

Pigmenți cu reflexie ridicată în IR apropiat destinați acoperirilor "reци"

Lazau Radu

Introducere

Energia solară este indispensabilă pentru rasa umană. Aceasta este difuzată pe întreaga suprafață a globului terestru. Clădirile mari, esențiale în prezent pentru populația lumii, aflată în creștere, trebuie să fie confortabile pentru ocupanții lor. În perioadele calde ale anului radiațiile solare pot provoca disconfort locatarilor. Dacă aceste clădiri primesc în permanență radiațiile solare, cheltuielile pentru răcirea aerului vor fi excesiv de mari. Energia luminoasă provenită de la soare se întinde pe o gamă largă de lungimi de undă. O mare parte din energia solară totală este absorbită în atmosfera noastră și nu atinge niciodată suprafața Pământului [1,2].

Radiația electromagnetică ce atinge suprafața terestră are lungimi de undă cuprinse între 295-2500 nanometri (nm). Ochiul uman este sensibil doar la o parte a spectrului electromagnetic. Pe lângă cele din regiunea vizibilă care generează culoarea, pigmenții interacționează și cu alte lungimi de undă din spectrul respectiv. Aceste interacțiuni pot avea efecte interesante asupra proprietăților materialelor de acoperire.

Radiația solară care atinge suprafața pământului poate fi divizată în trei mari regiuni ale lungimilor de undă (implicit ale frecvențelor și energiilor):

Regiunea ultravioletă(300-400nm):

Regiunea ultravioletă a spectrului electromagnetic începe la 300 nm. Această radiație are energie înaltă, suficientă pentru a rupe o serie de legături polimerice și produce arsurile solare. Razele ultraviolete reprezintă aproximativ 5% din energia solară care ajunge la suprafața solului. Sunt responsabile și pentru degradarea liantului din suprafețele de acoperire deoarece nivelul de energie este suficient de ridicat pentru a rupe legăturile primare.

Regiunea vizibilă (400-700nm):

Aproximativ 50% din energia solară se află în regiunea vizibilă a spectrului electromagnetic, divizată în așa numitul spectru al culorilor - ROGVAIV.

Pigmenții absorb doar anumite componente din lumina vizibilă, selectiv, și reflectă restul componentelor - combinația acestora din urmă determinând „culoarea” percepută. Dacă un obiect reflectă întreaga gamă de lungimi de undă vizibile, atunci acesta este alb. Dacă anumite lungimi de undă sunt absorbite și altele reflectate, atunci obiectul este colorat. De

exemplu, un pigment albastru absoarbe toate lungimile de undă cu excepția celei albastre. Pigmentul apare ca fiind albastru deoarece reflectă numai culoarea albastru, absorbindu-le pe toate celelalte în regiunea vizibilă. O suprafață arată neagră deoarece absoarbe totul în regiunea vizibilă și nu reflectă nimic în această regiune. Astfel, regiunea vizibilă constă în lungimi de undă care ne dau percepția culorilor.

Regiunea infraroșie (700-2500nm):

Din totalul de energie solară, cca. 45% se află în regiunea infraroșie (invizibilă). Căldura este o consecință directă a radiației infraroșii care cade asupra unui obiect. Radiațiile infraroșii au lungimi de undă cuprinse între 700 – 2500 nm. Regiunea care produce căldură se află între 700 – 1100 nm. La absorbția într-o suprafață, aceste radiații produc încălzirea acesteia.

Un mare interes se acordă materialelor folosite la acoperișuri, materiale care prezintă un grad de reflectare a luminii solare ridicat precum și o emisie termică ridicată, astfel încât interioarele să rămână răcoroase, reducându-se, prin urmare, nevoia de clădiri dotate cu instalații de aer condiționat. Înlocuirea pigmentilor convenționali cu pigmenti „reci” care absorb mai puțină radiație din zona infraroșu apropiat (NIR), poate conduce la obținerea de suprafețe de acoperire similare ca și culoare cu ale materialelor convenționale pentru acoperișuri, dar cu un grad de reflectanță solară mai ridicat.

Pigmenții anorganici care reflectă radiațiile infraroșii sunt pigmenti complecși care, pe lângă faptul că reflectă o parte a luminii vizibile în mod selectiv, reflectă lungimile de undă în infraroșu apropiat. Capacitatea de reflectare în vizibil și cea de reflectare a radiației infraroșii sunt independente una față de cealaltă. Astfel, un pigment cu reflexie în infraroșu poate avea orice culoare. Clasa anorganică a pigmentilor reflectanți NIR este constituită, în principal, din oxizi de metal care sunt folosiți din ce în ce mai mult pentru acoperișuri și suprafețe de acoperire a clădirilor datorită excelentelor proprietăți legate de rezistența la condiții meteorologice diverse și a stabilității ridicate la căldură. Acești pigmenti sunt foarte stabili și inerți din punct de vedere chimic. Pot suporta mediile chimice agresive, păstrându-și culoarea și în același timp asigură o temperatură mai scăzută a suprafețelor care protejează peliculele de acoperire. Realizarea de vopsele cu pigmenti reflectanți în IR apropiat este o provocare majoră deoarece limitează degradarea acoperirilor în care sunt înglobați. S-a constatat că pigmentii care reflectă în IR apropiat folosiți la acoperirea pereților exteriori și la

acoperișurile clădirilor reduc consumul de energie prin asigurarea unui interior mai răcoros. [3,4]

Pigmenții reci au fost studiați amănunțit în tehnologia acoperișului răcoros. Prima cerință pentru păstrarea suprafeței acoperișului unei clădiri precum și a interiorului acesteia la temperatură potrivită este ca acești pigmenți să aibă o putere de reflectare a radiației solare ridicată. Zona de infraroșu apropiat constituie cca. 50% din radiația solară, deci o diferență de reflectanță de o unitate în NIR ar determina o diferență de 0,5 unități a reflectanței totale. Un studiu recent arată că înlocuirea unui colorant tradițional cu unul reflectant ar putea conduce la o diferență totală de reflectanță de 22 de unități, corespunzând la o diferență de temperatură de 10.2°C pe timp de vară. Prin urmare, reflectanța în zona de infraroșu apropiat devine o proprietate foarte importantă în cazul materialelor colorate pentru care acumularea de căldură ar reprezenta o problemă.

Există, în prezent, o listă lungă de pigmenți „reci” de origine anorganică așa cum ar fi particulele de pigmenți acoperiți cu metal și compușii constând în agent de colorare, un pigment alb ca TiO_2 și un pigment complex ne-absorbant. Sunt disponibili, de asemenea, pigmenți anorganici complecși, specializați, mai recentți, produși de companii de tradiție în acest domeniu ca Ferro sau Shepherd.

1. Mecanismul de reflectare a radiațiilor infraroșii

Pigmenții care reflectă radiațiile infraroșii au următoarele proprietăți [5]:

- nu absorb în zona de infraroșu apropiat, ei reflectând sau transmițând radiația;
- indicele de refracție este diferit față de acela al liantului în zona de infraroșu. Acest fapt produce reflectarea difuză în regiunea IR. Dacă indicele de refracție în zona infraroșu este similar cu acela al liantului în aceeași regiune, atunci pigmentul ar fi transparent la lumina infraroșie din zona apropiată. În acest caz, orice reflectare în această zonă s-ar datora stratului protector de vopsea.

Absorbția radiației, în general, are loc atunci când energia fotonilor asociați lungimii de undă respective este suficientă pentru a determina excitarea electronilor într-o stare energetică permisă, superioară. Dacă lungimile de undă sunt mai mari decât așa numita lungime de undă de prag (caracteristă de material), energiile fotonilor asociați sunt prea mici pentru a produce tranziții electronice în material, deci radiațiile respective nu vor fi absorbite (de exemplu, pigmenții negri pe bază de crom și fier absorb radiația în regiunea vizibilă, nu și în IR). Aceasta înseamnă că există

tranziții electronice responsabile pentru absorbția luminii cu lungimi de undă ale energiei cuprinse între 400 – 700 nm. Componenta IR a radiației solare, având lungimi de undă mai mari (>700 nm) nu este absorbită. De exemplu, radiația cu lungimea de undă de 1500 nm are o energie prea scăzută pentru a putea produce tranziții ale electronilor în material și, astfel, nu va fi absorbită. Această lumină este, în schimb, refractată, reflectată și difuzată (în funcție de indicele de refracție), conducând la reflexia difuză a luminii din zona infraroșu apropiat. Nu există nicio metodă pentru determinarea capacității de reflectare în zona infraroșu a unui compus anorganic sau organic. Această proprietate pare a fi o proprietate caracteristică inerentă, la fel ca densitatea, conductivitatea termică, culoarea, indicele de refracție, și altele.

Pigmenții reflectanți în zona infraroșu apropiat sunt folosiți în armată, construcții, industria materialelor plastice și a cernelurilor. O clasă specială a acestor pigmenți o constituie oxizii metalici micști. S-a constatat recent că pigmenții obținuți din oxizi metalici nanocristalini prezintă o capacitate de reflectare în zona infraroșu apropiat excepțională, oferind și posibilitatea obținerii unei game variate de culori.

Pigmenții reflectanți în zona infraroșu apropiat se folosesc foarte mult la materialele de acoperire pentru învelitori, la ferestre și lambriuri de exterior din vinil, ciment, beton și pavele, și în industria automobilelor. Pe lângă acestea, pigmenții reflectanți NIR se pot folosi și în camuflajul militar sau aplicații domestice cum este reflectarea radiației termice provenite de la foc.

Vopselele rezistente la foc sunt concepute astfel încât să reflecte căldura și să protejeze de căldură suprafața pe care sunt aplicate. Acestea pot păstra temperatura substratului combustibil sub temperatura de aprindere. Patentul US5811180 descrie utilizarea unor anumiți pigmenți reflectanți în infraroșu în compoziția unor materiale de acoperire care asigură reflectarea radiațiilor provenite de la foc [6]. Aceste materiale reflectante în zona infraroșu apropiat se pot folosi pe suprafețe de lemn, polimeri, materiale textile și hârtie pentru a diminua riscul de incendii și a împiedica aprinderea substratului. Containerele metalice necombustibile, vopsite, folosite pentru depozitarea lichidelor inflamabile, pot fi acoperite cu astfel de materiale reflectante în NIR pentru a păstra suprafața containerului răcoroasă, astfel ca lichidul pe care îl conține să rămână mai rece atunci când se află în apropierea unei surse de foc.

Pe lângă materialele de acoperire pentru acoperișuri, pigmentul NIR poate fi folosit și la acoperirea ferestrelor. Aceste suprafețe transmit lumina vizibilă și reflectă componenta infraroșie provenită din radiațiile solare. Arhitectura modernă folosește mult suprafețe întinse de sticlă.

Acestea contribuie la aspectul estetic al clădirii, reduc costurile cu întreținerea dar măresc consumul de energie. Suprafețele de sticlă de dimensiuni mari sunt responsabile pentru pierderile de căldură pe timpul iernii și pentru încălzirea excesivă produsă de radiația solară pe timpul verii. Acest din urmă efect are o contribuție majoră la costurile de energie pentru faptul că răcirea clădirii costă de șase ori mai mult decât încălzirea ei. Un material care s-a dovedit a fi foarte bun pentru acoperirea ferestrelor este un film subțire de aur. Totuși, din cauza luciului metalic și a costului ridicat al acestui material, el nu este un produs potrivit, din punct de vedere comercial, spre a fi folosit în acest scop. Haacke & Gottfreid a folosit unele straturi din materiale semiconductoare ca alternativă la filmele metalice care reflectă căldura. Autorii afirmă că dacă banda interzisă a acestor materiale este mare (aproximativ 3 eV) atunci acestea sunt transparente pentru lumina vizibilă. De asemenea, dacă concentrația de electroni liberi în aceste materiale semiconductoare depășește o anumită limită, atunci aceste filme prezintă un grad ridicat de reflectare în infraroșu. [7]

2. Aplicații ale pigmentilor termoreflexivi

2.1. Produse pentru clădiri

Majoritatea produselor pentru exteriorul clădirilor, existente în prezent pe piață, au fost proiectate fără să se țină seama de faptul că acumularea de căldură poate conduce la deteriorare parțială și la costuri de energie ridicate. Pigmenții reflectanți în zona infraroșu sunt folosiți în diverse aplicații legate de construcția clădirilor.

Materiale pentru acoperire: pigmentii reflectanți în zona infraroșu sunt utilizați foarte mult la materialele pentru acoperișuri. Sunt adecvați pentru toate tipurile de finisaje arhitecturale, inclusiv suprafețe de zidărie cu grad înalt de alcalinitate (cum ar fi vopsele pe bază de silicați).

Pe lângă materialele folosite la acoperișuri, au fost sintetizate și materiale de acoperire a geamurilor. Acestea transmit lumina vizibilă și reflectă lumina infraroșie provenită din radiația solară. Arhitectura modernă folosește suprafețe mari de sticlă. Acestea contribuie la aspectul estetic al clădirii și presupun costuri de întreținere reduse, dar, pe de altă parte, determină un consum mărit de energie. Suprafețele mari de sticlă produc pierderi însemnate de căldură pe timp de iarnă și încălzire excesivă produsă de radiația solară directă pe timp de vară. Acest din urmă efect are o contribuție majoră la costurile cu energia deoarece costă de trei până la șase ori mai mult răcirea unei clădiri decât încălzirea ei.[8].

Ferestre și lambriuri de exterior din vinil: PVC-ul rigid este un produs sensibil la temperatură și se deformează când se supraîncălzește. Lambriurile din vinil, profilurile de ferestre și uși au tendința de a se deforma dacă nu sunt executate corect. Pigmenții obișnuiți folosiți pentru colorare amplifică, deseori, această tendință de deformare. În astfel de cazuri se pot folosi pigmenți reflectanți în zona infraroșu pentru obținerea culorilor. Acestea ar reduce deformarea datorită proprietății lor de reflectare a radiațiilor infraroșii.

Ciment, beton și pavele: pigmenții reflectanți în zona infraroșu nu se decolorează și împiedică acumularea căldurii în cimenturi. Capacitatea de reflectare a radiațiilor infraroșii permit culorii să rămână neschimbată o perioadă mai lungă de timp. Pavimentele din beton din orașe pot rămâne astfel mai răcoroase în timpul perioadelor foarte calde.

2.2. Aplicații în industria automobilelor: mașinile de culoare neagră se încălzesc mai mult pe timpul verii. Scaunele negre se întrețin mai ușor decât cele colorate dar pot deveni inconfortabile când se încălzesc. Panourile, consolele și tablourile de bord devin casante cu trecerea anilor și eliberează plastifianți și alți compuși organici. În plus, creșterea sarcinii de răcire a instalației de aer condiționat pentru a reduce disconfortul termic poate cauza alte probleme. În prezent se realizează motoare de dimensiuni mai mici pentru a se reduce greutatea automobilului și a se optimiza consumul de combustibil. Acestea au o capacitate mai redusă de a gestiona consumul de energie al aparatelor de aer condiționat mai mari. Aparatele de aer condiționat sunt o sursă majoră de clorofluorcarbon (CFC) eliberat în atmosferă. O capacitate de răcire a aerului mai mare conduce la nevoia de aparate de condiționare a aerului de dimensiuni mai mari, ceea ce amplifică această problemă. Prin urmare, este nevoie de noi tehnologii pentru reducerea acumulărilor de căldură solară și permiterea reducerii dimensiunilor aparatelor de aer condiționat. Aceste alternative de răcire ar conduce la o cantitate mai redusă de emisii CFC și o eficiență mărită în ceea ce privește consumul de combustibil al automobilului. Există astfel o posibilitate de reducere a emisiilor de dioxid de carbon din combustibilii fosili și de eficientizare, din punct de vedere economic, a transportului rutier.

Pentru reducerea acumulării de căldură în mașină se pot folosi pigmenții reflectanți în zona infraroșu. Acești pigmenți oferă cea mai bună performanță în ceea ce privește rezistența în timp a culorii, reflectarea radiației infraroșii precum și alte proprietăți, pe o perioadă de câțiva ani.

Materialele de acoperire menționate mai sus reduc doar reflectarea în infraroșu de pe suprafețele metalice. Sticla folosită la automobile contribuie de asemenea la problema căldurii prin faptul că permit trecerea radiațiilor infraroșii. Patentul US 5405680 descrie folosirea unui material de acoperire care are în compoziție un semimetal și un metal emisiv în mod selectiv [9]. Filmul semimetalic reflectă radiația solară incidentă și transmite lumina vizibilă. Materialul emisiv selectiv oferă un mijloc prin care radiația infraroșie este iradiată, astfel răcorindu-se interiorul automobilului. Există câteva semimetale cunoscute care reflectă radiațiile infraroșii cu lungimi de undă cuprinse între 650 – 800 nm. Unele dintre acestea sunt pământuri și alte metale rare, boruri și calcogenuri, cum sunt LaB_6 , LaTe și SbS_3 . S-a observat că un film semimetalic obținut din LaB_6 prezintă o capacitate de reflectare ridicată în întreaga regiune infraroșu. Materialele emisivite folosite sunt oxizi de metale, în special oxizi de metale grele cum sunt oxidul de zirconiu și oxidul de toriu. În unele cazuri se folosește și oxidul de aluminiu. Toți acești oxizi au fost studiați prin aplicarea lor separată pe suprafața de sticlă sub formă de peliculă fină, apoi combinați între ei iar amestecul obținut aplicat sub forma unui film, convertiți într-o vopsea în care sunt captați ca particule în suspensie și înglobați în structura de sticlă însăși. În toate patru cazuri, aceste materiale au dovedit o bună capacitate de reflectare în infraroșu.

Pe lângă automobile, aceste materiale de acoperire pot fi folosite în aplicații gospodărești.

2.3. Aplicații militare: clorofila este pigmentul care dă plantelor culoarea verde. Pentru a camufla echipamentul militar și personalul, se folosesc pigmenți verzi sintetici, incorporați în materialele de acoperire. Totuși, pigmenții verzi convenționali nu seamănă cu clorofila în zona infraroșu. Aceștia absorb lumina infraroșie în timp ce clorofila o reflectă [10]. (Astfel, clorofila pare a fi singurul pigment reflectant în IR organic cunoscut; acest fapt explică de ce umbra copacilor este mai răcoroasă decât zona înconjurătoare în timpul zilelor foarte călduroase de vară). Ca rezultat, o culoare de camuflaj realizată impropriu pare neagră în contrast cu un fundal de culoare deschisă atunci când este vizualizat cu ajutorul unui echipament de vizualizare în infraroșu. Folosirea pigmentilor care reflectă radiațiile infraroșii face posibilă crearea unei formule pentru materiale care arată ca frunzișul, atât pentru ochiul uman cât și pentru camera în infraroșu. Acești pigmenți reflectă, de asemenea, radiația solară

de pe punțile vaselor. Astfel, acumularea de căldură provenită de la soare este redusă la minimum, la fel și consumul de energie pentru răcorirea interiorului vasului.

Patentul US6468647 descrie folosirea pigmentilor metalici colorați, cum sunt fulgii de aluminiu și de mică pentru obținerea unui grad de reflectare bun [11]. Conform acestui patent, culoarea este incorporată pe suprafețele metalice în așa fel încât nu interferează cu capacitatea pigmentilor metalici de a controla reflectanța în zona infraroșu. Mulți pigmenti disponibili în comerț au fost brunați în suprafața metalică pentru a se obține o suprafață modificată, care reține culoarea pigmentului și conferă un grad de reflectare în infraroșu foarte ridicat. Această tehnică a suprafeței brunate face ca particulele pigmentului să fie legate atât de puternic încât pigmentul nu poate fi îndepărtat prin spălare normală sau cu solvenți. Cantitatea de pigment brunat în suprafață poate fi variată pentru obținerea diferitelor nuanțe de culoare. În procesul de brunare se folosesc pigmenti care au o duritate bună și dimensiunea particulelor mai mică de 1 micron. Acest proces se poate executa în mai multe moduri. Particulele de metal și particulele pigmentului se pot mixa temeinic într-un vas vibrator. De asemenea se pot prelucra prin măcinare cu ajutorul unor bile timp de mai multe ore pentru a dobândi o acoperire corespunzătoare pe suprafața metalică. Prin acest proces, particulele pigmentului sunt legate mecanic de suprafața metalului și nu se pot îndepărta ușor prin spălare sau manevrare. Particulele pigmentului rămân pe suprafața metalică atunci când particulele colorate sunt folosite în formulele materialelor de acoperire. Pentru obținerea de produse cu un anumit grad de reflectare și cu o culoare dorită, aceste materiale de acoperire pot fi aplicate pe substrat de metal, plastic, compozit sau textil. Aceste materiale pot fi folosite într-un număr mare de aplicații în domeniul militar.

2.4. Reflectarea radiației infraroșiiemise de foc: vopselele rezistente la foc au fost create din două motive principale. Unul este să reflecte căldura iar celălalt este să protejeze de căldură. Aceste materiale de acoperire păstrează, astfel, temperatura substratului combustibil acoperit sub temperatura de ardere.

Există două tipuri de materiale de acoperire care împiedică arderea:

- materiale care nu ard când sunt expuse la foc, în general denumite rezistente la foc (ignifuge);
- materiale care protejează substratul inflamabil, păstrând temperatura sub punctul de combustie, denumite, în general, termosfumante.

Materialele de acoperire care izolează substratul inflamabil, păstrând temperatura acestuia sub punctul de aprindere, se numesc, în general, intumescente. Pe lângă aceste acoperiri, unii pigmenți inhibă focul pe cale chimică. De exemplu, Sb_2O_3 în combinație cu compuși organici halogenați, formează produsul oxihalogenură de stibiu, care înăbușă focul prin eliminarea oxigenului. O calitate importantă pentru eficiența în întârzierea aprinderii este capacitatea materialului de acoperire de a reflecta căldura. Iradierea termică produsă de foc asupra zonelor încă neafectate ale structurii este un factor decisiv în răspândirea incendiilor [12]. Vopselele albe sau pastel s-au folosit, în cele mai multe cazuri, pentru reflectarea căldurii. O structură combustibilă este acoperită cu vopsea albă sau pastel pentru a reflecta radiațiile infraroșii și a întârzia răspândirea focului. Dioxidul de titaniu este un pigment alb comun care se folosește în acest scop și care un grad bun de reflectare în infraroșu.

Patentul US5811180 descrie folosirea anumitor pigmenți reflectanți în infraroșu în compoziția unor material de acoperire pentru a permite reflectarea radiațiilor provenite de la foc [13]. Acești pigmenți au dimensiunea particulelor de 1-2 micrometri. Pigmenții reflectanți în infraroșu includ și fulgii metalici cum sunt fulgii de aluminiu și fulgii de mică acoperiți cu un material având un indice de refracție ridicat. Proprietatea de reflectare în infraroșu a metalului sau a fulgilor de mică acoperiți nu depinde de dimensiunea particulelor pigmentului. Unele materiale având un indice de refracție ridicat descrise în acest patent pentru acoperirea fulgilor de mică sunt Fe_2O_3 –un pigment roșu, anatas și rutil TiO_2 , Cr_2O_3 – un pigment verde, ZnS , Sb_2O_3 , ZrO_2 și ZnO . Straturile de acoperire mai groase decât este necesar pentru acoperiri colorate măresc reflectanța în infraroșu a pigmentilor. Diverse tipuri de mică sintetică în care grupurile de oxigen-hidrogen absorbante în infraroșu au fost eliminate în mare măsură prin substituirea fluorului, acționează de asemenea ca un substrat de pigment reflectant în infraroșu. Pentru a se obține o reflectanță ridicată într-un spectru larg, se folosesc mai multe tipuri de mică acoperită.

Un alt tip de pigment care reflectă în infraroșu, folosit la materialele de acoperire, care nu este transparent în infraroșu, este aluminiul sub formă de fulgi subțiri. Aluminiul are grad ridicat de reflectare în zona infraroșu datorită concentrației mari de electroni mobili. Vopselele pe bază de fulgi de aluminiu au putere de reflectare ridicată. Aceste materiale de acoperire conțin fulgi de aluminiu suprapuși, care sunt paraleli cu suprafața liantului și sunt concentrați în apropierea acesteia.

Aceste materiale de acoperire sunt folosite pentru suprafețe combustibile cum ar fi lemnul, polimerii, materiale textile, hârtie, etc. Acestea reduc riscul de aprindere pe care îl prezintă aceste materiale în general. Ele pot preveni aprinderea substratului în ciuda apropierii de o sursă de căldură și, dacă aprinderea se produce, pot contribui la încetinirea extinderii focului. Uzul acestor materiale de acoperire nu e limitat doar la substraturile direct combustibile. Lichidele inflamabile sunt deseori depozitate în containere de metal necombustibile, vopsite. Containerele pot fi acoperite cu un material de acoperire reflectant în infraroșu care să păstreze containerul mai răcoros, la fel și lichidul conținut, când se află în apropierea focului.

Puține companii comercializează pigmenți reflectanți în zona infraroșu apropiat. Un exemplu sunt pigmenții V-799 Cool Colors Black, comercializați de Ferro Corporation.

Compania Florida Power & Light a sponsorizat un proiect în acest domeniu în Florida, la Fort Myers, care a comparat performanțele energetice a șase case construite identic, una lângă cealaltă, însă folosindu-se diferite materiale reflectante pentru acoperișuri. Parker et al. (2002) au arătat că un acoperiș din metal galvanizat alb și un acoperiș cu plăci de ciment alb în formă de S au făcut ca acele case din Fort Myers să folosească cu până la 3,0 kW-oră / zi mai puțină energie pentru condiționarea aerului decât casele, altfel identice, care au avut acoperiș din șindrila bituminoasă de culoare gri închis. Măsurătorile au dovedit că acoperișurile albe reflectante au redus consumul de energie pentru condiționarea aerului din interior cu 18% până la 26% și cererea de vârf cu 28% până la 35%. Economii anuale rezultate din cheltuielile pentru răcire și confort în cele două case cu acoperișuri albe reflectante au fost de circa 120\$ sau aproximativ 6,7 ¢ pe 0,092 m²/an, valori foarte promițătoare.

Materialele de acoperire pentru acoperișuri răcoroase oferă numeroase beneficii. Capacitatea de reflectare și emisia ridicată a acestor acoperișuri ajută la reducerea acumulării de căldură în clădiri, astfel reducându-se necesitatea de a folosi aparate de aer condiționat, fapt care, la rândul lui, conduce la reducerea consumului de electricitate și a poluării. Șindrilele bituminoase reprezintă cel mai comun material pentru acoperișuri în SUA dar sunt cele mai neeficiente în reflectarea radiației solare (circa 5%). Conform EPA, Agenția de Protecție a Mediului din S.U.A., acoperișurile răcoroase pot fi, de fapt, cu 100% mai reci decât acoperișurile realizate din materiale tradiționale, închise la culoare. În plus, s-a demonstrat că economiile de energie pot ajunge la 20-70% în cazul acoperișurilor răcoroase.

Nivelul real al economiilor de energie depinde de un număr de factori diferiți. Creșterea capacității de reflectare și de radianță este esențială, precum și aplicarea corespunzătoare a materialului de acoperire. Climatul local și microclimatul clădirilor sunt la fel de importante. Folosirea izolației, amplasarea și eficiența sistemelor de încălzire/răcire joacă, de asemenea, un rol important.

Deoarece materialele cu care sunt acoperite acoperișurile răcoroase limitează cantitatea de radiație solară absorbită, acestea reduc, implicit, deteriorarea produsă de radiația ultravioletă și contractarea/dilatarea repetată (în special la metale) care are loc ca rezultat al fluctuațiilor de temperatură zilnice. Aceste materiale pot, de asemenea, să protejeze acoperișurile împotriva apei, a agenților chimici și a altor daune fizice. Laolaltă, toate aceste proprietăți contribuie la prelungirea duratei de viață a acoperișului.

Clădirile care au acoperișuri răcoroase pot ajuta, de asemenea, la reducerea nivelului de smog din marile orașe. Pe timp de vară, zonele urbane devin „insule de arșiță”, având temperaturi mari ridicate 2.2°C–4.4°C față de zonele limitrofe. Temperaturile mai înalte conduc la niveluri mărite ale ozonului și contribuie la smog și ceață. În orașele care au clădiri echipate cu acoperișuri reflectante efectul acestor insule nu se resimte atât de puternic.

Conform unui studiu condus de Laboratorul Național Lawrence Berkeley (LBNL) din cadrul Grupului Heat Island, orașul Los Angeles ar putea economisi 35 milioane \$ pe an dacă ar modifica toate clădirile din zonă, punându-le acoperișuri reflectante.

3. Beneficii generale, rol în protecția mediului:

- o durată de viață mai lungă datorită degradării polimerice și a dilatării termice mai reduse, în urma temperaturii mai scăzute
- culori plăcute din punct de vedere estetic
- mai răcoros la atingere, pentru o manevrare mai bună, pentru asigurarea ergonomiei și a confortului utilizatorului
- niveluri de confort mai ridicat pentru ocupanții clădirilor
- o durabilitate a sistemului îmbunătățită și o degradare termică mai redusă
- reducerea poluării aerului datorită consumului de energie mai scăzut și a diminuării emisiilor provenite de la centralele electrice
- costuri reduse pentru condiționarea aerului, economie de energie

- orașe mai răcoroase
- degradare redusă a produsului

Pe lângă beneficiile menționate mai sus, materialele de acoperire în zona infraroșu mai prezintă anumite beneficii:

- transfer de căldură în interiorul clădirilor redus
- efectul de „insulă urbană de arșiță” diminuat
- necesar de energie redus pentru condiționarea aerului, în special în regiunile ecuatoriale
- reducerea poluării aerului datorită consumului redus de energie, a emisiilor provenite de la centralele electrice și reducerea temperaturii aerului în mediul urban
- echipele de montatori pot lucra perioade mai lungi în timpul zilei, înainte ca acoperișul să se încălzească prea tare pentru a se mai putea lucra pe suprafața lui
- materiale de acoperire cu durată de viață foarte lungă. Unele materiale se folosesc chiar și o perioadă de 25 de ani.
- reducerea consumului de energie pentru condiționarea aerului cu aproximativ 10%
- în orașele care au multe acoperișuri răcoroase, temperatura aerului scade cu ~ 1-2 °C
- reducerea smogului

4. Structură și proprietăți

Studii întreprinse pentru monitorizarea energiei în clădiri în California și Florida au demonstrat economii de energie consumată pentru răcorirea clădirilor de 20% în baza creșterii reflectanței solare a acoperișului la 0,6 de la valori anterioare de 0,1 -0,2. Aceste economii sunt mai însemnate în casele vechi care au izolație slabă sau nu au izolație deloc, în special în cazul când conductele de distribuție a aerului sunt amplasate în pod. Cercetările estimează un potențial de economisire a energiei de peste 750 milioane \$ pe an în facturile anuale nete pentru energie (economii la energia consumată pentru răcire din care se scad penalitățile pentru energia consumată pentru încălzire). Acoperișurile răcoroase reduc semnificativ cererea de energie electrică în perioadele de vârf pe timp de vară. Instalarea pe scară largă a acoperișurilor răcoroase poate coborî temperatura ambientului într-un cartier sau un oraș, reducând necesitatea de condiționare a aerului, întârziind formarea smogului și îmbunătățind confortul în mediul înconjurător. Aceste beneficii indirecte ale reducerii temperaturii aerului conduc la aproximativ aceleași valori economice ca și economiile directe de energie .

Temperaturi mai coborâte ale suprafețelor pot, de asemenea, mări perioada de viață a produselor folosite pentru acoperirea clădirilor (în special șindrilele bituminoase), reducând costurile pentru înlocuirea și îndepărtarea celor vechi. Analize preliminare sugerează că ar putea exista un cost suplimentar de până la 1\$ pe metru pătrat pentru materialele folosite la acoperișurile răcoroase. Acesta reprezintă de la 2% până la 5% din costul de instalare a noului acoperiș al clădirii.

Acești pigmenți sunt sintetizați prin expunerea amestecurilor de hidroxizi metalici, nitrați, acetati sau chiar oxizi, la temperaturi foarte ridicate, într-un proces numit calcinare. Oxizii sau sărurile metalice sunt amestecate laolaltă și încălzite puternic, la temperaturi de peste 1000°C. La temperatura de calcinare, substanțele solide devin reactive. Ioni de metal și oxigen în solide se rearanjează pentru a forma structuri cristaline noi, mai stabile, cum sunt structurile de spinel și rutil [14].

Pigmenții reflectanți pot fi:

- metale pure, cum sunt Al, Ag și Cu.
- metale cu acoperiri de suprafață (AlO(OH) pe Al și AgS pe Ag)
- structuri multi-stratificate: $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$, pulbere de silicon și cenosfere acoperite cu metal.

Metalele acoperite se folosesc pentru micșorarea reflectanței radiației vizibile. De exemplu, acoperirea exterioară a metalului, care poate fi considerată ca un oxid metalic, va absorbi radiația vizibilă, în timp ce radiația IR a unei lungimi de undă mai mari va trece prin stratul de acoperire și va fi reflectată de metalul de bază [15].

Materialele anorganice reflectante în NIR sunt, în principal, oxizi metalici și sulfuri. În ultimii ani, acestea sunt utilizate, îndeosebi, ca pigmenți în materialele de acoperire reflectante în NIR pentru clădiri comerciale și rezidențiale. Pot fi folosite, de asemenea, ca și camuflaj vizual /IR datorită faptului că oxizii metalici absorb, de obicei, unele lungimi de undă în regiunea vizibilă. Cei mai frecvent utilizați oxizi metalici / sulfuri sunt TiO_2 , Fe_2O_3 , CrO_3 , MnO_x și CdS dopați. Alte metale, cum ar fi Ni, Sb, Fe, Mn, Zn, Cr, Bi, Sr, Y, Cu, etc sunt folosite ca dopanți pentru ajustarea culorilor pigmentilor. Dintre toți acești pigmenți, titanatii dopați sunt cea mai frecventă alegere datorită netoxicității lor.

Klabunde și colaboratorii au studiat reflectanța nanoparticulelor de oxizi metalici în zona infraroșu apropiat. Au constatat că oxizii metalici nanocristalini prezintă o reflectanță în NIR cu 15-20% mai mare, efect pe care l-au atribuit dimensiunilor reduse ale cristalitelor coroborat cu o

dimensiune medie de asemenea redusă a granulelor (clusterelor, aglomerărilor) formate de respectivele cristalite.

Majoritatea oxizilor metalici sunt folosiți ca materiale de vopsire reflectante în NIR, sub formă de pudră fină. Prepararea oxizilor metalici sub formă de pulbere este fezabilă pe scară industrială din punct de vedere economic.

Pigmenții negri standard, cum ar fi negrul de fum și oxidul negru de fier, au un grad de reflectare în infraroșu scăzut, în timp ce pigmenții albi (TiO_2) au cea mai mare capacitate de reflectare. [16]

Producătorii de pigmenți au făcut încercări de înlocuire a pigmenților negri standard, care au capacitate de reflectare în regiunea infraroșu. În mod clar astfel de pigmenți reflectanți nu au o putere de absorbție substanțială în regiunea infraroșu. Pe lângă acești pigmenți care nu absorb radiația solară și care au capacitate de reflectare, sunt pigmenții negri care sunt transparenți la lungimi de undă în zona infraroșu. Cu alte cuvinte, aceștia nici nu absorb dar nici nu reflectă radiație solară în regiunea infraroșu a spectrului electromagnetic. [17]

5. Factori care afectează reflectanța în infraroșu în funcție de metodele de obținere

Vopseaua este o dispersie fină de pigmenți în liant (lianți) în prezența solventului (solvenților) și a unei mici cantități de aditivi. Proprietățile finale ale vopselei sau ale materialului de acoperire depind de proprietățile liantului, ale pigmenților și ale aditivilor. Multe alte ingrediente sau aditivi din vopsea cum ar fi solventul (apă), agentul de îngroșare, agentul coalescent, agentul de dispersie, agentul antispumant, umplutura, agentul anticoroziv, și diferiți pigmenți pentru culoarea vizibilă vor îmbunătăți diferitele proprietăți ale vopselei. Pigmenții alterează aspectul materialului de acoperire prin absorbție selectivă sau prin difuzarea luminii. Proprietățile fizico-optice importante ale pigmenților sunt absorbția și difuzia luminii. Dacă absorbția este foarte mică comparativ cu difuzia, pigmentul este unul alb. Dacă absorbția este mult mai mare decât difuzia în întreaga zona vizibilă, atunci pigmentul este unul negru.

Reflectarea în zona infraroșu apropiat depinde de indicele de refracție relativ al particulelor și cel al mediului din jur, de distribuția particulelor în materialul de acoperire, încărcarea particulelor, concentrația liantului și lungimea de undă a luminii incidente.

Datele fizice importante pentru pigmenții anorganici cuprind nu doar constantele optice ci și datele geometrice: dimensiunea medie a particulelor, distribuția granulometrică și forma

particulelor. Dimensiunea particulelor pigmentului este un parametru foarte important, care afectează reflectarea în zona infraroșu apropiat. Pigmentul conținând nanoparticule își mărește în mod semnificativ proprietățile de reflectare. Pentru cea mai ridicată capacitate de reflectare, dimensiunea particulei trebuie să fie mai mult de jumătate din lungimea de undă a luminii care trebuie reflectată. Astfel, pentru reflectarea luminii infraroșii cu lungimi de undă de 800-1200 nm, dimensiunea particulelor trebuie să fie de cel puțin 0,4 până la 0,6 micrometri.

Unii factori care pot afecta reflectanța în infraroșu a materialelor de acoperire sunt selectarea individuală a pigmentului, măcinarea și dispersia, dimensiunea particulelor, mixarea pigmentilor reflectanți, opacitatea și contaminarea.

- Selectarea individuală a pigmentului: pentru obținerea de materiale de acoperire cu cea mai ridicată reflectanță în infraroșu trebuie aleși pigmentii care au cea mai ridicată reflectanță în infraroșu apropiat. Pigmentii se aleg în baza nuanței dorite, care depinde de valorile L^* , a^* și b^* ale pigmentului.
- Dispersia: acești pigmenti sunt compatibili cu toate tipurile de solvenți și cu materiale de acoperire pe bază de apă cum sunt acrilii, poliesterii și fluoropolimerii. Pentru o dispersie completă și proprietăți optime, pigmentii trebuie dispersați într-o moară și măcinați pentru a se obține gradul de finețe dorit. Pigmentii nu trebuie să fie măcinați excesiv deoarece aceasta ar conduce la spargerea particulelor, afectând, astfel, culoarea precum și reflectanța în infraroșu a acestora.
- Combinarea pigmentilor: crearea unui material de acoperire din mai mulți pigmenti necesită o atenție mărită. Combinarea a doi pigmenti reflectanți poate mări reflectanța totală a materialului de acoperire. În unele cazuri, însă, atunci când doi pigmenti sunt absorbantți în diferite regiuni ale spectrului electromagnetic, reflectanța totală este mai mică decât cea individuală a pigmentilor. În acest caz, absorbția devine mai puternică decât dispersia. Astfel, selectarea combinației de pigmenti pentru crearea unui material de acoperire reflectant în infraroșu este foarte importantă și trebuie făcută cu grijă.
- Opacitatea: pigmentii reflectanți în infraroșu prezintă opacitate ridicată în spectrul vizibil. Acești pigmenti dispersează sau transmit, doar, radiațiile infraroșii. Peliculele subțiri ar putea să nu disperseze și să reflecte toate radiațiile infraroșii de pe materialul de acoperire și pot permite radiațiilor să treacă spre substrat. Astfel, aceste materiale de acoperire au opacitate vizuală dar nu sunt complet opace la radiațiile infraroșii. Prin urmare, pentru obținerea

opacității față de radiațiile infrarosii, s-ar putea să fie necesară o grosime mai mare a stratului acoperitor. Pe lângă grosimea peliculei, un rol important în stabilirea opacității la infraroșu a materialului de acoperire joacă și concentrația pigmentilor.

- Contaminarea: contaminarea are loc atunci când se combină doi pigmenți care reflectă în regiuni diferite. Aceasta devine severă când un pigment reflectant în infraroșu este combinat cu un pigment absorbant în infraroșu. Astfel de contaminări afectează drastic reflectanța totală a materialului de acoperire [1].
- Dimensiunea particulei: așa cum s-a mai spus, dimensiunea particulei pigmentului este un parametru foarte important. Pentru o reflectanță maximă, dimensiunea particulei trebuie să fie mai mult de jumătate din lungimea de undă a radiației care trebuie reflectate. Astfel, pentru reflectarea radiației infraroșii cu lungimi de undă de 700 – 1100 nm, dimensiunea particulei trebuie să fie de cel puțin 0,35 – 0,55 micrometri. Măcinarea excesivă și dispersia pot fi, deci, contraproductive.

Când se alege un pigment reflectant în infraroșu eficient, cel mai important factor este valoarea TSR. TSR înseamnă Reflectanța Solară Totală și este cantitatea totală de energie care este respinsă imediat de un material de suprafață (de ex. material de acoperire). Aceasta înseamnă că TSR include razele ultraviolete – vizibile - precum și radiația în infraroșu apropiat și este, așadar, o mărime cheie pentru descrierea acumulării de căldură pe suprafețe.

Datorită faptului că TSR acoperă întreaga bandă a radiațiilor între UV și NIR, pigmenții negri prezintă sistematic valori mai joase ale TSR decât ale pigmentilor albi, de exemplu. Prin urmare, trebuie comparate doar valori ale TSR pentru pigmenți similari.

O valoare ridicată a TSR indică o reflectanță eficientă – o valoare a TSR scăzută indică o tendință puternică de absorbție a radiației în NIR și, astfel, se induce o acumulare de căldură semnificativă. Este util să se interpreteze valoarea TSR în relație cu matricea folosită și/sau un pigment de referință (de ex: dioxid de titan).

Trebuie, de asemenea, luat în considerare faptul că până și unele mici cantități de impurități pot afecta negativ valoarea TSR a materialului de acoperire. Chiar și agenții de umplere, care se adaugă în mod obișnuit la vopsea, pot reduce reflectanța rezultantă în infraroșu apropiat.

Materialele de acoperire albe prezintă, în mod obișnuit, o valoare a TSR de 75% sau mai ridicată. Un material de acoperire alb, la o valoare a TSR de 75% poate absorbi, teoretic, 25% din radiația incidentă. Un material de acoperire convențional negru, pe bază de negru de fum, poate avea un TSR cu 3% mai coborât și, prin urmare, va absorbi 97% din radiația solară incidentă.

Pigmenții convenționali care absorb radiațiile infraroșii au fost înlocuiți, în aplicații legate de reflectarea radiației solare, cu pigmenți denumiți oxizi metalici micști (MMO) sau cu pigmenți complecși colorați anorganici (CICP). Aceste noi formule asigură o culoare îndelung rezistentă iar natura ceramică anorganică a pigmenților oferă o excelentă rezistență la temperaturi ridicate, la chimicale, acizi, baze, agenți atmosferici sau agenți poluanți ai mediului.

Există foarte puține culori care sunt create din dispersii ale unui singur pigment. Pentru a se obține o anumită culoare se amestecă, de obicei, mai mulți pigmenți. Când se dorește obținerea unei anumite culori se amestecă, de obicei, mai mulți pigmenți, situație ce necesită o atenție sporită, deoarece aproape fiecare pigment reflectant în zona infraroșu produce o reflectanță totală mai ridicată, de obicei, când este amestecat cu alb decât a pigmentului singur. Un amestec de doi pigmenți având profiluri de absorbție diferite vor avea o capacitate de reflectare mai joasă decât a pigmenților luați individual. De exemplu, în timp ce un pigment albastru care reflectă în infraroșu și un pigment negru pot avea aproximativ 25-30% TSR, când se combină între ei vor avea, în mod frecvent, un TSR mai scăzut decât o medie măsurată a pigmenților luați individual.

Pigmenții reflectanți în IR se prezintă într-o gamă largă de culori care împiedică încălzirea solară, indiferent de ton sau nuanță. Proprietățile speciale de reflectare ale pigmenților se referă la faptul că aceștia resping, pur și simplu, razele infraroșii, deci, implicit, resping căldura soarelui sau pe cea provenită din orice altă sursă. Acești pigmenți împiedică, totodată, deteriorarea suprafeței, exfolierea, scorojirea, deformarea sau orice alt tip de degradare și defectare pe care o acumulare de căldură ar putea-o cauza. Pigmenții anorganici în special sunt rezistenți la intemperii, temperatură, precum și din punct de vedere chimic.

Bibliografie

1. <http://www.shepherdcolor.com/download/CoolMetalRoofing.pdf>
2. <http://shepherdcolor.com/download/PCIAugArctic.pdf>
3. R. Levinson, P. Berdahl, H. Akbari, W. Miller, I. Joedicke, J. Reilly, Methods of creating solar reflective non white surfaces and their application to residential roofing materials, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2007.
4. R. Levinson, H. Akbari, P. Berdahl, K. Wood, W. Skilton, J. Petersheim, A novel technique for the production of cool colored concrete tile and asphalt shingle roofing products, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2010.
5. R.S. Hunter, The measurement of appearance, Wiley-IEEE, NewYork, 1987.
6. P.H. Berdahl, US5811180, 1998.
7. G. Haacke, US3998752, 1976.
8. <http://www.ferro.com/Our+Products/Pigments/Pigment+Systems/US+Products+and+Market+s/Products/Cool+Colors+and+Eclipse.htm>.
9. D.B. Chang, S.A. Pollack, I.-F. Shih, A.J. Jicha, US5405680, 1995.
10. T.R. Sliwinski, R.A. Pipoly, R.P. Blonski, US20026454848, 2002.
11. C.R. Sutter, R.A. Petelinkar, R.E. Reeves, US20026468647, 2002.
12. T.C. Patton, Pigment Handbook, John Wiley & Sons, NewYork, 1998.
13. P.H. Berdahl, US5811180, 1998.
14. J.G. Sainz, R.B. Castello, R.M. Pla, J.C. Gallart, US20036616744, 2003.
15. T.R. Sliwinski, US6174360B1, 2001.
16. IR - reflecting pigments. A philosophy is gaining momentum. Heubach GmbH: Germany.
17. K.A. Murray, B.N. Osborn, Solar infrared reflective paints, Patent EP2525011A1, 2012.

Acknowledgement: this work was supported by a grant of the Romanian National Authority for Scientific Research and Innovation, CNCS – UEFISCDI, project number PN-II-RU-TE-2014-4-1587.