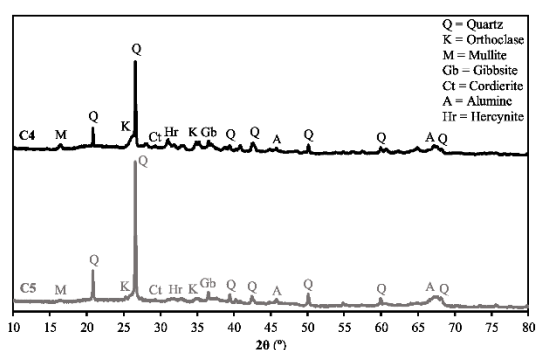


Fig. 11. X-ray diffractograms with phase identification for samples C4 and C5.

novelty, these compositions are used in the manufacture of common porous ceramics, so that their availability is greater than other special or more specific compositions.

The moisture adsorption and desorption isotherms of the samples follow a pseudo-second order kinetic model, whose equations for moisture desorption have been developed for the first time. From the linear regressions, kinetic parameters (equilibrium moisture content and rate constant) that characterise the behaviour can be determined. Humidity regulation depends on the porous microstructure, mainly the presence of mesopores (2–50 nm). Adsorption and desorption phenomena are related to the filling and emptying of mesopores by capillary condensation. The amount and size of mesopores defines the humidity regulating capacity of the material. In the absence of mesopores, the remaining porosity has little influence on the humidity regulating capacity.

Although the presence or absence of mesopores can be evidenced by mercury porosimetry, nitrogen adsorption is key for the characterisation since it allows determining specific surface area, total volume of mesopores and mean pore diameter. Sample C5, which shows the best humidity regulation capacity, has the highest specific surface area, the highest mesopore volume and the smallest mean pore diameter.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgments

Acknowledging Ministerio de Ciencia e Innovación of Spanish Government and European Regional Development Fund (ERDF) of European

Union for the funding received in the framework of RTC-2017-5904-5 CONFORTMA project. Authors are also grateful for the collaboration of the company Vicar in the supply of compositions.

#### References

- [1] V. Loftness, B. Hakkinen, O. Adan, A. Nevalainen, Elements that contribute to healthy building design, *Environ. Health Perspect.* 115 (2007) 965–970, <https://doi.org/10.1289/ehp.8988>.
- [2] W.J. Fisk, Q. Lei-Gomez, M.J. Mendell, Meta-analyses of the associations of respiratory health effects with dampness and mold in homes, *Indoor Air* 17 (2007) 284–296, <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2007.00475.x>.
- [3] D. Kong, H. Liu, Y. Wu, B. Li, S. Wei, M. Yuan, Effects of indoor humidity on building occupants' thermal comfort and evidence in terms of climate adaptation, *Build. Environ.* 155 (2019) 298–307, <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.02.039>.
- [4] A.V. Arundel, E.M. Sterling, J.H. Biggin, T.D. Sterling, Indirect health effects of relative humidity in indoor environments, *Environ. Health Perspect.* 65 (1986) 351–361, <https://doi.org/10.1289/ehp.8665351>.
- [5] P. Wolkoff, Indoor air humidity, air quality, and health – an overview, *Int. J. Hyg. Environ. Health* 221 (2018) 376–390, <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2018.01.015>.
- [6] H. Zhang, H. Yoshino, K. Hasegawa, J. Liu, W. Zhang, H. Xuan, Practical moisture buffering effect of three hygroscopic materials in real-world conditions, *Energy Build.* 139 (2017) 214–223, <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.01.021>.
- [7] E.H. Ishida, Channelling the forces of nature – human and earth conscious materials may create new waves, *Qualicer* (2004) 3–24.
- [8] K.S.W. Sing, R.T. Williams, Historical aspects of capillarity and capillary condensation, *Microporous Mesoporous Mater.* 154 (2012) 16–18, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.09.022>.
- [9] C. Arai, T. Mizutani, Y. Murase, T. Hanakawa, Y. Sano, Measurement of pore distribution by water vapour adsorption, *J. Soc. Powder Technol. Jpn.* 20 (1983) 115–121, <https://doi.org/10.4164/spj.20.115>.
- [10] H. Lan, Z. Jing, J. Li, J. Miao, Y. Chen, Influence of pore dimensions of materials on humidity self-regulating performances, *Mater. Lett.* 204 (2017) 23–26, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.095>.
- [11] D.H. Vu, K.S. Wang, B.H. Bac, B.X. Nam, Humidity control materials prepared from diatomite and volcanic ash, *Constr. Build. Mater.* 38 (2013) 1066–1072, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.040>.
- [12] O. Watanabe, H. Fukumizu, H. Ishida, Effect on reduction of harmful substances by using porous material with meso-pores, 2005 4th Int. Symp. Environ. Conscious Des. Inverse Manuf., IEEE (2005) 143–144, <https://doi.org/10.1109/ECODIM.2005.1619189>.
- [13] G. Zhang, Y. Liu, S. Zheng, Z. Hashisho, Adsorption of volatile organic compounds onto natural porous minerals, *J. Hazard. Mater.* 364 (2019) 317–324, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.031>.
- [14] H. Maeda, E.H. Ishida, Water vapor adsorption and desorption of mesoporous materials derived from metakaolin by hydrothermal treatment, *Ceram. Int.* 35 (2009) 987–990, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.04.007>.
- [15] O.F. Osanyintola, C.J. Simonson, Moisture buffering capacity of hygroscopic building materials: experimental facilities and energy impact, *Energy Build.* 38 (2006) 1270–1282, <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2006.03.026>.
- [16] K. Wada, The distinctive properties of andosols, in: *Adv. Soil Sci.*, vol. 2, Springer, New York, NY, 1985, pp. 173–229, [https://doi.org/10.1007/978-1-4612-5088-3\\_4](https://doi.org/10.1007/978-1-4612-5088-3_4).
- [17] H. Fukumizu, S. Yokoyama, Study on a new humidity controlling material porous soil “allophane” – evaluation of humidity controlling performance in practical houses, *Resour. Process.* 52 (2005) 59–64, <https://doi.org/10.4144/rpsj.52.59>.
- [18] N.M.M. Ramos, J.M.P.Q. Delgado, V.P. de Freitas, Influence of finishing coatings on hygroscopic moisture buffering in building elements, *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 2590–2597, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.05.017>.
- [19] M.P. Gómez-Tena, M.A. Bengochea, E. Sánchez, L. Guaita, C. Machi, Development of ceramic formulations with humidity-regulating capability for environmental comfort, *Qualicer* (2012) 1–14.
- [20] A. El-Turki, R.J. Ball, S. Holmes, W.J. Allen, G.C. Allen, Environmental cycling and laboratory testing to evaluate the significance of moisture control for lime mortars, *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 1392–1397, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.01.019>.
- [21] F. Ohashi, M. Maeda, K. Inukai, M. Suzuki, S. Tomura, Study on intelligent humidity control materials: water vapor adsorption properties of mesostructured silica derived from amorphous fumed silica, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 1341–1346, <https://doi.org/10.1023/A:1004510417593>.
- [22] Y. Tomita, R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Otsuda, Humidity control ability of silica with bimodal pore structures prepared from water glass, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 112 (2004) 491–495, <https://doi.org/10.2109/jcersj.112.491>.
- [23] H.S. Yang, H.J. Kim, H.J. Park, B.J. Lee, T.S. Hwang, Water absorption behavior and mechanical properties of lignocellulosic filler-polyolefin bio-composites, *Compos. Struct.* 72 (2006) 429–437, <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2005.01.013>.
- [24] B. Zhou, Z. Chen, Experimental study on the hygrothermal performance of zeolite-based humidity control building materials, *Int. J. Heat Technol.* 34 (2016) 407–414, <https://doi.org/10.18280/ijht.34.0309>.

- [25] J. Zheng, J. Shi, Q. Ma, X. Dai, Z. Chen, Experimental study on humidity control performance of diatomite-based building materials, *Appl. Therm. Eng.* 114 (2017) 450–456, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.11.203>.
- [26] F. Caturla, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, Adsorption-desorption of water vapor by natural and heat-treated sepiolite in ambient air, *Appl. Clay Sci.* 15 (1999) 367–380, [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00030-7](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00030-7).
- [27] M.J. Lee, H.J. Lee, K. Kim, H.J. Hwang, Fabrication of humidity control ceramics from drinking-water treatment sludge and Onggi soil, *J. Korean Ceram. Soc.* 53 (2016) 362–366, <https://doi.org/10.4191/kcers.2016.53.3.362>.
- [28] ISO 9277:2010, Determination of the Specific Surface Area of Solids by Gas Adsorption — BET Method, 2010.
- [29] O. Watanabe, H. Fukumizu, E.H. Ishida, Development of an autonomous humidity controlling building material by using mesopores, *Qualicer (2008)* 19–29.
- [30] Y.S. Ho, G. McKay, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Saf. Environ. Prot.* 76 (1998) 332–340, <https://doi.org/10.1205/095758298529696>.
- [31] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan, *Water Res.* 35 (2001) 613–618, [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00307-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00307-9).
- [32] Z. Hu, S. Zheng, Z. Sun, Y. Chen, Y. Yan, Influence of pore structure on humidity control performance of diatomite, *Sci. Technol. Built Environ.* 23 (2017) 1305–1313, <https://doi.org/10.1080/23744731.2017.1317576>.
- [33] K. Sing, The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* (2001) 3–9, [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00612-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00612-4).
- [34] D.H. Vu, K.S. Wang, B.H. Bac, Humidity control porous ceramics prepared from waste and porous materials, *Mater. Lett.* 65 (2011) 940–943, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.01.006>.
- [35] I.N. Bhattacharya, S.C. Das, P.S. Mukherjee, S. Paul, P.K. Mitra, Thermal decomposition of precipitated fine aluminium trihydroxide, *Scand. J. Metall.* 33 (2004) 211–219, <https://doi.org/10.1111/J.1600-0692.2004.00686.X>.

## **ARTÍCULO 2**

**INDUSTRY-SCALABLE WALL TILE COMPOSITION BASED ON CIRCULAR ECONOMY**



## Industry-scalable wall tile composition based on circular economy

### Autores

J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez

### Revista

Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 61 (2022) 374-382

### DOI

10.1016/j.bsecv.2022.03.003

### Palabras clave

Sustainable body; Wall tile; Fired tile scrap; Marble dust; Fly ash

### Resumen

En el marco de la economía circular y la valorización de residuos, el presente trabajo aborda la posibilidad de fabricar azulejos cuyos soportes incluyan residuos en su formulación. Los residuos seleccionados son tiesto triturado de baldosas cocidas defectuosas, residuos de polvo de mármol y ceniza volante de centrales térmicas. Los residuos de baldosas cocidas son materiales de interés para la reutilización por su semejanza con el producto a desarrollar. El polvo de mármol, procedente de la manufactura y manipulación mecánica de bloques de mármol, es útil como fuente de óxido de calcio para sustituir el carbonato de calcio que genera porosidad. La ceniza volante, proveniente de la combustión del carbón en centrales térmicas, es un material vítreo que ha sufrido un proceso térmico a alta temperatura y que, por tanto, puede integrarse en composiciones de soportes cerámicos.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto formulaciones optimizadas de soportes porosos sostenibles a partir de estos residuos en combinación con arcilla en diferentes proporciones. De este modo, es posible fabricar soportes porosos para baldosas utilizando un porcentaje de residuos superior al 50%, obteniendo unas propiedades en cocido adecuadas: contracción lineal, absorción de agua, resistencia mecánica y adsorción de humedad.

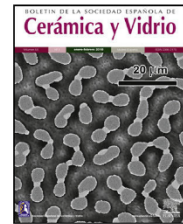






BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE  
**Cerámica y Vidrio**

[www.elsevier.es/bsecv](http://www.elsevier.es/bsecv)



## Industry-scalable wall tile composition based on circular economy



Javier Castellano\*, Vicente Sanz, Eugeni Cañas, Enrique Sánchez

Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Universitat Jaume I, Castellón, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 12 January 2022

Accepted 23 March 2022

Available online 4 May 2022

#### Keywords:

Sustainable body

Wall tile

Fired tile scrap

Marble dust

Fly ash

#### Palabras clave:

Soporte sostenible

Azulejo

Tiesto cocido

Polvo de mármol

Ceniza volante

### ABSTRACT

Within the framework of the circular economy and waste recovery, this work deals with the possibility of manufacturing wall tiles whose bodies include waste in their formulation. The wastes selected are crushed scraps of defective fired tiles, marble dust residues and fly ash from thermal power plants. Fired tile waste is a material of interest for reuse due to its similarity to the product to be developed. Marble dust, from the manufacture and mechanical handling of marble blocks, is useful as a source of calcium oxide to replace the calcium carbonate which generates porosity. Fly ash, from the combustion of coal in thermal power stations, is a vitreous material that has undergone a thermal process at high temperature and can therefore be integrated into ceramic body compositions.

The obtained results show the correct formulation of sustainable porous bodies from these wastes in combination with clay in different proportions. In this way, it is possible to manufacture porous substrates for tiles using a percentage of waste higher than 50 wt%, obtaining appropriate properties in the fired product: linear shrinkage, water absorption, mechanical strength and moisture adsorption.

© 2022 The Authors. Published by Elsevier España, S.L.U. on behalf of SECV. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

### Composición para baldosas de revestimiento escalable a nivel industrial basada en la economía circular

#### RESUMEN

En el marco de la economía circular y la valorización de residuos, el presente trabajo aborda la posibilidad de fabricar azulejos cuyos soportes incluyan residuos en su formulación. Los residuos seleccionados son tiesto triturado de baldosas cocidas defectuosas, residuos de polvo de mármol y ceniza volante de centrales térmicas. Los residuos de baldosas cocidas son materiales de interés para la reutilización por su semejanza con el producto a desarrollar. El polvo de mármol, procedente de la manufactura y manipulación mecánica de bloques de mármol, es útil como fuente de óxido de calcio para sustituir el carbonato

\* Corresponding author.

E-mail address: [javier.castellano@itc.uji.es](mailto:javier.castellano@itc.uji.es) (J. Castellano).

<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2022.03.003>

0366-3175/© 2022 The Authors. Published by Elsevier España, S.L.U. on behalf of SECV. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

de calcio que genera porosidad. La ceniza volante, proveniente de la combustión del carbón en centrales térmicas, es un material vítreo que ha sufrido un proceso térmico a alta temperatura y que, por tanto, puede integrarse en composiciones de soportes cerámicos.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto formulaciones optimizadas de soportes porosos sostenibles a partir de estos residuos en combinación con arcilla en diferentes proporciones. De este modo, es posible fabricar soportes porosos para baldosas utilizando un porcentaje de residuos superior al 50%, obteniendo unas propiedades en cocido adecuadas: contracción lineal, absorción de agua, resistencia mecánica y adsorción de humedad.

© 2022 Los Autores. Publicado por Elsevier España, S.L.U. en nombre de SECV. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## Introduction

The ceramic manufacturing process has traditionally represented a good entry point for the recycling of all types of waste, both organic and inorganic in nature. This is based on the thermal treatment that takes place, which allows most of the waste to be eliminated or inertised [1].

On the one hand, organic substances undergo a thermal decomposition and oxidation process, leaving behind a residual porosity that has been the subject of research for its application in the production of porous ceramics. This is the case of the use of agro-industrial waste for the manufacture of ceramic membranes, for example [2]. However, although the reuse of organic waste in the manufacture of ceramic products is feasible, its industrial applications are scarce, as the function of the residual component is limited exclusively to the formation of porosity in the final ceramic product. For this reason, the utilisation of wastes of inorganic nature is of much greater interest, because of both the variety of wastes and the different functions they play in a given ceramic composition [3].

The recycling of inorganic waste in the manufacture of ceramic tiles began to be addressed by the scientific community in the 1980s [4–6]. At that time, industry's interest in waste reuse was low, as efforts were focused on quality and manufacturing costs, and there was little concern in society for the generation and/or use of waste. These works included wastes of a very diverse nature, which could come from mining, paper, oil, thermal power plants, incinerators, among other industries, as stated in an excellent review by Zanelli et al. [7]. As time went by, from the early years of this century onwards, social awareness of the environment and waste increased, generating greater scientific and industrial activity related to the recycling and reuse of waste. It was at this time that the complete recycling of wastewater and solid process waste was consolidated in the manufacturing process itself, being incorporated in the preparation stage of the spray-dried powder [8–10].

With the emergence of the principles of the circular economy at the beginning of the second decade of this century, research into the use of waste has reached its peak. The objectives of this intense activity are not only limited to assessing the technical feasibility of introducing a certain waste to a greater or lesser extent into the ceramic composition, but this reuse must also comply with the principle of economic and

environmental sustainability while the function of the waste in the ceramic composition can be diverse [7]. On the one hand, one common function deals with low melting temperature materials, of vitreous or vitrocristalline nature, such as waste glass [11], thermal power plant fly ash [12], mining waste [13], blast furnace slag [14], etc. These studies have demonstrated the feasibility of using varying proportions, generally up to 25 wt% of waste in order to partially replace fluxing raw materials such as clay and/or feldspar. On the other hand, there are also very frequent studies that incorporate high melting temperature wastes whose role is that of filler material in the composition, partially replacing quartz which is the main filler material in ceramic tile compositions. In this line of action, works can be found addressing the feasibility of incorporating refractory waste [15], foundry sands [16], waste from melting furnaces [17], chamottes from other ceramic products such as sanitaryware [18] or bricks [19], and more recently, waste from the construction and demolition of buildings [20]. In these cases, the percentage of incorporation, depending on their nature, can be higher, reaching up to 30–40 wt% on average. It is also possible to combine waste that performs the two functions described above, flux and filler, which leads, not without difficulty, to the incorporation of a higher proportion of waste in the final composition, reaching up to 50 wt% or more of residual material [21,22].

Special mention should be made of the use of wastes that incorporate alkaline earth oxides, fundamentally calcium oxide, in porous wall tile compositions. These oxides are used as substitutes for calcium carbonate, the main raw material supplying calcium oxide because of its low price. Different studies have been directed towards the complete substitution of all calcium carbonate by marble dust residue, consisting almost exclusively of calcite, demonstrating the feasibility of substitution on a laboratory scale, although with the limitations imposed by the chromophoric impurities in this type of waste, fundamentally iron oxide [23]. Other sources of residual calcium oxide studied have been certain blast furnace or electric arc furnace slags [24,25]. In these cases, the substitution of calcium carbonate can only be partial as the residues incorporate other chromophoric or fluxing oxides that can alter the behaviour and properties of the final product. More recently, the use of kiln dust from the cement industry has been tested as a source of calcium oxide to replace calcite. Although the substitution of much of the calcite is possible, the sulphate and alkali ion content severely limit its industrial application [26].

The above highlights the intense research activity in relation to the reuse and recycling of various wastes in the manufacture of ceramic tiles. This activity has been accelerated in recent years by the sustainability challenges included in the different research programmes. However, the feasibility of designing compositions, scalable to industry, based primarily on waste material that performs the different functions of the components of a given ceramic composition, has hardly been investigated.

The wastes have been chosen to be used as secondary raw materials in this research following three basic criteria: (i) availability of use on an industrial scale, (ii) location in a geographical environment close to the area of consumption, in this case the Spanish ceramic industry located in the province of Castellón and (iii) the wastes used must fulfil relevant functions in the composition formulated. Based on these criteria, the wastes chosen were marble dust waste from the Region of Murcia, fly ash from the Andorra thermal power plant in the province of Teruel and fired ceramic tile waste from the Castellón ceramic tile industry itself.

Spain is one of the main European producers of marble, with most of the production concentrated in the southeast of the country (Alicante, Murcia and Almeria). During the extraction, cutting and treatment of marble, a significant amount of dust is produced at a rate of 170 kg/m<sup>3</sup> of block, which currently represents an accumulated quantity of sludge of around 75 kt/year in dry basis. Although part of this quantity is employed as an aggregate in construction, its composition (practically made up of calcium carbonate) makes it of great interest for its use in the manufacture of ceramic wall tiles, as indicated above, which would significantly increase its added value. The literature also highlights the interest and feasibility of using thermal power plant fly ash as a fluxing raw material in various types of ceramic tiles [12,27]. In Spain, there are numerous thermal power stations that still burn coal, producing significant quantities of fly ash, which can account for up to 25% of the total mass of burnt coal. The availability in an area close to the Castellón ceramic industry would be around 50 kt/year, and although they have a potential use in the manufacture of concrete, their current reuse is very limited. Finally, the Castellón ceramic industry itself generates around 2–3% of defective ceramic material that cannot be marketed. There are companies that crush and grind this material, making it

suitable for being reused a priori without major problems by the ceramic industry. The current availability of this waste is 200 kt/year and most of it is landfilled.

Based on the above, this research aims to go a step further by proposing a ceramic tile composition in which the basic functions of the ingredients are developed by waste available on an industrial scale. The research will carry out a comparative study, with respect to an industrial composition of ceramic wall tiles, on the processability and properties of fired products obtained from compositions incorporating large amounts of secondary raw materials provided by the three selected wastes (marble dust, fly ash and fired ceramic tile waste). These wastes currently represent a significant environmental impact that has not yet been resolved, contributing negatively to the carbon footprint of the industries from which they originate. The selection of porous wall tiles is based on the importance of this type of product in the Castellón ceramic industry and the possibility of incorporating marble dust as waste to replace calcite. Furthermore, the availability of these wastes in other European tile producing countries, such as Italy or Turkey, may facilitate the replication of the research results to these countries.

## Experimental procedure

### Materials

Three waste samples from Spanish industries were used for the research: residual dust from cutting and treatment of marble in Region of Murcia, fly ash from the Andorra thermal power plant in Teruel and fired tile scraps from the ceramic industry in Castellón. These samples were designated with the letters MD, FA and TS respectively. Together with these samples, a kaolinitic clay of the “ball-clay” type from Ukraine (hereinafter referred to as BC), commonly used in the manufacture of ceramic tiles due to its high plasticity, was used. Table 1 shows the chemical composition determined by X-ray fluorescence spectrometry (XRF; Axios, Panalytical) and the qualitative mineralogical composition determined by X-ray diffraction (XRD; D8 Advance diffractometer, Bruker Thetatheta). This table also includes the chemical and mineralogical composition of an industrial wall tile spray-dried powder used

**Table 1 – Chemical composition determined by XRF (in wt%) and qualitative mineralogical composition determined by XRD of MD, FA and TS residues, BC raw material and the STD composition used as reference.**

Compound	MD	FA	TS	BC	STD
SiO <sub>2</sub>	1.2	41.8	66.7	59.0	57.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	24.5	17.6	26.7	15.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	20.0	1.5	1.0	5.3
CaO	52.2	6.1	7.2	0.4	6.3
MgO	2.5	1.2	1.1	0.5	1.8
Na <sub>2</sub> O	0.1	0.2	1.1	0.5	0.4
K <sub>2</sub> O	0.1	1.5	2.1	2.2	3.2
L.O.I.	43.4	0.9	0.5	7.9	9.2
Minorities	0.2	3.8	2.2	1.8	0.7
Majority phases	Calcite	Mullite	Quartz	Quartz	Kaolinite
	Dolomite	Quartz	Anorthoclase	Kaolinite	Quartz
	Quartz	Magnesium-ferrite	Mullite	Illite	Calcite

**Table 2 – Compositions used in the study (wt%).**

Raw material	S1	S2	S3
MD	15	15	15
FA	15	20	30
TS	15	20	30
BC	55	45	25

as a reference in the study (composition called STD), made up of a mixture of illitic-kaolinitic clays and a clayey marl that contributes a proportion of calcium carbonate of around 14% by weight to the composition. Loss on ignition (L.O.I.) was measured at 1000 °C.

**Preparation and characterisation**

With these four raw materials (MD, FA, TS and BC), compositions were prepared with the aim of maximising the content of reused residue, trying to preserve the processability of the composition, the industrial applicability and the final properties of the obtained tiles. Table 2 details the formulas used in the 3 compositions designed. As can be seen, in all cases the proportion of marble dust has been kept constant at 15%, in order to ensure the formation of crystalline phases in the SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system and promote porosity during the heat treatment to which the composition is subjected.

For the preparation of each composition, the fired ceramic scraps were crushed in a jaw crusher. Subsequently, the different materials except the fly ash were ground in a laboratory hammer mill using a 500 µm output sieve. These three ground samples, together with the fly ash sample, were further processed again in a ball mill, following the percentages described in Table 2, using water as liquid medium, simulating the grinding used in industrial practice. The suspensions were ground for 10 minutes at a rotation speed of 410 rpm until a residue on a 63 µm sieve of less than 8 wt% was obtained and the particle size distribution curves were obtained by laser diffraction (LD; Mastersizer 2000, Malvern). Together with these 3 compositions, a STD powder was processed. The real densities were measured with a helium pycnometer (AccuPyc II 1340, Micromeritics).

The obtained aqueous suspensions were dried in infrared lamps and then the dry powder was spray-conditioned with water to obtain pressing powders with a moisture content of about 0.055 kg water/kg dry solid. Prior to the conditioning step, a simultaneous thermal analysis (STA 449 F5 Jupiter, Netzsch) was carried out with some of the dried powder samples. This thermal analysis includes differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG) in order to evaluate, comparatively with the industrial STD compo-

sition, the temperatures at which the decomposition of the calcium carbonate and other crystalline phase reactions take place.

The conditioned powders were pressed at 250 kg/cm<sup>2</sup> in a laboratory press with a 4 cm diameter die to obtain cylindrical specimens of approximately 8 mm thickness. The pressed specimens were dried in a laboratory oven at 110 °C for 24 h and their bulk density was determined following the Archimedes method. Subsequently, the specimens were fired in an electric laboratory kiln (Fast kiln, Pirometrol) to maximum firing temperatures that varied between 1100 °C and 1160 °C, following a fast firing cycle with a heating ramp at 25 °C/min that tried to simulate the one that takes place in industry.

The fired specimens were characterised in order to evaluate, comparatively with the STD composition, the suitability of the proposed compositions for its use in the manufacture of ceramic wall tiles. Thus, the linear shrinkage was determined by measuring the diameter of the pieces with a calliper before and after firing and the porosity of the fired pieces was achieved from the measurement of their water absorption following the method described in ISO 10545-3:2018 standard, using two pieces per condition. For some compositions, in order to investigate their behaviour during firing, sintering experiments were carried out at a constant heating rate of 10 °C/min in a dilatometer (DIL 402 Expedit Classic, Netzsch) to monitor the dimensional variations experienced by the specimens with temperature, up to a maximum temperature of 1100 °C (this temperature was not exceeded in order to avoid the possible deterioration of the dilatometer probe by the specimens at high temperature).

A microstructural characterisation of some of the fired pieces in cross-section was carried out by means of field-emission gun environmental scanning electron microscope (FEG-ESEM; Quanta 200 FEG, FEI Company). The specimens were additionally attacked with hydrofluoric acid to reveal the crystalline phases present as is commonly done in electron microscopy. Moreover, qualitative analyses were performed by energy-dispersive X-ray microanalysis (EDX; Genesis 7000 SUTW, EDAX) and the crystalline phases were identified by X-ray diffraction. For the latter, it should be noted that the samples were dry milled and the resulting powder was analysed by XRD. Finally, the diametral compression method, widely described in the literature [28], was used to evaluate the mechanical strength and the stability of the phases present in the fired bodies was evaluated by determining the moisture adsorption of these specimens subjected to a high water vapour pressure treatment in an autoclave, following the procedure described in the tile moisture expansion test in ISO 10545-10:1995 standard.

**Table 3 – Measured dry bulk density and total porosity of specimens of each composition pressed at 250 kg/cm<sup>2</sup> pressure and 5.5% humidity with parameters d<sub>90</sub>, d<sub>50</sub> and d<sub>10</sub>.**

Composition	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	Total porosity (%)	d <sub>90</sub> /d <sub>50</sub> /d <sub>10</sub> (µm)
STD	2.01	24.2	57.7/10.2/2.7
S1	1.88	29.1	20.5/5.1/1.7
S2	1.87	29.4	28.0/5.6/1.8
S3	1.85	30.2	39.1/7.0/2.0

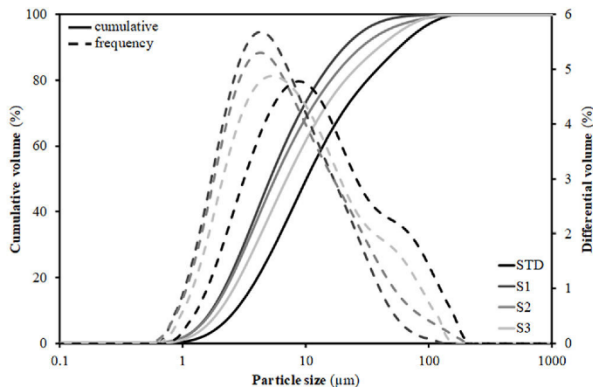


Fig. 1 – Particle size distributions of the studied compositions.

## Results and discussion

### Composition characterisation before firing

Table 3 shows the values of the dry bulk density of the cylindrical pieces pressed following the procedure described in the previous section at 250 kg/cm<sup>2</sup> pressure and 5.5% moisture content (dry basis). The value of the porosity of the specimens, calculated from the ratio between the bulk density and the true density measurement (2.65 g/cm<sup>3</sup>), is included in the same table. As can be seen, the bulk density of the pressed specimens decreases (their porosity increases) with respect to the STD composition in all cases. The decrease is significant in relation to the STD even for composition S1 which incorporates less residue (45 wt%), with a slight decrease with subsequent increases in residue in compositions S2 and S3.

To understand this behaviour, Table 3 includes the particles' diameters  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  and  $d_{90}$  representative of the particle size distribution (PSD) of the compositions. These diameters were extracted from the PSD graphs shown in Fig. 1, which were obtained by laser diffraction, and are those that intercept respectively 10%, 50% and 90% of the accumulated volume of particle sizes. As can be seen, the introduction of residues results in a substantial modification of the width of the PSD, such that  $d_{50}$  and  $d_{90}$  decrease relative to the STD composition. As a result, the narrower PSD leads to a worsening of particle packing and consequently to a decrease in compactness as detailed in the literature [29]. However, this effect is not linear

with the increment of the content of residues, as the greatest distortion of the distribution width occurs with the first incorporation of residues (composition S1), since the subsequent additions are made to the detriment of clay (colloid particles) proportion, so that when going from composition S1 to S2 and, above all, to S3, there is an enhancement in  $d_{90}$  (increase in the proportion of residue) associated with a decrease in the proportion of clay (enlargement in diameter  $d_{10}$ ). Although the values in Table 3 reflect a growth in the porosity of the pieces with respect to the STD composition of 5–6%, it should be noted that in all cases they are within the usual range of industrial practice for this type of product, where porosity values generally range between 20 and 30% [30].

### Behaviour of compositions during the firing stage

Fig. 2 shows the simultaneous thermal analyses (DSC-TG) of the STD composition and the intermediate composition S2. As can be seen, the profile of the DSC and TG curves of both compositions is very similar, presenting 3 endothermic peaks (marked as 1, 2 and 3 in the curves) associated with mass losses. Peak 1 relates to the loss of water adsorbed on the surface of the clay mineral. Peak 2 corresponds to the structural water of the clay mineral, this peak is much more defined and its area is larger in the case of composition S2, as a consequence of the greater kaolinitic character of the clay used (BC in Table 1). Finally, peak 3 describes the decomposition of the calcium carbonate, to which a greater mass loss is associated, as reflected in the TG curves. From this last peak, it should be noted that the decomposition temperature of calcium carbonate does not differ too much in both compositions, since, as can be observed, the peak corresponding to the maximum decomposition rate appears at very close temperatures (around 800 °C). This occurs despite the presumably greater crystallinity of the calcium carbonate associated with the marble dust compared to that contributed by the clayey marl involved in the STD composition. This result can be considered of great relevance for the industrial viability of this composition incorporating marble dust, since the firing cycles used in the industry are very fast (less than 50 min), which requires that the decompositions of the raw materials used occur relatively easily, so that the gaseous product of the decomposition does not interfere with the molten layer of glaze on the ceramic body.

Additionally, Fig. 3 shows the firing diagrams (variation of linear shrinkage and water absorption of the pressed pieces with the maximum firing temperature). As can be observed, a

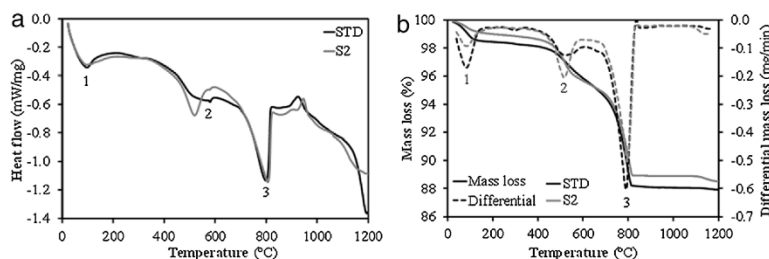
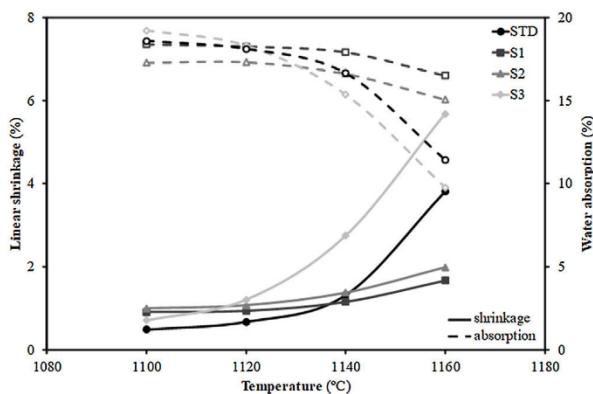


Fig. 2 – Simultaneous thermal analysis of the compositions STD and S2 (intermediate composition of those studied): (a) DSC, (b) TG.

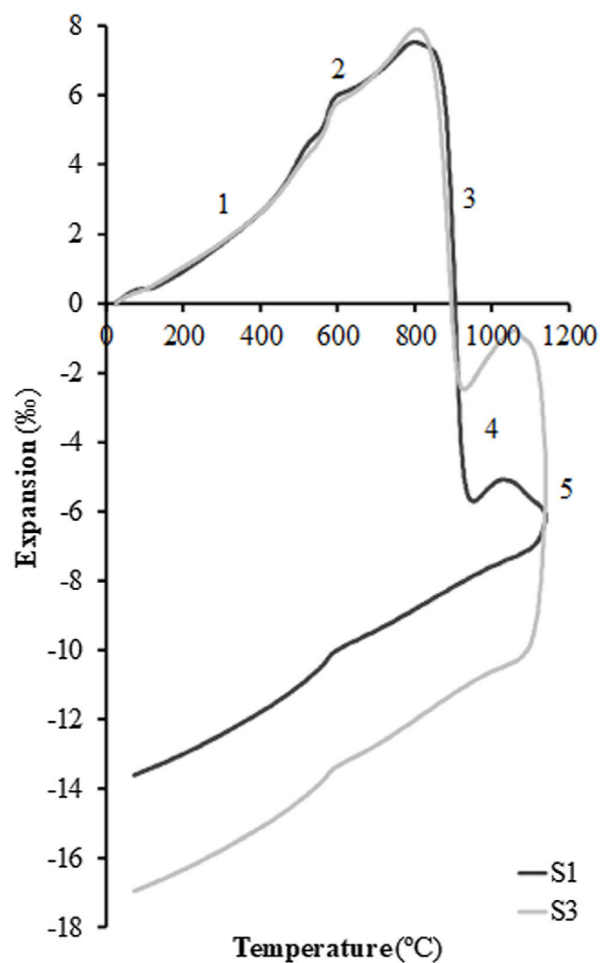


**Fig. 3 – Firing diagrams (variation of linear shrinkage and water absorption of the pressed pieces with the maximum firing temperature) for the studied compositions.**

typical composition used in the manufacture of porous wall tiles (STD composition) is characterised by a wide temperature range in which both the shrinkage of the tile and its porosity (water absorption) undergo little variation with temperature giving rise to great dimensional stability in the case of possible temperature variations that may occur in industrial processing. This behaviour is a consequence of the formulations used [29]. Indeed, the addition of alkaline earth oxide (generally calcium oxide in the form of calcium carbonate) facilitates the formation of crystalline phases (mainly wollastonite and anorthite) by reacting with the silica and alumina from the decomposition of the clay mineral, delaying the sintering process at higher temperatures. This reaction sintering mechanism has been widely described in the literature [31].

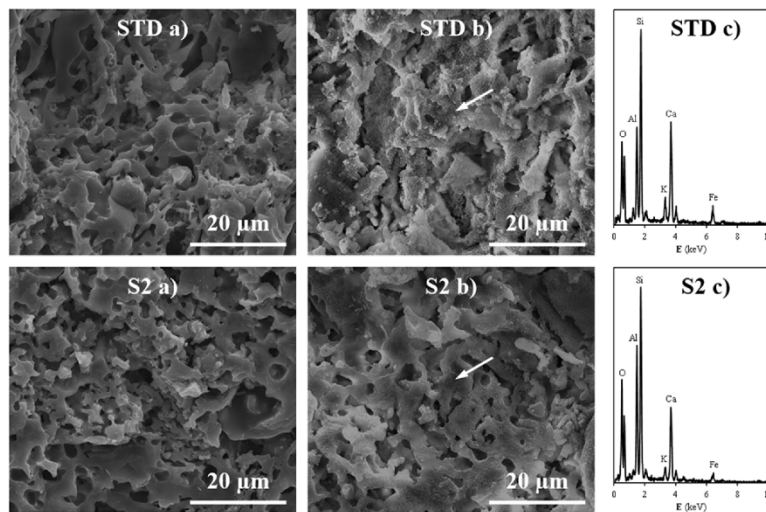
Concerning the compositions formulated with residues, the S1 and S2 not only maintain the profile of the curves, but also lengthen it, so that the range of dimensional stability (optimum firing range), which in the STD composition lies between 1100 and 1120 °C, is increased to 1140 °C, which is undoubtedly a very satisfactory technical result. In contrast, composition S3, which includes the highest proportion of residue, deviates widely from the profiles of compositions S1 and S2, showing a large variation of both linear shrinkage and water absorption with temperature and greatly reducing the temperature stability range with regard to the STD composition. The reason for the shortening of the firing range of the product is due to the significant increase in the proportion of fly ash from 15 wt% (S1) to 30 wt% (S3). Indeed, as described in the literature [32,33], the vitreous nature of fly ash, composed of an abundance of fluxing oxides (see Table 1), gives this material a role of liquid phase sintering promoter, which would explain the marked variation in linear shrinkage with temperature.

In order to test the effect of fly ash on the sintering of the composition, experiments were carried out in a dilatometer at a constant heating rate (10 °C/min) starting from dry specimens of the S1 and S3 compositions up to the maximum temperature of 1100 °C. Fig. 4 shows the curves obtained, whose profile is the typical one described in previous works on sintering of porous calcareous compositions for wall tiles



**Fig. 4 – Expansion–shrinkage (sintering) curves obtained in a dilatometer at constant heating rate (10 °C/min) from dry specimens of the compositions S1 and S3 up to the maximum temperature of 1100 °C.**

[30]. As can be seen in the figure, the profile of the curves of the two samples is very similar, presenting the initial stretch of thermal expansion (stretch 1), followed by the allotropic expansion of the quartz (stretch 2) and, after the decomposition of the calcium carbonate, a stage of high sintering rate (stretch 3) associated with the sintering of the already decomposed clay mineral. This stage is greater in the case of composition S1, which contains a higher proportion of clay than composition S3 (45 wt% compared to only 25 wt%). This sintering stage is interrupted by the chemical reactions that take place for the formation of the crystalline phases based on the SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO system, which are responsible, as mentioned above, for the dimensional stability of the piece over a wide range of firing temperatures (stretch 4 of the curves). When the proportion of fly ash in the composition increases, a second stage of sintering takes place above 1050 °C (in this case interrupted by the maximum temperature of 1100 °C at which the test was carried out, in order to avoid the deterioration of the measuring equipment's probe); this is a

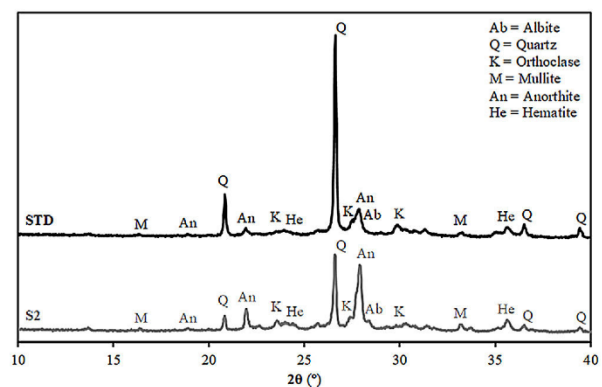


**Fig. 5 – Scanning electron microscope micrographs and EDX analyses of specimens fired at 1120 °C of the compositions STD and S2 (intermediate composition of those studied): (a) samples without acid attack, (b) samples with acid attack and (c) EDX analyses.**

liquid phase sintering promoted by the greater presence of the molten glassy phase in the composition (stretch 5 of the dilatometric curves). As can be seen in Fig. 4, this liquid phase sintering section is much more pronounced in composition S3 than in S1 due to its higher fly ash content and is clearly visible despite the limitation of the maximum test temperature.

#### Fired bodies characterisation

Fig. 5 shows the electron microscope micrographs of specimens fired at 1120 °C of the compositions STD and S2. S2 is the intermediate composition of those studied and it is the most interesting based on the characterised firing behaviour and the amount of waste used in its formulation. As can be seen, both specimens show very similar microstructures, characteristic of porous wall tiles. Thus, the abundant presence of vitreous phase, somewhat more plentiful in the composition S2, and porosity impede a clear observation of the presence of crystalline phase, which is produced by chemical reaction during the sintering process or due to unreacted starting particles. To reveal the presence of these crystalline phases, it is necessary to subject the specimens to an attack with hydrofluoric acid of the vitreous phase present, as is usually done in this type of sample treatment in electron microscopy. With this, a series of microcrystals appear on the surface which were analysed by EDX in order to know the composition at the points marked with an arrow. The analyses reveal a significant amount of silicon, aluminium and calcium (major components) with low amount of potassium, iron and other metals (minor components). XRD analyses of the compositions STD and S2 in Fig. 6 confirm the presence of quartz and anorthite as main phases. Both samples show very similar diffractograms with the same crystalline phases, although the proportion of unreacted quartz is higher in the STD composition and there is more anorthite formed during firing in composition S2.



**Fig. 6 – X-ray diffractograms of specimens fired at 1120 °C of the compositions STD and S2.**

Apart from their aesthetic characteristics, fundamentally marked by their decorated surface, wall tiles must comply with a series of technical requirements specified in the different national and international standards (UNE and EN standards). Among others, mechanical strength and water vapor adsorption represent two main quality requirements for long service use of wall tiles. To check if both requirements were met, the diametral compressive strength of pieces fired at 1100 °C of the STD composition (optimum firing temperature based on the firing diagram in Fig. 3) and pieces fired at two temperatures of the intermediate composition S2, 1120 °C and 1140 °C (temperatures belonging to the optimum firing range as also set out above) as well as moisture adsorption in autoclave of these same pieces, were determined. Table 4 shows the results obtained. This table also includes the porosity values of the specimens obtained from the bulk density (Archimedes method) and water absorption values of fired

**Table 4 – Mechanical strength by diametral compression of pieces fired at 1100 °C of the STD composition and of pieces fired at 1120 °C and 1140 °C of the intermediate composition S2, as well as the moisture adsorption and the apparent porosity value of these same pieces.**

Composition	Mechanical strength (MPa)	Moisture adsorption (%)	Porosity (%)
STD (1100 °C)	8.1	3.7	33.1
S2 (1120 °C)	14.0	2.4	30.9
S2 (1140 °C)	14.5	2.3	29.9

specimens. As can be seen, the composition proposed in this study clearly improves the technical characteristics assessed when compared with STD composition. This finding relates to the higher degree of sintering promoted by the presence of the glassy phase coming from the fly ash, as set out previously in firing and sintering diagrams (Figs. 3 and 4) as well as microstructure micrographs (Fig. 5). Indeed, the presence of a higher proportion of glassy phase during firing results in a decrease in the porosity of the fired specimen of the composition S2, which leads to an increase in its mechanical strength, as described extensively in the literature on the effect of firing porosity on mechanical strength [34,35]. The decrease in porosity and the higher formation of crystalline phases with calcium oxide (higher peak intensity for anorthite in XRD analyses) are the reasons for the lower moisture adsorption value. The effect of porosity due to the higher degree of sintering progress can be verified by observing the values of mechanical strength and moisture adsorption of the fired specimens at 1140 °C. However, it should be noted that, although the increase in temperature would lead to an improvement in the properties of the fired product with the composition S2, the linear shrinkage of the piece and, above all, the variation of the linear shrinkage with temperature as shown in the firing diagram in Fig. 4 would lead to greater difficulty in the processing of industrial tiles and, in particular, the manufacture of large-format tiles with uniform sizes.

## Conclusions

Compositions have been designed for the manufacture of ceramic wall tiles, using three widely available industrial wastes in a geographic area close to the ceramic tile industry in Castellón (Spain): marble dust, fly ash and fired tile scraps, all of which play different roles in the designed composition. In all cases, it is necessary to incorporate a certain proportion of plastic clay in order to facilitate the press-forming of the pieces.

It has been shown that it is possible to develop ceramic tiles whose behaviour during the stages of the manufacturing process (pressing and firing), as well as the properties of the fired product (microstructure, porosity, mechanical strength and moisture adsorption) resemble (and in some cases exceed) an industrial spray-dried powder used as a reference. Based on the results obtained, it can be concluded that it is technically feasible to manufacture wall ceramic tiles incorporating up to 55 wt% of the 3 addressed wastes, while maintaining 15 wt% of marble powder to ensure the development of the desired crystalline phases in the fired product.

## Acknowledgements

Acknowledgements to the Ministry of Science and Innovation of the Government of Spain and the European Regional Development Fund (ERDF) of the European Union for the funding received within the project “CONFORTMA RTC-2017-5904-5 New materials for a more sustainable and comfortable construction”.

## REFERENCES

- [1] Q. Yun, A. Mohajerani, H. Kurmus, J.V. Smith, Possible recycling options of waste materials in manufacturing ceramic tiles, *Int. J. Geomate*. 20 (2021) 73–80, <http://dx.doi.org/10.21660/2021.78.Gx279>.
- [2] S. Mestre, A. Gozalbo, M.M. Lorente-Ayza, E. Sánchez, Low-cost ceramic membranes: a research opportunity for industrial application, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 3392–3407, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.054>.
- [3] N.V. Bolakova, G.R. Faseeva, R.R. Kabirov, R.M. Nafikov, Y.A. Zakharov, Utilization of inorganic industrial wastes in producing construction ceramics. Review of Russian experience for the years 2000–2015, *Waste Manag.* 60 (2017) 230–246, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.11.008>.
- [4] G. Bochi, G. Masi, G. Bonvicini, M.C. Bignozzi, Sustainability in Italian ceramic tile production: evaluation of the environmental impact, *Appl. Sci.* 10 (2020) 1–15, <http://dx.doi.org/10.3390/app10249063>.
- [5] I.W.M. Brown, K.J. Mackenzie, Process design for the production of a ceramic-like body from recycled waste glass, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 2164–2170, <http://dx.doi.org/10.1007/BF00543724>.
- [6] T. Mnfredini, G. Marzola, G.C. Pellacani, P. Pozzi, S. Nunziello, O. Tubertini, The recycling of ceramic sludges in the production process: an option for ceramic tile factories to reach zero pollution, *Environ. Technol.* 12 (1991) 927–934, <http://dx.doi.org/10.1080/09593339109385088>.
- [7] C. Zneli, S. Conte, C. Molinari, R. Soldati, M. Dondi, Waste recycling in ceramic tiles: a technological outlook, *Resour. Conserv. Recycl.* 168 (2021) 105289, <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105289>.
- [8] A. Morno, J.E. Enrique, E. Bou, E. Monfort, Sludge reuse in glazes and engobes, *CFI Ceram. Forum Int.* 73 (1996) 209–214.
- [9] J.E. Enriqu, E. Monfort, I. Celades, G. Mallol, Water saving techniques in the Spanish tile industry, *Tile Brick Int.* 16 (2000) 12–17.
- [10] E. Monfor, J. García-Ten, M. Monzó, S. Mestre, J.C. Jarque, Recycling red-fired tile scrap in red-firing floor and wall tile compositions, *Tile Brick Int.* 16 (2000) 420–427.
- [11] A. Tucci, L. Esposito, E. Rastelli, C. Palmonari, E. Rambaldi, Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 83–92, [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00121-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00121-3).
- [12] S. Kumar, K.K. Singh, P. Ramachandrarao, Effects of fly ash additions on the mechanical and other properties of porcelainised stoneware tiles, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 5917–5922, <http://dx.doi.org/10.1023/A:1012936928769>.
- [13] E.P. Almeida, M.E.A. Carreiro, A.M. Rodrigues, H.S. Ferreira, L.N.L. Santana, R.R. Menezes, G.A. Neves, A new eco-friendly mass formulation based on industrial mining residues for the manufacture of ceramic tiles, *Ceram. Int.* 47 (2021) 11340–11348, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.260>.
- [14] Z.B. Ozturk, E.E. Gultekin, Preparation of ceramic wall tiling derived from blast furnace slag, *Ceram. Int.* 41 (2015)



- 12020–12026, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.014>.
- [15] L. Peng, S. Qin, Mechanical behaviour and microstructure of an artificial stone slab prepared using a SiO<sub>2</sub> waste crucible and quartz sand, *Constr. Build. Mater.* 171 (2018) 273–280, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.141>.
- [16] N. Quaranta, M. Caligaris, H. López, M. Unsen, J. Pasquini, N. Lalla, A.R. Boccaccini, Recycling of foundry sand residuals as aggregates in ceramic formulations for construction materials, *WIT Trans. Ecol. Environ.* 122 (2009) 503–512, <http://dx.doi.org/10.2495/ECO090461>.
- [17] A.R. Siddiqui, M. Pal, D. Bhattacharya, S.K. Das, Iron and steel slag: an alternative source of raw materials for porcelain ceramics, *Glob. Nest J.* 16 (2014) 587–596, <http://dx.doi.org/10.30955/gnj.001216>.
- [18] B. Tarhan, M. Tarhan, T. Aydin, Reusing sanitaryware waste products in glazed porcelain tile production, *Ceram. Int.* 43 (2017) 3107–3112, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.123>.
- [19] H. Zouaoui, J. Bouaziz, Performance enhancement of the ceramic products by adding the sand, chamotte and waste brick to a porous clay from Bir Mcherga (Tunisia), *Appl. Clay Sci.* 143 (2017) 430–436, <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.04.015>.
- [20] G.S. Dos Reis, M. Quattrone, W.M. Ambrós, B.G. Cazacliu, C.H. Sampaio, Current applications of recycled aggregates from construction and demolition: a review, *Materials (Basel)* 14 (2021) 1700, <http://dx.doi.org/10.3390/ma14071700>.
- [21] A.C. Silva, J.J. Reinoso, J.S. Moya, J.F. Fernandez, S.R.H. Mello-Castanho, Green stoneware containing waste metals, *Mater. Sci. Forum.* 660 (2010) 730–736, <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661.730>.
- [22] J.A. Junkes, P.B. Prates, D. Hotza, A.M. Segadães, Combining mineral and clay-based wastes to produce porcelain-like ceramics: an exploratory study, *Appl. Clay Sci.* 69 (2012) 50–57, <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2012.08.009>.
- [23] M.A. Montero, M.M. Jordán, M.B. Almendro-Candel, T. Sanfeliu, M.S. Hernández-Crespo, The use of a calcium carbonate residue from the stone industry in manufacturing of ceramic tile bodies, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 186–189, <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2008.08.003>.
- [24] M. Pal, S. Das, S. Gupta, S.K. Das, Thermal analysis and vitrification behavior of slag containing porcelain stoneware body, *J. Therm. Anal. Calorim.* 124 (2016) 1169–1177, <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-015-5179-7>.
- [25] N.M. Sharif, C.Y. Lim, P.T. Teo, A.A. Seman, Effects of body formulation and firing temperature to properties of ceramic tile incorporated with electric arc furnace (EAF) slag waste, *AIP Conf. Proc.* 1865 (2017) 060005, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4993381>.
- [26] T. Aydin, M. Tarhan, B. Tarhan, Addition of cement kiln dust in ceramic wall tile bodies, *J. Therm. Anal. Calorim.* 136 (2019) 527–533, <http://dx.doi.org/10.1007/S10973-018-7615-Y>.
- [27] N.U. Kockal, Utilisation of different types of coal fly ash in the production of ceramic tiles, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 51 (2012) 297–304, <http://dx.doi.org/10.3989/cyv.412012>.
- [28] M. Mellor, I. Hawkes, Measurement of tensile strength by diametral compression of discs and annuli, *Eng. Geol.* 5 (1971) 173–225, [http://dx.doi.org/10.1016/0013-7952\(71\)90001-9](http://dx.doi.org/10.1016/0013-7952(71)90001-9).
- [29] E. Sánchez, J. García-Ten, A. Barba, V. Beltrán, Estimation of packing density of raw material mixtures used in tile manufacture, *Br. Ceram. Trans.* 97 (1998) 149–154.
- [30] A. Escardino, Single-fired ceramic wall tile manufacture, *Qualicer* (1992) 111–140.
- [31] E. Klosek-Wawrzyn, J. Malolepszy, P. Murzyn, Sintering behavior of kaolin with calcite, *Proc. Eng.* 57 (2013) 572–582, <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2013.04.073>.
- [32] R. Sokolar, Dry pressed ceramic tiles on the basis of fly ash, *InterCeram.* 56 (2007) 30–35.
- [33] A. Zimmer, C.P. Bergmann, Fly ash of mineral coal as ceramic tiles raw material, *Waste Manag.* 27 (2007) 59–68, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2006.01.009>.
- [34] M. Dondi, G. Ercolani, C. Melandri, C. Mingazzini, M. Marsigli, The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructure and mechanical properties, *InterCeram.* 48 (1999) 75–83.
- [35] C. Leonelli, F. Bondioli, P. Veronesi, M. Romagnoli, T. Manfredini, G.C. Pellacani, V. Cannillo, Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 785–793, [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00266-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00266-1).



## **ARTÍCULO 3**

**EFFECT OF FIRING TEMPERATURE ON HUMIDITY SELF-REGULATION FUNCTIONALITY IN A  
CERAMIC TILE COMPOSITION**



## **Effect of firing temperature on humidity self-regulation functionality in a ceramic tile composition**

### **Autores**

J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez

### **Revista**

Journal of the European Ceramic Society 42 (2022) 6236-6243

### **DOI**

10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.058

### **Palabras clave**

Moisture adsorption; Mesopores; Kinetic model; Gibbsite; Firing temperature

### **Resumen**

El efecto de la temperatura de sinterización sobre la capacidad de regulación de humedad de una composición cerámica basada en el mineral gibbsita ha sido estudiada. La funcionalidad de autorregulación de humedad se debe a la presencia de mesoporos en el material. En este trabajo, se ha puesto de manifiesto que la capacidad de adsorción-desorción disminuye drásticamente con la temperatura de sinterización, preservando cierta actividad reguladora a temperaturas tan altas como 1200 °C. La variación de la capacidad de regulación con la temperatura es consistente con la transformación de la gibbsita desde alúminas de transición hasta alfa alúmina, lo que conduce a una fuerte disminución del volumen de mesoporos que puede determinarse mediante porosimetría de mercurio y especialmente adsorción de gas nitrógeno. Las curvas de adsorción-desorción se ajustan bien a un modelo cinético de pseudo-segundo orden y se constata que la humedad de equilibrio es proporcional a la superficie específica mientras que la constante de velocidad de sorción depende de la permeabilidad para la difusión del agua a través de la estructura porosa.





Contents lists available at ScienceDirect

Journal of the European Ceramic Society

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc](http://www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc)

## Effect of firing temperature on humidity self-regulation functionality in a ceramic tile composition

J. Castellano<sup>\*</sup>, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez

*Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Universitat Jaume I (UJI), Castellón, Spain*

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Moisture adsorption  
Mesopores  
Kinetic model  
Gibbsite  
Firing temperature

### ABSTRACT

The effect of sintering temperature on the humidity regulating capacity of a ceramic composition based on the mineral gibbsite has been studied. The humidity self-regulation functionality is due to the presence of mesopores in the material. In this work, it has been found that the adsorption-desorption capacity decreases drastically with sintering temperature, preserving a certain regulating activity up to temperatures as high as 1200 °C. The variation of the regulating capacity with temperature is consistent with the transformation of gibbsite from transition alumina to alpha alumina, which leads to a sharp decrease of the mesopore volume which can be determined from mercury porosimetry and especially nitrogen gas adsorption. The adsorption-desorption curves fit well to a pseudo-second order kinetic model and it is found that the equilibrium moisture is proportional to the specific surface area while the sorption rate constant depends on permeability for water diffusion through the porous structure.

### 1. Introduction

The development of construction materials that contribute to reduce the energy consumption of buildings is a subject of undoubted interest in society. Indoor air conditioning in buildings, both private and public, by using air conditioners is a common practice that has experienced a remarkable growth in recent years, especially in countries with warmer climates, such as southern European countries. In this way, the electricity bill of buildings has increased dramatically in recent years and this growth is expected to continue in the coming years. Expectations for the growth of electricity consumption for cooling predict that this consumption will be dominant in buildings by 2050, with a cumulative growth of more than 750%. In addition, this increase in electricity consumption is accompanied by a growth of CO<sub>2</sub> emissions [1–3].

It is therefore not surprising that the scientific community has taken an interest in the development of materials that can reduce, or eventually eliminate, the use of air conditioners. One of the strategies developed is to design porous ceramic materials with the functionality of self-regulating humidity, in such a way that they can maintain the humidity of the room in the range of human comfort, between 40% and 70% [4,5]. However, incorporating the functionality of humidity regulation in a ceramic tile that must be processed by heat treatment at high temperature is not easy. This is because the materials with humidity regulating

capacity are characterised by a porous microstructure with a large volume of mesopores which develop the adsorption and desorption phenomena that regulate environmental humidity, as described in the literature [6,7]. When these materials are heat-treated, the porous nanostructure (mesoporosity) tends to collapse by pore coalescence, leading to an increase in pore size which results in a deterioration, and eventually a loss, of the humidity regulating capacity [8,9].

A review of the literature shows the use of natural raw materials, such as allophane, for the development of humidity regulating ceramic tiles [10,11]. Allophane can maintain its mesoporous structure up to temperatures of around 900 °C, however, above that temperature the humidity regulating capacity is considerably reduced [12]. Moreover, being a rock of volcanic origin, its availability for the manufacture of ceramic tiles is very limited. Although other more common raw materials such as zeolite, bentonite, sepiolite and diatomite have been tested for incorporation in ceramic tiles, their active porous structure is only preserved at low temperatures (< 1000 °C), well below those usually used in the industry for the manufacture of ceramic tiles [13–16]. In another work, Vu et al. have managed to reach higher temperatures up to 1100 °C while preserving the adsorption-desorption capacity, but the composition is mainly based in diatomite (90%) giving rise to extremely high porous pieces that are very difficult to handle in a tile manufacturing process and which could not be marketed afterwards

<sup>\*</sup> Corresponding author.

E-mail addresses: [javier.castellano@itc.uji.es](mailto:javier.castellano@itc.uji.es) (J. Castellano), [sanzs@uji.es](mailto:sanzs@uji.es) (V. Sanz), [eugeni.canas@itc.uji.es](mailto:eugeni.canas@itc.uji.es) (E. Cañas), [enrique.sanchez@itc.uji.es](mailto:enrique.sanchez@itc.uji.es) (E. Sánchez).

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.058>

Received 27 January 2022; Received in revised form 25 April 2022; Accepted 23 May 2022

Available online 25 May 2022

0955-2219/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

[17]. Recently, the authors of the present work have published an article where a kinetic study of the moisture adsorption and desorption capacity of ceramic tiles obtained from different ceramic compositions based on the mineral gibbsite has been carried out [18]. Excellent moisture regulation capacities have been obtained at temperatures above 1100 °C, although the study was limited to a maximum temperature of 1120 °C.

As indicated, the collapse of the mesoporous structure with increasing firing temperature is assumed to be the cause of the loss of humidity regulating capacity. Watanabe et al. even correlates the moisture adsorption capacity with the volume of mesopores (pore size between 2 and 50 nm), although, as mentioned above, the specimens were fired below 1000 °C [10]. In addition, the incorporation of temperature in kinetic studies has hardly taken place and, above all, no attempt has been made to correlate the firing temperature with kinetic models of moisture adsorption-desorption capability.

As a consequence of the above, this work addresses to continue the previous research in order to evaluate the effect of the firing temperature on the humidity regulating capacity of ceramic tiles and to determine the maximum firing temperature at which this functionality can be preserved. For this purpose, the kinetic model developed in the previous work [18] will be used in order to correlate the parameters of the model with the firing temperature as well as the latter with the evolution of the porous structure of the fired pieces.

## 2. Experimental procedure

### 2.1. Materials and sample preparation

For the development of this work, an industrial composition already used in the first part of the study has been employed. This composition is used in industry for the manufacture of porous ceramics and is based on a mixture of gibbsite, white plastic clay and other minerals (talc and quartz) as reported [18]. It is an industrial composition, in the form of spray-dried powder, which showed an excellent humidity regulating capacity of interest for tile manufacturing.

Table 1 shows the chemical analysis of this powder obtained by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (XRF; Axios, Panalytical). A Rh anode tube, 4 kW of working power and certified reference materials were used. The analysis was performed on beads of fused material, using a mixture of lithium tetraborate and lithium metaborate as a flux.

Mineralogical analysis of the powder by X-ray diffraction (XRD; D8 Advance diffractometer, Bruker Theta-theta) is shown in Table 2, indicating the amount of each phase in semi-quantitative form with asterisks. Cu K $\alpha$  radiation at 40 kV and 30 mA was used for XRD analysis, with a range from  $2\theta = 5^\circ$  until  $2\theta = 90^\circ$ , a step size of  $0.02^\circ$  and a scanning speed of  $0.5 \text{ s-step}^{-1}$ .

The spray-dried powder was conditioned by wetting it to a moisture content of 5.5% on a dry basis and pressed at  $300 \text{ kg-cm}^{-2}$ . All the pressed bodies were fully dried in a laboratory oven at 110 °C. Subsequently, the pressed specimens were fired in a laboratory electric furnace (RHF 1400, Carbolite) following a firing cycle with a heating rate of  $5 \text{ }^\circ\text{C-min}^{-1}$  and a dwell time at maximum temperature of 6 min. The maximum firing temperatures were chosen to range from 1050 to 1250 °C with an increment of 50 °C, which covers by far the usual firing temperatures of ceramic tiles in industrial practice.

Regarding particle size, the specific surface area of the powder is  $7.7 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET method) and the mean particle size is  $18.5 \text{ }\mu\text{m}$  (laser diffraction).

**Table 1**  
Chemical analysis (in wt%) for the studied composition [18].

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Others	LOI
32.9	38.9	0.4	0.5	5.7	0.4	0.3	0.3	20.6

**Table 2**

Mineralogical analysis with identified phases for the studied composition (asterisks denote a semi-quantitative amount).

Identified phase	Quantity
Gibbsite (Al(OH) <sub>3</sub> )	** *
Talc (Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> )	**
Kaolinite (Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> )	**
Quartz (SiO <sub>2</sub> )	** *
Illite / Muscovite (KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> )	*
Dolomite (CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	*

### 2.2. Samples characterisation

Firing diagram was built by determining linear shrinkage and water absorption of the bodies fired at the different maximum firing temperatures. Linear shrinkage was calculated dimensionally from the difference between the dry and fired diameters of the specimens measured with a calliper, defining this parameter on a dry basis. Water absorption was determined by the boiling method, measuring the weight gain experienced by the specimens when placed in boiling water for a period of 2 h. The microstructures at different temperatures were characterised by examining the fractured cross section with a field-emission gun environmental scanning electron microscope (FEG-ESEM; Quanta 200 FEG, FEI Company). The samples for FEG-ESEM were platinum coated by sputtering before inspection and the secondary electron detector signal under high vacuum conditions was used during the observation, taking micrographs at 2500x and 4000x magnifications. Additionally, crystalline phase evolution with temperature in fired specimens was analysed by XRD.

Humidity regulating capacity was assessed by adsorption and desorption tests carried out in a climatic chamber (HC2020, Heraeus Vötsch). This chamber allows regulating the temperature and relative humidity conditions, keeping the temperature constant during the whole test and modifying the relative humidity according to convenience. An adsorption-desorption cycle was carried out as follows. The specimens were placed inside the chamber, the temperature was set at 23 °C and the relative humidity at 50% for sufficient time to reach equilibrium with a minimum time of 16 h. The initial weight of the pieces ( $m_0$ ) was determined, reintroduced into the chamber increasing the relative humidity to 90% and weighing was performed at increasing time periods ( $m_i$ ) for 24 h or until equilibrium was reached (80 h). The incremental amount of water adsorbed for each time ( $q_i$ ) was calculated as a percentage from Eq. (1). Moisture desorption was then determined in an analogous way by varying the relative humidity from 90% to 50% and performing the corresponding weighing.

$$q_i(\%) = \frac{m_i - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (1)$$

The determination of pore size distributions was also carried out by mercury intrusion porosimetry and nitrogen gas adsorption. As previously mentioned [18], although the presence or absence of mesopores can be evidenced by mercury porosimetry, nitrogen adsorption is key for the characterisation since it allows determining specific surface area, total volume of mesopores and mean pore diameter. For the former, an automated mercury porosimeter (AutoPore IV 9500, Micromeritics) was used. The instrument measures the variation in the volume of mercury intrusion as a function of the applied pressure and it transforms the pressures into pore diameter values considering a mercury-ceramic contact angle of 130°. Before testing, the samples were dried at 110 °C.

Nitrogen adsorption/desorption curves were determined with a gas adsorption analyser equipment (TriStar 3000, Micromeritics) according to ISO 9277:2010. Prior to testing, the samples were dried and subjected to nitrogen stream degassing at 150 °C for 2 h. The specific surface area was calculated according to BET (Brunauer-Emmett-Teller) method by multipoint determination. Pore volume and pore size distribution were calculated from the curves according to BJH (Barrett-Joyner-Halenda)



method.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Characterisation and firing behaviour of specimens

Fig. 1 shows the variation of linear shrinkage and water absorption of dried specimens following the firing cycle set out above. As can be seen in the figure, the variation followed by both physical characteristics corresponds to the densification experienced by the composition through a sintering process. Indeed, as would be expected from the initial chemical and mineralogical composition, in which a mixture of refractory oxides (silica and alumina) coexists with minor oxides with a marked fluxing character (sodium or potassium oxides), the specimens undergo a gradual increase of linear shrinkage with temperature and a parallel decrease in porosity, because of the sintering process in the presence of liquid phase [19,20]. The presence of gibbsite as one of the main phases in the starting composition causes the water absorption of the product to remain at still high values (over 15%) at temperatures at which the different types of ceramic tiles are usually fired (1160–1200 °C). It is therefore a type of ceramic composition that would preserve a high porosity in the industrial firing cycles of tile manufacturing.

Fig. 2 shows the images taken with the FEG-ESEM microscope at two magnifications for the samples fired at 1050, 1150 and 1250 °C. The micrographs reveal microstructural changes developed during the sintering process. As can be seen, the microstructure is formed by agglomerates of fine alumina platelets (marked with arrows) that contain smaller pores (mesopores) according to the micrographs in the bottom row, which detail the internal aspect of these agglomerates at higher magnification. A microstructure feature of amorphous transition alumina prevails at temperatures up to 1150 °C, but the crystallisation of alpha alumina (corundum) takes place at higher temperatures [21, 22], being very evident in the images for the sample fired at 1250 °C. This transformation leads to a significant increase in particle size with a collapse of the inner mesoporosity characteristic of transition alumina. Thus, non-crystalline transition alumina, which is present at lower temperatures, is responsible of a hierarchical porous structure containing the smallest pores of the fired specimen.

Evolution of crystalline phases with sintering temperature was followed by X-ray diffraction. Fig. 3 shows this evolution, indicating the appearance, the increase and the decrease of the main crystalline phases. According to the diffractograms in Fig. 3, the appearance of alpha alumina (corundum) is evident from 1150 °C and its presence increases with temperature. As reported in literature [21–23], alpha alumina is the last thermodynamically stable conversion formed from the transition aluminas when gibbsite is fired in cycles such as those carried out. Thus, gibbsite follows a transformation sequence with temperature, firstly into

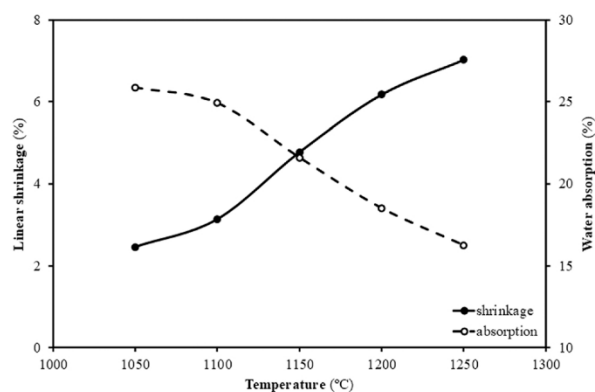


Fig. 1. Firing diagram: linear shrinkage and water absorption variation with sintering temperature.

transition aluminas (mainly chi at low temperature and kappa at higher temperature) and finally into alpha alumina (corundum). These findings agree with the microstructural changes in Fig. 2 and the collapse of the mesoporous structure in favour of coarser pores associated with the crystallisation of alpha alumina. At higher temperatures, the appearance of cristobalite and cordierite is observed together with a decrease in the intensity of the unreacted quartz peaks. This is characteristic of ceramic products with talc or other raw materials incorporating magnesia when sintered at high temperatures [24].

#### 3.2. Evolution of humidity regulation capability with temperature

Fig. 4 shows the moisture adsorption and desorption curves of the pieces at a constant temperature of 23 °C in 24-h cycles. In the same figure, adsorption tests carried out at longer times (80 h) are also presented trying to reach equilibrium moisture plateau. For all temperatures it is observed that moisture desorption occurs at a faster rate than adsorption. Thus, most of the water vapour is released in the first eight hours whereas the whole process is completed in less than 24 h. On the contrary, although a significant amount of water is also adsorbed during the first hours of the test, the process continues after 24 h, with more modest variations, that follow an asymptotic trend up to the equilibrium value. The shape of the curves and the kinetic differences between adsorption and desorption are in line with the findings of other researches that have analysed water vapour adsorption and desorption phenomena from mesoporous materials [17,25,26].

On the other hand, a clear effect of sintering temperature on the amount of adsorbed water is observed. As the sintering temperature increases, the amount of adsorbed water decreases significantly and is drastically reduced at the highest sintering temperature tested (1250 °C). Thus, for the lowest sintering temperature of 1050 °C, the amounts of adsorbed water at 24 h and 80 h were around 4% and 6% respectively, and for the temperature of 1250 °C, both values were reduced down to 0.3% and 0.5% respectively. For comparison purpose, Fig. 4a also shows the curves corresponding to an industrial composition of porous ceramic wall tiles, which has no moisture regulating capacity, as described in the previous work [18]. It can be observed that the moisture regulating capacity practically disappears at the maximum sintering temperature, resembling the industrial wall tile composition that lacks this functionality.

A kinetic analysis can be performed on the basis of the adsorption and desorption model successfully tested in the previous paper from the pseudo-second order equation of Lagergren [18]. The model equations were Eq. (2) for adsorption process and Eq. (3) for desorption process:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{Kq_e} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_0 - q_t} = \frac{1}{K(q_e - q_0)^2} + \frac{1}{q_e - q_0} t \quad (3)$$

where  $q_e$  is the incremental amount of moisture at equilibrium,  $q_t$  is the incremental moisture at time  $t$ ,  $q_0$  is the incremental moisture at the beginning of desorption and  $K$  is the pseudo-second order sorption rate constant. Eq. (2) implies a linear relationship of the term  $t/q_t$  versus  $t$  for adsorption while Eq. (3) denotes a linear relationship between the term  $t/(q_0 - q_t)$  and  $t$  for desorption. The parameters  $q_e$  and  $K$  can be calculated from slopes and ordinates at the origin of the graphs respectively.

The graphical representation of the fitting results for the adsorption isotherms at 80 h and desorption isotherms is shown in Fig. 5. The goodness of fit to the pseudo-second order kinetic model can be seen in these graphs. Since the slope correlates inversely with equilibrium moisture content, the lines are ordered according to humidity regulation from lowest to highest, i.e., the steeper lines correspond to the samples with lower moisture regulation while the more horizontal lines belong to the samples with higher moisture regulation capacity.

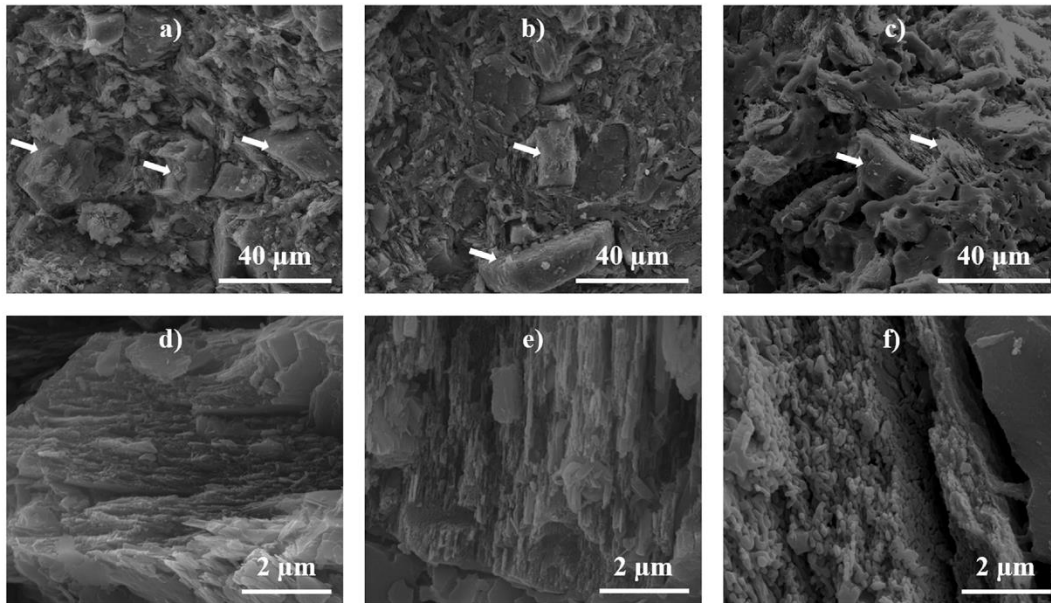


Fig. 2. SEM micrographs of the samples fired at different temperatures: a) 1050 °C, b) 1150 °C and c) 1250 °C. Interior detail of alumina agglomerates at higher magnification: d) 1050 °C, e) 1150 °C and f) 1250 °C.

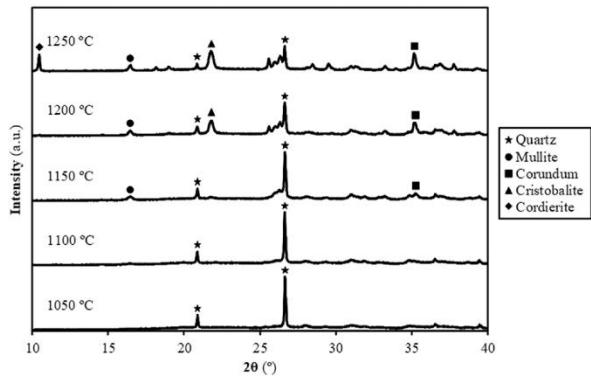


Fig. 3. Evolution of main crystalline phases with sintering temperature.

The kinetic parameters calculated from the slopes and ordinates at origin are detailed in Table 3. The proper fit of the results is corroborated by correlation coefficients close to unity. Moreover, similarity between equilibrium moistures for adsorption and desorption processes also confirm the consistency of the proposed model. The differences in kinetics between adsorption and desorption are revealed by observing the lower rate constants for adsorption compared to desorption.

When analysing the results of the model fit, the effect of the sintering temperature on the moisture adsorption and desorption capacity of the pieces is evident. As the temperature augments, humidity regulation capacity strongly decreases as shown by the reduction in equilibrium moisture content. Thus, equilibrium moisture content diminishes approximately linearly from over 7% down to 0.6% as corresponding to a non-functional tile (porous ceramic wall tile). Overall, desorption experiments show similar values which in turn present the same variation degree with temperature. On the contrary, the parameter  $K$  exponentially increases with temperature for both processes whereas the values of this parameter considerably differ between adsorption and desorption. The fact that the sorption rate constant  $K$  increases with growing

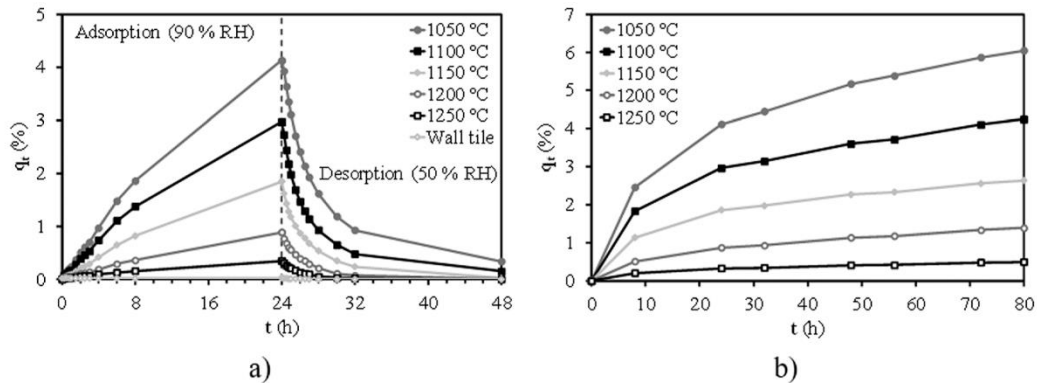


Fig. 4. a) Adsorption-desorption curves for the samples sintered at different temperatures and b) Adsorption curves carried out at longer times (80 h). For comparison purpose the adsorption-desorption curves for an industrial composition of porous ceramic wall tiles, which has no moisture regulating capacity, is included.

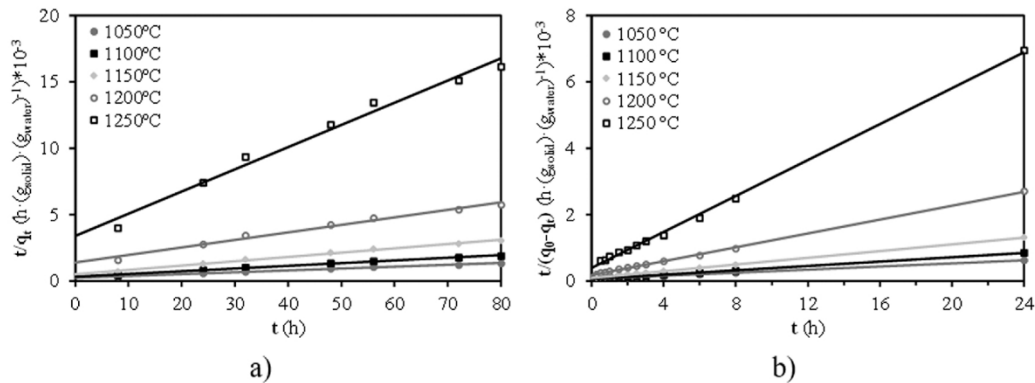


Fig. 5. Fitting of a) adsorption curves for 80 h and b) desorption curves for 24 h to the pseudo-second order kinetic model.

Table 3

Kinetic parameters  $q_e$  and  $K$  and correlation coefficients obtained from the model fit for 80 h-adsorption and desorption experiments.

T (°C)	Adsorption (RH = 90%)			Desorption (RH = 50%)		
	K (g·(h·g) <sup>-1</sup> )	$q_e$ (%)	R <sup>2</sup>	K (g·(h·g) <sup>-1</sup> )	$q_e$ (%)	R <sup>2</sup>
1050	0.74 ± 0.09	7.3 ± 0.2	0.995	7.4 ± 0.5 ± 0.08	8.45 ± 0.05	0.998
1100	1.2 ± 0.2	5.0 ± 0.2	0.993	14.6 ± 0.9 ± 0.05	6.07 ± 0.02	0.998
1150	2.0 ± 0.3	3.1 ± 0.1	0.994	25.6 ± 0.7 ± 0.02	3.83 ± 0.02	1.000
1200	2.3 ± 0.4	1.8 ± 0.1	0.984	58 ± 3 ± 0.02	1.84 ± 0.02	0.999
1250	8.1 ± 0.9	0.60 ± 0.04	0.983	181 ± 9 ± 0.01	0.72 ± 0.01	0.998

temperature probably relates to the lower number of pores to be filled as well as the enhanced accessibility of such porosity as the sintering process evolves with temperature. As extensively reported in literature [27,28], microstructure evolution with temperature leads to a pore coarsening effect which results in an enhancement of body permeability and accessibility of water vapour when the total porosity remains approximately constant or decreases slightly. Finally, for a given temperature (same piece microstructure) much higher  $K$  values in desorption denote a favourable evaporation or water vapour migration into the environment in comparison with capillary condensation. Hu et al. [26] have already reported kinetic differences between adsorption and desorption processes for diatomite humidity control materials, while other authors have noted the influence of pore diameter on the sorption and the role of H<sub>2</sub>O–aluminosilicate and H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O interactions on the desorption rate [29]. A weaker H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O interaction, due to the adsorption of water on previously adsorbed water molecules, compared to the interaction between water and material, due to the initial adsorption of water on the surface functional groups to form a first layer, could justify the higher desorption rate.

### 3.3. Analysis of mesoporosity and pore size distribution with temperature

The cumulative pore size distributions for the different samples from the mercury porosimetry analysis are presented in Fig. 6. The characteristic values of the distributions, including total pore volume and percentage of open porosity, are detailed in Table 4. The pore size distributions highlight the differences of samples microstructures with temperature. At the lowest temperature (1050 °C) the sample contains an appreciable amount of small pore sizes (mesopores) with diameters below 0.05 μm (50 nm) that provide the ability to regulate humidity to the material as reported elsewhere [6,7]. This mesoporosity reservoir

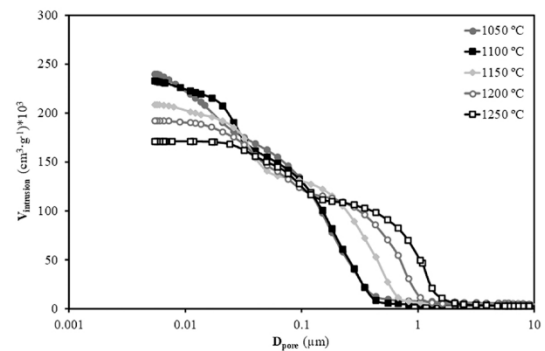


Fig. 6. Cumulative pore diameter distributions by mercury porosimetry.

Table 4

Characteristic values of pore size distribution ( $d_{16}$ ,  $d_{50}$  and  $d_{84}$ ), total pore volume ( $V_p$ ) and percentage of open porosity ( $P$ ) obtained by mercury porosimetry.

T (°C)	$d_{16}$ (μm)	$d_{50}$ (μm)	$d_{84}$ (μm)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	P (%)
1050	0.29 ± 0.02	0.12 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.240 ± 0.005	40 ± 2
1100	0.30 ± 0.02	0.12 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.233 ± 0.005	39 ± 2
1150	0.52 ± 0.03	0.23 ± 0.02	0.03 ± 0.01	0.208 ± 0.005	37 ± 2
1200	0.83 ± 0.04	0.35 ± 0.02	0.04 ± 0.01	0.192 ± 0.005	35 ± 2
1250	1.26 ± 0.05	0.63 ± 0.03	0.07 ± 0.01	0.171 ± 0.005	33 ± 2

decreases as the temperature grows being visible till 1200 °C and practically disappearing at the highest sintering temperature of 1250 °C. Data showed in Table 4 confirm the appreciation of Fig. 6, the pore size increases with temperature while the pore volume and the porosity decrease due to higher sintering degree [30,31].

The nitrogen adsorption/desorption curves for all samples are shown in Fig. 7. The curves display hysteresis according to a Type IV sorption behaviour, typical of materials with mesopores that are filled and emptied by capillary condensation [32]. The volume of nitrogen adsorbed follows the expected evolution dictated by the porosimetry curves, i.e. a clear decreasing with sintering temperature.

The specific surface area can be easily determined from the adsorption/desorption curves according to BET method as detailed in Table 5 while the pore size distributions obtained according to BJH method are presented in Fig. 8. Table 5 also shows the accumulated pore volume under desorption and the average pore diameter value, calculated as  $4 V/A$  where  $V$  is the volume and  $A$  is the total pore area. As observed, the results confirm the microstructure evolution determined by mercury porosimetry: as the sintering temperature rises the specific surface area

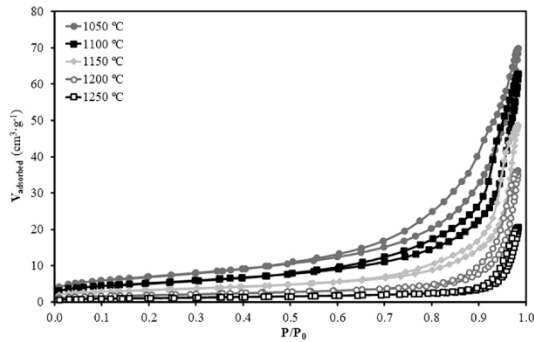


Fig. 7. Nitrogen adsorption/desorption isotherms for all samples.

Table 5

Specific surface area ( $S_{BET}$ ), total pore volume accumulated in desorption ( $V_p$ ) and mean pore diameter ( $D_p$ ) obtained by nitrogen adsorption for all samples.

T (°C)	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$D_p$ (nm)
1050	$25 \pm 1$	$0.108 \pm 0.006$	$13 \pm 2$
1100	$19 \pm 1$	$0.097 \pm 0.006$	$16 \pm 2$
1150	$12 \pm 1$	$0.075 \pm 0.005$	$21 \pm 2$
1200	$7.1 \pm 0.5$	$0.056 \pm 0.005$	$27 \pm 3$
1250	$4.3 \pm 0.5$	$0.032 \pm 0.005$	$30 \pm 3$

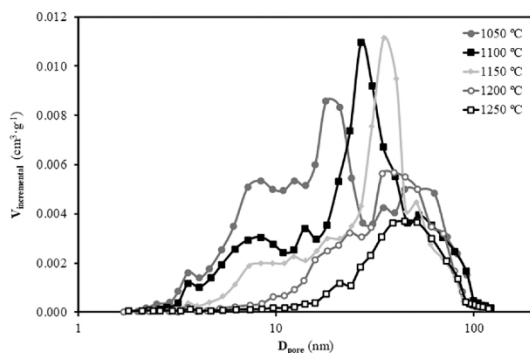


Fig. 8. Pore diameter distributions for nitrogen adsorption by BJH method for all samples.

strongly decreases leading to pore size distributions characterised by lower pore volume and higher mean pore diameter. Thus, at lower temperatures, mesoporosity reservoir provides greater capacity for

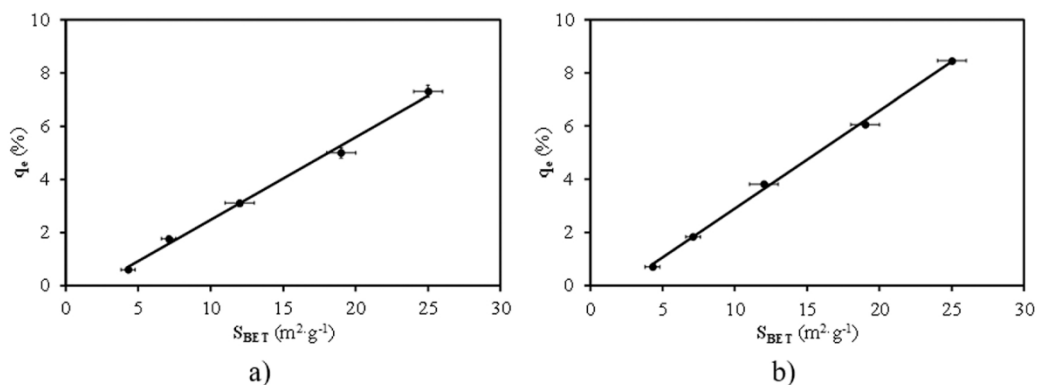


Fig. 9. Linear relationship between equilibrium moisture content and specific surface area for a) adsorption for 80 h and b) desorption for 24 h.

capillary condensation and, therefore, better humidity regulation functionality. This mesoporosity volume is clearly associated to the transition (non-crystalline) alumina occurring from gibbsite breakdown [23].

### 3.4. Relation between kinetic parameters and porous microstructure

In order to assess the physical meaning of kinetic model parameters, Fig. 9 shows the representation of the equilibrium moisture content of the model ( $q_e$ ) versus the specific surface area obtained by BET method ( $S_{BET}$ ). From the analysis of the figure, it can be appreciated a linear correlation between the equilibrium moisture content and the specific surface area for both adsorption and desorption phenomena. This correlation is based on the much higher contribution of small pores (mesopores) to the porous structure surface when compared with larger pores. The results agree with literature data relating moisture adsorption or isotherms model parameters to mesopore volume and specific surface area [10,33].

On the other hand, the sorption rate constant  $K$  does not depend so much on the amount of mesopores as on the accessibility of vapour, which is related to the permeability of porous structure. According to literature about models of water permeability in ceramic materials (membranes), there is an approximately linear relationship between the permeability and the product of porosity ( $P$ ) with square of mean pore diameter ( $d_{50}$ ) which is consistent with Hagen-Poiseuille equation [34, 35]. Fig. 10 shows the result of plotting the rate constant of the proposed kinetic model versus the product of the indicated porosity parameters ( $P$  and  $d_{50}$ ) determined from the mercury porosimetry (Table 4). Fig. 10 reveals the goodness of the linear fit, so that the correlation between the sorption rate and the permeability for accessibility of water vapour through the interior of the material is confirmed. Despite the differences in rate between adsorption and desorption, the linear fit is adequate for both processes.

## 4. Conclusions

The effect of firing temperature on the humidity regulating capacity of a previously studied ceramic tile composition has been addressed. It has been observed that the moisture adsorption and desorption kinetics of the samples fired at five different sintering temperatures follow a pseudo-second order model. Firing temperature greatly affects the humidity regulating capacity, with equilibrium moisture linearly decreasing as temperature increases. This variation corresponds to the microstructural changes that the mineral gibbsite, main component of the starting composition, undergoes with increasing temperature. Thus, the high specific surface area of transition alumina is responsible for the moisture regulating capacity by providing a reservoir of mesopores. However, this microstructure collapses with the sintering process, therefore the moisture regulating capacity practically disappears at

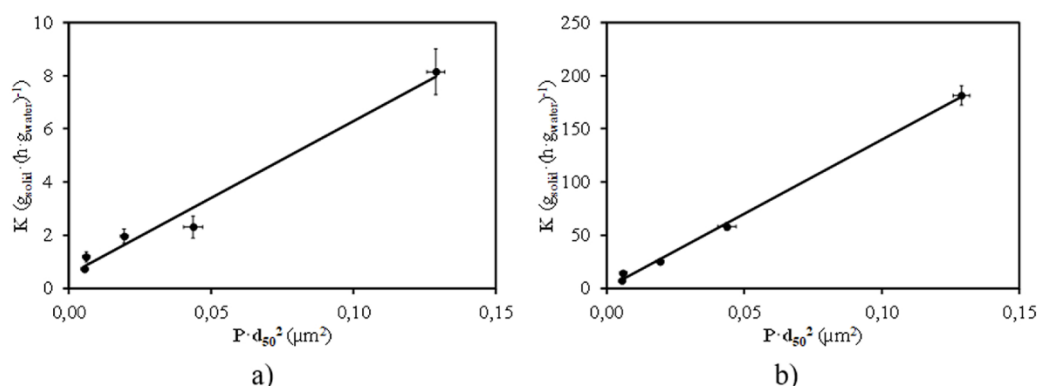


Fig. 10. Linear relationship between sorption rate constant and porosity parameter ( $P \cdot d_{50}^2$ ) for a) adsorption for 80 h and b) desorption for 24 h.

temperatures above 1200 °C, where the crystallisation of the alpha-alumina phase is evident.

It has been found that the equilibrium moisture of the kinetic model is proportional to the specific surface area of the samples, because of the fact that the smaller pores (mesopores), which are responsible for the adsorption-desorption capacity, are in turn those that contribute most to the internal surface area of the porous structure of the samples. As for the other kinetic parameter  $K$ , related to the adsorption (or desorption) rate, it has been found that it depends on the permeability or accessibility of water vapour through the interior of the porous microstructure, which is characterised by porosity and pore size.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgments

Acknowledging Ministerio de Ciencia e Innovación of Spanish Government and European Regional Development Fund (ERDF) of European Union for the funding received in the framework of RTC-2017-5904-5 CONFORTMA project.

#### References

- [1] S.B. Sadini, S. Madala, R.F. Boehm, Passive building energy savings: a review of building envelope components, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 3617–3631, <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2011.07.014>.
- [2] R. Pacheco, J. Ordóñez, G. Martínez, Energy efficient design of building: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 3559–3573, <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2012.03.045>.
- [3] S. Mirrahimi, M.F. Mohamed, L.C. Haw, N.L.N. Ibrahim, W.F.M. Yusoff, A. Aflaki, The effect of building envelope on the thermal comfort and energy saving for high-rise buildings in hot-humid climate, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 53 (2016) 1508–1519, <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.09.055>.
- [4] E.H. Ishida, Soil-ceramics (earth), self-adjustment of humidity and temperature, *Encycl. Smart Mater.* (2002), <https://doi.org/10.1002/0471216275.ESM077>.
- [5] W. Tian, A. Shui, S. Ke, L. Huang, X. Xi, C. He, W. Chen, B. Du, Low-temperature preparation of humidity self-regulating porous ceramics with high strength performance, *Mater. Lett.* 243 (2019) 128–131, <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2019.02.019>.
- [6] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic Press, 1999, <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-598920-6.x5000-3>.
- [7] H. Lan, Z. Jing, J. Li, J. Miao, Y. Chen, Influence of pore dimensions of materials on humidity self-regulating performances, *Mater. Lett.* 204 (2017) 23–26, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.095>.
- [8] J.L. Amorós, M.J. Orts, S. Mestre, J. García-Ten, C. Feliu, Porous single-fired wall tile bodies: influence of quartz particle size on tile properties, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 17–28, <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2009.08.001>.
- [9] M.J. Lee, H.J. Lee, K. Kim, H.J. Hwang, Fabrication of humidity control ceramics from drinking-water treatment sludge and Onggi soil, *J. Korean Ceram. Soc.* 53 (2016) 362–366, <https://doi.org/10.4191/keers.2016.53.3.362>.
- [10] O. Watanabe, H. Fukumizu, E.H. Ishida, Development of an autonomous humidity controlling building material by using mesopores, *Qualicer* (2008) 19–29.
- [11] D.H. Vu, K.S. Wang, B.X. Nam, B.H. Bac, T.C. Chu, Preparation of humidity-controlling porous ceramics from volcanic ash and waste glass, *Ceram. Int.* 37 (2011) 2845–2853, <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2011.04.118>.
- [12] P. Du, P. Yuan, D. Liu, S. Wang, H. Song, H. Guo, Calcination-induced changes in structure, morphology, and porosity of allophane, *Appl. Clay Sci.* 158 (2018) 211–218, <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2018.03.035>.
- [13] S.M.B. Respati, R. Soenoko, Y.S. Irawan, W. Suprpto, Effect of low temperature sintering on the porosity and microstructure of porous zeolite ceramic, *Appl. Mech. Mater.* 836 (2016) 219–223, <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AMM.836.219>.
- [14] L. Tian, L. Wang, K. Wang, Y. Zhang, J. Liang, The preparation and properties of porous sepiolite ceramics, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–9, <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43918-9>.
- [15] F. Akhtar, Y. Rehman, L. Bergström, A study of the sintering of diatomaceous earth to produce porous ceramic monoliths with bimodal porosity and high strength, *Powder Technol.* 201 (2010) 253–257, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.04.004>.
- [16] M.P. Gómez-Tena, M.A. Bengochea, E. Sánchez, L. Guaita, C. Machi, Development of ceramic formulations with humidity-regulating capability for environmental comfort, *Qualicer* (2012) 1–14.
- [17] D.H. Vu, K.S. Wang, B.H. Bac, B.X. Nam, Humidity control materials prepared from diatomite and volcanic ash, *Constr. Build. Mater.* 38 (2013) 1066–1072, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.040>.
- [18] J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez, Assessment of humidity self-regulation functionality for ceramic tiles, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 716–723, <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2021.10.025>.
- [19] A. Mora, D. Gutiérrez-Campos, C. Lavelle, R.M. Rodríguez, Evaluation of Bayer process gibbsite reactivity in magnesium aluminate spinel formation, *Mater. Sci. Eng. A* 454–455 (2007) 139–143, <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2006.12.004>.
- [20] D. Njoya, A. Elimbi, D. Fouejio, M. Hajjaji, Effects of two mixtures of kaolin-talc-bauxite and firing temperatures on the characteristics of cordierite-based ceramics, *J. Build. Eng.* 8 (2016) 99–106, <https://doi.org/10.1016/J.JOBE.2016.10.004>.
- [21] A. Tonejc, M. Stubicar, A.M. Tonejc, K. Kosanović, B. Subotić, I. Smit, Transformation of  $\gamma$ -AlOOH (boehmite) and  $Al(OH)_3$  (gibbsite) to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corundum) induced by high energy ball milling, *J. Mater. Sci. Lett.* 13 (1994) 519–520, <https://doi.org/10.1007/BF00540186>.
- [22] B. Xu, P. Smith, L. De Silva, The Bayer digestion behaviour of transition aluminas formed from roasted gibbsite, *Int. J. Miner. Process.* 122 (2013) 22–28, <https://doi.org/10.1016/J.MINPRO.2013.04.003>.
- [23] S. Lamouri, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, H. Belhouciet, V. Garnier, G. Fantozzi, J.F. Trelkat, Control of the  $\gamma$ -alumina to  $\alpha$ -alumina phase transformation for an optimized alumina densification, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 56 (2017) 47–54, <https://doi.org/10.1016/J.BSECV.2016.10.001>.
- [24] R. Goren, H. Gocmez, C. Ozgur, Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and alumina, *Ceram. Int.* 32 (2006) 407–409, <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2005.03.016>.
- [25] H. Maeda, E.H. Ishida, Water vapor adsorption and desorption on materials hydrothermally solidified from clay minerals, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 2125–2128, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03137.x>.
- [26] Z. Hu, S. Zheng, Z. Sun, Y. Chen, Y. Yan, Influence of pore structure on humidity control performance of diatomite, *Sci. Technol. Build Environ.* 23 (2017) 1305–1313, <https://doi.org/10.1080/23744731.2017.1317576>.
- [27] E. Levänen, T. Mäntylä, Effect of sintering temperature on functional properties of alumina membranes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 613–623, [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00334-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00334-X).
- [28] R.M. German, Coarsening in sintering: grain shape distribution, grain size distribution, and grain growth kinetics in solid-pore systems, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 35 (2010) 263–305, <https://doi.org/10.1080/10408436.2010.525197>.

- [29] X. Wei, W. Wang, J. Xiao, L. Zhang, H. Chen, J. Ding, Hierarchically porous aluminosilicates as the water vapor adsorbents for dehumidification, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 1133–1139, <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2013.05.062>.
- [30] M.M. Jordan, M.A. Montero, S. Meseguer, T. Sanfeliu, Influence of firing temperature and mineralogical composition on bending strength and porosity of ceramic tile bodies, *Appl. Clay Sci.* 42 (2008) 266–271, <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2008.01.005>.
- [31] V.G. Lee, T.H. Yeh, Sintering effects on the development of mechanical properties of fired clay ceramics, *Mater. Sci. Eng. A* 485 (2008) 5–13, <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2007.07.068>.
- [32] F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. Unger, K. Sing, *characterization of porous solids III*, Elsevier, 1994.
- [33] D.H. Vu, K.S. Wang, J.H. Chen, B.X. Nam, B.H. Bac, D. Van Binh, A new model for water adsorption in porous ceramics, *J. Porous Mater.* 20 (2013) 129–136, <https://doi.org/10.1007/S10934-012-9581-2/FIGURES/7>.
- [34] W. Li, W. Xing, N. Xu, Modeling of relationship between water permeability and microstructure parameters of ceramic membranes, *Desalination* 192 (2006) 340–345, <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2005.07.042>.
- [35] M.M. Lorente-Ayza, E. Sánchez, V. Sanz, S. Mestre, Influence of starch content on the properties of low-cost microfiltration ceramic membranes, *Ceram. Int.* 41 (2015) 13064–13073, <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2015.07.092>.

## **ARTÍCULO 4**

**COMPOSITIONAL EFFECT ON HUMIDITY SELF-REGULATION FUNCTIONALITY IN  
GIBBSITE-BASED CERAMIC TILES**





## **Compositional effect on humidity self-regulation functionality in gibbsite-based ceramic tiles**

### **Autores**

J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez

### **Revista**

Ceramics International 48 (2022) 36318-36325

### **DOI**

10.1016/j.ceramint.2022.08.191

### **Palabras clave**

Ceramic tiles; Gibbsite; Quartz; Humidity regulation; Composition effect

### **Resumen**

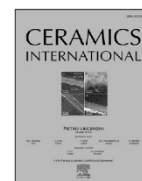
En este trabajo se analiza el efecto de la composición de partida sobre la capacidad reguladora de humedad de una composición a base de gibbsita ensayada con éxito para la fabricación de baldosas cerámicas. Con esta finalidad, se ha variado la proporción de gibbsita y cuarzo y se ha estudiado el efecto de estos dos ingredientes de la composición sobre la capacidad reguladora de la humedad y la cinética de adsorción-desorción de las piezas sinterizadas. Para explicar el efecto, se ha caracterizado también la microestructura de las probetas sinterizadas. Se ha constatado que el aumento de la proporción de gibbsita en la composición de partida produce un aumento significativo de la capacidad de regulación de humedad como consecuencia de la mayor proporción de alúminas de transición en las piezas sinterizadas, las cuales proporcionan una mayor reserva de mesoporos. Por el contrario, la adición de cuarzo no afecta a la capacidad de regulación de humedad pero sí a la velocidad a la que se producen los fenómenos de adsorción y desorción de la humedad ya que aumenta la fracción de poros de mayor tamaño en la estructura. En ambos casos, el modelo cinético ensayado corrobora la relación observada entre microestructura y capacidad reguladora de humedad.





Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ceramint](http://www.elsevier.com/locate/ceramint)

## Compositional effect on humidity self-regulation functionality in gibbsite-based ceramic tiles

J. Castellano<sup>\*</sup>, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez

*Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Universitat Jaume I (UJI), Castellón, Spain*

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Ceramic tiles  
Gibbsite  
Quartz  
Humidity regulation  
Composition effect

### ABSTRACT

This paper analyses the effect of the starting composition on the humidity regulating capacity of a gibbsite-based composition successfully tested for the manufacture of ceramic tiles. For this purpose, the proportion of gibbsite and quartz has been varied and the effect of these two ingredients of the composition on the moisture regulating capacity and on the kinetics of adsorption-desorption of sintered tiles has been studied. To explain the effect, the microstructure of the sintered bodies has been also characterised. It has been found that increasing the proportion of gibbsite in the starting composition produces a significant increase in the moisture regulating capacity as a consequence of the higher proportion of transition alumina in the sintered bodies that provide a larger mesopore reservoir. In contrast, the addition of quartz does not affect the moisture regulating capacity but does affect the rate at which moisture adsorption and desorption phenomena take place by increasing the fraction of larger pores in the structure. In both cases, the kinetic model tested corroborates the observed relationship between microstructure and moisture regulating capacity.

### 1. Introduction

Construction is a key sector in the current energy context in Europe, due to the importance of its energy needs, which, in terms of final energy, account for 40% of total final consumption and 25% of electricity demand [1]. Around 3% of this electrical energy consumption in southern European countries is associated with air-conditioning refrigeration, but in the Mediterranean area, where almost 70% of air-conditioning equipment is concentrated, this percentage doubles [2]. In addition, expectations for the growth of electrical energy consumption for cooling predict that this consumption will be dominant by 2050, with an accumulated growth of more than 750%. On the other hand, assuming an average emission factor of approximately 200 g CO<sub>2</sub>/kWh, the cumulative CO<sub>2</sub> emissions associated with residential cooling alone would exceed 180,000 t/year [3–5].

For this reason, the design of construction materials that mitigate the energy consumption of buildings is a subject of unquestionable need for society and, consequently, has been attracting the interest of the scientific community of materials engineering in the last years. There are different lines of action that have been developed for years to improve the energy efficiency of construction materials, especially related to the improvement of thermal insulation or the reduction of radiation heating

[6,7]. However, action on the materials inside the building is a much newer line of research. The latter includes materials that can regulate the humidity inside the rooms, with the aim of keeping it within a comfortable range (between 40 and 70%) and reducing or eventually eliminating the need for air conditioning equipment [8].

In recent years, research has been successfully carried out into the incorporation of natural (zeolite, diatomite, sepiolite, volcanic ash ...) or synthetic (alumina, polymers ...) raw materials in construction materials of different nature (concrete, plaster, ceramics) which are capable of maintaining the humidity in the comfort range. These materials adsorb and desorb ambient humidity by capillary condensation due to a distinctive porous structure with an abundant fraction of mesopores [9–11]. The nature of these materials, their microstructural characteristics, as well as the mechanism of action have been described in previous works [12,13].

Although the list of potentially applicable materials for this functionality is extensive, this list is drastically reduced when it comes to incorporating them into ceramic materials. It occurs because preserving the mesoporous structure of a given material is extremely difficult after the high-temperature heat treatment to which the ceramic tile is subjected during its manufacturing process. Such is the case of allophane, a rock of volcanic origin abundant in Japan which has been used in some

<sup>\*</sup> Corresponding author.

E-mail addresses: [javier.castellano@itc.uji.es](mailto:javier.castellano@itc.uji.es) (J. Castellano), [sanzs@uji.es](mailto:sanzs@uji.es) (V. Sanz), [eugeni.canas@itc.uji.es](mailto:eugeni.canas@itc.uji.es) (E. Cañas), [enrique.sanchez@itc.uji.es](mailto:enrique.sanchez@itc.uji.es) (E. Sánchez).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.191>

Received 8 June 2022; Received in revised form 29 July 2022; Accepted 18 August 2022

Available online 23 August 2022

0272-8842/© 2022 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

**Table 1**  
Chemical analysis (in wt%) for the STR composition.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Others	LOI
32.9	38.9	0.4	0.5	5.7	0.4	0.3	0.3	20.6

**Table 2**  
Mineralogical analysis with identified phases for the STR composition (asterisks denote a semi-quantitative amount).

Identified phase	Quantity
Gibbsite (Al(OH) <sub>3</sub> )	***
Talc (Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> )	**
Kaolinite (Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> )	**
Quartz (SiO <sub>2</sub> )	**
Illite/Muscovite (KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> )	*
Dolomite (CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	*

**Table 3**  
Starting composition (STR) and the corresponding four compositions obtained by adding two levels of gibbsite (G) and quartz (Q).

Reference	STR (%)	G (%)	Q (%)
STR	100	–	–
15G	85	15	–
30G	70	30	–
15Q	85	–	15
30Q	70	–	30

commercial applications of humidity regulating tiles. The allophane displays an excellent capacity to regulate humidity after firing up to temperatures below 1000 °C, nevertheless above this temperature the mesoporous structure collapses into a coarser porous microstructure devoid of this functionality [14]. Consequently, proposals for ceramic compositions capable of preserving the humidity regulating functionality beyond 1000 °C which can be produced in accordance with industrial practice cannot be found in the literature so far.

In a recent work, the authors have demonstrated the excellent ability to regulate moisture of ceramic compositions used for the manufacture of porous ceramics based on gibbsite as the main ingredient [15]. These same authors have also shown that a large part of their moisture regulating capacity is preserved up to firing temperatures as high as 1200 °C, which would allow the use in the manufacture of all types of ceramic tiles [16]. Moreover, an adsorption-desorption kinetic model has been used in this research, which has allowed the experimental results to be adjusted and the findings of the model to be correlated with the microstructural features of the ceramic pieces and their evolution with temperature.

As a continuation of the previous studies, the effect of two of the main ingredients of the described ceramic composition, gibbsite and quartz, will be addressed in the present work. On the one hand, gibbsite will affect the formation during the heat treatment of the active porous structure which favours capillary condensation (mesoporosity). On the other hand, quartz particles, given their high refractoriness, are expected to influence the permeability of the porous structure developed after firing. Thus, the present work proposes the study of different compositions with added amounts of gibbsite or quartz, determining the effect that these two ingredients exert on the moisture regulation capacity. The work analyses the preservation (or not) of pores with the firing temperature, as well as the relationship between the resulting moisture regulation capacity and the microstructure of fired pieces. The experimental results will also be interpreted in the light of the kinetic model already successfully tested.

## 2. Experimental procedure

### 2.1. Materials and sample preparation

For the development of this work, an industrial gibbsite-based composition already used in the previous parts of this study has been employed [15,16]. Details of chemical composition obtained by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (XRF; Axios Analytical) are tabulated in Table 1. The mineralogical composition is listed in Table 2. This table shows the mineralogical phases identified in semi-quantitative form with asterisks by X-ray diffraction (XRD; D8 Advance diffractometer, Bruker Theta-theta). Basically, it is an industrial composition used for the special manufacture of porous ceramics and is based on a mixture of gibbsite, white clay and other degreaser materials, mainly talc and quartz.

This industrial composition is in form of spray-dried powder and has already proven an excellent moisture regulating capacity at firing temperatures up to 1200 °C [16]. This powder was referenced as STR (starting material). From this sample, two addition levels (15 and 30 wt %) of gibbsite and quartz were incorporated leading to the corresponding four new compositions referenced 15G, 30G, 15Q and 30Q as set out in Table 3. The purity for both materials is very high (above 99%) and their mean particle size is around 3 μm.

Gibbsite and quartz powders were added to the STR spray-dried powder and each composition was mixed in a planetary ball mill with water for 10 min to homogenize the mixture as well as to get the complete disintegration of STR spray-dried agglomerates. Then, the resulting aqueous suspensions were dried in an oven at 110 °C. Next, the dry compositions were wetted to a moisture content of 5.5% on a dry basis and pressed at 300 kg·cm<sup>-2</sup> to obtain 40 mm diameter cylindrical specimens by uniaxial pressing. All the bodies were dried in an oven at 110 °C. Subsequently, the dry specimens were fired in a laboratory electric furnace (RHF 1400, Carbolite). The samples were fired at maximum temperatures in the range 1050–1250 °C, which covers by far the firing temperatures of industrial practice. The heating rate was 5 °C·min<sup>-1</sup> and the dwell time at maximum temperature was 6 min.

### 2.2. Samples characterisation

Firstly, linear shrinkage and water absorption of the specimens fired at the different temperatures were determined. Linear shrinkage was obtained dimensionally from the diameters measured with a calliper, defining this parameter on a dry basis, while water absorption was determined by the boiling method from the weight gain experienced when the specimens are placed in boiling water for 2 h. Crystalline phase determination was performed by XRD (D8 Advance diffractometer, Bruker Theta-theta), using Cu Kα radiation at 40 kV and 30 mA. The fracture cross-section of the specimens was examined with a scanning electron microscope (SEM) that works with hot field emission gun (Quanta 200 FEG, FEI Company). The samples were platinum coated by sputtering previously and the observation was performed at 2500x magnifications using the secondary electron detector signal.

Secondly, moisture regulating capacity was assessed by adsorption and desorption tests in a climatic chamber (HC2020, Heraeus Vötsch). Details of the procedure followed to carry out this experiment can be found in the previous research [15,16]. The quantity of water adsorbed or desorbed for each time (q<sub>t</sub>) was calculated as a percentage from Eq. (1), being m<sub>0</sub> the initial weight of the body and m<sub>t</sub> the weight for a given time.

$$q_t(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad \text{Eq.(1)}$$

Finally, porous microstructures were analysed determining pore size distributions by mercury intrusion porosimetry and nitrogen gas adsorption. On the one hand, mercury intrusion measurements were performed with a porosimeter (AutoPore IV 9500, Micromeritics), using

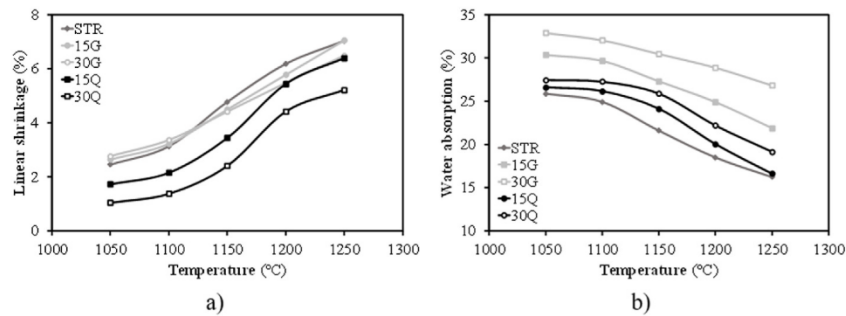


Fig. 1. a) Linear shrinkage and b) water absorption variation with sintering temperature for the studied compositions.

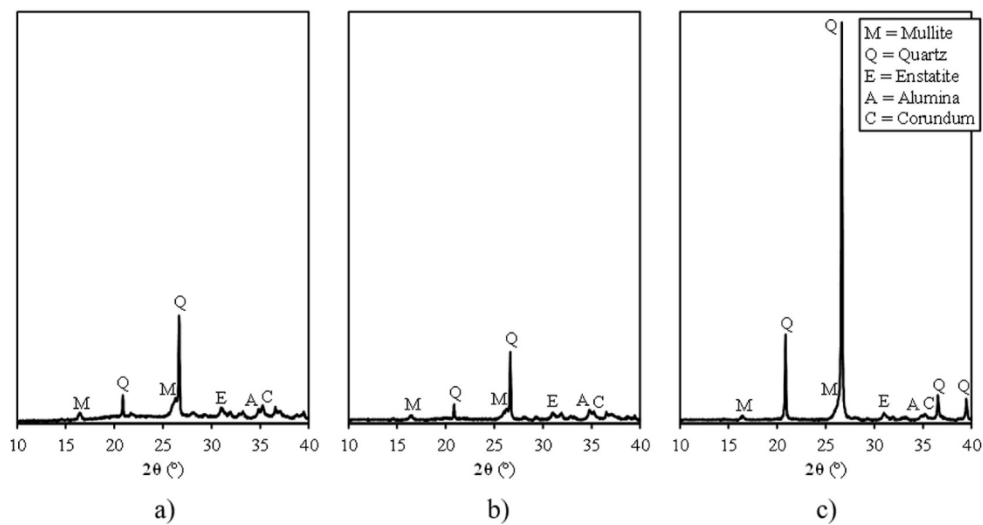


Fig. 2. Diffractograms of the compositions fired at the intermedium temperature of 1150 °C: a) STR, b) 30G and c) 30Q.

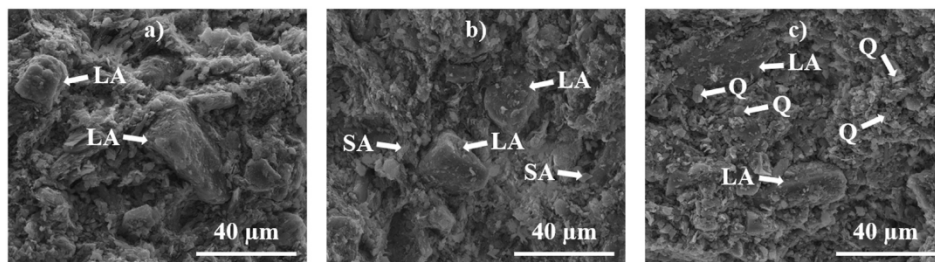


Fig. 3. SEM micrographs of the samples fired at 1150 °C: a) STR, b) 30 G and c) 30Q.

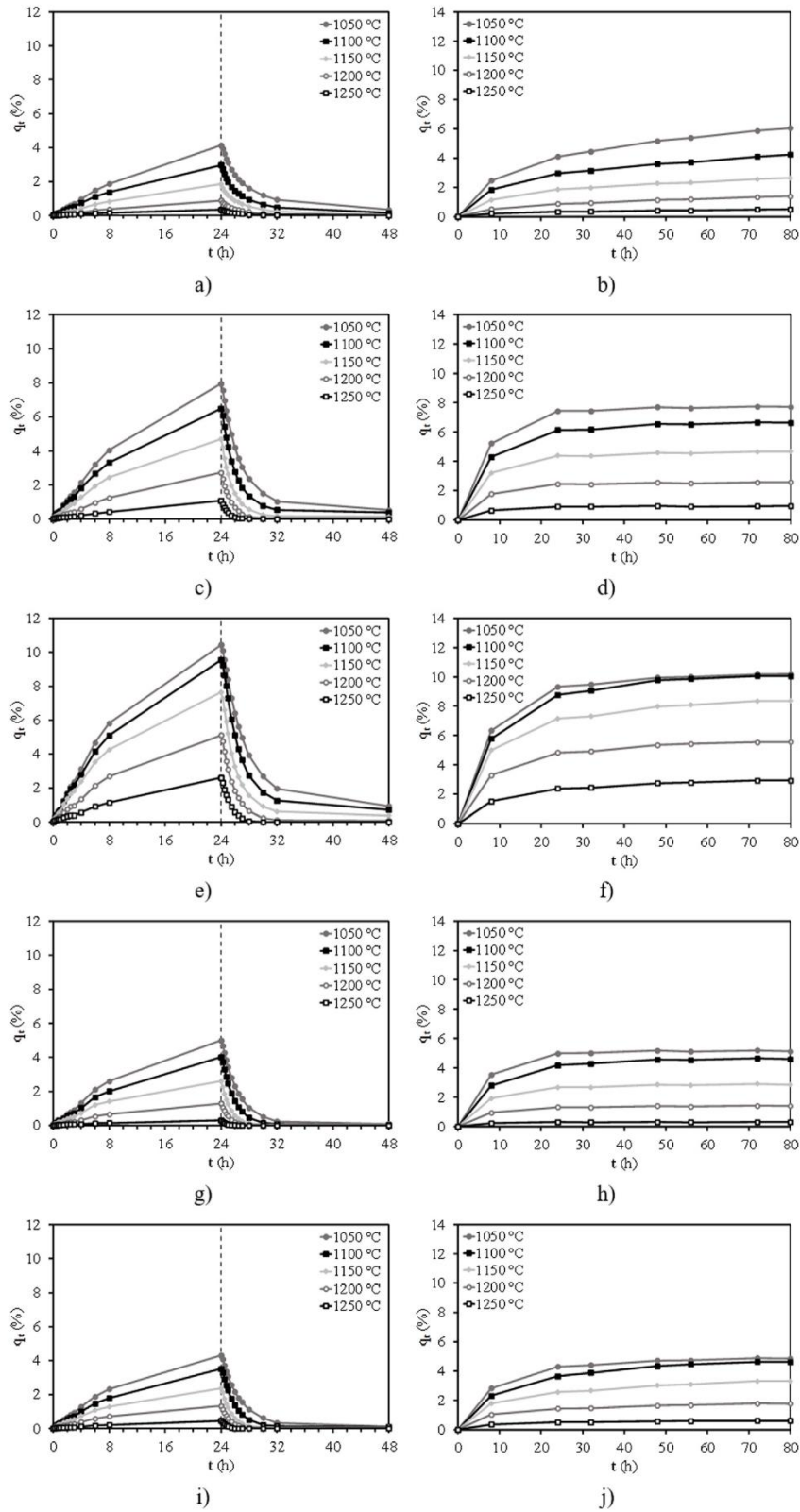
a mercury-ceramic contact angle of 130°. On the other hand, nitrogen adsorption/desorption curves were determined with gas adsorption analyser equipment (TriStar 3000, Micromeritics) in accordance with the international standard ISO 9277:2010. The specific surface area was obtained by BET (Brunauer-Emmett-Teller) method by multipoint determination. Pore size distribution and pore volume were calculated by BJH (Barrett-Joyner-Halenda) method.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Firing behaviour of dried specimens

Fig. 1 shows the variation of linear shrinkage and water absorption of

all the dried specimens as function of the firing temperature. Both physical characteristics are valuable to assess the behaviour of the compositions in the sintering process. The changes observed corresponds to a densification with presence of some liquid phase coming from fluxing oxides present in the starting composition (mainly sodium and potassium oxides). Actually, the amount of liquid phase increases with temperature in the analysed range, so that the linear shrinkage rises and the water absorption reduces with increasing firing temperature. Thus, the shrinkage varies from the range 1–3% depending on the composition when the maximum temperature is 1050 °C up to 5–7% when the firing temperature is 1250 °C. Nevertheless, due to the major presence of refractory oxides (silica, alumina and magnesia) the water absorption of the fired bodies remains at still high values (over 15%) at



**Fig. 4.** Adsorption-desorption curves in 24-h cycles for the five compositions samples sintered at different temperatures: a) STR, c) 15G, e) 30G, g) 15Q and i) 30Q. Adsorption curves at longer times (80 h): b) STR, d) 15G, f) 30G, h) 15Q and j) 30Q.

**Table 4**

Kinetic parameters  $q_e$  and  $K$  and correlation coefficients  $R^2$  obtained from the model fit for 24-h adsorption and desorption tests for the specimens fired at 1150 °C.

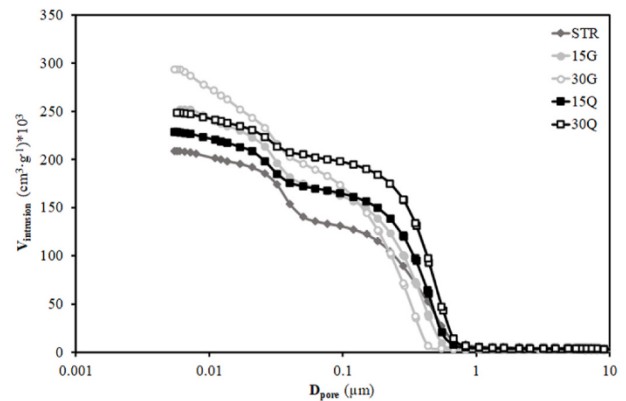
Sample	Adsorption			Desorption		
	$q_e$ (%)	$K$ (g·(h·g) <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (%)	$K$ (g·(h·g) <sup>-1</sup> )	$R^2$
STR	6.6	0.3	0.77	3.8	25.6	1.00
15G	10.6	0.3	0.93	9.5	17.3	0.99
30G	14.0	0.4	0.97	15.5	7.8	0.99
15Q	5.2	0.8	0.86	5.3	44.1	1.00
30Q	3.9	1.6	0.93	4.8	50.1	1.00

the temperatures at which the different types of ceramic tiles are usually fired (1160–1200 °C).

As observed, the addition of quartz increases the porosity (water absorption) and decreases shrinkage due fundamentally to the lower proportion of plastic clays in the composition. These clays are responsible for the contribution of fluxing oxides and facilitate the compaction of the mixture [17]. The addition of gibbsite also increases the porosity, with a more pronounced effect than in the case of quartz, but a very slight modification of the shrinkage. This increase in porosity is mainly due to the porosity maintained by the alumina phases formed from the gibbsite in the analysed temperature range [18].

For comparison purpose, X-ray diffraction at the intermedium sintering temperature of 1150 °C was performed. Fig. 2 collects the corresponding diffractograms for compositions STR, 30G and 30Q. As can be seen, the phases that develop as the sintering process progresses are very similar in all cases, as all compositions are derived from the standard STR composition with additions of quartz or gibbsite. Thus, the crystalline phase distribution of the STR composition includes compounds of silica, alumina, magnesium and their interactions. There are differences in the amount of unreacted free quartz between the samples, with a higher intensity of the peaks for composition 30Q than in the rest. As expected, gibbsite has given rise to transition alumina (identified as  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and corundum ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) after its breakdown, following the thermal transformation cycle widely described in the literature [19,20]. Additionally, the existence of talc in the starting composition leads to the formation of enstatite [21].

In order to confirm the effect of composition on microstructure and sintering process, Fig. 3 shows the images taken with the scanning electron microscope (SEM) for samples STR, 30G and 30Q at the intermediate temperature (1150 °C). Several micron sized agglomerates of fine alumina platelets (marked LA) that contain small pores or mesopores are visible in the microstructure, which are characteristic of transition alumina and responsible of the humidity regulation functionality as previously set out [16]. Additions of gibbsite to the starting composition then lead to a presence of smaller agglomerates (marked SA) as observed in micrograph for 30G in Fig. 3b. Regarding Fig. 3c for composition 30Q, small quartz particles (marked Q) are visible, which

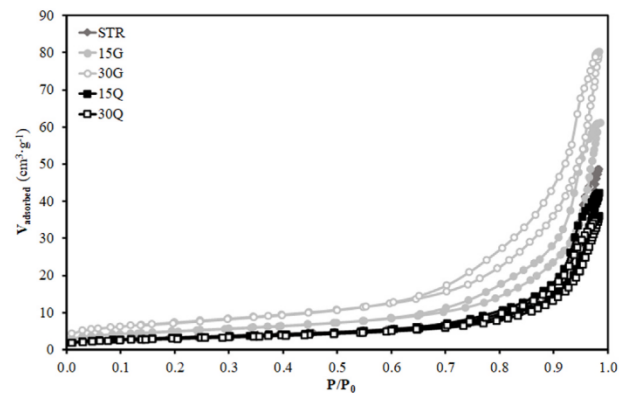


**Fig. 6.** Cumulative pore diameter distributions for the samples fired at 1150 °C determined by mercury porosimetry.

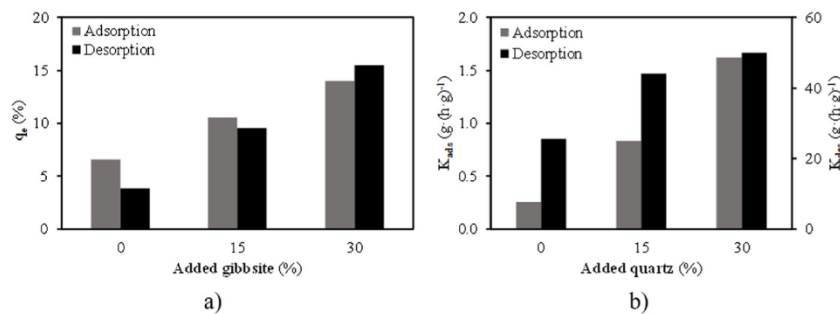
**Table 5**

Characteristic values of pore size distribution ( $d_{16}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{84}$ ), pore volume ( $V_p$ ) and open porosity ( $P$ ) for the samples fired at 1150 °C.

Sample	$d_{16}$ (µm)	$d_{50}$ (µm)	$d_{84}$ (µm)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$P$ (%)
DIF3	0.52	0.23	0.03	0.208	37
15G	0.43	0.22	0.03	0.252	41
30G	0.33	0.15	0.02	0.294	45
15Q	0.51	0.30	0.03	0.229	39
30Q	0.58	0.37	0.04	0.249	40



**Fig. 7.** Nitrogen adsorption/desorption isotherms for the samples fired at 1150 °C.



**Fig. 5.** a) Evolution of equilibrium moisture ( $q_e$ ) with amount of added gibbsite and b) Evolution of adsorption ( $K_{ads}$ ) and desorption ( $K_{des}$ ) rate constants with amount of added quartz.

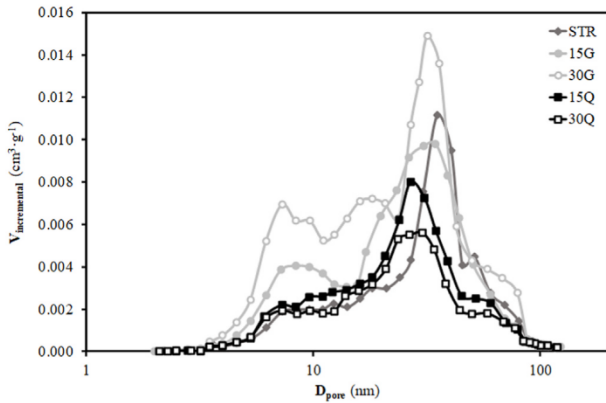


Fig. 8. Pore diameter distributions by BJH method for the samples fired at 1150 °C.

Table 6

Specific surface area ( $S_{BET}$ ), total cumulative pore volume in desorption ( $V_p$ ) and accumulated volume below 50 nm ( $V_{50}$ ) obtained by nitrogen adsorption for the samples fired at 1150 °C.

Sample	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ ( $cm^3/g$ )	$V_{50}$ ( $cm^3/g$ )
DIF3	12	0.075	0.067
15G	18	0.095	0.087
30G	26	0.124	0.112
15Q	12	0.065	0.059
30Q	11	0.056	0.049

are scattered all over the image without being integrated in the vitreous matrix, due to the scarce reactivity of this crystalline phase at this temperature in accordance with the diffractograms in Fig. 2.

### 3.2. Evolution of humidity regulation capability in the different compositions

Fig. 4 details the moisture adsorption and desorption curves in 24-h cycles under isothermal conditions (23 °C). Moreover, adsorption curves at longer times (80 h) are shown in this same figure in order to reach equilibrium moisture plateau. For all compositions, it is noted that desorption process occurs at a faster rate than adsorption. Thereby, water vapour release is completed in less than 24 h, with most of the process occurring in the first 8 h of the desorption stage. On the other hand, water vapour adsorption often requires periods of time longer than 24 h to reach values asymptotically close to constant or equilibrium moisture. As expected, the amount of adsorbed water decreases significantly with increasing sintering temperature and is drastically reduced at temperatures higher than 1200 °C when crystallisation of corundum

becomes important [16]. Furthermore, the time needed to complete the water vapour exchange process and reach a constant moisture content is reduced when the temperature increases.

The addition of gibbsite leads to a significant increase in the moisture regulating capacity, because of the higher proportion of transition alumina produced after heat treatment, being the main phase contributing to the mesopore structure [22,23]. Thus, the maximum of adsorbed water occurring at 1050 °C after 80 h grows almost proportionally with the addition of gibbsite: 6.0%, 7.7% and 10.2% for STR, 15G and 30G compositions respectively. Also, the addition of increasing amounts of gibbsite contributes to preserve the regulating capacity at higher temperatures. Regarding quartz addition, no significant variations of maximum amount of adsorbed water is expected while an effect on the rate at which the water is adsorbed is clear, as it can be observed in the adsorption test curves for 80 h. Thus, increasing additions of quartz particles provokes an enhancement of fired specimen permeability which facilitates the access of water to the porous structure of the pieces giving rise to faster adsorption and desorption processes [24,25].

A kinetic analysis can be carried out based on the adsorption and desorption model successfully tested elsewhere [15]. The model equations were Eq. (2) for moisture adsorption and Eq. (3) for desorption:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{Kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \tag{Eq.(2)}$$

$$\frac{t}{q_0 - q_t} = \frac{1}{K(q_e - q_0)^2} + \frac{1}{q_e - q_0}t \tag{Eq.(3)}$$

where  $q_e$ ,  $q_t$  and  $q_0$  are the incremental amount of moisture at equilibrium, at time  $t$  and at the beginning of desorption process respectively and  $K$  is the pseudo-second order sorption rate constant. These equations involve a linear relationship of the terms  $t/q_t$  or  $t/(q_0 - q_t)$  versus  $t$ , from whose slope and ordinate at the origin  $q_e$  and  $K$  can be calculated.

The kinetic parameters are detailed in Table 4 which includes adsorption and desorption results for 24 h. To simplify the analysis of the kinetic model, only the values corresponding to the intermediate temperature of 1150 °C have been included. It is observed that the correlation coefficients are around unity, mainly in the case of moisture desorption. Furthermore, similarity between equilibrium moistures ( $q_e$ ) for both processes also confirms the consistency of the model. As expected, the different values of the sorption rate constant ( $K$ ) reflect the kinetic differences between adsorption and desorption. Reasons for these differences can be found elsewhere [26,27].

Analysis of the kinetic model parameters allows interpretation of the effect that the addition of gibbsite or quartz to the STR composition has on the humidity regulating functionality. Thus, as would be expected, the addition of gibbsite, which results in an increase in the amount of mesopores in the structure of the fired pieces, leads to an enhancement of the parameter  $q_e$ , which in turn is little affected by the addition of increasing amounts of quartz. This effect is a consequence of the close relationship between the model parameter  $q_e$  and the internal pore

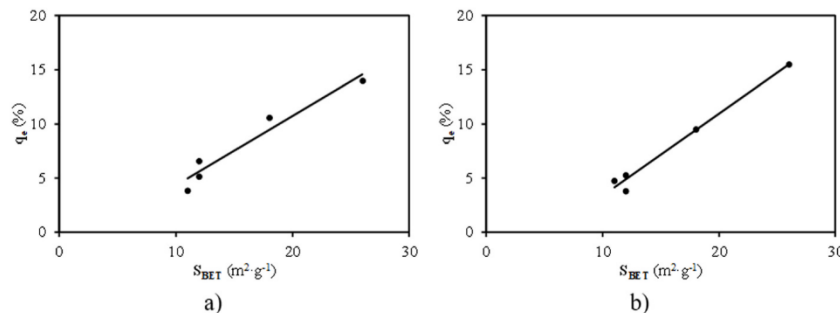


Fig. 9. Linear relationship between equilibrium moisture ( $q_e$ ) and specific surface area ( $S_{BET}$ ) for a) adsorption and b) desorption.



surface of the fired body [15]. In fact, when the parameter  $q_e$  is plotted as a function of the added amount of gibbsite, an approximately linear relationship is obtained, as observed in Fig. 5a. On the contrary, the addition of increasing amounts of quartz leads to a significant growth in the value of the parameter K, both in adsorption and desorption experiments, because of the improvement of the permeability of the porous structure. Indeed, there is a close correlation between the parameter K and the microstructural features that define the permeability of the piece, i.e. the porosity and, especially, the mean pore size, such that, with the addition of quartz, the permeability of the porous structure increases significantly [16]. On this matter, Fig. 5b shows the evolution of the kinetic parameter K versus the amount of quartz added, with the adsorption values ( $K_{ads}$ ) on the main axis and the desorption values ( $K_{des}$ ) on the secondary axis. As can be seen in the figure, the adsorption constant increases proportionally with the addition of quartz, while the desorption constant grows more markedly up to 15% addition and much less for higher percentages.

### 3.3. Analysis of porous microstructure and relation to humidity regulation

The results from a mercury porosimetry analysis are presented in Fig. 6 and Table 5. Fig. 6 shows the cumulative pore size distributions for the different samples fired at the intermediate temperature of 1150 °C, while Table 5 details the characteristic values of the distributions ( $d_{16}$ ,  $d_{50}$  and  $d_{84}$ ), total pore volume ( $V_p$ ) and percentage of open porosity (P). The pore size distributions highlight the differences of microstructure. Additions of gibbsite give rise to increasing amounts of the smallest pore sizes, with diameters below 0.05  $\mu\text{m}$  (50 nm), that provide the ability to regulate humidity to the material as reported in the literature [27,28]. On the contrary, additions of quartz particles only affect the portion of coarser pores in the microstructure as can be seen in Fig. 6 and in the evolution of the mean pore diameter with the amount of added quartz in Table 5. Thus, both materials cause an increase in porosity and pore volume, but with a pore distribution that is modified in an antagonistic mode. Finer pore size distribution is obtained when adding gibbsite and coarser pore size distribution when quartz particles are introduced. These microstructure evolution justifies the observed differences in moisture regulation behaviour.

Regarding nitrogen adsorption/desorption tests, isotherms for all samples sintered at 1150 °C are shown in Fig. 7. The curves present a Type IV sorption behaviour with a hysteresis typical of materials that contain mesopores which enable capillarity condensation [29]. As can be seen, the volume of nitrogen adsorbed is higher for samples to which gibbsite has been added. Thus, there is a parallelism between nitrogen gas adsorption and water vapour adsorption.

From the nitrogen adsorption/desorption isotherms, specific surface areas ( $S_{BET}$ ) and pore size distributions can be determined by BET and BJH methods respectively, which are shown in Fig. 8 and Table 6. Table 6 also details the total cumulative pore volume between 1.7 and 300 nm ( $V_p$ ) and the accumulated volume below 50 nm ( $V_{50}$ ), pore diameter that corresponds to the upper limit of the mesopore region. As observed, results confirm the pore size evolution determined by mercury porosimetry. As gibbsite is added, the specific surface area strongly increases leading to pore diameter distributions characterised by an augmented presence of fine pores. Thus, increasing amounts of gibbsite lead to higher development of mesoporosity reservoir which provides greater capacity for capillary condensation and, therefore, better humidity regulation functionality. This mesoporosity volume is clearly associated to the transition (non-crystalline) alumina resulting from gibbsite breakdown [30,31]. On the contrary, although quartz increases the total porosity of the pieces, the effect on the mesopore region is very limited with specific surface area values that are hardly modified with respect to the starting sample (STR). Consequently, the increased refractoriness caused by the added quartz particles does not compensate for the reduction in gibbsite as the percentage of STR powder in the composition decreases.

As indicated in previous research [16], humidity regulation is caused by adsorption and capillary condensation of water vapour from the ambient when the saturation pressure (relative humidity) is high. This is a superficial phenomenon that depends on the specific surface area. This way, there is an approximately linear relationship between the equilibrium humidity ( $q_e$ ), determined from moisture regulation tests carried out in a climatic chamber under isothermal conditions, and the specific surface area. In order to confirm this relation, the values of  $q_e$  versus  $S_{BET}$  are plotted in Fig. 9. The results evidence the existence of a linear relationship between both parameters.

## 4. Conclusions

For the development of this work, an industrial gibbsite-based composition has been employed. From this sample, two addition levels (15 and 30 wt%) of gibbsite and quartz were incorporated. The following conclusion can be inferred from this work:

- The addition of quartz and gibbsite generates an increase in the porosity of the sintered pieces, because of the refractoriness that both components contribute to the composition. The effect is more pronounced when gibbsite is added than when quartz is introduced.
- The addition of gibbsite leads to a significant increase in the moisture regulating capacity, because of the higher proportion of transition alumina produced after heat treatment. Also, the addition of increasing amounts of gibbsite contributes to preserve the regulating capacity at higher temperatures. Regarding quartz addition, no significant variations of maximum amount of adsorbed water is expected while an effect on the rate at which the water is adsorbed occurs.
- The addition of gibbsite, which results in an increase in the amount of mesopores in the structure of the fired pieces, leads to an enhancement of the kinetic model parameter  $q_e$ , related to the amount of adsorbed water. This parameter is little affected by the addition of quartz. On the contrary, the addition of increasing amounts of quartz leads to a significant growth in the value of the parameter K (sorption rate constant), both in adsorption and desorption experiments, because of the improvement of the permeability of the porous structure.
- As a summary, increasing amounts of gibbsite lead to larger development of mesoporosity reservoir which provides greater capacity for capillary condensation and, therefore, better humidity regulation functionality. On the contrary, additions of quartz particles increase the amount of larger pores that do not have capacity to regulate humidity by themselves.

## Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Acknowledgments

Acknowledging Ministerio de Ciencia e Innovación of Spanish Government and European Regional Development Fund (ERDF) of European Union for the funding received in the framework of RTC-2017-5904-5 CONFORTMA project.

## References

- [1] X. Cao, X. Dai, J. Liu, Building energy-consumption status worldwide and the state-of-the-art technologies for zero-energy buildings during the past decade, *Energy Build.* 128 (2016) 198–213, <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2016.06.089>.
- [2] R. Stasi, S. Liuzzi, S. Paterno, F. Ruggiero, P. Stefanizzi, A. Stragapede, Combining bioclimatic strategies with efficient HVAC plants to reach nearly-zero energy

- building goals in Mediterranean climate, *Sustain. Cities Soc.* 63 (2020), 102479, <https://doi.org/10.1016/j.scs.2020.102479>.
- [3] R. Pacheco, J. Ordóñez, G. Martínez, Energy efficient design of building: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 3559–3573, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.045>.
- [4] L.F. Cabeza, D. Ürge-Vorsatz, The role of buildings in the energy transition in the context of the climate change challenge, *Glob. Transitions.* 2 (2020) 257–260, <https://doi.org/10.1016/j.glt.2020.11.004>.
- [5] A. Mastrucci, B. van Ruijven, E. Byers, M. Poblete-Cazenave, S. Pachauri, Global scenarios of residential heating and cooling energy demand and CO<sub>2</sub> emissions, *Clim. Change* 168 (2021) 1–26, <https://doi.org/10.1007/s10584-021-03229-3/figures/7>.
- [6] I. Ballarini, V. Corrado, Analysis of the building energy balance to investigate the effect of thermal insulation in summer conditions, *Energy Build.* 52 (2012) 168–180, <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2012.06.004>.
- [7] S.B. Sadineni, S. Madala, R.F. Boehm, Passive building energy savings: a review of building envelope components, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 3617–3631, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.014>.
- [8] M. Qin, P. Hou, Z. Wu, J. Wang, Precise humidity control materials for autonomous regulation of indoor moisture, *Build. Environ.* 169 (2020), 106581, <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.106581>.
- [9] B. Zhou, J. Shi, Z. qian Chen, Experimental study on moisture migration process of zeolite-based composite humidity control material, *Appl. Therm. Eng.* 128 (2018) 604–613, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.08.138>.
- [10] X. Wang, Y. Lei, Z. Chen, W. Lei, Sepiolite-zeolite powder doped with capric acid phase change microcapsules for temperature-humidity control, *J. Colloid Interface Sci.* 595 (2021) 25–34, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.03.106>.
- [11] Z. Rao, S. Wang, Z. Zhang, Energy saving latent heat storage and environmental friendly humidity-controlled materials for indoor climate, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 3136–3145, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.053>.
- [12] D.H. Vu, K.S. Wang, B.H. Bac, B.X. Nam, Humidity control materials prepared from diatomite and volcanic ash, *Construct. Build. Mater.* 38 (2013) 1066–1072, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.040>.
- [13] M.P. Gómez-Tena, M.A. Bengochea, E. Sánchez, L. Guaita, C. Machí, Development of ceramic formulations with humidity-regulating capability for environmental comfort, *Qualicer* (2012) 1–14.
- [14] O. Watanabe, E.H. Ishida, H. Maeda, Development of an autonomous humidity controlling building material by using mesopores, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan.* 33 (2008) 489–492, <https://doi.org/10.14723/tmrj.33.489>.
- [15] J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez, Assessment of humidity self-regulation functionality for ceramic tiles, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 716–723, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.10.025>.
- [16] J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez, Effect of firing temperature on humidity self-regulation functionality in a ceramic tile composition, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 6236–6243, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.058>.
- [17] L.N.L. Santana, J. Gomes, G.A. Neves, H.L. Lira, R.R. Menezes, A.M. Segadaes, Mullite formation from bentonites containing kaolinite: effect of composition and synthesis parameters, *Appl. Clay Sci.* 87 (2014) 28–33, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.11.018>.
- [18] R. Levkov, S. Kulkov, Structure and properties of porous ceramics obtained from aluminum hydroxide, *AIP Conf. Proc.* 1760 (2016), 020042, <https://doi.org/10.1063/1.4960261>.
- [19] P.S. Santos, H.S. Santos, S.P. Toledo, Standard transition aluminas. Electron microscopy studies, *Mater. Res.* 3 (2000) 104–114, <https://doi.org/10.1590/s1516-14392000000400003>.
- [20] B. Xu, P. Smith, L. De Silva, The Bayer digestion behaviour of transition aluminas formed from roasted gibbsite, *Int. J. Miner. Process.* 122 (2013) 22–28, <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.04.003>.
- [21] D. Kirsever, N. Karakus, N. Toplan, H.O. Toplan, The cordierite formation in mechanically activated talc-kaoline-alumina-basalt-quartz ceramic system, *Acta Phys. Pol., A* 127 (2015) 1042–1044, <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.127.1042>.
- [22] E.V. Kul'ko, A.S. Ivanova, G.S. Litvak, G.N. Kryukova, S.V. Tsybulya, Preparation and microstructural and textural characterization of single-phase aluminum oxides, *Kinet. Catal.* 45 (2004) 714–721, <https://doi.org/10.1023/b:kica.0000044984.09163.80>.
- [23] M. Safaei, Effect of temperature on the synthesis of active alumina by flash calcination of gibbsite, *J. Australas. Ceram. Soc.* 53 (2017) 485–490, <https://doi.org/10.1007/s41779-017-0058-2/figures/8>.
- [24] I. Ivanets, Azarova, V.E. Agabekov, S. Azarov, G. Batsukh, D. Batsuren, V. G. Prozorovich, A.A. Rat'ko, Effect of phase composition of natural quartz raw material on characterization of microfiltration ceramic membranes, *Ceram. Int.* 42 (2016) 16571–16578, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.077>.
- [25] R. Adziski, E. Fidančevska, B. Angjuševa, V. Vassilev, M. Miloševski, Obtaining porous quartz sand-glass composite for production of diffusers for water aeration, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 27 (2008) 35–40, <https://doi.org/10.20450/mjcc.2008.244>.
- [26] X. Wei, W. Wang, J. Xiao, L. Zhang, H. Chen, J. Ding, Hierarchically porous aluminosilicates as the water vapor adsorbents for dehumidification, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 1133–1139, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.062>.
- [27] Z. Hu, S. Zheng, Z. Sun, Y. Chen, Y. Yan, Influence of pore structure on humidity control performance of diatomite, *Sci. Technol. Built Environ.* 23 (2017) 1305–1313, <https://doi.org/10.1080/23744731.2017.1317576>.
- [28] H. Lan, Z. Jing, J. Li, J. Miao, Y. Chen, Influence of pore dimensions of materials on humidity self-regulating performances, *Mater. Lett.* 204 (2017) 23–26, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.095>.
- [29] K.S.W. Sing, Adsorption methods for the characterization of porous materials, *Adv. Colloid Interface Sci.* (1998) 76–77, [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00038-4](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00038-4), 3–11.
- [30] E. Levänen, T. Mäntylä, Effect of sintering temperature on functional properties of alumina membranes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 613–623, [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00334-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00334-X).
- [31] S. Lamouri, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, H. Belhouchet, V. Garnier, G. Fantozzi, J.F. Trellat, Control of the  $\gamma$ -alumina to  $\alpha$ -alumina phase transformation for an optimized alumina densification, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr* 56 (2017) 47–54, <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.10.001>.

## **ARTÍCULO 5**

**ENGINEERING AND SCALING-UP CERAMIC TILES WITH HUMIDITY SELF-REGULATION  
FUNCTIONALITY**



## **Engineering and scaling-up ceramic tiles with humidity self-regulation functionality**

### **Autores**

J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez

### **Revista**

Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (Article in Press)

### **DOI**

10.1016/j.bsecv.2023.01.003

### **Palabras clave**

Ceramic tiles; Functional coating; Humidity regulation; Mesopores; Demonstrators

### **Resumen**

La regulación de humedad en espacios interiores mediante soluciones pasivas que no requieren consumo energético es un tema de gran interés debido a las necesidades actuales de confort y de eficiencia energética. Este trabajo aborda la ingeniería de baldosas cerámicas reguladoras de humedad que incorporan un recubrimiento funcional formulado a partir de gibbsita junto con otras materias primas comunes cuya capacidad reguladora de humedad ha sido demostrada previamente. Se ha propuesto un sistema de baldosa con recubrimiento multicapa compuesto por los siguientes elementos: una capa de engobe, el recubrimiento funcional con capacidad reguladora, una decoración por tecnología de inyección de tinta y un esmalte protector.

Este sistema ha sido analizado mediante ensayos de adsorción-desorción de humedad. Se ha determinado la capacidad de regulación de humedad y el efecto del espesor del recubrimiento sobre esta propiedad, lo que ha permitido optimizar la funcionalidad.

Finalmente, se ha realizado un análisis de la regulación de humedad mediante demostradores o pequeños cubículos que simulan las condiciones de uso final en estancias de edificios. Los resultados muestran el diferente comportamiento del demostrador con baldosas funcionales en relación con baldosas convencionales, con una humedad ambiental interior que se mantiene durante más tiempo en zona de confort.





BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE  
**Cerámica y Vidrio**  
[www.elsevier.es/bsecv](http://www.elsevier.es/bsecv)



## Original

## Engineering and scaling-up ceramic tiles with humidity self-regulation functionality

Javier Castellano, Vicente Sanz, Eugeni Cañas, Enrique Sánchez\*

Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Universitat Jaume I (UJI), Castellón, Spain

## ARTICLE INFO

Article history:  
 Received 29 September 2022  
 Accepted 11 January 2023  
 Available online xxx

Keywords:  
 Ceramic tiles  
 Functional coating  
 Humidity regulation  
 Mesopores  
 Demonstrators

Palabras clave:  
 Baldosas cerámicas  
 Recubrimiento funcional  
 Regulación de humedad  
 Mesoporos  
 Demostradores

## ABSTRACT

The humidity regulation in the interior spaces of buildings by means of passive solutions that do not require energy consumption is a topic of great interest due to the current needs for comfort and energy efficiency. This paper addresses the engineering of humidity regulating ceramic tiles that incorporate a functional coating formulated from gibbsite together with other common raw materials whose moisture regulating capacity has been demonstrated previously. A multi-layer coating tile system has been proposed, consisting of the following elements: an engobe layer, the functional coating with the regulating capacity, a decoration by inkjet technology and a protective topcoat glaze.

This system has been analysed with moisture adsorption-desorption tests. The moisture regulation capacity and the effect of the coating thickness on this property have been determined, allowing to optimise the functionality.

Finally, an analysis of the humidity regulation has been performed on the basis of demonstrators or small-sized cubicles that simulate the conditions of final use in rooms of buildings. The results show the different behaviour of the demonstrator with functional tiles in relation to conventional tiles, with an indoor ambient humidity that remains in the comfort zone for longer periods of time.

© 2023 The Authors. Published by Elsevier España, S.L.U. on behalf of SECV. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

### Ingeniería y escalado de baldosas cerámicas con funcionalidad de autorregulación de humedad

## RESUMEN

La regulación de humedad en espacios interiores mediante soluciones pasivas que no requieren consumo energético es un tema de gran interés debido a las necesidades actuales de confort y de eficiencia energética. Este trabajo aborda la ingeniería de baldosas cerámicas reguladoras de humedad que incorporan un recubrimiento funcional formulado a partir de gibbsite junto con otras materias primas comunes cuya capacidad reguladora de humedad

\* Corresponding author.

E-mail address: [enrique.sanchez@itc.uji.es](mailto:enrique.sanchez@itc.uji.es) (E. Sánchez).

<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2023.01.003>

0366-3175/© 2023 The Authors. Published by Elsevier España, S.L.U. on behalf of SECV. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

ha sido demostrada previamente. Se ha propuesto un sistema de baldosa con recubrimiento multicapa compuesto por los siguientes elementos: una capa de engobe, el recubrimiento funcional con capacidad reguladora, una decoración por tecnología de inyección de tinta y un esmalte protector.

Este sistema ha sido analizado mediante ensayos de adsorción-desorción de humedad. Se ha determinado la capacidad de regulación de humedad y el efecto del espesor del recubrimiento sobre esta propiedad, lo que ha permitido optimizar la funcionalidad.

Finalmente, se ha realizado un análisis de la regulación de humedad mediante demostradores o pequeños cubículos que simulan las condiciones de uso final en estancias de edificios. Los resultados muestran el diferente comportamiento del demostrador con baldosas funcionales en relación con baldosas convencionales, con una humedad ambiental interior que se mantiene durante más tiempo en zona de confort.

© 2023 Los Autores. Publicado por Elsevier España, S.L.U. en nombre de SECV. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## Introduction

Sustainability and energy efficiency are currently some of the main concerns in all sectors, causing a paradigm shift in which the use of clean and renewable energy sources and energy saving are taking on special importance. From a building point of view, the key factors to consider for healthy and energy-saving dwellings are insulation, airtightness and ventilation. The main focus is on increasing insulation and minimising air exchange with the outside, eliminating undesired air ingress and egress. Numerous studies have addressed the possibilities of thermal insulation in buildings, with results indicating an energy saving impact of more than 80% [1,2].

In addition, ventilation is other source to be considered in energy consumption. It can be generally accepted that the energy cost of ventilation for indoor spaces in buildings represents over 30% of the total air-conditioning consumption [3,4]. Thus, if ventilation rates in dwellings are reduced, energy will be saved, but at the same time indoor air quality will deteriorate, which can lead to unhealthy situations with detrimental effects on the occupants and an increase in the symptoms characteristic of sick building syndrome (SBS). These symptoms, commonly attributed to exposure to particular building environments, include irritation of the mucous membranes and skin, neurotoxic problems, hypersensitive reactions and odour and taste sensations among others [5].

According to the literature [6], the relative humidity range that corresponds to the comfort zone is between 40 and 70%. Excessively low humidity can cause dryness and irritation of eyes by increasing tear evaporation, scaly or itchy skin and nasal congestion due to dryness and irritation of the mucous membrane [7]. On the other hand, a high humidity environment favours the proliferation of dust mites and moulds, contributing to respiratory infections, allergies and asthma problems, as well as aggravating symptoms of rheumatism and other bone diseases [8]. Moreover, findings indicate an elevated proliferation of viruses in environments with extreme humidity [9,10].

A passive solution, without additional energy consumption, to satisfy comfort indoor humidity requirements is the

use of self-regulating materials based on adsorption and desorption processes. There is extensive literature on humidity regulation by means of building materials with this behaviour [11–14]. These materials have porous structures including mesopores (pores between 2 and 50 nm), which allow capillary condensation according to the Kelvin equation [15,16]. These materials also enhance air quality due to their ability to adsorb and reduce some of the most common pollutants in domestic environments, such as formaldehyde, ammonium gases, hydrogen sulphide, methanethiol or trimethylamine [17,18]. Osanyintola et al. [19] have already demonstrated the possibility of reducing heating energy consumption by 5% and cooling energy consumption by 30% when combining hygroscopic materials with properly controlled heating, ventilation and air conditioning systems.

As a novelty, this work aims to analyse the humidity control in interior spaces by means of ceramic tiles which incorporate a functional coating with regulating capacity. This has been performed from the engineering preparation of the tiles including the design and characterisation at laboratory level, the subsequent industrial development and the validation of the functionality by means of sensorised demonstrators.

The functional coating has been designed for suspension application on typical unfired tile bodies, in this case porcelain stoneware, and has been formulated from gibbsite-based compositions. For that purpose, the coating requires the preservation of a porous structure with mesopores after the firing cycle with maximum temperatures around 1180–1200 °C, common values for this type of product [20]. The humidity regulation capacity of compositions with gibbsite has already been tested on a laboratory scale with satisfactory results that allowed obtaining optimised compositions with excellent regulating capacity by means of mesoporous structures with raised proportion of small pore size and high specific surface area [21]. The effect of the firing temperature was also analysed, so that the gibbsite-based compositions maintained an adequate microstructure and regulating capacity until the formation of alpha alumina (corundum) at high temperature [22].



An important issue for ceramic tiles nowadays is the final superficial aesthetic appearance. Ceramic tiles are building materials that have undergone a strong evolution in terms of design in recent years [23]. The applied designs should not completely seal the coating and special configurations have to be implemented so that the surface is not completely covered to allow the exchange of water vapour between the coating and the environment. The function of the decorative layers is double, on the one hand to provide the tile with the desired aesthetic properties, on the other hand to increase the surface protection and cleanability of the coating.

The regulating behaviour of the tiles has been verified through the construction of demonstrators internally clad with coated tiles and conventional tiles, maintaining identical all other construction parameters, so that the conditions of final use in buildings and dwellings rooms are reliably simulated. The regulating capacity has been characterised by means of cycles in which the indoor relative humidity is varied using humidifiers and dehumidifiers, measuring and recording the evolution of the humidity using thermo-hygrometers.

## Material and methods

### Lab-scale development of functional coating

The moisture regulating tile is basically composed of a typical ceramic substrate and a coating with the self-regulating functionality that is subsequently decorated. A standard Spanish porcelain stoneware composition was selected as the substrate, which consists mainly of silica and alumina with small proportions of alkalis and alkaline earths to achieve adequate sintering at the usual firing temperature [24]. These compounds are provided by a composition mainly formulated from kaolinitic clay, feldspar and quartz [25,26]. The composition was used in the form of spray-dry powder, so that laboratory and industrial pieces were obtained by uniaxial pressing.

The functional coating composition was prepared according to the formulation developed in other works with good humidity regulation properties and microstructures containing high presence of mesopores, which remained acceptably after firing cycles in laboratory furnaces [22,27]. This composition contains a high percentage of gibbsite, a key component for moisture regulation due to its particular microstructure that is largely preserved up to industrial firing temperatures (around 1200 °C), together with percentages of other plastic (clays) and non-plastic materials (quartz and talc). The composition was prepared in the form of a concentrated aqueous suspension by wet grinding the raw materials in a ball mill to reduce the particle size, as prepared in the ceramic industry for application on the unfired (pressed) body. In addition, the suspension can be dried and dry milled to obtain a ceramic powder when necessary.

The firing behaviour of both materials was evaluated at laboratory level by determining the firing diagram from circular pieces with a diameter of 40 mm and a thickness below 7 mm. These pieces were obtained by pressing from powders. Pressures were 40 MPa for the body composition and 30 MPa for the coating composition. The firing was carried out in an electric laboratory furnace at maximum temperatures

between 1160 °C and 1220 °C with a dwell time of 6 min. The linear shrinkage was determined from the difference between the diameter of the specimen before and after firing, defining this parameter on a dry basis, and the water absorption was obtained by the vacuum method following the ISO 10545-3:20128 standard.

At laboratory level, the moisture regulating capacity of 10 cm × 10 cm square pieces obtained from industrially prepared tiles with different coating thicknesses was also determined. Coating specific amounts tested were the following, 670, 1000, 1330 and 1670 g/m<sup>2</sup>. The tests were performed in a climatic chamber (HC2020, Heraeus Vötsch) under isothermal conditions and variations in relative humidity following the procedure described in the previous research [21]. In the first place, the pieces were placed inside the chamber, the temperature was set at 23 °C and the relative humidity at 50% for sufficient time to reach equilibrium with a minimum time of 16 h. Then, the initial weight ( $m_0$ ) was determined, the pieces were reintroduced into the chamber, the relative humidity was increased to 90% and weighing was performed at increasing time periods ( $m_t$ ) for 24 h. After that, moisture desorption was determined in an analogous way by changing the relative humidity from 90% to 50% and carrying out the corresponding weighing. The results were expressed as weight gain with respect to the initial weight ( $m_t - m_0$ ) per unit surface area ( $S$ ).

### Industrial-scale development

Hexagonal substrates 16.5 cm in size and 9 mm in thickness were formed from the spray-dried porcelain stoneware powder, using an industrial press (PH-2590, Sacmi). Next, these substrates were coated with the functional composition by continuous bell application, a very common procedure for glazing in industrial practice. A layer of engobe was deposited on the bodies prior to the application of the coating in order to improve the adhesion between coating and body and reduce thermal expansion mismatch stresses, as is done in the industry.

The functionally coated tiles were decorated using inkjet technology (S7, Kerajet) by applying inks and a top glaze. The decorations were carried out following a discontinuous pattern design, so that the coating surface was not completely sealed, and areas were left uncovered (approximately 15% of uncovered area). These decorations improve the aesthetic appearance, allow the exchange of water vapour with the environment and protect the porous coating surface against scratching and staining. Finally, the pieces were fired in an industrial double-channel roller kiln (FBS-2850/1134, Sacmi) following a standard fast thermal cycle. Table 1 shows the main industrial conditions for manufacturing the functional tiles.

### Monitoring of functionality in building demonstrators

Small-sized demonstrators inside the Universitat Jaume I (UJI) campus in Castellón (Mediterranean area) were built to evaluate the humidity regulation behaviour. Two demonstrators were built, one with the walls covered with functional coating tiles and the other with conventional tiles which were named FT and CT respectively. The screed was coated with

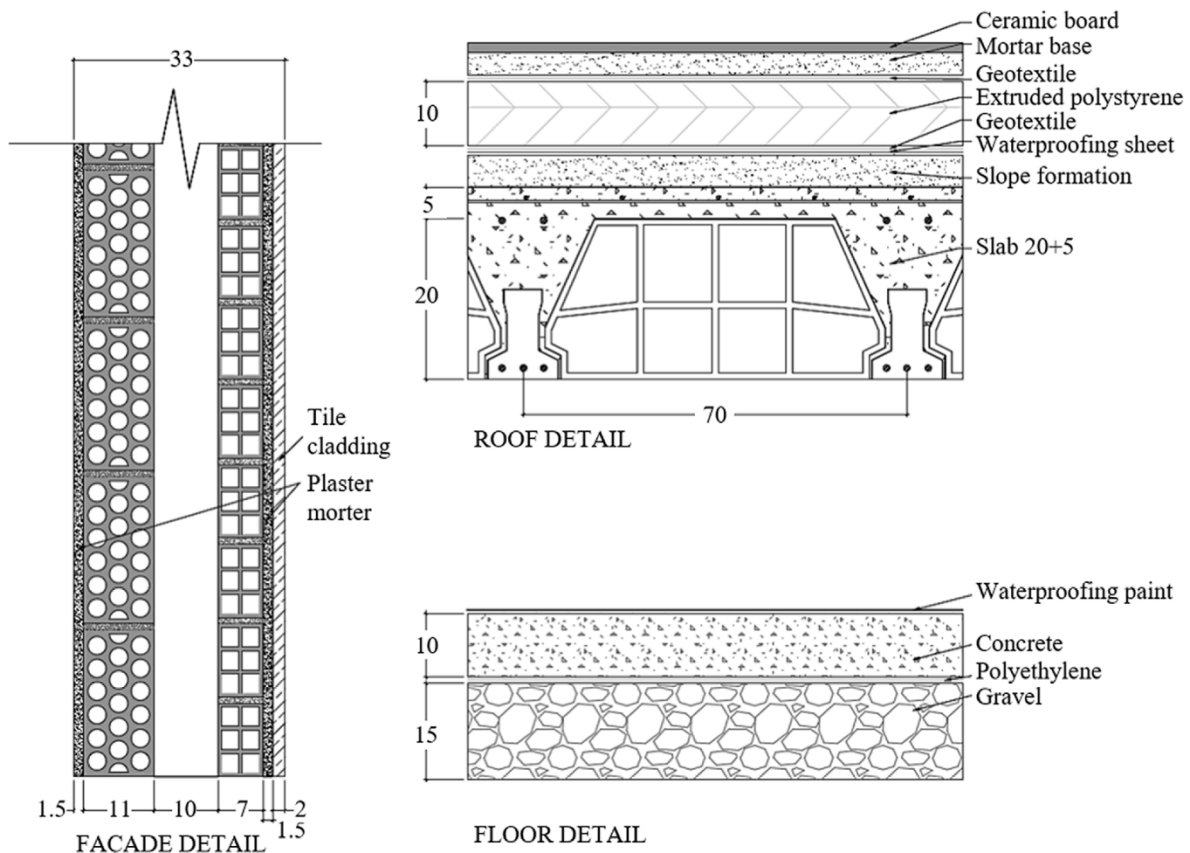


Fig. 1 – Demonstrator construction details (units in cm).

Table 1 – Main industrial conditions for manufacturing the functional tiles.

Variable	Value
Moisture of spray-dried powder (%)	5.5
Pressing pressure (MPa)	35
Drying temperature (°C)	160
Density of engobe (g/cm <sup>3</sup> )	1.85
Weight of engobe (g/m <sup>2</sup> )	400
Density of functional coating (g/cm <sup>3</sup> )	1.60
Weight of functional coating (g/m <sup>2</sup> )	800
Weight of final decorations (g/m <sup>2</sup> )	<100
Maximum firing temperature (°C)	1185
Firing cycle time (min)	50

waterproofing paint to prevent water infiltration and moisture leakage, the façade was built with an air chamber and the interior walls were tiled with the different ceramic products (functional or conventional tiles). Meanwhile, the roof construction was insulated to reduce heat exchange with the outside. Details of floor, façade and roof are shown in Fig. 1. In addition, pictures of the demonstrators are shown in Fig. 2. The demonstrators were equipped with lighting systems and sockets to connect humidity conditioning equipment.

Humidity measurements were made using thermo-hygrometers (EasyLog EL-USB-2, Lascar) with the ability to

record and store temperature (resolution 0.5°C) and relative humidity (resolution 0.5%) data at different times with an accuracy in the analysed range under 3%. These sensors were verified in a climatic chamber using salt-water saturated solutions, confirming an uncertainty with coverage factor 2 below 3% for both humidity and temperature. Two sensors per demonstrator were used at different heights to measure indoor humidity while an additional sensor was installed outside protected from the sun and adverse weather conditions by a small metal visor, giving a total of six sensors. Fig. 2c shows an image with a schematic of the sensors installed inside the rooms as well as their references. The reference for the outer sensors was OUT1 and OUT2 for FT and CT demonstrators respectively. The humidity conditions inside the demonstrators were regulated using ultrasonic humidifiers (7692, EDM) to increase the relative humidity and condensation dehumidifiers (DH-10, FM) to reduce it. The equipment was connected to the mains by means of programmable plugs to control the on and off times.

## Results and discussion

### Firing behaviour of dried specimens

Fig. 3 shows the variation of linear shrinkage and water absorption (firing diagram) of all the dried specimens of both



Fig. 2 – Images of the demonstrator FT: (a) exterior, (b) interior and (c) mounting diagram for humidity sensors.

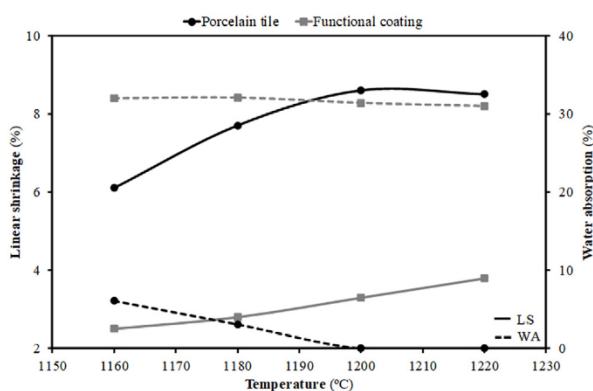


Fig. 3 – Linear shrinkage and water absorption variation with sintering temperature for porcelain tile and functional coating compositions.

porcelain tile composition (body) and functional composition (coating). The firing diagram is a very useful tool to evaluate the behaviour of a given ceramic composition in industrial firing, as described elsewhere [28,29]. Linear shrinkage and water absorption represent two parameters of vital importance in the firing of porcelain stoneware tiles, since the objective for this type of product is to obtain zero water absorption (these are completely impermeable tiles) with the minimum possible shrinkage, as described in the literature [30]. As observed in Fig. 3, the variation followed by the porcelain tile composition corresponds to the densification experienced through a sintering process with the presence of liquid phase coming from fluxing oxides present in the starting composition (mainly sodium and potassium oxides). Zero water absorption value is reached at 1200 °C with an approximate linear shrinkage of 8.5%, which correspond to values of the industrial practice. On the other hand, the sintering of the functional composition has hardly evolved at the typical temperatures of porcelain stoneware tile firing, as would be expected. It should

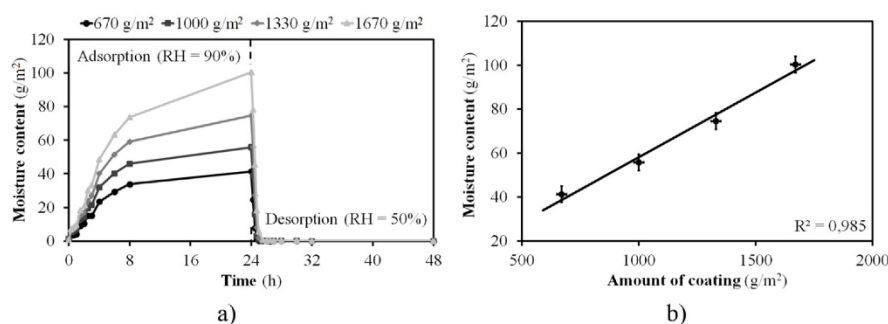
be noted that this is a composition based on gibbsite together with the presence of silica and magnesia, which would lead to sintering processes at much higher temperatures [31]. Thus, it is observed at a temperature of 1200 °C that the water absorption of the functional composition is maintained at values of 30%, which will facilitate water exchange and internal diffusion in the process of humidity regulation.

Distinct behaviour during firing as well as different properties (porosity) has been evidenced between the porcelain stoneware tile composition and the functional composition. Therefore, industrial scaling of the functional composition should be as a coating of the porcelain stoneware substrate. Furthermore, it will require the application of an intermediate layer with characteristics in-between the body and the functional layer named engobe what is a common practice in the manufacture of glazed tiles.

#### Effect of the amount (thickness) of functional coating on humidity regulation capability of tiles

As mentioned above, the moisture regulating capacity of the functional composition studied has been demonstrated in previous works, including the investigation of the effect of firing temperature. Thus, it has been observed that the functionality is preserved up to temperatures typical of porcelain stoneware tile firing (1180–1200 °C) [22]. However, this verification has been carried out based on bulk samples. Since the functional composition is going to be applied as a coating on the unfired ceramic body, it is considered necessary to determine the relationship between the moisture regulating capacity and the amount of the deposited coating. This will allow the determination of the optimum amount, according to regulation needs.

Fig. 4a shows the adsorption and desorption curves in 24 h cycles for the pieces with the four functional coating specific amounts tested: 670, 1000, 1330 and 1670 g/m<sup>2</sup>, resulting in layer thickness on the fired pieces between 250 and 800 μm approximately. This range is slightly higher than the usual glaze thickness used in the ceramic tile industry (75–500 μm)



**Fig. 4 – (a) Adsorption and desorption curves in 24-h cycles for the pieces with the four amounts of functional coating tested and (b) plot of maximum adsorbed water and amount of coating.**

[32]. As can be seen and in line with previous works [21,22], the desorption process occurs at a faster rate than adsorption. Thus, water vapour release is completed in less than 2 h, whereas water vapour adsorption requires longer periods of time than 24 h in the case of very thick applied layers. Furthermore, the amount of adsorbed water increases as the amount of functional coating grows. Fig. 4b confirms this expected proportionality between maximum adsorbed moisture in 24 h cycles and amount of coating. The value of the slope is 0.058, which means that the amount of adsorbed water in 24 h increases by 5.8 g per 100 g of coating applied. Slope value depends exclusively on the specific surface area obtained by nitrogen gas adsorption and the existence of mesopores in the sintered ceramic composition, which are determined by the starting composition and the sintering temperature. According to the results of previous researches [22,27], there is a parallelism between nitrogen gas and water vapour adsorptions.

#### Industry scale-up of the development of the functional coating

The tiles with functional coating must finally be decorated to achieve the aesthetic and decorative surface appearance characteristic of this type of product. The decoration on the functional coating was carried out using ceramic inks and a protective topcoat glaze with inkjet technology. On the one hand, inkjet decoration provides the desired aesthetic characteristics of the final tile. On the other hand, the glaze acts as a covering topcoat to modify the surface brightness and protect the inkjet decoration and the functional coating.

The whole decorative coating above the functional layer should provide a surface which is not completely sealed. According to adsorption and desorption cycles on low sintered porous substrates with discontinuous glaze layer in the literature [33], it is sufficient to keep 10% of the surface uncovered, but it is desirable to glaze up to a maximum between 80 and 85%, for the water exchange to take place accordingly. Fig. 5 shows the tile design model that guarantees the production of ceramic tiles with the technical and aesthetic characteristics together with the functionality of humidity regulation.

Following the proposed model, hexagonal pieces of 16.5 cm side were manufactured on an industrial production line as

shown in Table 1. The amount of functional coating applied was 800 g/m², although this amount could be increased for extreme regulation needs. Fig. 6 shows a photograph of a set of fired tiles together with a cross-section cut showing the engobe and functional coating and its interface with the ceramic substrate.

Adsorption and desorption tests were carried out on a sample of a specimen of 10 cm × 10 cm to confirm that the moisture regulating capacity of the decorated piece manufactured on an industrial scale was maintained. Results confirm that the engineered tile system keeps its functionality at the same level as that observed for an undecorated functional tile (moisture adsorption above 40 g/cm²).

#### Monitoring of humidity regulating functionality

Based on the demonstrators built, the sensors installed and the humidity conditioning equipment, an experimental plan was defined to validate the proposed passive solution. Preliminary tests were carried out with humidification and dehumidification cycles to evaluate the relative humidity response and potential condensations inside the demonstrators. The time periods for each of the tests had to be established according to the time by the equipment to modify the relative humidity and the response rate of the room itself, which is related to the dimensions of the room, the type of product used (conventional or functional tiles) and the air exchange with the outside, among others.

As a result, humidification and dehumidification cycles of 12 h total duration were established. On the one hand, 30 min of humidifier operation at maximum power and 5.5 h of standby with the equipment off were selected for the humidification cycle (6 h). On the other hand, 2 h of dehumidifier operation at maximum power with 4 h of standby were considered for the dehumidification cycle (6 h). Relative humidity and temperature data were recorded with the sensors every 5 min.

Fig. 7 shows the results of the six thermo-hygrometers over different humidification and dehumidification cycles, corresponding to inside and outside of the two demonstrators. The temperature inside the demonstrators was maintained at values around 14 °C with variations of approximately 2 °C during the tests as shown in Fig. 7b. It is observed in Fig. 7a that

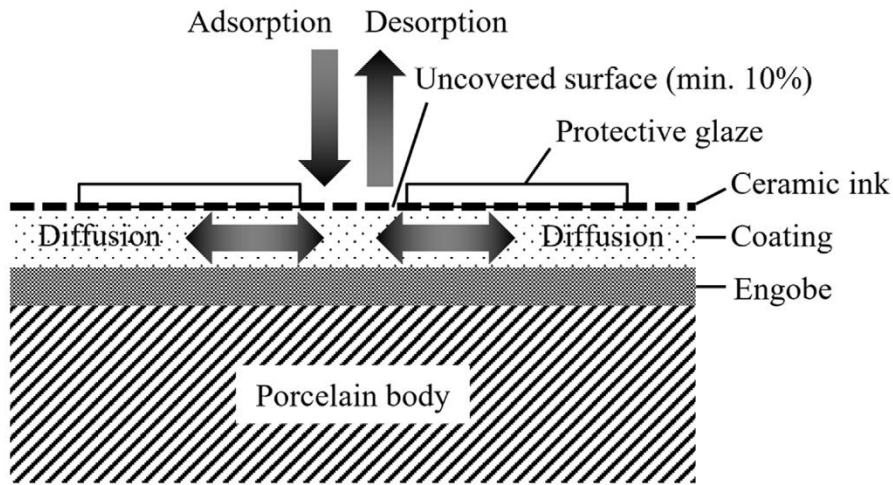


Fig. 5 – Tile design model that guarantees the production of ceramic tiles with the technical and aesthetic characteristics together with the functionality of humidity regulation.

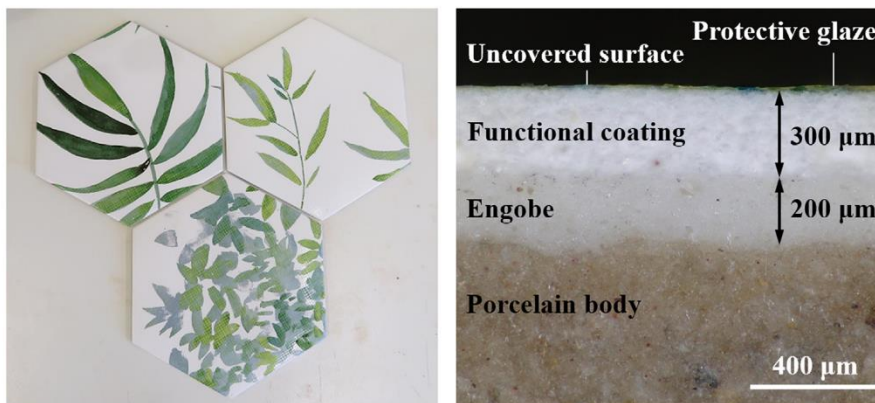


Fig. 6 – Photograph of a set of fired tiles together with a cross-section cut showing the engobe and functional coating and their interfaces.

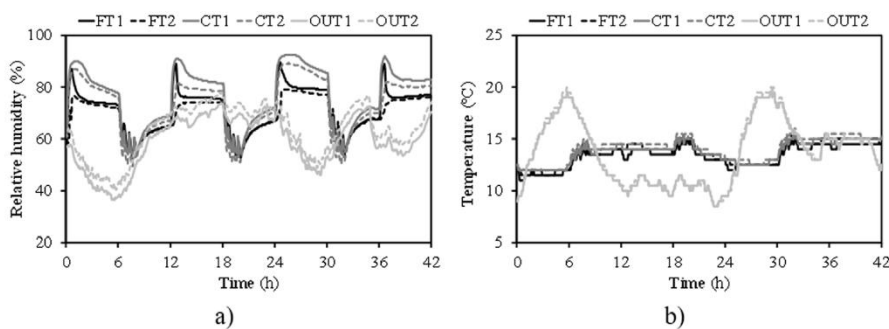
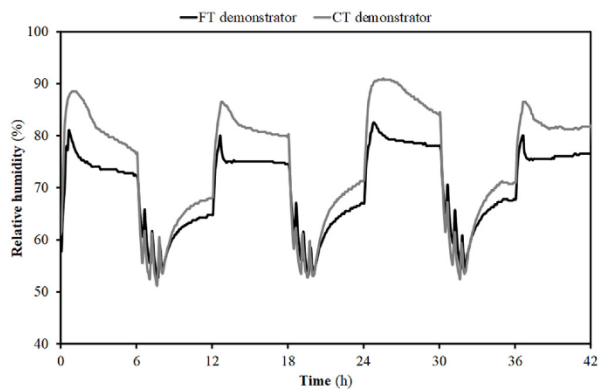


Fig. 7 – (a) Relative humidity and (b) temperature values recorded by the sensors during several humidification/dehumidification cycles.

the relative humidity reaches maximum values close to 90% after 30 min of humidifier operation and there is a very clear difference between the behaviour of the demonstrator with humidity regulating tiles (FT) and that with conventional tiles

(CT). The relative humidity decreases more rapidly in the FT demonstrator compared to CT once the equipment is switched off, so that values close to the comfort zone are reached in a shorter time (relative humidity below 70%). In addition,



**Fig. 8 – Average relative humidity values inside the demonstrators during several humidification/dehumidification cycles.**

differences are observed for the sensors at different heights, with higher humidity values for the sensors installed close to the ground (FT1 and CT1).

Regarding the cycles with the dehumidifier, it is observed that the humidity reached hardly falls below 50%, with a sawtooth behaviour. This is due to some internal mechanism of the dehumidifier which switches it off at intervals of approximately 30 min. Under these conditions, it is difficult to discern the behaviour at low humidity, although it is observed that the lowest values correspond to the demonstrator with conventional tiles (CT). Moreover, the lines for FT and CT cross once the equipment is stopped, so that the humidity is higher at the end of the cycle, after 6 h, for CT.

The outdoor humidity records are similar for the 2 thermo-hygrometers used (OUT1 and OUT2). The outdoor humidity varies between approximately 40% and 80%, although there is a strong dependence on temperature, with values around 20°C in the central hours of the day when the humidity is lower and below 10°C in the periods of time with higher humidity. Variations in outdoor humidity are therefore more influenced by temperature than by changes in water vapour concentration itself. Although in the selected cycles there is hardly any influence of external conditions on the results inside the demonstrators, a strong influence of windy conditions or high external humidity (rainy periods) on the indoor relative humidity records was evident.

The graph in Fig. 8 can be constructed from the individual values of the indoor thermo-hygrometers to show the average relative humidity inside the demonstrators over the different humidification and dehumidification cycles. From the differences in behaviour between FT and CT in the figure, the effect of the humidity regulating tiles is more clearly distinguishable. The relative humidity changes are more attenuated in the case of FT demonstrator, with values remaining more constant, especially when analysing high humidity conditions.

For the analysis of possible condensation, a visual assessment of the interior appearance of the demonstrators was carried out after 2 h of operation of the ultrasonic humidifiers and a waiting time of 1 h with the equipment off to allow the tiles to adsorb the excess moisture. Fig. 9 shows the images taken for both demonstrators. In the image on the left (Fig. 9a), corresponding to the FT demonstrator, only a small patch of moisture can be seen on the floor. In the image on the right (Fig. 9b), corresponding to the CT demonstrator, there is abundant water in the soil. The evaluation shows that it is indeed possible to eliminate or at least minimise condensation problems in poorly ventilated rooms with high humidity using the regulating tiles developed.

## Conclusions

An industrially scalable ceramic tile has been designed that incorporates a coating whose moisture regulating capacity had already been successfully demonstrated before. The coating must be incorporated in sufficient thickness to satisfy the required moisture regulation needs per unit area, with a linear relationship between the amount of coating applied and the quantity of moisture adsorbed.

The designed ceramic tile combines the aesthetic requirements of these materials with the functionality of humidity regulation. For this purpose, a multi-layer covering has been proposed, consisting of the following elements: an engobe layer, the functional covering, a decoration by inkjet technology and a protective topcoat. The layers above the functional coating should allow a minimum uncovered area of 10% to facilitate moisture exchange with the outside of the functional coating.

The construction of demonstrators has made it possible to validate the passive technology consisting of humidity regulation in interior spaces using the developed functional tiles:



**Fig. 9 – Visual comparison between demonstrators after increasing humidity: (a) FT and (b) CT.**

Tests carried out using humidification and dehumidification cycles with air conditioning equipment show the difference in behaviour between the demonstrator with functional tiles and the demonstrator with conventional tiles. The demonstrator with functional tiles buffers humidity variations and reaches the comfort zone (relative humidity between 40% and 70%) more quickly.

Annoying condensation problems are prevented in the functional tile demonstrator. The ability of the tiles to regulate humidity through water vapour adsorption and capillary condensation promotes healthier environments by keeping humidity at more comfortable levels for humans.

Although the tiles have the capacity to ameliorate environments with low relative humidity, the greatest interest in the conditions tested (Mediterranean climate in the Castellón area during the winter season) lies in their capacity to reduce humidity when it reaches high values, above 80%.

### Acknowledgments

Acknowledging Ministerio de Ciencia e Innovación of Spanish Government and European Regional Development Fund (ERDF) of European Union for the funding received in the framework of RTC-2017-5904-5 CONFORTMA project.

### REFERENCES

- [1] D. Evin, A. Ucar, Energy impact and eco-efficiency of the envelope insulation in residential buildings in Turkey, *Appl. Therm. Eng.* 154 (2019) 573–584, <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.03.102>.
- [2] T.B. Tabrizi, G. Hill, M. Aitchison, The impact of different insulation options on the life cycle energy demands of a hypothetical residential building, *Proc. Eng.* 180 (2017) 128–135, <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.172>.
- [3] O. Seppänen, Ventilation strategies for good indoor air quality and energy efficiency, *Int. J. Vent.* 6 (2008) 297–306, <http://dx.doi.org/10.1080/14733315.2008.11683785>.
- [4] T. Schulze, U. Eicker, Controlled natural ventilation for energy efficient buildings, *Energy Build.* 56 (2013) 221–232, <http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2012.07.044>.
- [5] B.L. Wang, T. Takigawa, Y. Yamasaki, N. Sakano, D.H. Wang, K. Ogino, Symptom definitions for SBS (sick building syndrome) in residential dwellings, *Int. J. Hyg. Environ. Health* 211 (2008) 114–120, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheh.2007.03.004>.
- [6] D. Kong, H. Liu, Y. Wu, B. Li, S. Wei, M. Yuan, Effects of indoor humidity on building occupants' thermal comfort and evidence in terms of climate adaptation, *Build. Environ.* 155 (2019) 298–307, <http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.02.039>.
- [7] T. Psomas, D. Teli, S. Langer, P. Wahlgren, P. Wargocki, Indoor humidity of dwellings and association with building characteristics, behaviors and health in a northern climate, *Build. Environ.* 198 (2021) 107885, <http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2021.107885>.
- [8] W.J. Fisk, Q. Lei-Gomez, M.J. Mendell, Meta-analyses of the associations of respiratory health effects with dampness and mold in homes, *Indoor Air* 17 (2007) 284–296, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0668.2007.00475.x>.
- [9] L.G. Hersoug, Viruses as the causative agent related to “dampness” and the missing link between allergen exposure and onset of allergic disease, *Indoor Air* 15 (2005) 363–366, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0668.2005.00382.x>.
- [10] A. Ahlawat, A. Wiedensohler, S.K. Mishra, An overview on the role of relative humidity in airborne transmission of SARS-CoV-2 in indoor environments, *Aerosol. Air Qual. Res.* 20 (2020) 1856–1861, <http://dx.doi.org/10.4209/aaqr.2020.06.0302>.
- [11] J. Zheng, J. Shi, Q. Ma, X. Dai, Z. Chen, Experimental study on humidity control performance of diatomite-based building materials, *Appl. Therm. Eng.* 114 (2017) 450–456, <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.11.203>.
- [12] M. Qin, P. Hou, Z. Wu, J. Wang, Precise humidity control materials for autonomous regulation of indoor moisture, *Build. Environ.* 169 (2020) 106581, <http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.106581>.
- [13] H. Lan, Y. Zhang, M. Cheng, Y. Li, Z. Jing, An intelligent humidity regulation material hydrothermally synthesized from ceramic waste, *J. Build. Eng.* 40 (2021) 102336, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.102336>.
- [14] N. Zhu, X. Li, P. Hu, F. Lei, S. Wei, W. Wang, An exploration on the performance of using phase change humidity control material wallboards in office buildings, *Energy* 239 (2022) 122433, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2021.122433>.
- [15] K.S.W. Sing, R.T. Williams, Historical aspects of capillarity and capillary condensation, *Micropor. Mesopor. Mater.* 154 (2012) 16–18, <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.09.022>.
- [16] H. Lan, Z. Jing, J. Li, J. Miao, Y. Chen, Influence of pore dimensions of materials on humidity self-regulating performances, *Mater. Lett.* 204 (2017) 23–26, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.095>.
- [17] O. Watanabe, E.H. Ishida, H. Maeda, Development of an autonomous humidity controlling building material by using mesopores, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan* 33 (2008) 489–492, <http://dx.doi.org/10.14723/tmrj.33.489>.
- [18] H. Kim, S.I. Tanabe, Influence of sorption area ratio and test method on formaldehyde reduction performance for sorptive building materials, *Constr. Build. Mater.* 70 (2014) 175–182, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.110>.
- [19] O.F. Osanyintola, C.J. Simonson, Moisture buffering capacity of hygroscopic building materials: experimental facilities and energy impact, *Energy Build.* 38 (2006) 1270–1282, <http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2006.03.026>.
- [20] E.E. Gültekin, G. Topateş, S. Kurama, The effects of sintering temperature on phase and pore evolution in porcelain tiles, *Ceram. Int.* 43 (2017) 11511–11515, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.024>.
- [21] J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez, Assessment of humidity self-regulation functionality for ceramic tiles, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 716–723, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.10.025>.
- [22] J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez, Effect of firing temperature on humidity self-regulation functionality in a ceramic tile composition, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 6236–6243, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.058>.
- [23] E. Sánchez, J. García-Ten, V. Sanz, A. Moreno, Porcelain tile: almost 30 years of steady scientific-technological evolution, *Ceram. Int.* 36 (2010) 831–845, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.11.016>.
- [24] G.P. Souza, E. Rambaldi, A. Tucci, L. Esposito, W.E. Lee, Microstructural variation in porcelain stoneware as a function of flux system, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 1959–1966, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb06347.x>.
- [25] J. Martín-Márquez, J.M. Rincón, M. Romero, Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain

- stoneware, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 3063–3069, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.07.015>.
- [26] M. Dondi, J. García-Ten, E. Rambaldi, C. Zanelli, M. Vicent-Cabedo, Resource efficiency versus market trends in the ceramic tile industry: effect on the supply chain in Italy and Spain, *Resour. Conserv. Recycl.* 168 (2021) 105271, <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105271>.
- [27] J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez, Compositional effect on humidity self-regulation functionality in gibbsite-based ceramic tiles, *Ceram. Int.* (2022), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.191>.
- [28] F.A.C. Milheiro, M.N. Freire, A.G.P. Silva, J.N.F. Holanda, Densification behaviour of a red firing Brazilian kaolinitic clay, *Ceram. Int.* 31 (2005) 757–763, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.08.010>.
- [29] J. Martín-Márquez, J.M. Rincón, M. Romero, Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles, *Ceram. Int.* 34 (2008) 1867–1873, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.06.006>.
- [30] M. Romero, J.M. Pérez, Relation between the microstructure and technological properties of porcelain stoneware. A review, *Mater. Constr.* 65 (2015) e065, <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2015.05915>.
- [31] C. Sadik, I.E. El Amrani, A. Albizane, Recent advances in silica-alumina refractory: a review, *J. Asian Ceram. Soc.* 2 (2014) 83–96, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jascer.2014.03.001>.
- [32] R. Casasola, J.M. Rincón, M. Romero, Glass-ceramic glazes for ceramic tiles: a review, *J. Mater. Sci.* 47 (2011) 553–582, <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-011-5981-y>.
- [33] M. Kotama, M. Fukumizu, H. Matsumoto, Y. Tapama, M. Yamamoto, K. Endo, Moisture control construction material, US6472061B2 (2002).



# **CAPÍTULO 5**

## **DISCUSIÓN DE RESULTADOS**



Tras la exposición de las publicaciones que componen el trabajo de investigación de esta tesis doctoral, se comentan a continuación los resultados de mayor relevancia. En concreto, se aborda la formulación y preparación de composiciones para el recubrimiento funcional con capacidad de regulación de humedad, el desarrollo de composiciones de baldosas de revestimiento incorporando residuos, el diseño y fabricación de las baldosas reguladoras con el recubrimiento y la validación de la tecnología pasiva propuesta mediante el uso de demostradores.

## 5.1 Análisis de la capacidad reguladora de humedad de materiales porosos para el recubrimiento funcional

Según lo expuesto a lo largo del documento de tesis, la capacidad reguladora de humedad se consigue a partir de materiales porosos con poros de pequeño tamaño, en el rango de los mesoporos (2-50 nm). En el **artículo número 1** se realizó una evaluación de esta funcionalidad para autorregular la humedad en materiales de naturaleza cerámica o, al menos, compatibles con los materiales cerámicos tradicionales, a fin de establecer un marco composicional de partida para el recubrimiento funcional. Es importante que la capacidad de regulación de humedad se mantenga a alta temperatura, de modo que la selección de materiales se hizo en base a la porosidad del producto después de un ciclo de cocción a temperaturas que, por lo menos, se encontrasen en el rango de 1000-1100 °C.

Los materiales seleccionados, junto con una breve descripción, se detallan en el apartado correspondiente de materiales. Básicamente se trata de composiciones industriales y materias primas arcillosas que se utilizan en la fabricación de cerámica con elevada porosidad. A partir de estos materiales se obtuvieron probetas de laboratorio que se caracterizaron siguiendo los métodos de preparación y las técnicas experimentales descritas en el apartado 3.

Durante la caracterización, tuvo especial relevancia la determinación de las curvas de adsorción y desorción de humedad. A partir de los resultados obtenidos con los ensayos, se pudo identificar al compuesto que contenía gibbsita en composición como aquel con mejor capacidad de regulación de humedad. Además, siguiendo esta línea de investigación, fue incluso posible formular una composición industrial adicional con un comportamiento regulador más optimizado.

Adicionalmente, las isotermas de adsorción/desorción de agua se ajustaron a los diferentes modelos propuestos en el apartado introducción. Se constató que las curvas de adsorción siguen un modelo de pseudo-segundo orden de Lagergren, lo cual resulta coincidente con el trabajo realizado por Hu et al. con materiales reguladores basados en diatomitas [67]. Se propuso también una ecuación novedosa para la desorción basada en la misma ecuación diferencial de pseudo-segundo orden de Lagergren pero considerando la desorción como una adsorción negativa y aplicando las condiciones de contorno propias del proceso. Bajo estas premisas, la ecuación desarrollada adopta la siguiente forma:

$$\frac{t}{q_0 - q_t} = \frac{1}{K(q_e - q_0)^2} + \frac{1}{q_e - q_0} t \quad (\text{Ec. 19})$$

donde:

t: tiempo transcurrido

$q_0$ : cantidad de agua adsorbida al inicio de la desorción ( $t = 0$ )

$q_t$ : cantidad de agua adsorbida a un tiempo t

$q_e$ : cantidad de agua adsorbida en equilibrio ( $t = \infty$ )

K: constante de velocidad de la desorción

La bondad de los ajustes y la consistencia del modelo matemático propuesto quedaron evidenciadas por unos coeficientes de correlación próximos a la unidad al aplicar los ajustes lineales correspondientes, con unos valores similares para la humedad de equilibrio independientemente de si el ajuste se realiza para la adsorción como si se efectúa para la desorción. En efecto, la humedad de equilibrio debe presentar el mismo valor tanto si el cálculo se realiza con los datos adquiridos durante la adsorción como si se utilizan los datos de la desorción.

En el mismo artículo 1 se evaluó la porosidad y la estructura porosa de los diferentes materiales mediante las técnicas de caracterización descritas en el apartado 3.3. Las micrográficas obtenidas con el microscopio electrónico de barrido y las porosimetrías por intrusión de mercurio señalaron una mayor presencia de poros de pequeño tamaño, en el rango de los mesoporos, en las composiciones que contenían gibbsita. Además, las isotermas de adsorción/desorción con nitrógeno gas y las distribuciones de tamaño de poro obtenidas a partir de ellas mostraron un mayor volumen de poros en el rango de los mesoporos y unos menores diámetros medios de tamaño de poro para la composición optimizada con mejor comportamiento regulador de humedad. De esta forma, se constató, aunque de forma únicamente cualitativa, la relación existente entre regulación de humedad y presencia de mesoporos.

## 5.2 Desarrollo de soportes sostenibles con residuos en su composición

Siguiendo los principios de la economía circular y la reducción del impacto medioambiental, se plantearon nuevas composiciones de soportes de baldosas de revestimiento o azulejos que permitieran la revalorización de residuos en su composición. Sobre estos soportes se depositaría el recubrimiento funcional, obteniéndose baldosas altamente sostenibles, no sólo por la eficiencia energética que se conseguiría mediante la regulación de humedad y la reducción de la ventilación, sino también por la reutilización de residuos y la disminución de uso de materias primas.

El trabajo que se realizó siguiendo estos planteamientos dio lugar al **artículo número 2**. En este artículo se comparan, a nivel de laboratorio, las propiedades de una composición estándar de baldosa de revestimiento con las propiedades de composiciones formuladas con los residuos seleccionados en diferentes proporciones. Los residuos y materias primas empleadas ya fueron descritas en el apartado 3.1.2; siendo éstos tiesto triturado de baldosas cocidas defectuosas, polvo de mármol y cenizas volantes de central térmica, junto a una arcilla de alta plasticidad para posibilitar la preparación cerámica mediante compactación por prensado.

Los resultados obtenidos a partir de este trabajo son muy prometedores para composiciones que incorporan en torno a 50 % de residuo o incluso ligeramente superior, siendo no tan interesantes para la composición con mayor porcentaje de residuo (75 %). Así, se puso de manifiesto la posibilidad de formular soportes de

baldosas de revestimiento con un porcentaje de residuos igual a 55 % con unas propiedades tecnológicas aceptables en un amplio rango de temperaturas de cocción, una microestructura similar a la composición estándar con presencia de las mismas fases cristalinas, una resistencia mecánica incluso superior al estándar y, en general, un buen comportamiento durante el prensado y la cocción.

A pesar de los buenos resultados obtenidos a escala de laboratorio, a nivel industrial se decidió utilizar una composición de gres porcelánico estándar para el soporte de la baldosa con el recubrimiento funcional. Esta decisión se tomó en base al mayor valor añadido del gres porcelánico, con mayor interés comercial para la empresa fabricante y participante en el proyecto de investigación que ha dado lugar a esta tesis, y por las dificultades en trasladar los resultados de laboratorio a escala industrial en tiempos tan breves (problemas de acopio de cantidades suficientes de residuo, ajuste fino de la procesabilidad industrial, realización de ensayos de producto acabado que garanticen la calidad del producto en baldosas de mayor formato, etc.).

La utilización de soportes de gres porcelánico para las baldosas cerámicas finales con la funcionalidad reguladora supuso un inconveniente adicional desde el punto de vista técnico por la mayor temperatura de cocción del producto (1200 °C) frente a las baldosas de revestimiento (1100-1140 °C). Por esa razón, fue necesario abordar con mayor detalle la influencia de la temperatura sobre la estructura porosa con mesoporos, a sabiendas del efecto perjudicial que a priori puede tener la temperatura sobre la porosidad y el tamaño de los poros, y el efecto composicional para mejorar y compensar la previsible pérdida de efectividad de la regulación de humedad.

### **5.3 Adecuación y optimización de las composiciones para el recubrimiento funcional a un ciclo de cocción de gres porcelánico**

Puesto que la temperatura máxima de cocción del gres porcelánico esmaltado es superior a la temperatura de cocción para el azulejo, en primer lugar, se analizó el efecto que ejerce la temperatura de sinterización sobre la funcionalidad reguladora, lo que dio lugar al **artículo número 3**. En él, no sólo se estudiaron las curvas de adsorción/desorción de humedad en función de la temperatura de cocción, sino también los cambios en las principales fases cristalinas y las variaciones en la estructura porosa en cuanto a los mesoporos.

La influencia de la temperatura máxima de cocción sobre la capacidad de regulación de humedad se evaluó en la composición industrial con gibbsita. Esta composición fue la que mostró un mejor comportamiento para regular la humedad de las cuatro indicadas en el apartado de materiales. De acuerdo con el análisis mineralógico, el material está compuesto mayoritariamente de gibbsita con cantidades apreciables de talco y otros compuestos cerámicos comunes como arcillas y cuarzo.

Los resultados del artículo relativos a las curvas de adsorción y desorción de humedad en función de la temperatura máxima de cocción, desde 1050 °C hasta 1250 °C, ponen de manifiesto el notable efecto que la temperatura ejerce sobre la capacidad de regulación de humedad, con unas cantidades máximas de agua adsorbidas y en equilibrio que disminuyen al aumentar la temperatura máxima de cocción o sinterización. Además, las constantes de sorción aumentan con la temperatura debido a la menor presencia de mesoporos

para rellenar por condensación capilar y el mayor tamaño de éstos. En efecto, tanto las porosimetrías de mercurio como las adsorciones de nitrógeno gas realizadas confirman las variaciones en tamaños y volúmenes de poro con la temperatura de cocción. A mayor temperatura, los poros de menor tamaño desaparecen y se produce un fenómeno de coalescencia hacia tamaños de poro mayores. El fenómeno es más acusado a partir de temperaturas superiores a 1200 °C.

El trabajo de investigación realizado también constató que el mayor deterioro de la estructura mesoporosa a partir de 1200 °C está relacionado con la aparición de la fase alfa alúmina (corindón), la cual ya empieza a observarse en el difractograma de la muestra cocida a 1150 °C, pero con un pico de muy baja intensidad. En este sentido, resulta relevante la micrografía tomada con el microscopio electrónico de barrido para la muestra sinterizada a 1250 °C en la que se observa claramente la cristalización de alfa alúmina. Por el contrario, en las micrografías de las muestras sinterizadas a menores temperaturas, únicamente se identifican aglomerados de alúmina en forma de láminas o plaquetas que se corresponden con las microestructuras propias de las alúminas de transición, las cuales se forman a temperaturas más bajas, antes de la fase alfa, y todavía mantienen una proporción notable de la estructura porosa con mesoporos.

Otro avance destacado al analizar el efecto de la temperatura máxima de cocción sobre la capacidad de regulación de humedad y la microestructura porosa en composiciones con gibbsita, fue la constatación de la existencia de una relación lineal entre la humedad de equilibrio y la superficie específica determinada por el método BET. De este modo, es posible afirmar que la capacidad de regulación de humedad de un material queda determinada por su superficie específica; es decir, a mayor superficie específica, mayor es la cantidad de agua que podrá adsorber el material y mayor es su capacidad para regular la humedad. Por su parte, la constante de velocidad de sorción, que determina la celeridad o cinética a la que se producen los procesos de adsorción y desorción, se encuentra directamente relacionada con la permeabilidad de la estructura porosa, evidenciándose una relación lineal entre la constante de sorción y el producto de la porosidad por el cuadrado del diámetro medio, el cual está vinculado con la permeabilidad según la ecuación de Hagen-Poiseuille [104].

Una vez puesto de manifiesto el efecto perjudicial que tiene el aumento de la temperatura máxima de cocción sobre la capacidad de regulación de humedad y la estructura porosa, el trabajo de investigación continuó desarrollando y optimizando las composiciones para el recubrimiento funcional. En base a esta línea, se preparó el **artículo número 4** que analiza el efecto de la composición sobre la capacidad de autorregulación de humedad. En concreto, en el artículo se aborda el efecto que tiene la adición de gibbsita y cuarzo sobre la composición de partida del artículo 3. La gibbsita es el componente clave en la regulación de humedad debido a la estructura particular que presenta, la cual se conserva todavía aceptablemente en las alúminas de transición en las que se transforma durante el ciclo de cocción. El cuarzo es un componente que permite aumentar el coeficiente de dilatación, demasiado bajo en la composición de partida para ser aplicado directamente sobre sustratos de gres porcelánico, y debería actuar como un inerte desde el punto de vista de la regulación de humedad, pero finalmente tuvo su importancia por el efecto que provoca en la estructura porosa.

Como en principio cabía esperar, la adición de gibbsita incrementa la capacidad de regulación de humedad, de modo que las composiciones con mayor contenido en gibbsita presentan una cantidad de agua adsorbida

y en equilibrio, calculada de acuerdo con el modelo de pseudo-segundo orden de Lagergren, más elevadas. Ello es consecuencia de los cambios que se producen en la estructura porosa. Un mayor contenido en gibbsita causa un aumento en el volumen de mesoporos y disminuye el tamaño de éstos, lo que en definitiva se traduce en un incremento de la superficie específica.

Por otro lado, la adición de cuarzo tiene un efecto muy limitado en la superficie específica, la cual incluso disminuye ligeramente, puesto que el cuarzo presenta una estructura muy diferente a la gibbsita y no aporta mesoporos a la composición. Sin embargo, un incremento en el contenido de cuarzo sí aumenta la porosidad abierta y el volumen total de poros. De este modo, la adición de cuarzo tiene un efecto sobre los poros de mayor tamaño que se traduce en una mayor permeabilidad y un aumento generalizado de las constantes de velocidad de los fenómenos de adsorción y desorción. Por tanto, aunque el cuarzo no tiene capacidad para aumentar la cantidad de agua adsorbida en el proceso de regulación de humedad, origina cambios en la cinética del proceso.

## 5.4 Diseño y fabricación de baldosas con recubrimiento funcional

A partir de las formulaciones desarrolladas con gibbsita, el componente fundamental que determina la regulación de humedad según se ha comprobado, se preparó la barbotina o suspensión acuosa para el recubrimiento funcional. Esta suspensión se aplicó sobre soportes de gres porcelánico hexagonales previamente engobados, pues el engobe facilita la adhesión entre soporte y recubrimiento y reduce las tensiones de acoplamiento entre capas. A nivel de laboratorio se realizó un estudio de la influencia del espesor de recubrimiento sobre el comportamiento regulador de las piezas. Los detalles del diseño y fabricación de las baldosas con el recubrimiento funcional se recogen en el **artículo número 5**.

Los ensayos de adsorción y desorción de humedad de piezas con diferentes espesores de recubrimiento funcional pusieron de manifiesto el efecto del espesor sobre la capacidad de regulación de humedad, de modo que, a mayor espesor de recubrimiento, mayor es la cantidad de agua adsorbida por unidad de superficie, con una tendencia aproximadamente lineal. Ello posibilita establecer estrategias personalizadas de regulación de humedad en función de las variaciones de humedad relativa de las estancias donde finalmente se colocará el producto, la superficie a recubrir o cantidad de producto a instalar y el volumen o cantidad de aire total del habitáculo. Por supuesto, existirán limitaciones de espesor máximo y mínimo debido a la propia aplicación industrial (a campana) y a la tendencia a deformar o curvar las piezas. Por defecto, las baldosas se fabricaron aplicando una cantidad de recubrimiento igual a  $800 \text{ g/m}^2$ , lo que se traduce en un espesor de capa tras la cocción de aproximadamente  $300 \text{ }\mu\text{m}$ .

Sobre el recubrimiento funcional se realizaron diferentes pruebas de decoración para conseguir efectos estéticos acordes a las tendencias actuales de mercado para las baldosas cerámicas. Si bien inicialmente se utilizaron tintas inkjet y granillas, las baldosas finales se decoraron mediante tintas y esmaltes líquidos aplicados mediante tecnología de impresión por inyección, utilizando cabezales de distinta descarga. La función de estas capas decorativas es doble. Por un lado, se trata de dotar a la baldosa de la apariencia estética deseada; por otro, la capa decorativa debe actuar como protección del recubrimiento funcional al

tratarse de una capa con elevada porosidad, aumentando la resistencia mecánica superficial y la resistencia al manchado. Además, el esmalte debe aplicarse siguiendo un patrón discontinuo, dejando como mínimo el 10 % de la superficie sin cubrir, de modo que se evite sellar completamente la superficie del recubrimiento funcional y se posibilite el intercambio de vapor de agua con el ambiente.

Finalmente, las baldosas se cocieron siguiendo un ciclo de cocción industrial estándar para gres porcelánico esmaltado, con una temperatura máxima de cocción de 1185 °C. Los ensayos de adsorción y desorción de humedad sobre fragmentos de baldosas terminadas confirmaron la correcta funcionalidad de regulación de éstas en el nivel esperado.

## **5.5 Validación de la tecnología de regulación de humedad mediante baldosas con recubrimiento funcional**

La validación de la tecnología pasiva de regulación de humedad se realizó a partir de demostradores alicatados interiormente. En un demostrador se utilizaron las baldosas fabricadas con el recubrimiento funcional, mientras que en otro demostrador se utilizaron las baldosas de gres porcelánico esmaltado convencional. En ambos demostradores se instalaron los equipos necesarios para modificar la humedad relativa del aire según lo comentado en el apartado 3.2.3, monitorizándose los cambios mediante el uso de los sensores adecuados y el registro de su evolución con el tiempo. Los resultados más destacados se recogen en el artículo 5.

Puesto que los demostradores se construyeron de forma idéntica, a excepción del recubrimiento de las paredes interiores que se realizó con baldosas con y sin el recubrimiento funcional, la comparación en la evolución de la humedad relativa en su interior cuando se introducen cambios mediante los humidificadores y deshumidificadores instalados permite establecer el efecto del recubrimiento sobre la humedad y su capacidad de regulación. En este sentido, en el artículo 5 se comprobó el efecto amortiguador de las baldosas con recubrimiento a lo largo de diferentes ciclos de humidificación (humedad relativa alta) y deshumidificación (humedad relativa baja). Durante el período de funcionamiento del humidificador, la humedad relativa máxima alcanzada en el demostrador con baldosas con recubrimiento funcional fue inferior a la humedad del demostrador con baldosas convencionales y evolucionó más rápidamente hacia humedades más bajas, próximas a la zona de confort. Una variación de humedad atenuada también se constató en el demostrador con las baldosas reguladoras durante el período de funcionamiento del deshumidificador.



# **CAPÍTULO 6**

## **CONCLUSIONES**



En este trabajo de investigación se ha abordado el diseño de recubrimientos funcionales para baldosas cerámicas con el fin de autorregular la humedad en espacios interiores. Se ha realizado un análisis de la regulación de humedad mediante las baldosas desarrolladas, incluyendo una validación de la tecnología en condiciones similares a las de uso final, atendiendo diferentes cuestiones como la composición del recubrimiento, el efecto de la temperatura de cocción y la aplicabilidad sobre diferentes sustratos cerámicos. Las principales conclusiones que se extraen son las siguientes:

- Es posible regular la humedad en espacios interiores mediante baldosas con un recubrimiento funcional formulado a partir de composiciones que contienen mineral gibbsita como componente clave para la regulación. Estas composiciones presentan una microestructura porosa con notable presencia de mesoporos (2-50 nm), los cuales determinan los procesos de adsorción y desorción de humedad al producirse el llenado y vaciado de los mismos por fenómenos de condensación capilar.
- La capacidad de regulación de humedad puede caracterizarse a partir de las curvas isotermas de adsorción y desorción de humedad. De acuerdo con la investigación realizada, las curvas siguen un modelo cinético de pseudo-segundo orden, cuyas ecuaciones para la desorción de humedad han sido desarrolladas en esta investigación. A partir de las regresiones lineales es posible calcular los parámetros cinéticos (contenido de humedad de equilibrio y constante de velocidad) que definen los procesos de adsorción y desorción.
- Se ha constatado que la humedad de equilibrio del modelo cinético es proporcional a la superficie específica determinada por método BET, la cual está relacionada con la cantidad y tamaño de los mesoporos que, en última instancia, son los responsables de la capacidad de adsorción y desorción del material. En cuanto a la constante de velocidad, se ha comprobado que depende de la permeabilidad o accesibilidad del vapor de agua a través del interior de la estructura porosa, la cual depende de la porosidad abierta y el tamaño medio de poro.
- La temperatura de cocción afecta en gran medida a la capacidad de regulación de humedad, con una humedad de equilibrio que disminuye a medida que aumenta la temperatura. Ello es debido a los cambios microestructurales que experimenta la gibbsita durante el proceso de sinterización. Hasta 1200 °C, la gibbsita se encuentra en forma de alúminas de transición con una superficie específica elevada. Sin embargo, esta microestructura colapsa a temperaturas superiores a 1200 °C, donde se produce la cristalización de alfa alúmina (corindón) y, como consecuencia, la capacidad de regulación de humedad se reduce drásticamente.
- La capacidad de regulación de humedad se incrementa de forma apreciable al aumentar la cantidad de gibbsita en la composición. Ello es debido a la mayor proporción de alúmina de transición que se produce tras el tratamiento térmico, con una cantidad más elevada de mesoporos en la estructura de las piezas cocidas.
- La adición de otros compuestos refractarios a la composición, como cuarzo, aumenta en general la porosidad de las piezas tras la cocción, pero sin apenas modificar la cantidad máxima de agua adsorbida ni elevar la cantidad de mesoporos. Sin embargo, la adición de partículas de cuarzo aumenta la proporción de poros de mayor tamaño, lo que conlleva una mejora de la permeabilidad de la estructura porosa y un

incremento significativo de la cinética o velocidad a la que se producen los fenómenos de adsorción y desorción.

- Se ha probado que es técnicamente factible fabricar soportes de baldosas de revestimiento o azulejos incorporando hasta un 55 % en peso de tres residuos disponibles en un área geográfica próxima a la industria cerámica de Castellón. Los residuos utilizados son polvo de mármol, cenizas volantes y restos de baldosas cocidas. Ello tiene gran interés desde el punto de vista de la sostenibilidad y la revalorización de residuos en el seno de la economía circular. Si bien los soportes desarrollados han mostrado propiedades adecuadas tras la cocción a nivel de laboratorio, a escala industrial se han utilizado soportes convencionales de gres porcelánico.
- Se han diseñado y fabricado baldosas cerámicas a escala industrial, incorporando un recubrimiento con capacidad reguladora formulado a partir de la composición desarrollada con gibbsita. El recubrimiento debe tener el espesor suficiente para satisfacer las necesidades de regulación de humedad requeridas y puede decorarse para alcanzar los requisitos estéticos propios de las baldosas cerámicas comunes. Para ello, se ha propuesto un recubrimiento multicapa compuesto por engobe, recubrimiento funcional, decoración mediante tecnología de inyección de tinta y una capa de acabado protectora aplicada en forma de trama. La superficie de recubrimiento funcional no puede sellarse completamente para que se produzca el intercambio de humedad con el ambiente exterior.
- La tecnología pasiva de regulación de humedad en espacios interiores mediante las baldosas con el recubrimiento funcional ha sido validada mediante demostradores. Los ensayos realizados mediante ciclos consecutivos de humidificación y deshumidificación ponen de manifiesto la amortiguación de las variaciones de humedad relativa del demostrador con baldosas funcionales con relación al demostrador con baldosas convencionales, alcanzando más rápidamente humedades dentro de la zona de confort. Además, las baldosas funcionales previenen posibles problemas de condensación, favoreciendo la salud y la confortabilidad del entorno.

# **CAPÍTULO 7**

## **TRABAJO FUTURO**



El presente trabajo de investigación ha permitido desarrollar baldosas con un recubrimiento funcional para regular la humedad en espacios interiores de forma pasiva. Han quedado, sin embargo, algunos aspectos y opciones de mejora que podrían abordarse en trabajos futuros.

En primer lugar, queda pendiente una tarea de explotación y comercialización de las baldosas reguladoras, más allá del realizado en el actual trabajo o en el seno del proyecto que ha permitido la elaboración de esta tesis. En este sentido, existe determinado interés en continuar el desarrollo del producto con nuevos y diferentes diseños al expuesto, mejorar aún más el comportamiento regulador del recubrimiento y variar el espesor de recubrimiento para adecuarse a las distintas necesidades de regulación de humedad. Debería verificarse la capacidad de autorregulación de humedad de las baldosas en estas condiciones para comprobar la validez del producto. También sería deseable disminuir las diferencias en los coeficientes de dilatación de recubrimiento y soporte para reducir las tensiones de acoplamiento y facilitar la obtención de piezas planas, sobre todo en formatos más grandes.

En el caso particular analizado en esta tesis doctoral, el recubrimiento funcional se ha aplicado sobre sustratos de gres porcelánico por el mayor valor comercial que favorece la implementación de nuevas innovaciones. Sin embargo, desde el punto técnico, tiene mucho sentido utilizar el recubrimiento sobre sustratos de baldosas de revestimiento o azulejos. Las baldosas desarrolladas tienen limitaciones de uso en pavimentos por la elevada porosidad del recubrimiento, siendo altamente recomendable su utilización únicamente en paredes interiores. Con esta premisa, adquiere importancia incorporar el recubrimiento sobre las baldosas diseñadas específicamente para tal fin. La menor contracción de los soportes de azulejo, con mayor estabilidad dimensional y porosidad tras la cocción, debería mejorar la compatibilidad con el recubrimiento funcional. Además, la menor temperatura de cocción de los azulejos incrementaría el comportamiento regulador del producto final.

Otro aspecto por considerar es el desarrollo a nivel industrial del soporte con mayor sostenibilidad mediante la incorporación de residuos. En esta línea, sería interesante sustituir la arcilla plástica utilizada de origen internacional por otra nacional con mayor disponibilidad, corrigiendo mediante aditivos u otras materias primas la falta de plasticidad. También se podría estudiar la utilización de cenizas volantes de distinta procedencia, como incineradoras o combustión de biomasa, por la menor disponibilidad de este residuo al estar planificada la reducción o cierre de las centrales térmicas de carbón. En cualquier caso, la realización de los ensayos correspondientes a escala industrial, o semiindustrial en planta piloto, para comprobar la idoneidad de la composición de soporte propuesta y la posterior implementación en la fabricación industrial no ha sido aún llevada a cabo.

Una vía de investigación adicional es el desarrollo de capas decorativas y protectoras específicas para aplicar sobre el recubrimiento. Desde el punto de vista técnico, sería deseable cubrir el recubrimiento funcional mediante una capa que facilitara el intercambio de vapor con el ambiente exterior, fuera impermeable al agua y aumentase aún más la resistencia mecánica superficial y al manchado que la solución propuesta en este trabajo. Para ello se podría optimizar el patrón de trama aplicado, asegurando no sólo la cantidad de superficie sin cubrir sino también perfeccionar la distribución y tamaño de los huecos, o bien estudiar materiales que ofrecieran una microestructura con estas propiedades después de un ciclo de cocción.





# **CAPÍTULO 8**

## **DIFUSIÓN DE RESULTADOS**



En cuanto a la difusión de los resultados, cabe tener presente en primer lugar que las baldosas con el recubrimiento funcional fueron presentadas a los Premios Alfa de Oro de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio del año 2021 (45ª edición) bajo el título “Baldosas cerámicas funcionales con capacidad autorreguladora de humedad”. Estos premios reconocen los proyectos más innovadores en tecnología y diseño dentro de las empresas de los sectores industriales de cerámica y vidrio. El producto fue galardonado con uno de los cuatro premios que anualmente se conceden.

Además, las baldosas se han expuesto en diversas ferias, en el stand situado en el interior de la empresa Realonda, S.A. y en el Museo del Azulejo Manolo Safont de Onda.

Adicionalmente, se han realizado diferentes contribuciones y participaciones en congresos de carácter nacional e internacional, las cuales se enumeran a continuación en orden cronológico. Se adjuntan también las comunicaciones presentadas a los congresos que las solicitan.

**Título:** Modelización de la funcionalidad reguladora de humedad de materiales cerámicos para baldosas

**Autores:** Javier Castellano, Vicente Sanz, Joaquín Javier Conejos, Salvador Vives, Enrique Sánchez

**Nombre del congreso:** LVII Congreso Nacional de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

**Tipo de contribución:** Presentación oral

**Lugar y fecha de celebración:** Castellón, España. Octubre 2020

**Título:** Valorización de residuos de diferentes industrias en la fabricación de baldosas cerámicas

**Autores:** Javier Castellano, Eugeni Cañas, Vicente Sanz, Enrique Sánchez

**Nombre del congreso:** IX Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos

**Tipo de contribución:** Presentación oral

**ISBN:** 978-9962-698-80-7

**Lugar y fecha de celebración:** Ciudad de Panamá, Panamá. Septiembre 2021

**Título:** Análisis de la regulación de humedad mediante baldosas con recubrimiento funcional

**Autores:** Javier Castellano, Vicente Sanz, Joaquín Javier Conejos, Salvador Vives, Enrique Sánchez

**Nombre del congreso:** LVIII Congreso Nacional de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

**Tipo de contribución:** Presentación oral

**Lugar y fecha de celebración:** Madrid, España. Mayo 2022

**Título:** Diseño de un recubrimiento funcional con capacidad autorreguladora de humedad en baldosas cerámicas

**Autores:** Javier Castellano, Vicente Sanz, Joaquín Javier Conejos, Salvador Vives, Enrique Sánchez

**Nombre del congreso:** Qualicer'22. XVII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico

**Tipo de contribución:** Presentación oral

**ISBN:** 978-84-95931-41-2

**Lugar y fecha de celebración:** Castellón, España. Junio 2022

**Título:** Gibbsite-based ceramics for humidity control tiles

**Autores:** Javier Castellano, Vicente Sanz, Eugeni Cañas, Ilaria Pin, Enrique Sánchez

**Nombre del congreso:** Ceramics in Europe 2022. XVII ECerS Conference

**Tipo de contribución:** Presentación oral

**ISBN:** 978-83-942760-9-6

**Lugar y fecha de celebración:** Cracovia, Polonia. Julio 2022







IX SIMPOSIO IBEROAMERICANO DE  
**INGENIERÍA DE RESIDUOS**  
 PANAMÁ, 20 al 24 SEPTIEMBRE del 2021

## VALORIZACIÓN DE RESIDUOS DE DIFERENTES INDUSTRIAS EN LA FABRICACIÓN DE BALDOSAS CERÁMICAS

**Castellano, Javier;** Cañas, Eugeni; Sanz, Vicente; Sánchez, Enrique

Instituto de Tecnología Cerámica (IUTC), Universitat Jaume I (UJI), Av. Vicent Sos Baynat s/n, 12071 Castellón, España, javier.castellano@itc.uji.es

### Resumen

En el marco de la economía circular y la valorización de residuos, el presente trabajo trata sobre la posibilidad de fabricar azulejos cuyos soportes incluyen residuos en su formulación. Los azulejos son baldosas cerámicas indicadas para el revestimiento de paredes que se caracterizan por porosidades y absorciones de agua elevadas. Los residuos seleccionados para formar parte de los soportes sostenibles porosos son tiesto triturado de baldosas cocidas defectuosas, residuos de polvo de mármol y cenizas volantes de central térmica. Los residuos de baldosas cocidas son materiales de interés para la reutilización por su semejanza en composición con el producto a desarrollar. El polvo de mármol, proveniente de la manufactura y manipulación mecánica de bloques de mármol, tiene utilidad como fuente de óxido de calcio en sustitución del carbonato cálcico comúnmente utilizado para generar porosidad. Las cenizas volantes, provenientes de la combustión de carbón en centrales térmicas, son materiales de naturaleza vítrea que han sufrido un proceso térmico a elevada temperatura y por ello son susceptibles de poder integrarse en composiciones de soportes cerámicos. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la correcta formulación de soportes sostenibles porosos a partir de estos residuos en combinación con otros materiales arcillosos en distintas proporciones. De este modo, es posible fabricar soportes porosos para azulejo utilizando un porcentaje de residuos superior a 50 %, obteniéndose unas propiedades en cocido (densidad aparente, contracción lineal y absorción de agua) y unas propiedades mecánicas adecuadas para esta tipología de producto.

### Abstract

Within the framework of the circular economy and waste recovery, this work deals about the possibility of manufacturing ceramic wall tiles whose bodies include wastes in their formulation. These wall tiles are characterised by high porosity and water absorption. The wastes selected to form part of the sustainable porous bodies are crushed scraps of defective fired tiles, marble dust residues and fly ash from thermal power stations. Fired tile waste is a material with interest for reuse due to its compositional similarity to the product to be developed. Marble dust, from the manufacture and mechanical handling of marble blocks, is useful as a source of calcium oxide, replacing the calcium carbonate commonly used to generate porosity. Fly ash, from the combustion of coal in thermal power stations, is a vitreous material that has undergone a thermal process at high temperature and, therefore, it can be integrated into ceramic body compositions. The obtained results show a correct formulation of sustainable porous bodies from these wastes in combination with other clay materials in different proportions. In this way, it is possible to produce porous bodies for wall tiles using a percentage of waste higher than 50 %, obtaining suitable firing properties (bulk density, linear shrinkage and water absorption) and notable mechanical properties for the final product.

**Palabras clave/keywords:** *soporte sostenible, azulejo, tiesto cocido, polvo de mármol, cenizas volantes*

## 1. Introducción

La actividad investigadora para el aprovechamiento de residuos en la fabricación de baldosas cerámicas ha adquirido un enorme protagonismo en la última década. La función del residuo en la composición cerámica puede ser diversa. Los más comunes son los materiales fundentes, como los residuos de vidrio (Tucci et al., 2004), cenizas volantes de central térmica (Chandra et al., 2005), o escorias de altos hornos (Zhao et al., 2015), que pueden emplearse hasta en 10-15 % al sustituir parcialmente a materias primas fundentes como arcilla y/o feldespato, así como residuos de elevada temperatura de fusión, como refractarios o arenas de fundición, sustituyendo en este caso parcialmente al cuarzo, principal material de relleno en las composiciones de baldosas cerámicas (Peng y Qin, 2018; Furlani et al., 2013). También es posible combinar residuos que desarrollen las dos funciones anteriormente descritas, lo que propicia, no sin dificultad, la incorporación de una mayor proporción de material residual en la composición final, hasta un 50 % (Junkes et al., 2012).

En esta investigación se pretende desarrollar una composición de baldosa cerámica de revestimiento en la que las funciones básicas de los ingredientes de la composición sean llevadas a cabo por residuos disponibles a escala industrial. Para ello se partirá de tres tipos de residuos localizados en un entorno próximo a la industria cerámica española ubicada en la provincia de Castellón: residuo de polvo de mármol proveniente de la Región de Murcia (alrededor de 125000 t/año), ceniza volante de la central térmica de Andorra en la provincia de Teruel (alrededor de 50000 t/año) y residuo de baldosas cerámicas cocidas de la propia industria de baldosas cerámicas de Castellón (aproximadamente 200000 t/año). Estos residuos suponen actualmente un importante impacto medioambiental que todavía no ha sido resuelto.

## 2. Metodología

Se han utilizado 3 muestras de residuos provenientes de industrias españolas: corte y tratamiento del mármol (denominado M), ceniza volante (denominado C) y tiesto de baldosas cocidas desechadas (denominado T). Junto a estas muestras, se ha utilizado una arcilla caolinítica de Ucrania (denominada A), empleada habitualmente en la industria. En la Tabla 1 se detalla la composición química determinada por fluorescencia de RX (FRX; Axios, Panalytical) y la composición mineralógica cualitativa determinada por difracción de RX (DRX; difractómetro D8 Advance, Bruker Theta-theta). En esta misma tabla se incluye la composición química y mineralógica de un polvo atomizado industrial de revestimiento poroso utilizado como referencia (composición denominada STD).

Con estas cuatro materias primas (M, C, T y A), se prepararon composiciones cuyo objetivo era maximizar el contenido en residuo reutilizado, tratando de preservar la procesabilidad de la composición y las propiedades finales de las baldosas obtenidas. La Tabla 2 detalla las fórmulas empleadas en las 3 composiciones diseñadas.

Para la preparación de cada composición, inicialmente las baldosas cerámicas cocidas se trituraron en un triturador de mandíbulas y las materias primas, a excepción de la ceniza volante, se molturaron vía seca en un molino de martillos con tamiz de 500  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, las composiciones de la Tabla 2, se molieron con agua en un molino de bolas de laboratorio hasta obtener un residuo sobre tamiz de 63  $\mu\text{m}$  inferior a 8 % en peso, simulando la práctica industrial. Se determinó la distribución de tamaño de partículas por difracción láser (Mastersizer 2000, Malvern) de las cuatro composiciones. Las suspensiones acuosas obtenidas se secaron en lámparas de infrarrojos y el polvo seco se acondicionó a continuación por pulverización con agua hasta una humedad de 5,5 % en peso. Se prensaron probetas cilíndricas de 40 mm de diámetro y 8 mm de espesor con el polvo acondicionado utilizando una presión de 250  $\text{kg}/\text{cm}^2$ . Las probetas prensadas se secaron en estufa de laboratorio a 110 °C durante 24 horas y, una vez secas, se determinó su densidad aparente por el método de Arquímedes. Las probetas secas se cocieron en horno eléctrico de laboratorio (Horno rápido, Pirometrol) hasta temperaturas máximas de cocción que variaron entre 1100 °C y 1160 °C siguiendo un ciclo rápido de cocción de 50 minutos



que trata de simular el que tiene lugar en la industria. Las probetas cocidas se caracterizaron de forma comparativa con la composición STD. Así, se determinó la contracción lineal mediante medida dimensional con pie de rey y la porosidad de las piezas cocidas a partir de la medida de su absorción de agua según norma UNE-EN ISO 10545-3:2018. Finalmente, para evaluar la resistencia mecánica de las probetas cocidas se empleó el método de la compresión diametral, ampliamente descrito en la bibliografía (Mellor y Hawkes, 1971).

Tabla 1. Composición química (% peso) y mineralógica cualitativa de las muestras M, C, T y A y atomizado STD.

Componente	M	C	T	A	STD
SiO <sub>2</sub>	1,2	41,8	66,7	59,0	57,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	24,5	17,6	26,7	15,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	20,0	1,5	1,0	5,3
CaO	52,2	6,1	7,2	0,4	6,3
MgO	2,5	1,2	1,1	0,5	1,8
Na <sub>2</sub> O	0,1	0,2	1,1	0,5	0,4
K <sub>2</sub> O	0,1	1,5	2,1	2,2	3,2
Pérdidas	43,4	0,9	0,5	7,9	9,2
Minoritarios	0,2	3,8	2,2	1,8	0,7
Fases mayoritarias	Calcita	Mullita	Cuarzo	Cuarzo	Caolinita
	Dolomita	Cuarzo	Anortoclasa	Caolinita	Cuarzo
	Cuarzo	Magnesioferrita	Mullita	Illita	Calcita

Tabla 2. Composiciones empleadas en el estudio (% peso).

Componente	C1	C2	C3
Mármol (M)	15	15	15
Ceniza volante (C)	15	20	30
Tiesto triturado (T)	15	20	30
Arcilla (A)	55	45	25

### 3. Resultados y discusión

En la Tabla 3 se detallan los valores de la densidad aparente en seco de las probetas cilíndricas prensadas. Como puede observarse, la densidad aparente de las probetas prensadas disminuye respecto a la composición STD en todos los casos. De hecho, la disminución más importante ya se produce en la composición C1, que incorpora un 45 % de material residual, produciéndose una ligera disminución con los posteriores incrementos de residuo en las composiciones C2 y C3. Para comprender este comportamiento, en la Tabla 3 se incluye los parámetros  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{90}$ , representativos de las distribuciones de tamaño de partículas (DTP) de las composiciones obtenidas por difracción láser. Estos parámetros son los que interceptan respectivamente el 10 %, 50 % y 90 % del volumen acumulado. Como puede observarse, la introducción de residuos supone una modificación sustancial de la anchura

de la DTP, de tal forma que  $d_{50}$  y  $d_{90}$  disminuyen en relación con la composición STD. Una DTP más estrecha conduce a un empeoramiento del empaquetamiento de las partículas y en consecuencia a una disminución de la compacidad según se detalla en la bibliografía (Enrique Sánchez et al., 1998). El efecto no es lineal, ya que se trata de distribuciones continuas obtenidas tras un proceso de molienda fina. Conviene indicar que en todos los casos los valores de densidad aparente se encuentran en el intervalo habitual de la práctica industrial ( $1,8-2,0 \text{ g/cm}^3$ ) (Escardino, 1992).

Tabla 3. Densidad aparente en seco ( $\rho$ ) y parámetros de la DTP ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{90}$ ) de las probetas prensadas.

Composición	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$d_{10} \text{ (}\mu\text{m)}$	$d_{50} \text{ (}\mu\text{m)}$	$d_{90} \text{ (}\mu\text{m)}$
STD	2,02	2,7	10,2	57,7
C1	1,88	1,7	5,1	20,5
C2	1,87	1,8	5,6	28,0
C3	1,86	2,0	7,0	39,1

En la Figura 1 se detallan los diagramas de cocción (variación de la contracción lineal y la absorción de agua de las piezas prensadas con la temperatura máxima de cocción).

Como puede observarse, una composición típica empleada en la fabricación de baldosas de revestimiento poroso (composición STD) se caracteriza por un intervalo inicial de temperaturas (entre  $1100$  y  $1140 \text{ }^\circ\text{C}$ ), en el que tanto la contracción de la pieza como su porosidad (absorción de agua) experimentan poca variación, lo que le confiere a este tipo de composiciones una gran estabilidad dimensional frente a las eventuales variaciones de temperatura que se puedan producir en el procesado industrial. A partir de  $1140 \text{ }^\circ\text{C}$ , se produce un incremento gradual de la contracción y una disminución de la absorción. Este comportamiento es consecuencia de las formulaciones empleadas (E. Sánchez et al., 1990). En efecto, la aportación de óxido alcalinotérreo (generalmente óxido de calcio aportado en forma de carbonato cálcico) facilita la formación de fases cristalinas (wollastonita y anortita fundamentalmente) al reaccionar con la sílice y alúmina provenientes de la descomposición del mineral arcilloso, lo que retrasa el proceso de sinterización a temperaturas más elevadas. El mecanismo de sinterización por reacción ha sido ampliamente descrito en la bibliografía (Klosek-Wawrzyn et al., 2013).

Por su parte, en las formulaciones con residuos se distingue un perfil de las curvas del diagrama de cocción más plano para las composiciones C1 y C2. La composición C3, que incluye una mayor proporción de residuo, se desvía de estos perfiles a consecuencia de la elevada proporción de ceniza volante y su efecto promotor de la sinterización en fase líquida (Zimmer y Bergmann, 2007).

Finalmente, en la Tabla 4 se detallan los resultados obtenidos de resistencia mecánica para las piezas cocidas de la composición STD ( $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y de la composición intermedia C2 ( $1120 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $1140 \text{ }^\circ\text{C}$ ). En la tabla se incluyen los valores de porosidad abierta de las probetas obtenidas. Como puede observarse, la composición propuesta en este estudio supera el valor de resistencia correspondiente a la composición STD, como consecuencia de un mayor grado de sinterización promovido por la presencia de fase vítrea proveniente de la ceniza volante, tal como se indicó anteriormente.

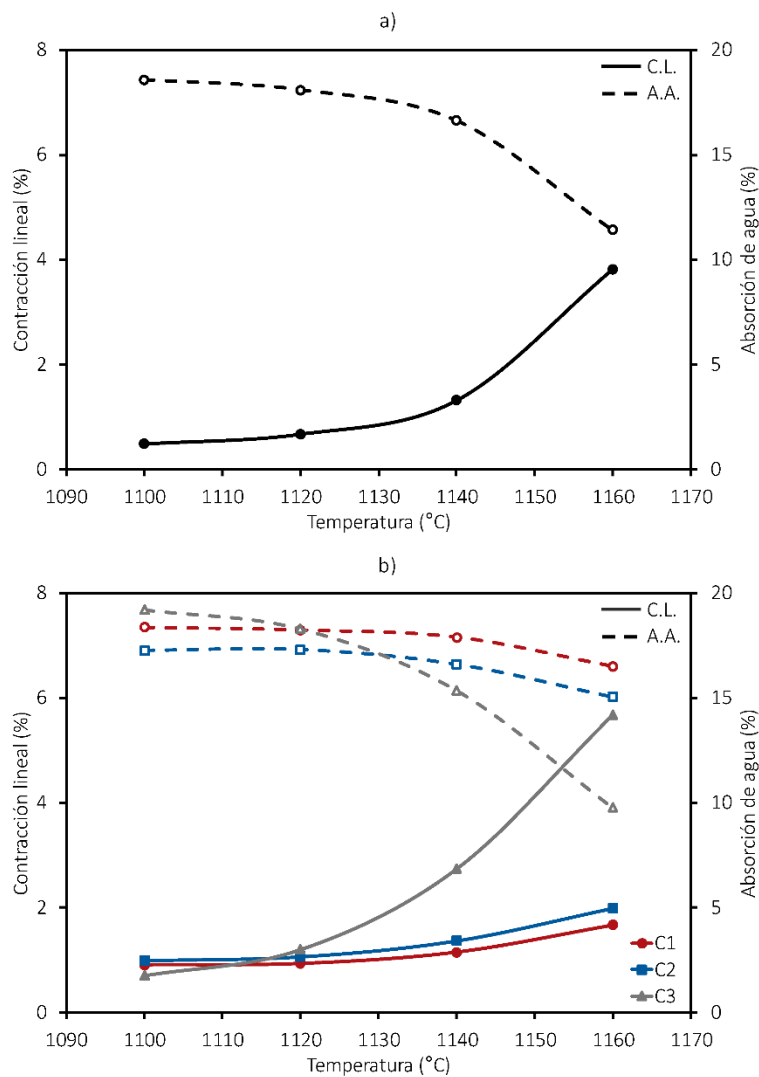


Figura 1. Diagramas de cocción para las composiciones estudiadas: a) STD y b) C1, C2 y C3.

Tabla 4. Resistencia mecánica por compresión diametral ( $\sigma_R$ ) de piezas cocidas a 1100 °C de la composición STD y piezas cocidas a 1120 °C y 1140 °C de la composición C2, incluyendo también los valores de porosidad abierta.

Composición	$\sigma_R$ (MPa)	Porosidad (%)
STD (1100 °C)	8,1	33,1
C2 (1120 °C)	14,0	30,9
C2 (1140 °C)	14,5	29,9

#### 4. Conclusiones

Se han diseñado composiciones para la fabricación de baldosas cerámicas de revestimiento, utilizando tres residuos industriales: polvo de mármol, ceniza volante y tiesto cocido de baldosas, pues todos ellos desempeñan funciones distintas en la composición diseñada. Se ha comprobado que es posible desarrollar baldosas cerámicas cuyo comportamiento durante las etapas del proceso de fabricación

(prensado y cocción), así como las propiedades del producto cocido (porosidad y resistencia mecánica) se asemejan, o en algunos casos superan, a un polvo atomizado industrial utilizado como referencia. En base a los resultados obtenidos, es técnicamente viable desarrollar baldosas cerámicas para revestimiento incorporando hasta un 55 % en peso de los 3 residuos estudiados, manteniendo siempre un 15 % en peso de polvo de mármol que asegure el desarrollo de las fases cristalinas deseadas en el producto cocido.

## 5. Agradecimientos

Agradecimientos al Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) de la Unión Europea por la financiación recibida en el seno del proyecto “CONFORTMA RTC-2017-5904-5 Nuevos materiales para una construcción más sostenible y comfortable”.

## 6. Referencias

- Chandra, N., Agnihotri, N., Bhasin, S., y Khan, A. F. (2005). Effect of addition of talc on the sintering characteristics of fly ash based ceramic tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(1), 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.01.004>
- Escardino, A. (1992). Single-fired ceramic wall tile manufacture. *Qualicer 92*, 111–140.
- Furlani, E., Tonello, G., Aneggi, E., y Maschio, S. (2013). Possible use of waste olivine powders from a foundry process into the ceramic industry: Sintering behaviour of olivine, kaolin and their blends. *Ceramics International*, 39(2), 1257–1263. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.056>
- Junkes, J. A., Prates, P. B., Hotza, D., y Segadães, A. M. (2012). Combining mineral and clay-based wastes to produce porcelain-like ceramics: An exploratory study. *Applied Clay Science*, 69, 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.08.009>
- Klosek-Wawrzyn, E., Malolepszy, J., y Murzyn, P. (2013). Sintering behavior of kaolin with calcite. *Procedia Engineering*, 57, 572–582. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.04.073>
- Mellor, M., y Hawkes, I. (1971). Measurement of tensile strength by diametral compression of discs and annuli. *Engineering Geology*, 5(3), 173–225. [https://doi.org/10.1016/0013-7952\(71\)90001-9](https://doi.org/10.1016/0013-7952(71)90001-9)
- Peng, L., y Qin, S. (2018). Mechanical behaviour and microstructure of an artificial stone slab prepared using a SiO<sub>2</sub> waste crucible and quartz sand. *Construction and Building Materials*, 171, 273–280. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.141>
- Sánchez, E., García, J., Sanz, V., y Ochandio, E. (1990). Raw material selection criteria for the production of floor and wall tiles. *Tile & Brick International*, 6, 15–21.
- Sánchez, Enrique, García-Ten, J., Barba, A., y Beltrán, V. (1998). Estimation of packing density of raw material mixtures used in tile manufacture. *British Ceramic Transactions*, 97(4), 149–154.
- Tucci, A., Esposito, L., Rastelli, E., Palmonari, C., y Rambaldi, E. (2004). Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(1), 83–92. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00121-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00121-3)
- Zhao, L. hua, Wei, W., Bai, H., Zhang, X., y Cang, D. (2015). Synthesis of steel slag ceramics: chemical composition and crystalline phases of raw materials. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 22(3), 325–333. <https://doi.org/10.1007/s12613-015-1077-z>
- Zimmer, A., y Bergmann, C. P. (2007). Fly ash of mineral coal as ceramic tiles raw material. *Waste Management*, 27(1), 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.01.009>





# **DISEÑO DE UN RECUBRIMIENTO FUNCIONAL CON CAPACIDAD AUTORREGULADORA DE HUMEDAD EN BALDOSAS CERÁMICAS**

**J. Castellano<sup>1\*</sup>, V. Sanz<sup>1</sup>, J.J. Conejos<sup>2</sup>, S. Vives<sup>3</sup>, E. Sánchez<sup>1</sup>**

**<sup>1</sup>Instituto Universitario de Tecnología Cerámica (IUTC), Universitat Jaume I (UJI),  
Castellón, España**

**<sup>2</sup>Gimecons Construcciones y Contratas, S.L., Castellón, España**

**<sup>3</sup>Realonda, S.A., Onda, Castellón, España**

## **RESUMEN**

En esta investigación se propone el diseño y puesta a punto de un recubrimiento con capacidad reguladora de humedad que pueda incorporarse sobre cualquier tipo de baldosa cerámica. Para el diseño se ha partido de diversas materias primas de uso común en la industria cerámica que combinadas de forma adecuada son capaces de desarrollar, tras el proceso de cocción, una estructura porosa con capacidad de adsorber y condensar la humedad. También se ha diseñado una variante de una de las composiciones. Estas composiciones cerámicas preparadas se han caracterizado desde el punto de vista de la regulación de humedad, determinando en condiciones isotermas las curvas de adsorción y desorción de humedad de probetas conformadas a partir de ellas.

Se ha comprobado que la nanoestructura porosa de los materiales condiciona las propiedades de regulación de humedad. La autorregulación de humedad se debe fundamentalmente a fenómenos de adsorción superficial y condensación capilar que se relacionan con la cantidad de poros de tamaño nanométrico denominados mesoporos. La estructura porosa de los materiales se ha caracterizado mediante porosimetría por intrusión de mercurio.

Los resultados ponen de manifiesto que una de las composiciones seleccionadas, así como la variante diseñada a partir de ella, presentan una elevada capacidad de regulación de humedad que se preserva cuando se incorpora como recubrimiento sobre un soporte estándar de baldosa cerámica. Además, estas composiciones también presentan una excelente capacidad de adsorción de compuestos orgánicos volátiles (COV). Por otro lado, se ha comprobado que esta funcionalidad se mantiene en un amplio intervalo de temperaturas de cocción. Estos resultados validan la tecnología desarrollada para su uso en los procesos de fabricación de cualquier tipo de baldosa cerámica.

## 1 INTRODUCCIÓN

El aumento de la confortabilidad en viviendas y la reducción de la demanda energética conduce al desarrollo de interiores más herméticos, con menor ventilación y mayor aislamiento térmico. La falta de ventilación puede dar lugar al denominado síndrome del edificio enfermo, el cual se caracteriza por ambientes con condiciones de humedad perjudiciales para las personas y baja calidad de aire. La exposición a este tipo de entornos degradados o poco saludables produce síntomas clínicos sobre sus ocupantes como dolor de cabeza, irritación de membranas mucosas, aumento de alergias e incluso insuficiencia respiratoria [1]. Si bien la regulación de humedad puede realizarse a través de dispositivos eléctricos, el desarrollo de tecnologías pasivas para regular la humedad y purificar el aire en espacios interiores tiene mayor interés desde el punto de vista de la sostenibilidad energética y medioambiental.

En relación con lo anterior, se enmarca el desarrollo de baldosas cerámicas funcionales con capacidad autorreguladora de humedad. Estas baldosas se caracterizan por su potencial para controlar la humedad ambiental y reducir la concentración de contaminantes gaseosos como los compuestos orgánicos volátiles (COV). Materiales cerámicos y baldosas con funcionalidad reguladora de humedad fueron originalmente desarrollados en Japón, país muy sensibilizado con el confort, la salud y la sostenibilidad medioambiental [2]. El componente principal que determina la funcionalidad de estos productos es la alófana, un compuesto amorfo de sílice y alúmina que se encuentra en determinados suelos volcánicos de Japón. La alófana presenta, tras un tratamiento térmico, una microestructura porosa jerarquizada con gran cantidad de mesoporos (poros de pequeño tamaño entre 2 y 50 nm), lo que le concede una capacidad innata para regular la humedad y adsorber compuestos orgánicos como formaldehído o tolueno [3] [4]. Sin embargo, el ámbito local de este mineral limita su utilización y dificulta la expansión de esta tecnología fuera de su país de origen.

Si bien se han realizado diversos estudios sobre la capacidad de regulación de humedad de materiales con superficie específica elevada y tamaño de poro reducido, no se tiene constancia que se hayan comercializado baldosas cerámicas con funcionalidad reguladora más allá de los productos japoneses. Entre los materiales porosos de naturaleza cerámica más ampliamente analizados se encuentran dolomita,



zeolita, gibbsita, diatomita, sepiolita y otros minerales arcillosos tipo montmorillonita en general [5] [6]. La mayoría de estos estudios se han dirigido únicamente a desarrollar microestructuras en las piezas cocidas altamente porosas.

Los trabajos previos ponen de manifiesto que una de las mayores dificultades a la hora de integrar estos materiales porosos en los procesos de fabricación de baldosas cerámicas es la pérdida o deterioro de la nanoestructura porosa después del ciclo de cocción. El deterioro microestructural está relacionado con el efecto de la temperatura sobre la sinterización de las piezas, de modo que se produce una disminución de la porosidad y un aumento del tamaño de los poros asociado al fenómeno de coalescencia de poros [7]. Así, para que el material resulte útil, es necesario que preserve una nanoestructura porosa con elevada cantidad de mesoporos después de un ciclo con temperaturas máximas entre 1100 °C y 1200 °C, algo que no resulta evidente.

Otra dificultad importante es conseguir baldosas con las especificaciones técnicas y estéticas típicas para este tipo de productos, manteniendo en su interior la nanoestructura porosa deseada. La baldosa debe tener un diseño acorde a las tendencias actuales y al mismo tiempo permitir el intercambio de vapor de agua con el ambiente. La práctica seguida hasta ahora ha sido diseñar estructuras porosas en el soporte de la baldosa cerámica lo que da lugar a piezas con una excesiva porosidad que no alcanzan las especificaciones técnicas requeridas en muchas aplicaciones. Una estrategia no explorada en la actualidad consiste en desarrollar recubrimientos porosos que alberguen la funcionalidad reguladora de humedad, depositados sobre soportes cerámicos estándar de baldosas, porosos o no.

Como consecuencia de lo anterior, el presente estudio pretende desarrollar una innovación tecnológica consistente en baldosas cerámicas funcionales con capacidad autorreguladora de humedad, formuladas con materias primas cerámicas de uso común en España, en las que la funcionalidad de regulación de humedad se circunscribe a una capa de recubrimiento sobre un soporte cerámico estándar de azulejo o pavimento. Estas baldosas se caracterizan por su potencial para controlar la humedad ambiental y reducir la concentración de contaminantes gaseosos. Para ello es necesario diseñar un recubrimiento con una estructura porosa jerarquizada con importante presencia de mesoporos para desarrollar la funcionalidad deseada y preservarla tras la cocción. También es objeto del presente estudio, caracterizar y comprobar los requisitos microestructurales en las piezas cocidas que permitan optimizar la funcionalidad reguladora de humedad del recubrimiento.

## **2 EXPERIMENTAL**

### **2.1 MATERIALES Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS**

Para el estudio se partió de diferentes materiales cerámicos comerciales con elevada porosidad, susceptibles de presentar capacidad de adsorción de humedad, siendo los más relevantes los indicados en la tabla 1 (referencias C1, C2, C3 y C4). Estos materiales comprenden una composición de azulejo tradicional que se utiliza como estándar de referencia, una materia prima arcillosa con elevado porcentaje en carbonatos, una composición industrial con 25-30 % de dolomita utilizada para fabricación de cerámica mayólica y un polvo atomizado con óxido de aluminio para cerámica avanzada. Finalmente, en base a la composición de referencia C4, se desarrolló una variante en la que se optimizó la cantidad de óxido de aluminio a fin de

mejorar las propiedades adsorbentes. En esta misma tabla se recogen los componentes mayoritarios de cada composición identificados por difracción de rayos X (D8 Advance, Bruker).

Referencia	Descripción y uso	Componentes mayoritarios		
C1	Atomizado para soportes de azulejo	Calcita	Cuarzo	Caolinita
C2	Arcilla para ladrillos y tejas	Calcita	Dolomita	Cuarzo
C3	Atomizado para cerámica mayólica	Dolomita	Cuarzo	Caolinita
C4	Atomizado para cerámica avanzada	Gibbsita	Cuarzo	Caolinita
C5	Variación de C4 con más Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gibbsita	Cuarzo	Caolinita

**Tabla 1.** Materiales cerámicos porosos considerados en el estudio

A partir de los materiales pulverulentos se obtuvieron probetas de laboratorio por prensado uniaxial, las cuales se secaron y se cocieron en horno eléctrico siguiendo un ciclo rápido hasta temperaturas máximas entre 1020 y 1120 °C de acuerdo con la práctica industrial.

## 2.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Los ensayos de adsorción y desorción de humedad se realizaron en una cámara climática (HC2020, Heraeus Vötsch) manteniendo la temperatura constante durante todo el ensayo y modificando la humedad relativa según conveniencia. Inicialmente, se colocaron las probetas en el interior de la cámara, se fijó la temperatura a 23 °C y la humedad relativa a 50 % durante un mínimo de 16 horas para alcanzar el equilibrio. Las piezas se pesaron obteniendo  $m_0$ , se volvieron a introducir en la cámara aumentando la humedad relativa a 90 % y se realizaron pesadas a períodos de tiempo crecientes ( $m_t$ ) durante 24 horas. La cantidad de agua adsorbida para cada período de tiempo se calculó como porcentaje incremental respecto a  $m_0$ . A continuación, se determinó la desorción de humedad de forma análoga, variando la humedad relativa de 90 % a 50 % y realizando las pesadas correspondientes. Por su parte, la capacidad reguladora de humedad (CRH) se determinó a partir del promedio de las cantidades de agua absorbida y liberada por desorción durante un tiempo determinado (8 o 24 horas), expresadas por unidad de masa ( $m_0$ ) o superficie de muestra.

La microestructura porosa se observó mediante el análisis de las muestras con un microscopio electrónico de barrido (Quanta 200 FEG, FEI Company) y la determinación de las distribuciones de tamaños de poro mediante porosimetría de intrusión de mercurio, utilizando un porosímetro de mercurio automatizado (AutoPore IV 9500, Micromeritics).

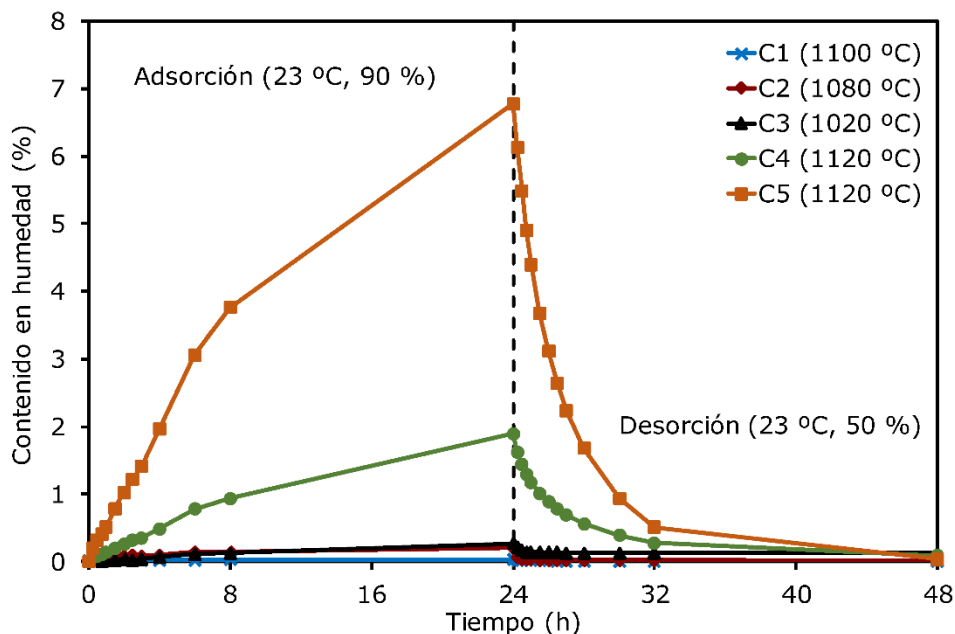
La distinta capacidad de adsorción de compuestos orgánicos volátiles y contaminantes gaseosos se determinó mediante captadores pasivos Radiello con dos sustancias modelo de distinta naturaleza: formaldehído y amoniaco. Los ensayos se realizaron introduciendo muestras de los materiales a ensayar en dos recipientes de 20 L junto con disoluciones acuosas de los contaminantes para alcanzar unas

concentraciones teóricas de  $0,36 \text{ mg/m}^3$  ( $\approx 0,3 \text{ ppm}$ ) con el formaldehído y  $7 \text{ mg/m}^3$  ( $10 \text{ ppm}$ ) y  $14 \text{ mg/m}^3$  ( $20 \text{ ppm}$ ) en el caso del amoniaco. Dependiendo del contaminante se utilizaron captadores con cartuchos diferentes y técnicas analíticas apropiadas. Para el formaldehído se usaron cartuchos con 2,4-dinitrofenilhidracina y análisis por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC). En el caso del amoniaco se hizo uso de cartuchos de polietileno microporoso impregnados con ácido fosfórico y se determinó la cantidad de amonio mediante espectrometría visible.

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

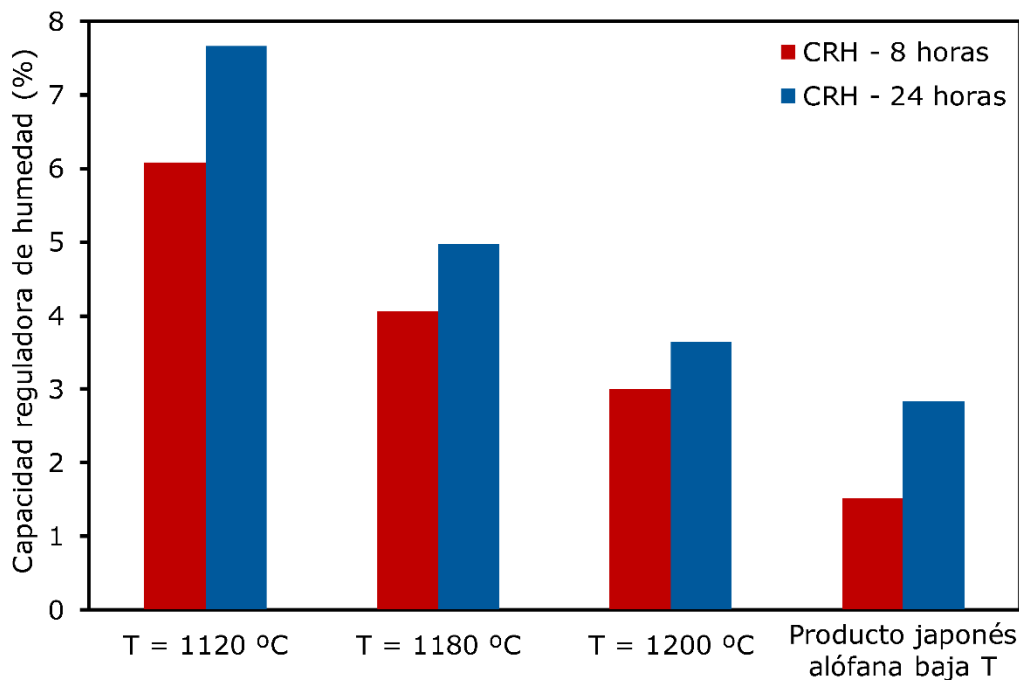
#### 3.1 VALORACIÓN DE LA CAPACIDAD REGULADORA DE HUMEDAD DE LAS MUESTRAS

La figura 1 muestra las curvas de adsorción y desorción de humedad a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  de las piezas cocidas a las temperaturas indicadas entre paréntesis. La mayor adsorción corresponde a las piezas de la composición C5, que experimentan un aumento del contenido de humedad de aproximadamente  $7 \%$ . La muestra C4 también adsorbe una cantidad apreciable de agua, con incrementos de peso de alrededor de  $2 \%$  en 24 horas. Las restantes muestras (C1, C2 y C3) muestran adsorciones de agua mucho más discretas, por lo que su potencial como materiales con funcionalidad reguladora de la humedad es muy limitado, en especial la muestra estándar de referencia C1 que presenta una regulación nula. La comparación en cuanto a la cinética de los procesos (pendientes de las curvas) muestra que la desorción de la humedad se produce a un ritmo más rápido que la adsorción. Más del  $60 \%$  de la cantidad total de agua se adsorbe en períodos de tiempo de 8 horas y más del  $90 \%$  del proceso de desorción se completa en períodos inferiores a 8 horas.



**Figura 1.** Curvas isotermas de adsorción y desorción de humedad durante ciclos de 24 horas para las muestras cocidas a las temperaturas indicadas en paréntesis

Para constatar el efecto de la temperatura sobre la regulación de humedad, se realizaron cocciones a diferentes temperaturas sobre piezas de la composición C5, obteniéndose los resultados de la figura 2. En la figura se representa la capacidad reguladora de humedad (CRH) de las muestras cocidas a 1120 °C, 1180 °C y 1200 °C en ciclos de 8 y 24 horas. Los resultados se expresan en porcentaje con respecto a la masa inicial de producto y se comparan con los correspondientes a los productos japoneses basados en alófana y sinterizados a temperaturas más bajas [4]. A partir de la figura 2 se advierte que el aumento de la temperatura máxima de cocción disminuye la capacidad de regulación de humedad, aunque los valores aún siguen siendo elevados a 1200 °C en relación con los productos con alófana. Por tanto, se confirma que el material mantiene una capacidad de regulación notable aun cuando la sinterización se realiza siguiendo un ciclo a más alta temperatura, como ocurre en el caso del gres porcelánico.

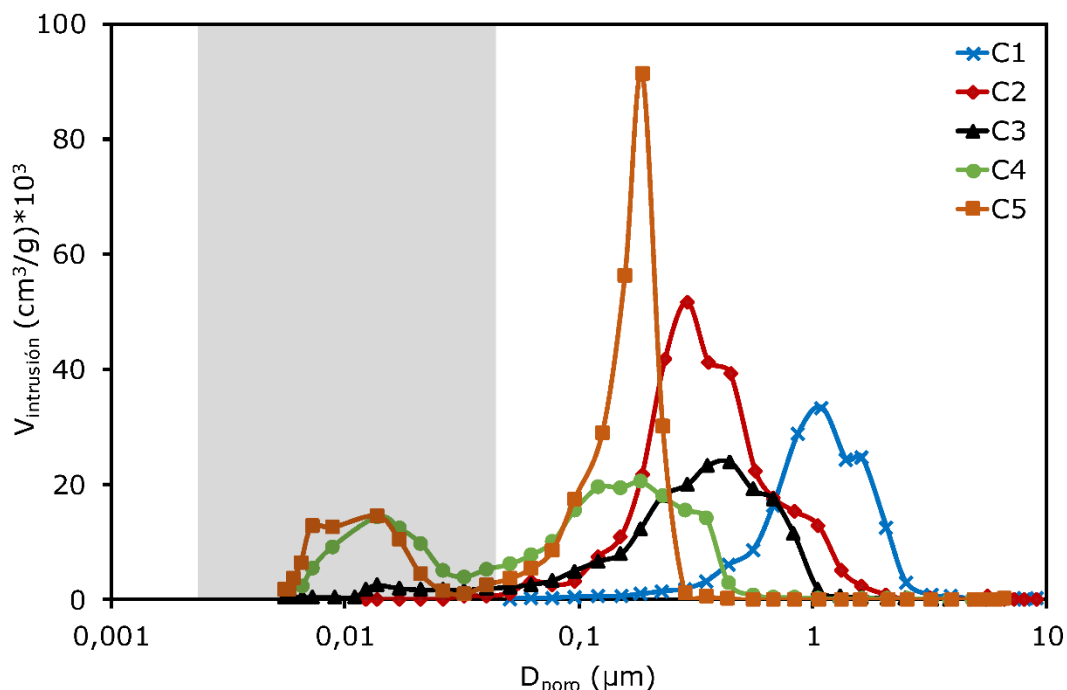


**Figura 2.** Capacidad reguladora de humedad (CRH) a diferentes temperaturas de cocción en comparación con un producto basado en alófana a baja temperatura

### 3.2 MICROESTRUCTURA POROSA Y RELACIÓN CON LA REGULACIÓN DE HUMEDAD

La microestructura porosa condiciona los fenómenos de condensación capilar y difusión de vapor de agua en el interior del material, los cuales determinan la regulación de humedad. La microestructura de los materiales se caracterizó a partir de las distribuciones de tamaños de poro por porosimetría de mercurio, obteniéndose los resultados de la figura 3 y la tabla 2. En la gráfica de la figura 3 se distingue la presencia de poros de tamaño reducido, entre 0,005 y 0,04  $\mu\text{m}$  (5-40 nm), en las muestras C4 y C5. Estos poros se corresponden con la zona de mesoporos (2-50 nm), responsables de la capacidad de regulación de humedad a partir de fenómenos de condensación capilar

según la ecuación de Kelvin [8]. Se constata, además, que la regulación de humedad no depende de la porosidad del material, determinada por el volumen total de poros ( $V_p$ ) y el porcentaje de porosidad abierta (P), pues la muestra C2 presenta unos valores elevados para estos parámetros (próximos a los de la composición C5), pero una regulación de humedad muy limitada según la figura 1. Se desprende, por tanto, que para conseguir un control de la humedad mediante materiales con funcionalidad autorreguladora no es suficiente con aumentar la porosidad total de éstos, sino que es necesario aumentar la cantidad de poros de tamaño pequeño o mesoporos (2-50 nm).

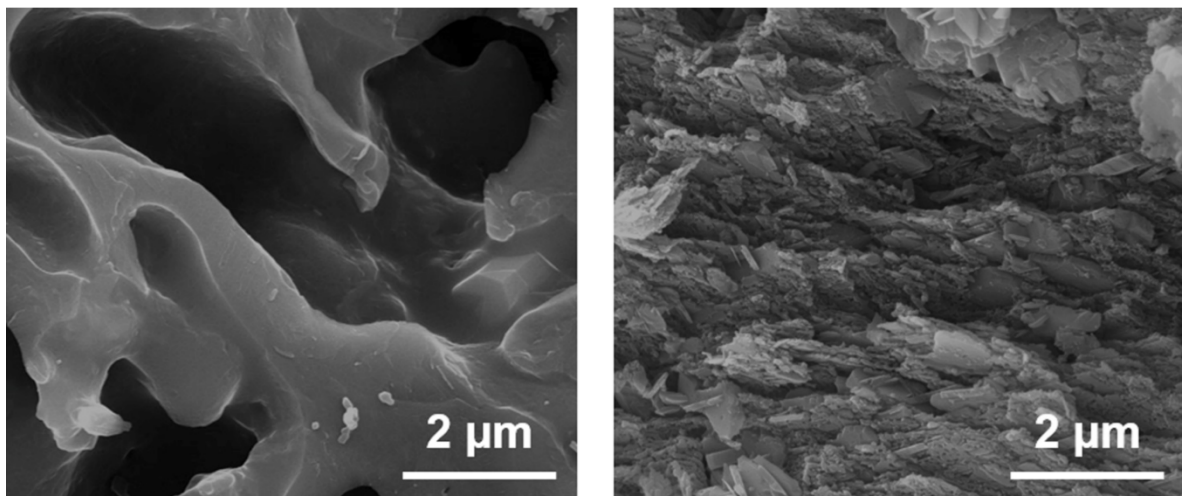


**Figura 3.** Distribuciones de tamaños de poro determinadas por porosimetría de mercurio (región de mesoporosidad sombreada)

Referencia	$d_{50}$	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	P (%)
C1	1,20	0,188	33,7
C2	0,36	0,327	49,1
C3	0,37	0,202	38,8
C4	0,12	0,244	40,4
C5	0,16	0,364	51,7

**Tabla 2.** Diámetro medio de poro ( $d_{50}$ ), volumen total de poros ( $V_p$ ) y porcentaje de porosidad abierta (P) determinados por porosimetría de mercurio

La microestructura se analizó también por microscopía electrónica de barrido (MEB). Las micrografías correspondientes a un soporte poroso de azulejo convencional (muestra C1) y un material con funcionalidad reguladora de humedad (muestra C4) se muestran en la figura 4. Las imágenes confirman las diferencias observadas. La muestra C1 presenta una microestructura con poros redondeados de tamaño en torno a  $1\ \mu\text{m}$  o superior, típica de los materiales porosos sinterizados empleados para fabricación de baldosas. El material con capacidad reguladora de humedad (micrografía de la derecha) presenta una microestructura más compleja y jerarquizada, con poros de tamaño reducido y mayor heterogeneidad, en la que se distinguen zonas o grupos de partículas en forma de láminas o plaquetas de pequeño espesor que albergan, en su disposición, poros de pequeño tamaño (submicrónico), muy inferior a los observados en la figura de la izquierda.

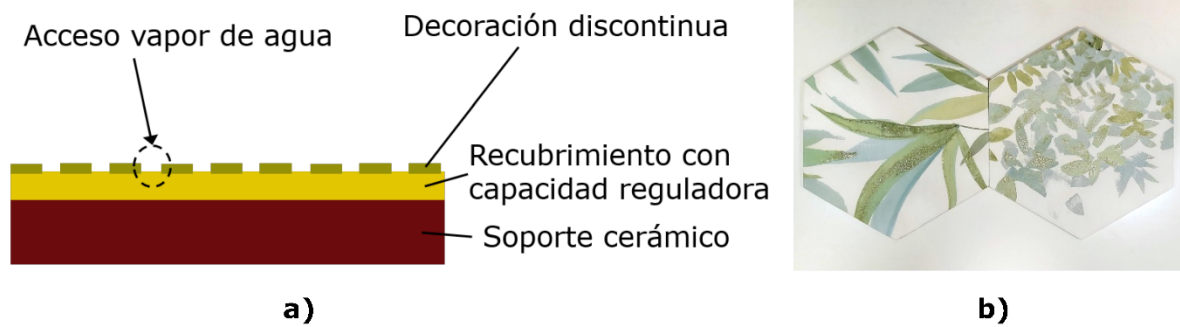


**Figura 4.** Micrografías MEB de un soporte poroso de azulejo convencional (izquierda) y un material con capacidad reguladora de humedad (derecha)

### 3.3 INTEGRACIÓN DE LOS MATERIALES REGULADORES EN BALDOSAS CERÁMICAS

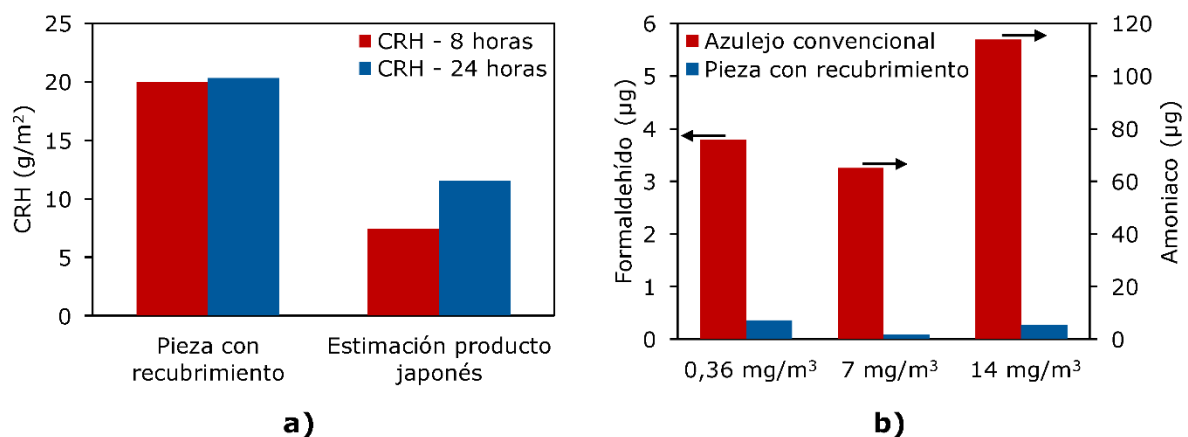
Tras el desarrollo y caracterización de los materiales reguladores de humedad, es necesario incorporar estos materiales en baldosas cerámicas a fin de conseguir la funcionalidad, manteniendo a la vez las prestaciones del producto. Para ello, se deben considerar dos aspectos fundamentales: i) la configuración de la baldosa debe permitir el contacto del vapor de agua ambiental con el material regulador, aun cuando se realice el esmaltado y decoración del producto y ii) el coste del producto debe ser lo suficientemente competitivo para permitir la implementación de la tecnología en la construcción común de viviendas y recintos. Atendiendo a estas dos consideraciones, las baldosas se diseñan de acuerdo con el esquema de la figura 5. Así, las baldosas reguladoras constan de un soporte cerámico tradicional sobre el que se deposita una capa continua a modo de recubrimiento funcional que confiere la capacidad reguladora de humedad al producto. Sobre el recubrimiento funcional se aplican el resto de capas de decoración, pero evitando el sellado completo de la superficie mediante aplicaciones en discontinuo por tecnología inkjet en combinación o no con otras técnicas complementarias. La fabricación de estas baldosas siguió el mismo esquema de la

práctica industrial. En la misma figura 5 se observa una fotografía piezas obtenidas en producción industrial.



**Figura 5.** a) Esquema de configuración de baldosas con funcionalidad reguladora de humedad, b) Fotografía de baldosas obtenidas a escala industrial

Finalmente, con el objeto de validar la funcionalidad del recubrimiento, se determinó la capacidad reguladora de humedad y la adsorción de COV de piezas preparadas según el esquema de la figura 5 con soportes de gres porcelánico, cocidas siguiendo el ciclo habitual a temperatura máxima en torno a 1180 °C. En la figura 6 se detallan los resultados obtenidos tras el ensayo de adsorción-desorción a 8h y 24h (figura 5a) y adsorción de formaldehído y adsorción de amoniaco (figura 5b). En todos los casos, se comparan los resultados con los de piezas comerciales. Como puede observarse, la pieza diseñada presenta una excelente capacidad reguladora de humedad, muy superior a la de un producto japonés con alófana (estimación realizada a partir de datos comerciales). También se observa una capacidad de adsorción de compuestos volátiles muy superior a un producto poroso comercial (pieza de revestimiento poroso de monococción) con cantidades de contaminante que se reducen en porcentaje superior a 90 %. Los resultados obtenidos confirman la validez del material formulado para el recubrimiento y del diseño de baldosa industrial realizado.



**Figura 6.** a) Capacidad reguladora de humedad (CRH), b) Adsorción de formaldehído y amoniaco a dos concentraciones

## 4 CONCLUSIONES

Se han analizado 4 composiciones utilizadas en la industria cerámica para evaluar sus propiedades para su uso en baldosas con funcionalidad de regulación de humedad, así como una composición diseñada a partir de una de ellas. Las piezas de las composiciones que contienen gibbsita dan lugar a la mejor regulación de la humedad.

La regulación de la humedad depende de la microestructura porosa, principalmente de la presencia de mesoporos (2-50 nm). Los fenómenos de adsorción y desorción están relacionados con el llenado y vaciado de los mesoporos por condensación capilar. La cantidad y el tamaño de los mesoporos definen la capacidad de regulación de la humedad del material. En ausencia de mesoporos, la porosidad restante, por muy alta que sea, tiene poca influencia en la capacidad de regulación de la humedad.

A partir de la composición con mayor capacidad reguladora, se ha diseñado una baldosa cerámica en la que se incorpora esta composición como recubrimiento. Sobre el recubrimiento se aplican el resto de capas de decoración, pero evitando el sellado completo de la superficie mediante aplicaciones en discontinuo por tecnología inkjet. La fabricación de estas baldosas ha seguido el mismo esquema de la práctica industrial. Se ha comprobado que la capacidad reguladora de humedad y de adsorción de COV se mantiene en las baldosas fabricadas, obteniéndose valores de regulación de humedad y de adsorción de COV muy superiores a los de productos comerciales.

## 5 AGRADECIMIENTOS

Se agradece a los organismos públicos, Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España y Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) de la Unión Europea, por la financiación recibida en el seno del proyecto CONFORTMA RTC-2017-5904-5. Se agradece la colaboración de la empresa Vicar en el desarrollo de composiciones.



## 6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Burge, P.S. "Sick building syndrome". *Occupational and Environmental Medicine*, 61 (2004) 185-190.
- [2] Ishida, E.H. "Canalización de las fuerzas de la naturaleza – Los materiales conscientes del ser humano y de la tierra pueden crear nuevas olas". VIII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico, QUALICER 2004, Castellón (España).
- [3] Fukumizu, H.; Yokoyama, S. "Study on a new humidity controlling material porous soil "allophane" – Evaluation of humidity controlling performance in practical houses". *Resources Processing*, 52 (2005) 59-64.
- [4] Watanabe, O.; Fukumizu, H.; Ishida, E.H. "Desarrollo de un material de construcción con control autónomo de la humedad mediante mesoporos". X Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico, QUALICER 2008, Castellón (España).
- [5] Gómez-Tena, M.P.; Bengochea, M.A.; Sánchez, E.; Guaita, L.; Machí, C. "Desarrollo de formulaciones cerámicas con capacidad reguladora de humedad para el confort ambiental". XII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico, QUALICER 2012, Castellón (España).
- [6] Vu, D.H.; Wang, K.S.; Bac, B.H.; Nam, B.X. "Humidity control materials prepared from diatomite and volcanic ash". *Construction and Building Materials*, 38 (2013) 1066-1072.
- [7] Barba, A.; Beltrán, V.; Felú, C.; García, J.; Ginés, F.; Sánchez, E.; Sanz, V. "Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas". Instituto de Tecnología Cerámica, 2ª ed (2002).
- [8] Sing, K.S.W.; Williams, R.T. "Historical aspects of capillarity and capillary condensation". *Microporous and Mesoporous Materials*, 154 (2012) 16-18.



# **CAPÍTULO 9**

## **APÉNDICE**



A continuación, se adjuntan las autorizaciones de los coautores de las publicaciones científicas de que consta esta tesis doctoral por compendio de artículos. Con ello, los coautores renuncian incluir cualquiera de las publicaciones en otra tesis doctoral.



Vicente Sanz Solana, como coautor doy mi **autorización** a Javier Castellano Brull para la presentación de las siguientes publicaciones como parte de su tesis doctoral.

Relación de publicaciones:

- J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez, Assessment of humidity self-regulation functionality for ceramic tiles, J. Eur. Ceram. Soc. 42 (2022) 716-723.  
doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.10.025
- J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez, Industry-scalable wall tile composition based on circular economy, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 61 (2022) 374-382.  
doi: 10.1016/j.bsecv.2022.03.003
- J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez, Effect of firing temperature on humidity self-regulation functionality in a ceramic tile composition, J. Eur. Ceram. Soc. 42 (2022) 6236-6243.  
doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.058
- J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez, Compositional effect on humidity self-regulation functionality in gibbsite-based ceramic tiles, Ceram. Int. 48 (2022) 36318-36325.  
doi: 10.1016/j.ceramint.2022.08.191
- J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez, Engineering and scaling-up ceramic tiles with humidity self-regulation functionality, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. (2023) Article in press  
doi: 10.1016/j.bsecv.2023.01.003

Asimismo, **renuncio** a poder utilizar estas publicaciones como parte de otra tesis doctoral.

Y para que conste firmo el presente documento,

SANZ SOLANA  
VICENTE - 22545079L

Firmado digitalmente por SANZ  
SOLANA VICENTE - 22545079L  
Fecha: 2023.02.28 17:15:14  
+01'00'

Castellón, 28 de febrero de 2023

Todo ello, atendiendo al artículo 28 del Reglamento de los estudios de doctorado de la Universitat Jaume I de Castelló, regulados por el RD 99/2011, en la Universitat Jaume I (Aprobado en la sesión nº 8/2020 del Consejo de Gobierno de 02 /10/2020):

“(…)

4. En el caso de publicaciones conjuntas, todas las personas coautoras deberán manifestar explícitamente su autorización para que la doctoranda o doctorando presente el trabajo como parte de su tesis y la renuncia expresa a presentar este mismo trabajo como parte de otra tesis doctoral. Esta autorización se adjuntará como documentación en el momento del inicio de evaluación de la tesis.

Eugeni Cañas Recacha, como coautor doy mi **autorización** a Javier Castellano Brull para la presentación de las siguientes publicaciones como parte de su tesis doctoral.


Relación de publicaciones:

- J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez, Assessment of humidity self-regulation functionality for ceramic tiles, J. Eur. Ceram. Soc. 42 (2022) 716-723.  
doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.10.025
- J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez, Industry-scalable wall tile composition based on circular economy, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 61 (2022) 374-382.  
doi: 10.1016/j.bsecv.2022.03.003
- J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez, Effect of firing temperature on humidity self-regulation functionality in a ceramic tile composition, J. Eur. Ceram. Soc. 42 (2022) 6236-6243.  
doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.058
- J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez, Compositional effect on humidity self-regulation functionality in gibbsite-based ceramic tiles, Ceram. Int. 48 (2022) 36318-36325.  
doi: 10.1016/j.ceramint.2022.08.191
- J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez, Engineering and scaling-up ceramic tiles with humidity self-regulation functionality, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. (2023) Article in press  
doi: 10.1016/j.bsecv.2023.01.003

Asimismo, **renuncio** a poder utilizar estas publicaciones como parte de otra tesis doctoral.

Y para que conste firmo el presente documento,

EUGENI CAÑAS  
RECACHA -  
NIF:20904281H



Firmado digitalmente por EUGENI  
CAÑAS RECACHA - NIF:20904281H  
Fecha: 2023.02.28 13:17:48 +01'00'

Castellón, 28 de febrero de 2023

Todo ello, atendiendo al artículo 28 del Reglamento de los estudios de doctorado de la Universitat Jaume I de Castelló, regulados por el RD 99/2011, en la Universitat Jaume I (Aprobado en la sesión nº 8/2020 del Consejo de Gobierno de 02 /10/2020):

“(…)

4. En el caso de publicaciones conjuntas, todas las personas coautoras deberán manifestar explícitamente su autorización para que la doctoranda o doctorando presente el trabajo como parte de su tesis y la renuncia expresa a presentar este mismo trabajo como parte de otra tesis doctoral. Esta autorización se adjuntará como documentación en el momento del inicio de evaluación de la tesis.



Enrique Sánchez Vilches, como coautor doy mi **autorización** a Javier Castellano Brull para la presentación de las siguientes publicaciones como parte de su tesis doctoral.

Relación de publicaciones:

- J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez, Assessment of humidity self-regulation functionality for ceramic tiles, J. Eur. Ceram. Soc. 42 (2022) 716-723.  
doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.10.025
- J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez, Industry-scalable wall tile composition based on circular economy, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 61 (2022) 374-382.  
doi: 10.1016/j.bsecv.2022.03.003
- J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez, Effect of firing temperature on humidity self-regulation functionality in a ceramic tile composition, J. Eur. Ceram. Soc. 42 (2022) 6236-6243.  
doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.058
- J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez, Compositional effect on humidity self-regulation functionality in gibbsite-based ceramic tiles, Ceram. Int. 48 (2022) 36318-36325.  
doi: 10.1016/j.ceramint.2022.08.191
- J. Castellano, V. Sanz, E. Cañas, E. Sánchez, Engineering and scaling-up ceramic tiles with humidity self-regulation functionality, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. (2023) Article in press  
doi: 10.1016/j.bsecv.2023.01.003

Asimismo, **renuncio** a poder utilizar estas publicaciones como parte de otra tesis doctoral.

Y para que conste firmo el presente documento,

SANCHEZ  
VILCHES  
ENRIQUE JAVIER  
- 22541691N

Firmado digitalmente  
por SANCHEZ VILCHES  
ENRIQUE JAVIER -  
22541691N  
Fecha: 2023.02.28  
16:33:42 +01'00'

Castellón, 28 de febrero de 2023

Todo ello, atendiendo al artículo 28 del Reglamento de los estudios de doctorado de la Universitat Jaume I de Castelló, regulados por el RD 99/2011, en la Universitat Jaume I (Aprobado en la sesión nº 8/2020 del Consejo de Gobierno de 02 /10/2020):

“(…)

4. En el caso de publicaciones conjuntas, todas las personas coautoras deberán manifestar explícitamente su autorización para que la doctoranda o doctorando presente el trabajo como parte de su tesis y la renuncia expresa a presentar este mismo trabajo como parte de otra tesis doctoral. Esta autorización se adjuntará como documentación en el momento del inicio de evaluación de la tesis.



# **CAPÍTULO 10**

## **BIBLIOGRAFÍA**



- [1] Y. Wang, J. Kuckelkorn, F.Y. Zhao, D. Liu, A. Kirschbaum, J.L. Zhang, Evaluation on classroom thermal comfort and energy performance of passive school building by optimizing HVAC control systems, *Build. Environ.* 89 (2015) 86–106. doi:10.1016/j.buildenv.2015.02.023
- [2] Aislamiento térmico del edificio. <https://www.cienciasambientales.org.es/index.php/conoce-la-energia-de-tu-vivienda/eficiencia-energetica/aislamiento-termico-del-edificio>
- [3] D. Evin, A. Ucar, Energy impact and eco-efficiency of the envelope insulation in residential buildings in Turkey, *Appl. Therm. Eng.* 154 (2019) 573–584. doi:10.1016/j.applthermaleng.2019.03.102
- [4] T.B. Tabrizi, G. Hill, M. Aitchison, The impact of different insulation options on the life cycle energy demands of a hypothetical residential building, *Procedia Eng.* 180 (2017) 128–135. doi:10.1016/j.proeng.2017.04.172
- [5] O. Seppänen, Ventilation strategies for good indoor air quality and energy efficiency, *Int. J. Vent.* 6 (2008) 297–306. doi:10.1080/14733315.2008.11683785
- [6] IDAE, Proyecto SECH-SPAHOUSEC. Análisis del consumo energético del sector residencial en España, 2011.
- [7] P.S. Burge, Sick building syndrome, *Occup. Env. Med.* 61 (2004) 185–190. doi:10.1136/oem.2003.008813
- [8] B.L. Wang, T. Takigawa, Y. Yamasaki, N. Sakano, D.H. Wang, K. Ogino, Symptom definitions for SBS (sick building syndrome) in residential dwellings, *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 211 (2008) 114–120. doi:10.1016/j.ijheh.2007.03.004
- [9] Síndrome del edificio enfermo, ¿en qué consiste? - Acexia. <https://acexia.com/sindrome-edificio-enfermo>
- [10] D. Kong, H. Liu, Y. Wu, B. Li, S. Wei, M. Yuan, Effects of indoor humidity on building occupants' thermal comfort and evidence in terms of climate adaptation, *Build. Environ.* 155 (2019) 298–307. doi:10.1016/j.buildenv.2019.02.039
- [11] M. Sato, S. Fukayo, E. Yano, Adverse environmental health effects of ultra-low relative humidity indoor air, *J. Occup. Health.* 45 (2003) 133–136.
- [12] T. Psomas, D. Teli, S. Langer, P. Wahlgren, P. Wargocki, Indoor humidity of dwellings and association with building characteristics, behaviors and health in a northern climate, *Build. Environ.* 198 (2021) 107885. doi:10.1016/j.buildenv.2021.107885
- [13] W.J. Fisk, Q. Lei-Gomez, M.J. Mendell, Meta-analyses of the associations of respiratory health effects with dampness and mold in homes, *Indoor Air.* 17 (2007) 284–296. doi:10.1111/j.1600-0668.2007.00475.x
- [14] L.G. Hersoug, Viruses as the causative agent related to “dampness” and the missing link between allergen exposure and onset of allergic disease, *Indoor Air.* 15 (2005) 363–366. doi:10.1111/j.1600-0668.2005.00382.x
- [15] A. Ahlawat, A. Wiedensohler, S.K. Mishra, An overview on the role of relative humidity in airborne transmission of SARS-CoV-2 in indoor environments, *Aerosol Air Qual. Res.* 20 (2020) 1856–1861. doi:10.4209/aaqr.2020.06.0302
- [16] x5057S1C.GIF (1495x1024). <https://www.fao.org/3/X5057S/x5057S1C.GIF>
- [17] Humidificación el sistema inmune de los hospitales contra las infecciones. <https://www.mundohvacr.com.mx/2020/06/humidificacion-el-sistema-inmune-de-los-hospitales-contra-las-infecciones>
- [18] O.F. Osanyintola, C.J. Simonson, Moisture buffering capacity of hygroscopic building materials: experimental facilities and energy impact, *Energy Build.* 38 (2006) 1270–1282. doi:10.1016/j.enbuild.2006.03.026
- [19] M. Santamouris, Cooling the buildings – past, present and future, *Energy Build.* 128 (2016) 617–638. doi:10.1016/j.enbuild.2016.07.034

- [20] R. Pacheco, J. Ordóñez, G. Martínez, Energy efficient design of building: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 3559–3573. doi:10.1016/j.rser.2012.03.045
- [21] H.S. Yang, H.J. Kim, H.J. Park, B.J. Lee, T.S. Hwang, Water absorption behavior and mechanical properties of lignocellulosic filler-polyolefin bio-composites, *Compos. Struct.* 72 (2006) 429–437. doi:10.1016/j.compstruct.2005.01.013
- [22] B. Zhou, Z. Chen, Experimental study on the hygrothermal performance of zeolite-based humidity control building materials, *Int. J. Heat Technol.* 34 (2016) 407–414. doi:10.18280/ijht.340309
- [23] IDAE, Consumos del sector residencial en España. Información básica, 2011.
- [24] Ministerio para la Transición Energética y el Reto Demográfico, Factores de emisión. Registro de huella de carbono, compensación y proyectos de absorción de dióxido de carbono, 2022.
- [25] UNE-EN 14411:2016, Baldosas cerámicas. Definiciones, clasificación, características, evaluación y verificación de la constancia de las prestaciones, y marcado, 2016.
- [26] ISO 13006:2018, Ceramic tiles – Definitions, classification, characteristics and marking, 2018.
- [27] ISO 10545-3:2018, Ceramic tiles – Part 3: Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density, 2018.
- [28] F.X. Molina-Morales, L. Martínez-Cháfer, D. Valiente-Bordanova, Disruptive technological innovations as new opportunities for mature industrial clusters. The case of digital printing innovation in the Spanish ceramic tile cluster, *Investig. Reg. - J. Reg. Res.* 39 (2017) 39–97.
- [29] V. Sanz, Inkjet printing technology for ceramic tile decoration, *Qualicer* (2014) 1–15.
- [30] El sector | ASCER. <https://portal.ascer.es/el-sector>
- [31] ASCER, Impacto socioeconómico y fiscal del sector de azulejos y pavimentos cerámicos en España: 2021, 2022.
- [32] ITC, ASCER, El sector español de fabricantes de baldosas. Una comparativa “pre-in-post” crisis, 2017.
- [33] S. Niederhäusern, M. Bondi, F. Bondioli, Self-cleaning and antibacteric ceramic tile surface, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 10 (2013) 949–956. doi:10.1111/J.1744-7402.2012.02801.X
- [34] A. Monero, M.J. Orts, A. Gozalbo, J.F. Noguera, Development of ceramic glaze compositions with bactericidal and fungicidal properties, *Qualicer* (2010) 1–9.
- [35] E.H. Ishida, R. Furukawa, *Nature technology: creating a fresh approach to technology and lifestyle*, Springer, Japan, 2013. doi:10.1007/978-4-431-54613-9
- [36] TOP | ECOCARAT. <https://www.inaxecocarat.com>
- [37] O. Watanabe, E.H. Ishida, H. Maeda, Development of an autonomous humidity controlling building material by using mesopores, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan.* 33 (2008) 489–492. doi:10.14723/tmrsj.33.489.
- [38] Rooms Gallery | ECOCARAT. <https://www.inaxecocarat.com/roomsgallery/index.html>
- [39] K. Wada, The distinctive properties of andosols, in: *Adv. Soil Sci.* Vol. 2, Springer, EEUU, 1985: pp. 173–229. doi:10.1007/978-1-4612-5088-3\_4
- [40] K.S.W. Sing, R.T. Williams, Historical aspects of capillarity and capillary condensation, *Microporous Mesoporous Mater.* 154 (2012) 16–18. doi:10.1016/j.micromeso.2011.09.022
- [41] C. Arai, T. Mizutani, Y. Murase, T. Hanakawa, Y. Sano, Measurement of pore distribution by water vapour adsorption, *J. Soc. Powder Technol. Japan.* 20 (1983) 115–121. doi:10.4164/sptj.20.115
- [42] H. Lan, Z. Jing, J. Li, J. Miao, Y. Chen, Influence of pore dimensions of materials on humidity self-regulating performances, *Mater. Lett.* 204 (2017) 23–26. doi:10.1016/j.matlet.2017.05.095
- [43] D.H. Vu, K.S. Wang, B.H. Bac, B.X. Nam, Humidity control materials prepared from diatomite and volcanic ash, *Constr. Build. Mater.* 38 (2013) 1066–1072. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.09.040

- [44] O. Watanabe, H. Fukumizu, H. Ishida, Effect on reduction of harmful substances by using porous material with meso-pores, in: 2005 4th Int. Symp. Environ. Conscious Des. Inverse Manuf., IEEE, 2005: pp. 143–144. doi:10.1109/ecodim.2005.1619189
- [45] R. Dales, M. Raizenne, Residential exposure to volatile organic compounds and asthma, *J. Asthma*. 41 (2004) 259–270. doi:10.1081/jas-120026082
- [46] O. Watanabe, H. Fukumizu, E.H. Ishida, Development of an autonomous humidity controlling building material by using mesopores, *Qualicer* (2008) 19–29.
- [47] P. Du, P. Yuan, D. Liu, S. Wang, H. Song, H. Guo, Calcination-induced changes in structure, morphology, and porosity of allophane, *Appl. Clay Sci.* 158 (2018) 211–218. doi:10.1016/j.clay.2018.03.035
- [48] M.J. Lee, H.J. Lee, K. Kim, H.J. Hwang, Fabrication of humidity control ceramics from drinking-water treatment sludge and Onggi soil, *J. Korean Ceram. Soc.* 53 (2016) 362–366. doi:10.4191/kcers.2016.53.3.362
- [49] J. Kameshima, H. Kobayashi, Humidity-controlling functional material and process for the production thereof, EP1075867A1, 1998.
- [50] Design & Innovation | Kale. <https://www.kale.com.tr/tr-en/innovations>
- [51] P. Cong, Y. Cheng, Advances in geopolymer materials: a comprehensive review, *J. Traffic Transp. Eng. (English Ed.)* 8 (2021) 283–314. doi:10.1016/j.jtte.2021.03.004
- [52] R.M. German, Coarsening in sintering: grain shape distribution, grain size distribution, and grain growth kinetics in solid-pore systems, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 35 (2010) 263–305. doi:10.1080/10408436.2010.525197
- [53] F. Akhtar, Y. Rehman, L. Bergström, A study of the sintering of diatomaceous earth to produce porous ceramic monoliths with bimodal porosity and high strength, *Powder Technol.* 201 (2010) 253–257. doi:10.1016/j.powtec.2010.04.004
- [54] M.P. Gómez-Tena, M.A. Bengochea, E. Sánchez, L. Guaita, C. Machí, Development of ceramic formulations with humidity-regulating capability for environmental comfort, *Qualicer* (2012) 1–14.
- [55] W. Tian, A. Shui, S. Ke, L. Huang, X. Xi, C. He, W. Chen, B. Du, Low-temperature preparation of humidity self-regulating porous ceramics with high strength performance, *Mater. Lett.* 243 (2019) 128–131. doi:10.1016/j.matlet.2019.02.019
- [56] F. Caturla, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, Adsorption-desorption of water vapor by natural and heat-treated sepiolite in ambient air, *Appl. Clay Sci.* 15 (1999) 367–380. doi:10.1016/S0169-1317(99)00030-7
- [57] D.D. Eisenhour, R.K. Brown, Bentonite and its impact on modern life, *Elements*. 5 (2009) 83–88. doi:10.2113/gselements.5.2.83
- [58] P.S. Santos, H.S. Santos, S.P. Toledo, Standard transition aluminas. Electron microscopy studies, *Mater. Res.* 3 (2000) 104–114. doi:10.1590/s1516-14392000000400003
- [59] B. Xu, P. Smith, L. De Silva, The Bayer digestion behaviour of transition aluminas formed from roasted gibbsite, *Int. J. Miner. Process.* 122 (2013) 22–28. doi:10.1016/j.minpro.2013.04.003
- [60] Q. Liu, A. Wang, X. Wang, P. Gao, X. Wang, T. Zhang, Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous  $\gamma$ -alumina from boehmite sol, *Microporous Mesoporous Mater.* 111 (2008) 323–333. doi:10.1016/j.micromeso.2007.08.007
- [61] M. Hajjaji, S. Kacim, Clay - calcite mixes: sintering and phase formation, *Br. Ceram. Trans.* 103 (2004) 29–32. doi:10.1179/096797804225012701
- [62] A. Escardino, J. García-Ten, M. Soriano, Study of calcite decomposition during wall tile firing, *Qualicer* (2006) 265–278.
- [63] J.L. Amorós, M.J. Orts, S. Mestre, J. Garcia-Ten, C. Feliu, Porous single-fired wall tile bodies: influence of quartz particle size on tile properties, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 17–28. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.08.001

- [64] Y.S. Ho, G. McKay, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Saf. Environ. Prot.* 76 (1998) 332–340. doi:10.1205/095758298529696
- [65] M. Ungarish, C. Aharoni, Kinetics of chemisorption: deducing kinetic laws from experimental data, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 77 (1981) 975–985. doi:10.1039/F19817700975
- [66] S.H. Chien, W.R. Clayton, Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44 (1980) 265–268. doi:10.2136/SSSAJ1980.03615995004400020013X
- [67] Z. Hu, S. Zheng, Z. Sun, Y. Chen, Y. Yan, Influence of pore structure on humidity control performance of diatomite, *Sci. Technol. Built Environ.* 23 (2017) 1305–1313. doi:10.1080/23744731.2017.1317576
- [68] E. Levänen, T. Mäntylä, Effect of sintering temperature on functional properties of alumina membranes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 613–623. doi:10.1016/s0955-2219(01)00334-x
- [69] S. Diamond, Mercury porosimetry: an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1517–1525. doi:10.1016/S0008-8846(00)00370-7
- [70] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619. doi:10.1351/pac198557040603
- [71] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic Press, 1999. doi:10.1016/b978-0-12-598920-6.x5000-3
- [72] A.K. Ladavos, A.P. Katsoulidis, A. Iosifidis, K.S. Triantafyllidis, T.J. Pinnavaia, P.J. Pomonis, The BET equation, the inflection points of N<sub>2</sub> adsorption isotherms and the estimation of specific surface area of porous solids, *Microporous Mesoporous Mater.* 151 (2012) 126–133. doi:10.1016/j.micromeso.2011.11.005.
- [73] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. doi:10.1021/ja01269a023
- [74] S. Brunauer, J. Skalny, E.E. Bodor, Adsorption on nonporous solids, *J. Colloid Interface Sci.* 30 (1969) 546–552. doi:10.1016/0021-9797(69)90423-8
- [75] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380. doi:10.1021/ja01145a126
- [76] S. Mestre, A. Gozalbo, M.M. Lorente-Ayza, E. Sánchez, Low-cost ceramic membranes: a research opportunity for industrial application, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 3392–3407. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.054
- [77] N.V. Boltakova, G.R. Faseeva, R.R. Kabirov, R.M. Nafikov, Y.A. Zakharov, Utilization of inorganic industrial wastes in producing construction ceramics. Review of Russian experience for the years 2000–2015, *Waste Manag.* 60 (2017) 230–246. doi:10.1016/j.wasman.2016.11.008
- [78] G. Boschi, G. Masi, G. Bonvicini, M.C. Bignozzi, Sustainability in Italian ceramic tile production: evaluation of the environmental impact, *Appl. Sci.* 10 (2020) 1–15. doi:10.3390/app10249063
- [79] C. Zanelli, S. Conte, C. Molinari, R. Soldati, M. Dondi, Waste recycling in ceramic tiles: a technological outlook, *Resour. Conserv. Recycl.* 168 (2021) 105289. doi:10.1016/j.resconrec.2020.105289
- [80] S. Kumar, K.K. Singh, P. Ramachandrarao, Effects of fly ash additions on the mechanical and other properties of porcelainised stoneware tiles, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 5917–5922. doi:10.1023/a:1012936928769.
- [81] J.E. Enrique, E. Monfort, I. Celades, G. Mallol, Water saving techniques in the Spanish tile industry, *Tile Brick Int.* 16 (2000) 12–17.
- [82] E. Monfort, J. García-Ten, M. Monzó, S. Mestre, J.C. Jarque, Recycling red-fired tile scrap in red-firing floor and wall tile compositions, *Tile Brick Int.* 16 (2000) 420–427.
- [83] A. Tucci, L. Esposito, E. Rastelli, C. Palmonari, E. Rambaldi, Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing

- agent in a porcelain stoneware tile mix, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 83–92.  
doi:10.1016/s0955-2219(03)00121-3
- [84] E.P. Almeida, M.E.A. Carreiro, A.M. Rodrigues, H.S. Ferreira, L.N.L. Santana, R.R. Menezes, G.A. Neves, A new eco-friendly mass formulation based on industrial mining residues for the manufacture of ceramic tiles, *Ceram. Int.* 47 (2021) 11340–11348. doi:10.1016/j.ceramint.2020.12.260
- [85] L. Peng, S. Qin, Mechanical behaviour and microstructure of an artificial stone slab prepared using a SiO<sub>2</sub> waste crucible and quartz sand, *Constr. Build. Mater.* 171 (2018) 273–280.  
doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.03.141
- [86] H. Zouaoui, J. Bouaziz, Performance enhancement of the ceramic products by adding the sand, chamotte and waste brick to a porous clay from Bir Mcherga (Tunisia), *Appl. Clay Sci.* 143 (2017) 430–436. doi:10.1016/j.clay.2017.04.015
- [87] M. Pal, S. Das, S. Gupta, S.K. Das, Thermal analysis and vitrification behavior of slag containing porcelain stoneware body, *J. Therm. Anal. Calorim.* 124 (2016) 1169–1177.  
doi:10.1007/s10973-015-5179-7
- [88] M.A. Montero, M.M. Jordán, M.B. Almendro-Candel, T. Sanfeliu, M.S. Hernández-Crespo, The use of a calcium carbonate residue from the stone industry in manufacturing of ceramic tile bodies, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 186–189. doi:10.1016/j.clay.2008.08.003
- [89] T. Aydin, M. Tarhan, B. Tarhan, Addition of cement kiln dust in ceramic wall tile bodies, *J. Therm. Anal. Calorim.* 136 (2019) 527–533. doi:10.1007/s10973-018-7615-y
- [90] J.A. Junkes, P.B. Prates, D. Hotza, A.M. Segadães, Combining mineral and clay-based wastes to produce porcelain-like ceramics: an exploratory study, *Appl. Clay Sci.* 69 (2012) 50–57.  
doi:10.1016/j.clay.2012.08.009
- [91] ISO 9277:2010, Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method, 2010.
- [92] I. González, E. Galán, A. Miras, M.A. Vázquez, CO<sub>2</sub> emissions derived from raw materials used in brick factories. Applications to Andalusia (Southern Spain), *Appl. Clay Sci.* 52 (2011) 193–198.  
doi:10.1016/j.clay.2011.01.003
- [93] N.U. Kockal, Utilisation of different types of coal fly ash in the production of ceramic tiles, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 51 (2012) 297–304. doi:10.3989/cyv.412012
- [94] E. Sánchez, J. García-Ten, V. Sanz, A. Moreno, Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution, *Ceram. Int.* 36 (2010) 831–845. doi:10.1016/j.ceramint.2009.11.016
- [95] R. Van Grieken, A. Markowicz, *Handbook of X-ray spectrometry* (2nd ed), CRC press, EEUU, 2001.
- [96] E.H. Kisi, Rietveld analysis of powder diffraction patterns, *Mater. Forum.* 18 (1994) 135–155.
- [97] G.B.J. de Boer, C. de Weerd, D. Thoenes, H.W.J. Goossens, Laser diffraction spectrometry: Fraunhofer diffraction versus Mie scattering, *Part. Part. Syst. Character.* 4 (1987) 14–19.  
doi:10.1002/ppsc.19870040104.
- [98] ISO 10545-3:1995/Cor 1:1997, Ceramic tiles – Part 3: Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density – Technical Corrigendum 1, 1997.
- [99] M. Henini, Scanning electron microscopy: an introduction, *III-Vs Rev.* 13 (2000) 40–44.  
doi:10.1016/S0961-1290(00)80006-x.
- [100] Shubhava, A. Jayarama, G.K. Kannarpady, S. Kale, S. Prabhu, R. Pinto, Chemical etching of glasses in hydrofluoric acid: a brief review, *Mater. Today Proc.* 55 (2022) 46–51.  
doi:10.1016/j.matpr.2021.12.110.
- [101] D.G. Weldon, Differential scanning calorimetry, *J. Prot. Coatings Linings.* 31 (2014) 21–23.  
doi:10.1007/978-3-662-06710-9/cover.
- [102] P. Gabbott, *Principles and applications of thermal analysis*, Wiley, EEUU, 2008.

- [103] M. Mellor, I. Hawkes, Measurement of tensile strength by diametral compression of discs and annuli, *Eng. Geol.* 5 (1971) 173–225. doi:10.1016/0013-7952(71)90001-9.
- [104] V.G. Lee, T.H. Yeh, Sintering effects on the development of mechanical properties of fired clay ceramics, *Mater. Sci. Eng. A.* 485 (2008) 5–13. doi:10.1016/j.msea.2007.07.068.







