

PIGMENTOS CERÁMICOS CON ESTRUCTURA ESPINELA $ZnCr_2O_4$ Y $CuCr_2O_4$ SINTETIZADOS POR LA RUTA DE REACCIÓN EN MICELAS NORMALES

Juan Fernando Montoya Carvajal¹, Edgar Andrés Chavarriaga Miranda^{2*},
Juan Camilo Restrepo³ Oscar Jaime Restrepo Baena⁴

- 1: Estudiante de Doctorado en Ingeniería Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia
- 2: Estudiante de Maestría en Ingeniería de Materiales y Procesos, Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia
- 3: Estudiante de Doctorado en Ingeniería Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia
- 4: Doctor en Materiales, Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia

* Contacto: eachavar@unal.edu.co

RESUMEN

Se sintetizaron pigmentos cerámicos con estructura espinela $ZnCr_2O_4$ y $CuCr_2O_4$ por el método de reacción en micelas normales empleando nitratos como precursores y el agente surfactante aniónico dodecil sulfato de sodio DSS. La difracción de rayos X (DRX) se utilizó con el fin de determinar la estructura de las fases obtenidas, se empleó microscopía electrónica de barrido (MEB) para observar la morfología, la espectrofotometría UV-VIS permitió obtener el espectro de reflectancia difusa y las coordenadas colorimétricas se midieron en el sistema CIEL*a*b*. Se obtuvieron estructuras tipo espinela $ZnCr_2O_4$ y $CuCr_2O_4$ a una temperatura de 600°C y 6h, y lo cual permite un importante ahorro energético, ya que en la industria cerámica estos productos se obtienen a temperaturas y tiempos de reacción superiores.

Palabras Clave: *Pigmento cerámico, Estructuras espinela, Micelas normales.*

ABSTRACT

Ceramic pigments with spinel structure $ZnCr_2O_4$ and $CuCr_2O_4$ were synthesized by the reaction in normal micelles using nitrate as precursors and anionic surfactant sodium dodecyl sulfate DSS. X-ray diffraction (XRD) was used to determine the structure of the phases obtained, the scanning electron microscopy (SEM) was used to observe the morphology, UV-VIS spectrophotometry afforded the diffuse reflectance spectrum and the colorimetric system were measured in the CIEL*a*b*. Finally, it is concluded that the spinel structures $ZnCr_2O_4$ and $CuCr_2O_4$ were obtained at a temperature of 600°C and 6h, and this fundamental enable energy savings, since in the ceramic industry are obtained temperatures and reaction times higher.

Keywords: *Ceramic pigment, Spinel structure, Normal micelles.*

1 INTRODUCCIÓN

Los óxidos compuestos con estructura espinela AB_2O_4 y grupo espacial Fd3m son importantes materiales inorgánicos que presentan diferentes aplicaciones. Entre las más importantes se reportan como pigmentos cerámicos [1], sensor de gas [2], catalizador [3] y material magnético [4].

Cuando los pigmentos inorgánicos se utilizan para colorear productos cerámicos, se requieren ciertas condiciones de aplicación, tales como buena estabilidad térmica e inercia química sobre el sistema en el que se aplicarán [5]. En la obtención industrial de este tipo de sustancias se utilizan altas temperaturas y largos tiempos de reacción, debido a que la termodinámica y la cinética química de estado sólido así lo requieren [6].

Es importante enfatizar que el anterior problema ha sido abordado por la comunidad científica con el fin de disminuir las temperaturas y los tiempos de obtención de dichos materiales, es así como se han empleado las rutas químicas de la cerámica avanzada en la obtención de este tipo de estructuras a menores temperaturas y tiempos de reacción, entre las cuales se cuenta con: reacción en autocombustión [7] y método sol gel [8], entre otros. Una de las alternativas poco exploradas en el campo de los pigmentos cerámicos es la síntesis de reacción en micelas normales, la cual permite tener un control de la estequiometría y la morfología de los polvos sintetizados [9-11].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

2.1. Síntesis de las estructuras espinelas $ZnCr_2O_4$ y $CuCr_2O_4$ por el método de micelas normales

El procedimiento empleado en esta ruta, el cual se muestra en la figura 1, fue el siguiente: se pesó el agente surfactante aniónico DSS (Dodecil Sulfato de Sodio) y se adicionó a un beaker que contenía agua desionizada para formar una concentración del 2,5% peso de DSS, luego se dejó en agitación magnética con el fin de formar las micelas normales del DSS. Después se pesaron los precursores metálicos y se adicionaron a la disolución inicial a 25°C con un posterior ajuste del pH a 9 con solución amoniacal para que ocurriera la reacción de acomplejación y se dejó en agitación por 24h. Posteriormente se observó la formación de una suspensión que se llevó a un horno de secado por 24h a 90°C. Finalmente se molturaron los polvos resultantes y se calcinaron en un horno eléctrico a 700°C por 6h siendo la velocidad de calentamiento hasta la temperatura anterior de 10°C/min, la cual se determinó a partir de análisis térmico.

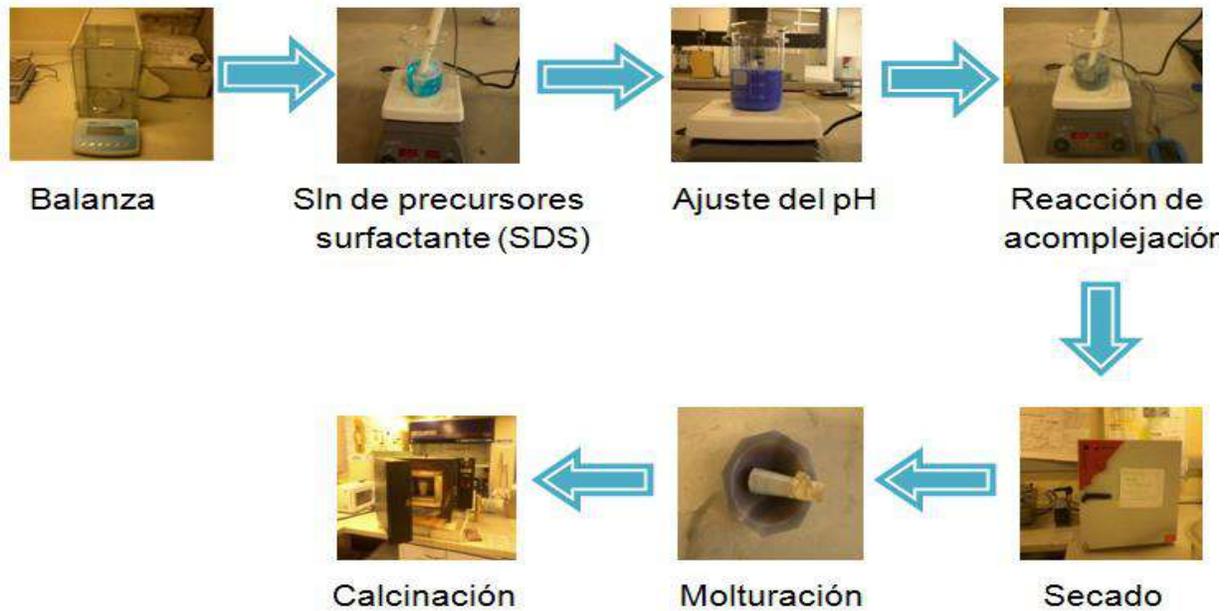


Figura 1. Montaje experimental para la síntesis por micelas normales

2.2. Caracterización

2.2.1 Caracterización mineralógica

En la Figura 2, se observan los difractogramas de rayos X para la estructura espinela $ZnCr_2O_4$ experimental a 700°C y 6h (color rojo) y su patrón de difracción JCPDS 00-022-1107, lo cual permite ver la buena indexación de los picos obtenidos de la fase pura.

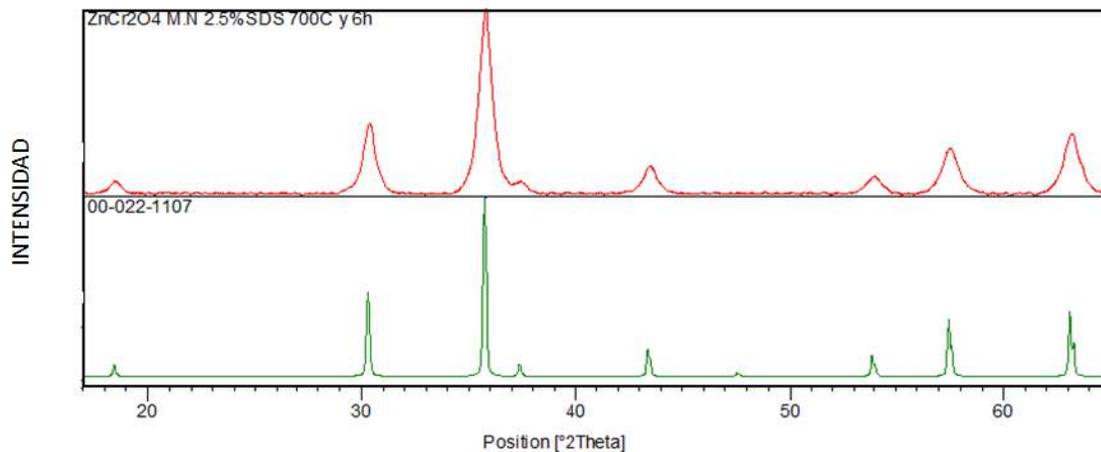


Figura 2. Difractograma de rayos X para la estructura espinela $ZnCr_2O_4$

El difractograma para el pigmento cerámico con estructura espinela $CuCr_2O_4$, el cual se presenta en la figura 3, muestra en color rojo el experimental y en color marrón su correspondiente patrón de difracción JCPDS 00-034-0424, se puede ver la formación de la fase espinela con pequeñas trazas de óxido de cromo.

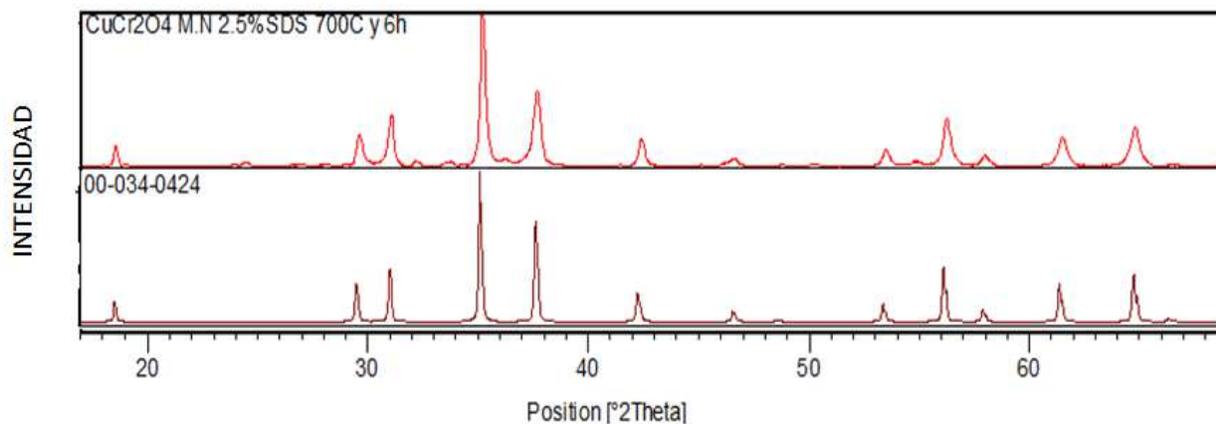


Figura 3. Difractograma de rayos X para la estructura espinela $CuCr_2O_4$

2.2.2. Caracterización Morfológica

Mediante el análisis Microscopia electrónica de barrido (MEB), se logró observar para la estructura espinela $ZnCr_2O_4$ la formación de aglomerados de partículas de tamaño menores a $1\mu m$ y partículas con geometría romboédrica de $CuCr_2O_4$ de tamaño menor a $5\mu m$.

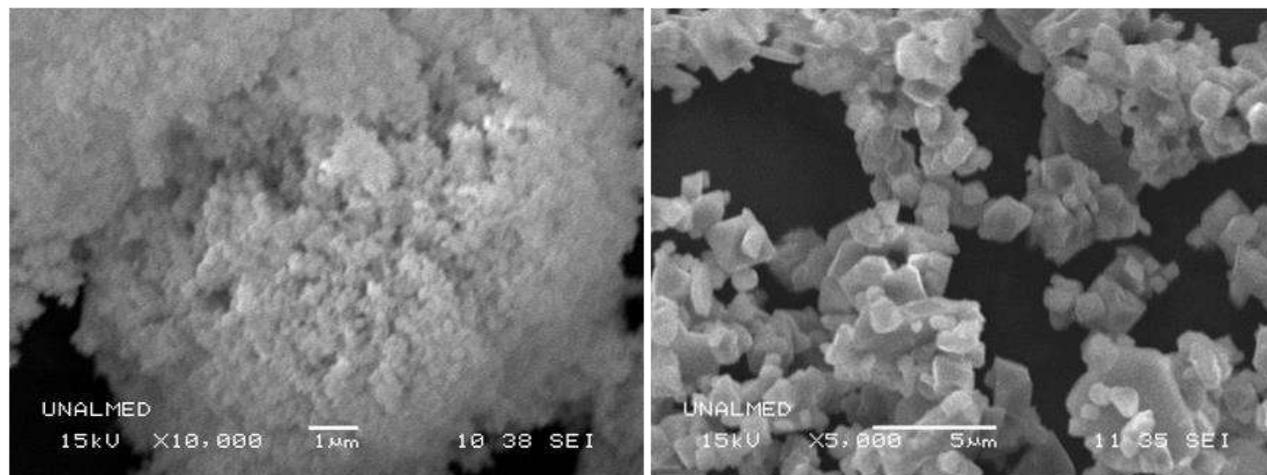


Figura 4. Imagen SEM de A) $ZnCr_2O_4$ a 10000X y B) $CuCr_2O_4$ a 5000X

2.2.3. Caracterización colorimétrica y espectrofotometría

La tabla 1 muestra las coordenadas colorimétricas CIEL*a*b*, para la estructura octaédrica formada por el catión cromóforo Cr^{3+} . Se puede ver que cuando se cambia el ión modificador de la estructura cristalina espinela de Zn^{2+} a Cu^{2+} la luminosidad disminuye, se cambia de verde a negro y la componente amarilla se transforma en azul, pero las coordenadas colorimétricas a* y b* cambian en valores cercanos al eje de claridad, por lo cual se observa un cambio de verde a negro cuando se pasa de $ZnCr_2O_4$ a $CuCr_2O_4$.

Tabla 1. Coordenadas colorimétricas CIEL*a*b*

Coordenadas	$ZnCr_2O_4$	$CuCr_2O_4$
L*	70,162	25,876
a*	-3,500	0,936
b*	1,495	-3,789

En la figura 5, se presenta el espectro de reflectancia difusa para las estructuras espinelas $ZnCr_2O_4$ a $CuCr_2O_4$. Para primera se observa un pico máximo aproximadamente a 510nm correspondiente a una tonalidad verde, mientras que para la $CuCr_2O_4$ no presenta un porcentaje constante de 5% de reflectancia difusa, lo cual muestra que al absorber 95% de la luz incidente se percibe negro.

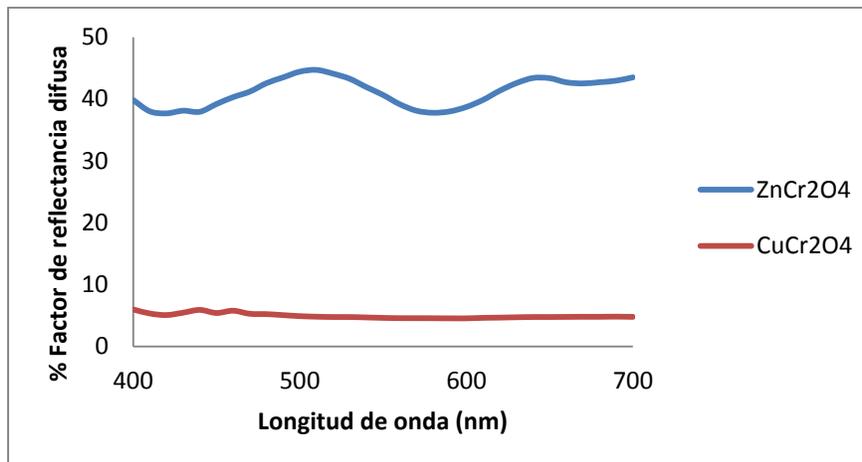


Figura 5. Espectro visible de reflectancia difusa

3. CONCLUSIONES

Se sintetizaron los pigmentos cerámicos $ZnCr_2O_4$ y $CuCr_2O_4$ por el método de reacción en micelas normales, empleando el agente surfactante aniónico Dodecil Sulfato de Sodio, lo cual podría convertirse en una alternativa para la obtención de estas materias primas utilizadas por la industria cerámica.

Luego de este estudio se observó la influencia de los cationes modificadores Zn^{2+} y Cu^{2+} en el color de la estructura espinela. Cuando el ión cromóforo Cr^{3+} hace parte de dicha estructura se pasa de una coloración verdosa a una marrón.

4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. Peter, *Pigment Handbook*, New York: John Wiley & Sons, 1987.
2. N. Chen, X. Yang y E. H. J. Liu, "Reducing gas sensing properties of ferrite compounds MFe_2O_4 (M=Cu, Zn, Cd and Mg)" *Sens, Actuator B: -Chem*, vol. 66, pp. 178-180, 2000.
3. L. Wang, C. Zhang y W. T. Li, "Studies on preparation and characterization of the spinel ferrite" *Chin. J. Inorg. Chem*, vol. 12, pp. 377-381, 1996.
4. A. Costa, E. Tortella, M. Morelli y R. Kiminami, "Effect of heating conditions during combustion synthesis on the characteristics of $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nanopowders" *J. Mater.Sci*, vol. 17, pp. 3569-3572, 2002.
5. G. Monrós, A. Badenes, A. García y M. Tena, *El Color de la Cerámica: Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesos de la industria cerámica*, Castellón: Faenza Editrice Iberica S.L., 2003.
6. P. Escribano, J. Carda y E. Cordoncillo, *Esmaltes y Pigmentos Cerámicos*, Castellón: Faenza Editrice Iberica, S.L, 2001.
7. S. Mestre, M. Palacios y P. Agut, "Solution Combustion Synthesis of $(Co,Fe)Cr_2O_4$ pigments" *Journal of European Ceramic Society*, vol. 32, pp. 1995-1999, 2012.
8. I. Nuñez, J. Poré, E. Cordoncillo, P. Escribano, V. Kozhukharov y J. Carda, "Estudio de las condiciones de síntesis del pigmento cerámico pink coral, $Fe-ZrSiO_4$ " *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 37, nº 4, pp. 291-298, 1998.
9. R. Porto, "Tesis doctoral: control de la síntesis dirigida por micelas para la obtención de nanoestructuras de óxidos de manganeso con uso potencial en capacitores electroquímicos" Universidad Autónoma de Nuevo León, Nuevo León, 2010.
10. I. Sharifi, H. Shokrollahi, M. Mahdi y R. Safi. "Magnetic and structural studies on $CoFe_2O_4$ nanoparticles synthesized by co-precipitation, normal micelles and reverse micelles methods" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol 324, pp. 1854-1861, 2012.
11. C. Vestal y J. Zhang. "Normal micelle synthesis and characterization of $MgAl_2O_4$ spinel nanoparticles" *Journal of Solid State Chemistry*, vol 175, pp. 59-62, 2003.