

Tendencias Tecnológicas e Innovación en la Industria Cerámica Europea

Resumen de la Conferencia brindada el 30 de marzo del 2006 en el Salón de ATAC, Perú 1422.

Dr. Michele Dondi - Instituto Tecnológico de Faenza, Italia

La charla consideró la innovación tecnológica en la producción de baldosas cerámicas, en particular de la industria europea que mantiene el liderazgo en la tecnología cerámica y la mayor tensión creadora, alcanzando continuas innovaciones de producto y proceso, impulsadas por la industria de bienes de equipo. Además, Europa desarrolla siempre nuevos diseños y soluciones estéticas y busca permanentemente nuevos usos para la cerámica.

Se analizaron básicamente las tendencias tecnológicas, de la producción y de los mercados, comparando las tipologías de baldosas y de los costos de fabricación de Italia y España.

La discusión es amplia sobre la innovación tecnológica y su *driving force*. Por el proceso: reducción del costo de producción, automatización y controles *on-line*, ahorro energético y nuevas materias primas. Por el producto: búsqueda de nuevos productos y aplicaciones, especialmente nuevos diseños y características estéticas, nuevos empleos en arquitectura e ingeniería civil, nuevas propiedades y funcionalidades. Sin olvidar las indicaciones normativas y legislativas: respeto de directivas sobre el medio ambiente (obligatorias) y respeto de normas técnicas (voluntarias).

Varios ejemplos de innovación de producto y de proceso fueron presentados en particular para los estadios de la preparación de pasta, formado, secado, decoración, cocción y tratamientos de postcocción.

En la preparación de pasta, se trató de los últimos desarrollos de la molienda en seco, granulación, molienda húmeda y atomización. Hablando de los alcances más recientes del prensado, la atención fue puesta en la carga con efectos tridimensionales para la obtención de venas, etc., así como a la doble carga, con efectos de "esmalte-prensado" y decoraciones "en prensa", para acabar con el corte en crudo. La innovación en el sector del secado va en la dirección de mayor automatización y control, con aplicaciones de ciclos rapidísimos y microgeneración. Muy rico es el panorama de novedades en la decoración de las baldosas: impresión con chorro de tinta, tintómetro, decoración sin contacto, aplicaciones en seco, sólo para decir las más desarrolladas. La cocción innova a través de la ulterior automatización y mejor control del enfriamiento rápido y de las emisiones gaseosas, con la cada vez más atenta recuperación del calor de los humos del horno.

En los últimos tiempos, gran atención están ganando los nuevos tipos de Productos/Procesos, representados por ejemplo por el prensado sin molde ("Laminam") o del extruído-colado ("Grestream") que han sido descriptos en detalle.

Tratamientos postcocción son siempre más difundidos, sean nuevos desarrollos del pulido, corte y tratamientos mecánicos o protectores de las baldosas, hasta nuevas soluciones para obtener piezas especiales por pirodeformación y colocación sin mortero (en seco).

Líneas de Investigación Industrial y Desarrollo de la Cerámica Tradicional en Europa

Comentario de la Conferencia ofrecida por el Dr. Michele Dondi, del CNR-IRTEC, Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto di Ricerche Technologiche per la ceramica de Faenza, e investigador del ISTEK - Istituto di Scienza e Tecnologia dei materiali ceramici de Bologna, el pasado 30 de marzo en ATAC.

La charla consistió en una reseña de las principales líneas de investigación industrial y desarrollo de las baldosas cerámicas en Europa. En primer lugar, se hizo una introducción sobre la estructura del sistema de I + D en Italia y España, con la evolución en las últimas décadas de las relaciones entre industrias cerámicas,

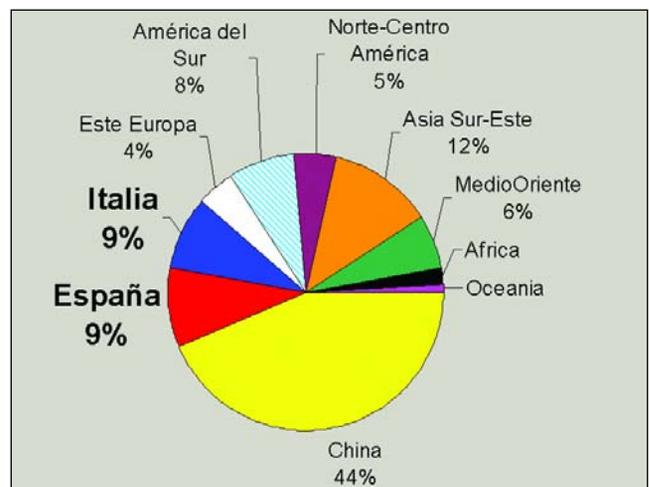
industrias de equipos, colorificios, universidades y centros de investigación.

Luego se analizó la demanda industrial de I + D, su motor y sus tendencias, antes de revisar las líneas de investigación industrial, con los ejemplos siguientes:

- Control y automatización (molienda, atomización, prensado, secado, aplicación del esmalte, cocción, pulido).
- Nuevas aplicaciones en Arquitectura (fachadas ventiladas, sistema mortero-baldosa, mobiliario urbano, funciones específicas).
- Nuevas tecnologías de fabricación, con atención especial a los nuevos Productos/Procesos: prensado sin molde, colado-extruído, refuerzo con fibra, *tape-casting* y compuesto baldosa-láminas de vidrio.
- Nuevos materiales y productos: materias primas, nuevos vidriados (búsqueda de transparencia con alta resistencia tribológica y de efectos estéticos especiales), nuevos pigmentos cerámicos, obtención de color sin pigmento y nuevas tintas nanométricas para la impresión con chorro de tinta.

- Nuevas funcionalidades de las baldosas:
 - Propiedades químico-biológicas (ej. superficies fotocatalíticas, antisépticas y antibacterianas).
 - Propiedades físicas (ej. superficies antideslizamiento y autolimpiantes).
 - Propiedades electromagnéticas (ej. superficies antielectrostáticas y fotovoltaicas).
 - Propiedades ópticas (ej. superficies luminiscentes y refringentes).
 - Propiedades mecánicas-tribológicas (ej. materiales con elevadas características mecánicas, superficies resistentes a la abrasión y al impacto).
 - Propiedades térmohigrométricas (ej. materiales de control higroscópico, baja conductibilidad térmica, superficies "efecto templado").

Euros	Italia	España	China
Materias primas pasta	1,13	1,30	0,88
Materias primas esmalte	0,79	0,41	0,35
Energía térmica	0,73	0,33	0,30
Energía eléctrica	0,51	0,19	0,15
Máquinas y equipos	0,50	0,33	0,15
Embalajes	0,22	0,23	0,30
Personal	1,27	0,75	0,19
COSTO TOTAL	5,15	3,54	2,32



Celdas cerámicas de combustible a base de óxidos sólidos; un tema caliente...

Lic. Ricardo E. Juárez*

De los diversos sistemas de celdas de combustible, las de óxidos sólidos que trabajan a altas temperaturas, presentan alta eficiencia, posibilidades de uso de otros combustibles que no sean hidrógeno con pocas modificaciones de diseño y facilidades para la cogeneración además de un muy bajo nivel de emisión de sustancias contaminantes.

Resumen; Se presenta brevemente la temática de las celdas de combustible, su posición frente a los métodos convencionales de generación eléctrica y algunas comparaciones entre los diversos tipos de celdas. Se describe el funcionamiento de las celdas cerámicas de Oxido Sólido, indicando materiales, disposiciones geométricas y características, citando ejemplos comerciales reconocidos. Se discute brevemente el problema del combustible y la situación del tema de estas celdas en el país.

Palabras llave: Celda de combustible cerámica, óxido sólido, SOFC, alta temperatura, circonita, manganitas, hidrógeno, reformado, cogeneración, turbinas, vapor.

Abstract: The topic of fuel cells is briefly presented, as well as comparisons with conventional energy generating methods, and basic differences among diverse types of fuel cells. The working features of Solid Oxide Fuel Cells are described and materials, geometric design and characteristics are indicated. Important commercial examples of these devices are mentioned. The problems of fuels are briefly discussed and the state of technological developments on SOFCs in the country is reviewed.

Key words: Solid Oxide Fuel Cell, SOFC, zirconia, manganites, hydrogen, reforming, cogeneration, steam, turbines.

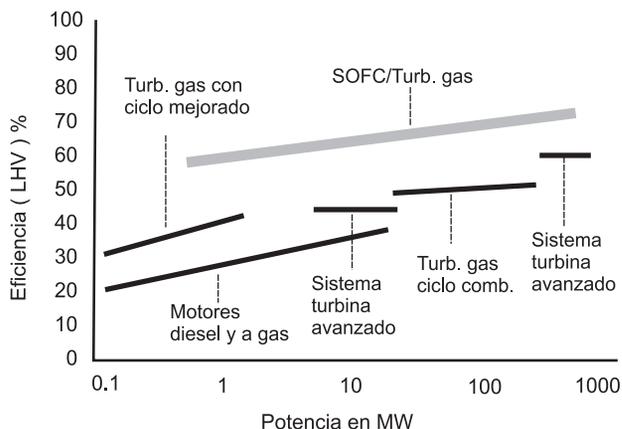
El tema de las celdas de combustible como una alternativa de alta eficiencia para la generación de energía eléctrica ha resurgido con considerable ímpetu en los últimos años. Estos dispositivos para convertir directamente un combustible y oxígeno en electricidad se conocen desde hace mucho tiempo, los hay de diversos tipos pero sólo se utilizaron en usos muy particulares, sobre todo en el sector aeroespacial. Como ejemplo vale mencionar que los transbordadores espaciales utilizan un tipo de ellas como generadores de energía para los sistemas a bordo y con su "deshecho" que es agua, proveen de este elemento a la tripulación. Las características principales de este tipo de dispositivos son: su conversión directa, su bajísimo índice de gases contaminantes como residuo y su eficiencia de conversión que abarca desde un 30% hasta un 55%, dependiendo del tipo de celda, sin contar con la posibilidad de cogeneración con la cual ese número crece correspondientemente...

Una celda de combustible tiene un parecido formal a una batería o pila ya que se habla de electrolitos y electrodos, sin embargo la diferencia fundamental es que en las baterías y pilas la energía química se encuentra acumulada dentro de las mismas y surge cuando, al conectarse los electrodos a una carga externa, se establece una reacción química dentro del dispositivo que libera la energía eléctrica. Esto dura un tiempo determinado hasta que la energía química acumulada se agota. Por el contrario las celdas de combustible no acumulan nada, son convertidores directos de energía. La misma es provista en forma continua por los gases (combustibles y oxidantes) que forman reacciones químicas entre sí por medio de los electrodos respectivos y el electrolito que los separa, quedando como saldo de esa reacción, calor y cargas eléctricas que al conectarse a un circuito externo generan una corriente. Si el paso de dichos gases se cierra, el proceso se detiene y con ello la generación de energía eléctrica.

El proceso es una conversión directa, aunque eso no implica necesariamente que la eficiencia sea alta. Los materiales termoeléctricos y fotovoltaicos por ejemplo, también convierten directamente en electricidad las energías calóricas y lumínicas respectivamente y sin embargo sus eficiencias dejan bastante que desear. Cuando a las celdas de combustible se las compara con la generación convencional de electricidad a través de máquinas térmicas y de generadores electrodinámicos su eficiencia es mayor, sin embargo hay que tener presente el continuo avance de las máquinas térmicas de gran

tamaño hacia temperaturas más altas de operación justamente para aumentar la eficiencia termodinámica de las mismas. El viejo y conocido vapor de las calderas está ahora cercano a los 700° C y 300 bar de presión y se procura elevar las temperaturas de funcionamiento de las turbinas de gas, mejorando los materiales de los álabes (el punto mas crítico) además de colocarles recubrimientos cerámicos como barreras térmicas. De todas maneras la posibilidad de conversión directa, una eficiencia mayor y el bajo nivel de contaminación que producen son razones atractivas para proseguir el desarrollo de estos dispositivos para la generación eléctrica. (Fig1.)

Figura 1 Comparación de sistemas convencionales (GN) con las SOFC (s. Siemens)



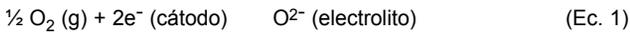
Los principales tipos de celdas (ref.1) son los de baja temperatura (80° C) de membrana de intercambio protónico (PEMFC), los de Ácido Fosfórico (PAFC) que trabajan a unos 200° C y que se encuentran muy desarrolladas e instaladas en diversos lugares, las Alcalinas (con hidróxido de potasio), las que se usan en los transbordadores espaciales que trabajan entre 50° C y unos 250° C, las de carbonatos fundidos (MCFC), que son las más antiguas (600° C), candidatas a las grandes instalaciones de los Mw. y las de Oxido Sólido (SOFC) (ref.2) cuyos elementos generadores son materiales cerámicos y que trabajan entre los 700° C y 1000° C. (Tabla 1). De

todas ellas, éstas últimas son las que poseen la mayor eficiencia y además por ser su residuo vapor de agua a casi 800° C favorecen mucho la combinación de ciclo por medio de turbinas de vapor o directamente calefacción con lo cual en este momento se habla de eficiencias totales de casi un 70%. Las SOFC se han instalado a niveles de prueba en muchas partes del mundo con potencias desde unos pocos Kw. hasta algo más de 200.000 Kw. Se las ve por el momento más adaptables a equipos electrógenos estacionarios y para ser utilizadas como elementos de una red distribuida de generación eléctrica, aunque existen planes para llevarlas hacia la zona de entre 1 y 20 Mw.

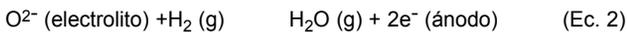
Tabla 1. Comparación entre los principales tipos de celdas

	PAFC	SOFC	MCFC	PEMFC
Disponible comercialmente	SI	A partir del 2004	SI	SI
Potencia	100 Kw 200 Kw	1K w - 10 Mw	250 K w - 10 Mw	3 K w 250 K w
Combustible	Gas natural Biogas propano	Gas natural Biogas Hidrógeno Gas-oil	Gas natural Hidrógeno	Gas natural Hidrógeno Propano Gas-oil
Eficiencia	36-42%	45-60%	45-55%	25-40%
Impacto Ambiental	Emisión casi nula	Emisión casi nula	Emisión casi nula	Emisión casi nula
Cogeneración	Agua cal.	Agua cal, vapor. AP y BP	Agua cal, vapor. AP y BP	Agua (80°C)

Su operación es similar a todas las demás celdas, consta de un electrolito sólido a través del cual circula alguna especie cargada, en este caso los iones oxígeno con doble carga negativa y dos electrodos, uno en donde se ioniza el oxígeno externo (cátodo) y el otro donde se recombina con el hidrógeno (ánodo) formando agua y liberando dos electrones hacia el circuito externo. Las ecuaciones básicas que gobiernan la reacción son:



y en el otro electrodo:

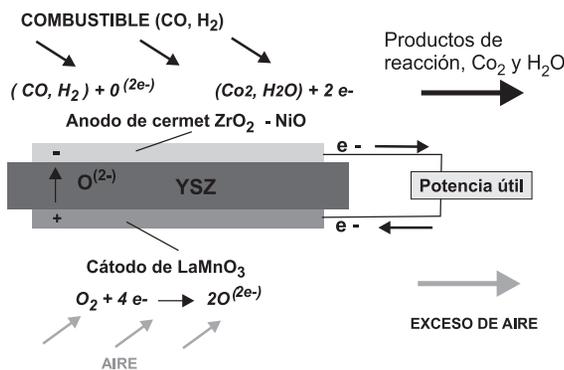


y que también podría ser:



El electrolito mas usado es el de circonia (óxido de circonio, ZrO₂) estabilizada, material que es un conductor iónico a altas temperaturas (800-1000° C) debido a la existencia de vacancias de oxígeno en el mismo. El diseño convencional lleva ánodos de circonia estabilizada con níquel, mientras que el cátodo es de un material cerámico conductor (electrónico) de la familia de las manganitas,

Figura 2 Esquema de funcionamiento de una SOFC



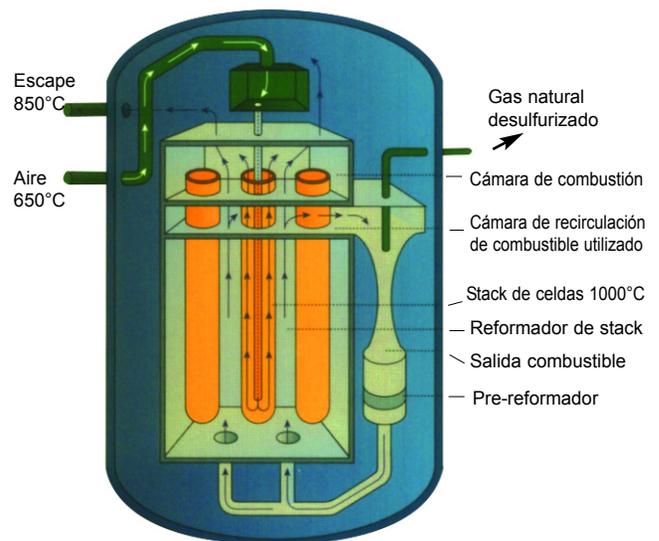
habitualmente de lantano y estroncio (La, Sr) MnO₃ (Fig. 2.). La circonia utilizada es la estabilizada con itria (Y₂O₃) denominada YSZ. La densidad de potencia por unidad de área está entre los 0,200 a 0,500 watts/ cm², dependiendo de la geometría utilizada.

En la actualidad (refs. 3 a 11) se estudian los electrolitos a base de ceria (CeO₂) dopada con diversos óxidos como samaria (SmO₂), gadolinia (GdO₃) e itria, y en materia de cátodos se trabaja en compuestos de las cobaltitas que tienen conducción mixta (electrónica e iónica). Los ánodos bajo estudio son combinaciones de ceria con níquel o cobre. El objetivo detrás de estas investigaciones es reducir la temperatura de operación para disminuir los problemas de los materiales y la confiabilidad estructural del conjunto. Sin embargo la menor temperatura repercute en la actividad de la reacción y el agregado de materiales como gadolinio, escandio, samario, etc., incrementan los costos que de por sí son una de las principales críticas que se le hacen a las SOFC.

(actualmente rondan cerca de los 3000 u\$s/Kw) La menor temperatura por otra parte, permitiría utilizar como conectores internos de las celdas a los aceros inoxidable de alta temperatura en vez de los materiales cerámicos actuales (del tipo de las cobaltitas). El futuro decidirá cual de los caminos será el más conveniente.

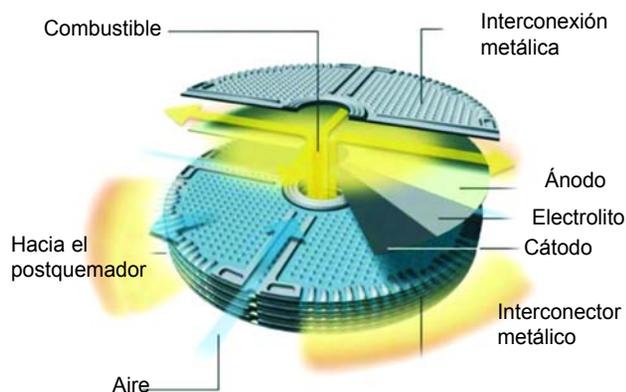
Las geometrías que se utilizan en estos dispositivos son básicamente dos, las celdas tubulares (las más antiguas) y las celdas planas. Las tubulares constan de tubos de circonia cerrados en una punta y que poseen electrodos depositados en las caras internas y externas del mismo (típicamente 170 cm de largo y 2,2 cm de diámetro). Dentro del tubo circula el oxígeno o aire, por afuera el hidrógeno o metano (Fig. 3). El combustible excedente se utiliza en parte para producir una combustión que sirve para iniciar el arranque de la celda y después precalentar el aire que ingresa como ayuda a la propia generación de calor de la reacción. Existen variantes actualmente con tubos porosos que son de soporte estructural sobre los cuales se depositan electrodos y electrolitos uno sobre el otro en forma de delgadas capas lo que permite reducir la resistencia eléctrica interna de la celda. Hay otras configuraciones donde uno de los electrodos hace directamente de soporte. Las celdas tubulares son el diseño que popularizó Siemens-Westinghouse, actualmente también utilizada por la estadounidense Acumentrics Corp, la que ofrece modelos de 5 y 10 Kw. Kyocera utiliza la tecnología de pequeños tubos de soporte poroso. La tecnología tubular tiene a su favor la simplicidad y la casi ausencia total de sellos que pudieran ocasionar fugas de gases, pero ocupan un gran volumen y eso lleva a sistemas de gran tamaño para potencias no tan altas.

Figura 3 Sistema SOFC de la firma Siemens-Westinghouse



Por otro lado la firma Hexis AG, de Suiza propone celdas planas con un aprovisionamiento central de combustible y uno radial de aire, con colectores de corriente metálicos. Las celdas planas permiten una alta densidad ya que se apilan en "stacks". Ella ofrece los sistemas 1000 Première y Galileo 1000N. En realidad hay un considerable número de entidades que participan en este proyecto. El Galileo provee 1Kw de energía eléctrica y 2,5Kw de energía térmica y está diseñado para los requerimientos de una típica casa de familia centroeuropea (Fig.4). La cantidad de empresas e instituciones que suelen participar de la fabricación de instalaciones a base de las SOFC (ref. 12) es abundante aunque también es cierto que la mayoría de los fondos para esto provienen de los distintos gobiernos a través de una diversidad de programas. Un factor importante son los desarrollos de los materiales cerámicos para sinterizarlos simultáneamente con el fin de bajar los costos de producción.

Figura 4 Celda plana Hélix



La operación ideal de cualquier celda requiere oxígeno e hidrógeno puros. Cuando más cerca se está de estos dos elementos mejor andarán las cosas y menos potencia se requerirá para llevar los combustibles al estado de hidrógeno puro. En ese sentido las SOFC ofrecen la ventaja de una conversión interna directa (llamada "reformado") en el caso de usarse metano ya que además el CO es tomado como combustible por este tipo de celda y oxidado a CO₂ (Ec.3). Esto se puede llevar a cabo mediante una inyección de vapor muy caliente (que es el residuo de la celda) a la entrada del combustible o mediante la utilización de catalizadores especiales en el ánodo. El metano es el componente absolutamente mayoritario del gas natural (GN) y lo que se necesita para operar con el mismo es una instalación desulfuradora ya que el azufre contenido en el GN es perjudicial para los electrodos y nuevamente catalizadores adecuados para evitar que los otros gases que acompañan al metano, provoquen depósitos de grafito sobre el ánodo.

En principio cualquier celda puede operar con cualquier combustible del que se pueda extraer hidrógeno y filtrar los otros componentes, pero es ahí justamente cuando al hacer los numeritos de la eficiencia nos podemos encontrar con grandes sorpresas, ya que la reforma del carbón, metanol, gas-oil, propano, butano, etc. requiere de energía que debe salir de la que genera la celda en sí o sea que se le resta a la disponible para el uso externo. Las únicas otras que pueden hacer un "reformado interno" son las de carbonatos fundidos. Debemos recordar asimismo, que todos los tipos de celdas generan tensión continua y para la mayoría de los usos se requiere alterna, por lo tanto los convertidores CC-CA también nos llevarán su cuota de energía. En definitiva cuanto menos manipulaciones haya que hacer con el combustible mejor será desde el punto de vista de la eficiencia y en eso las celdas de óxido sólido son las que están mejor posicionadas.

De todas maneras se podrá observar que el problema no es fácil. Las propiedades de los materiales cerámicos generadores es central, así como la función de los elementos catalizadores para lograr

que estas celdas trabajen con combustibles abundantes y de calidad estándar. Pero además el problema de los materiales cerámicos estructurales que mantienen la celda armada sin fuga de gases, sin fisuras, con resistencia a los ciclos de prendido y apagado, etc. son un desafío importante, ya que la vida útil de estos dispositivos debe acercarse a la de los métodos de generación convencionales para que cuando se evalúen los costos totales no resulte más caro el remedio que la enfermedad.

Dentro del país hay cierta actividad en organismos oficiales en investigación sobre materiales para celdas SOFC de temperaturas altas e intermedias. Con respecto a los dispositivos en sí, la actividad en el desarrollo tecnológico es muchísimo menor y también en entidades oficiales. Sería interesante que se plantearan emprendimientos mixtos, es decir públicos y privados para comenzar la elaboración de prototipos de estas celdas. Es bien conocido el hecho de que cuando uno elabora un dispositivo, éste presenta comportamientos, problemas, fallas, etc. particulares, la mayoría de las cuales no se conocen *a priori* y sólo aparecen si uno construye la maquinaria, de eso se trata la tecnología. La experiencia que se gane en el armado de prototipos de estas celdas en el país será muy importante, aunque más no sea para que ese conocimiento sea parte del poder de compra si hay que adquirirlas en el exterior y así evitar una simple compra a ciegas, llave en mano.

Es importante que esté claro que la investigación científica y el desarrollo tecnológico son actividades íntimamente interrelacionadas pero siguen siendo especies distintas, necesitan enfoques diferentes y no deben ser confundidos.

1. Fuel Cell Handbook. EG&G Services, Parsons Inc
2. Science & Technology of Ceramic Fuel Cells, N.Minh & T.Takahashi, Elsevier, Amsterdam, 1995
3. Park S. et al, *Nature*, **404**, 2000, 265
4. Hibino T. et al, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A133
5. R.Juárez, D.Lamas, G.Lascalea, N. Walsøe de Reca, *Journal of the European Ceramic Society*, **20**, (2000) 133-138.
6. D.Lamas, R.Juárez, G.Lascalea, N.Walsøe de Reca, *Journal of Materials Science Letters* **20**(2001) 1447-1449
7. M.Bianchetti, R.Juárez, G.Lascalea, N.Walsøe de Reca, L.Pérez, E.Cabanillas, *Journal of Materials Research*, **17** (2002), 2185-2188
8. D.Lamas, G.Lascalea, R. Juárez, E.Djurado, L.Pérez, N.Walsøe de Reca, *J.Mater. Chem.*, **13**, (2003), 904
9. S.Chuang, *Catalysis*, **18**, (2005)186-198, (The Royal Society of Chemistry)
10. R.Lashway, *MRS Bulletin* **30**, (2005),581-583
11. H.Yokokawa et al, *MRS Bulletin*, **30** (2005),591-59
12. En el 2006 Siemens anunció resultados de su programa SECA que utiliza un nuevo tipo de celda plana ranurada en su interior.

* Ricardo Enrique Juárez
 riju1@fullzero.com.ar

Licenciado en Física en la Fac. de Cs. Exactas y Naturales, de la UBA. Realizó trabajos de perfeccionamiento en materiales ferroeléctricos cerámicos en la Univ. Tecnológica de Twente, Países Bajos, becado por el gobierno holandés. Se desempeñó en cargos docentes y de investigación en la Fac. de Cs. Exactas y Nat. UBA. Es profesor adjunto del Dto. de Mecánica, Fac. de Ingeniería, UBA (Conocimientos de Materiales II). Se desempeñó en el Servicio Naval de Investigación y Desarrollo y en el Centro de Investigación en Sólidos (Citefa-Conicet). Abarcó temas como piezoeléctricos, sensores acústicos submarinos, circona nanocristalina y materiales para celdas SOFC, y superconductores cerámicos. Desarrolló varistores de Óxido de Zinc, en San Antonio Prude para RALCO SA y un piezogenerador de energía para el fondo de pozo petrolero, y en DARMEX, diversos asesoramientos y desarrollos de microencapsulados y nanomateriales, entre otros. Posee 40 publicaciones técnicas y científicas, una buena parte de ellas en revistas científicas internacionales. Tiene 27 años de docencia universitaria y más de 30 en trabajos experimentales de investigación y desarrollo.