

FABRICACIÓN DEL PIGMENTO CERÁMICO $ZnCr_2O_4$ TIPO ESPINELA POR MÉTODOS NO CONVENCIONALES

Leidy Jaramillo^{1*}, Juan Montoya², Edgar Chavarriaga³, Juan Restrepo², Oscar Restrepo⁴

1: Magister en Ingeniería: Materiales y Procesos, Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia

2: Estudiante de Doctorado en Ingeniería Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia

3: Estudiante de Maestría en Ingeniería de Materiales y Procesos, Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia

4: Doctor en Materiales, Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia

* Contacto: ljjaramin@unal.edu.co

RESUMEN

En este trabajo se sintetizó el pigmento cerámico con estructura espinela $ZnCr_2O_4$ por los métodos no convencionales de autocombustión, coprecipitación asistida por ultrasonido, reacción en micelas normales y molienda de alta energía. Los pigmentos obtenidos se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX), con el fin de observar la formación de la estructura esperada y Colorimetría CIEL*a*b* para determinar las coordenadas colorimétricas. El objetivo de este trabajo fue comparar cuatro métodos alternativos y determinar cuál de estos métodos brindaba mejores resultados en cuanto a la estructura cristalina, (espinela) y las coordenadas de color, teniendo unas condiciones de tratamiento térmico inferiores a las que se utilizan tradicionalmente que son superiores a los 1100 °C. Los resultados mostraron que por las cuatro rutas se puede obtener este pigmento cerámico con la estructura cristalina deseada a temperaturas inferiores a los 700 °C, además de obtener unas tonalidades similares a la cromita de zinc utilizada empleada en la industria cerámica, las cuales varían de a verde a verde-grisáceo.

Palabras Clave: *Pigmento cerámico, Autocombustión, Micelas normales, Coprecipitación, Molienda de alta energía*

ABSTRACT

In this paper ceramic pigment with spinel structure $ZnCr_2O_4$ by unconventional methods of self-ignition, ultrasonic assisted coprecipitation, microemulsion and high energy milling was synthesized. The pigments obtained were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and colorimetric CIEL*a*b*. The aim of this study was to compare four alternative methods to the traditional ceramic method and determine which of these methods offered better results in the crystal structure (spinel), morphology and color coordinates, taking heat treatment conditions below which are traditionally used which are above 1100 °C. The results showed that the four methodologies can be obtained with this ceramic pigment desired crystalline structure at temperatures below 700 °C, in addition to obtaining similar tonalities zinc chromite used as a reference which vary from green to gray-green.

Keywords: *Ceramic pigment, Self-ignition, Coprecipitation, High energy milling, Normal micelles*

1 INTRODUCCIÓN

Los pigmentos cerámicos tipo espinela representan uno de los grupos más numerosos según la clasificación de los pigmentos cerámicos [1]. Las estructuras tipo espinela tienen características de alta resistencia mecánica, alta estabilidad térmica, baja temperatura de sinterización y la fácil incorporación de iones cromóforos dentro la red de la espinela, obteniendo pigmentos cerámicos con diferentes colores [2-5].

En años recientes algunos investigadores han encaminado sus trabajos en la síntesis de espinelas por métodos alternativos al método de reacción en estado sólido, los cuales requieren de altas temperaturas y largos tiempos de tratamiento. Estas técnicas alternativas han sido empleadas para el desarrollo de pigmentos tipo espinela y para obtener además nuevos pigmentos que puedan aplicarse en la industria cerámica [6]. Dentro de los métodos que se emplean para la síntesis se tienen; Sol gel [7], Microemulsión [8], Coprecipitación [9], Hidrotermal [10], Método de precursor polimérico [11-12], entre estos últimos se tienen variaciones tales como el método de autocombustión, gel-citrato y Pechini.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la fabricación del pigmento cerámico $ZnCr_2O_4$ por los métodos alternativos al método cerámico de altas temperaturas: reacción de combustión en solución, reacción en micelas normales, coprecipitación asistida por ultrasonido y molienda de alta energía, la caracterización de las fases cristalinas, la morfología, y el color, además de la comparación de las ventajas y desventajas que brindan estos métodos alternativos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

2.1. Síntesis del pigmento $ZnCr_2O_4$ por coprecipitación asistida por ultrasonido

Las materias primas utilizadas fueron: $ZnCl_2$ 97% CARLOERBA, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 97% MERCK., con las sales se preparó una disolución acuosa utilizando agua destilada y a temperatura de 70 °C. La solución se agregó gota a gota a una solución acuosa que contiene NaOH, 99% MERCK, para regulación de pH, con respecto al pH se trabajó entre 11 y 12, KNO_3 como agente oxidante, 99% MALLINKRODT, a las mismas condiciones. Luego esta solución se llevó a un baño ultrasonico y se dejó por una hora, después se dejó reposar unos 10 minutos y se procedió a filtrar al vacío. El precipitado se lavó con agua desionizada y etanol para retirar las sales solubles y se filtró de nuevo. Se procedió a secar en estufa eléctrica a temperatura de a 100 °C durante 12 horas luego se sometió a un tratamiento térmico durante 8 horas a 700 °C. La rampa se hizo a una escala de 5 °C/min.

2.2. Método de Molienda de Alta Energía

Las materias primas utilizadas fueron: ZnO con 99,98%, y Cr_2O_3 con 97% de pureza. Estos óxidos se llevaron a molienda. Se agregó esta suspensión de agua con los óxidos al vaso molidor que contenía las bolas de alúmina y se colocó en un molino planetario. La velocidad de giro fue

de 250 rpm y se dejó por 2 horas. Después se llevó la suspensión a secado a 100 °C por 24 horas, después de esto se realizó una desaglomeración y los polvos se tamizan por malla 100. Finalmente se sometió a un tratamiento térmico durante 8 horas a 700 °C. La rampa se hizo a una escala de 5 °C/min.

2.3. Método de combustión en solución

Inicialmente, se pesaron 5.72g del combustible glicina NH_2CH_2COOH con 99% de pureza PANREAC y se disolvieron en agua desionizada, a continuación se pesaron los agentes oxidantes como precursores metálicos 14g de nitrato de cromo nohidratado $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ con 98% de pureza PANREAC y 5.2g de nitrato de cinc hexahidratado $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ con 98% de pureza PANREAC y se adicionaron a la solución del combustible y se dejó en agitación magnética con el fin de homogenizarla, después se evaporó lentamente el agua hasta la formación de un gel, el cual se sometió a un calentamiento posterior para alcanzar la temperatura de autoignición del combustible. Finalmente el polvo obtenido se calcinó a 700°C por 6 horas. La rampa se hizo a una escala de 10°C/min.

2.4. Método de reacción en micelas normales

Inicialmente, se pesaron 5g del agente surfactante aniónico DSS (Dodecil Sulfato de Sodio) $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$ con 95% de pureza Marca J.T. Baker y se adicionó 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 18.33g de cloruro de cromo hexahidratado $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 98% de pureza PANREAC y 10.23g de nitrato de cinc hexahidratado $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ con 99% de pureza MERCK y se adicionaron a la disolución inicial a 25°C con un posterior ajuste del pH a 9 con solución amoniacal al 25% CHEMÍ para que ocurriera la reacción de complejación y posteriormente se dejó en agitación por 24h y 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..

2.5. Caracterización de los pigmentos cerámicos

En la Figura 1 se presenta el difractograma del pigmento $ZnCr_2O_4$ obtenido por coprecipitación asistida por ultrasonido. Se pueden observar los picos claramente definidos de la estructura espinela, con un pico residual de ZnO, lo cual indica que hay una pequeña traza de óxido de zinc que no reaccionó. Esto indica que el proceso de transformación del método se dio, mostrando que la síntesis, el tiempo y la temperatura de tratamiento térmico fueron apropiados para obtener la cromita de zinc.

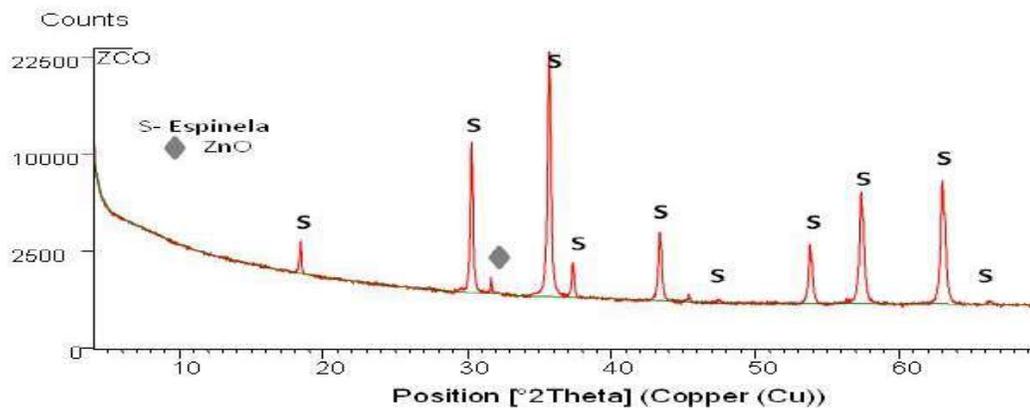


Figura 1. DRX del pigmento $ZnCr_2O_4$ por coprecipitación.

En la Figura 2 se presenta el difractograma de $ZnCr_2O_4$ obtenido por molienda de alta energía, se observa que la fase principal que se presenta es la cromita de zinc, también hay presencia de otras fases entre las cuales se encuentran Al_2O_3 , Cr_2O_3 y ZnO . Esto se debe posiblemente a que las bolas de alúmina presentaban desgaste debido a otros experimentos con tiempos de molienda muchos más largos, los cuales ocasionaron fragilidad en el material, recomendándose entonces trabajar con cuerpos molidores de zirconia, que son más resistentes al desgaste.

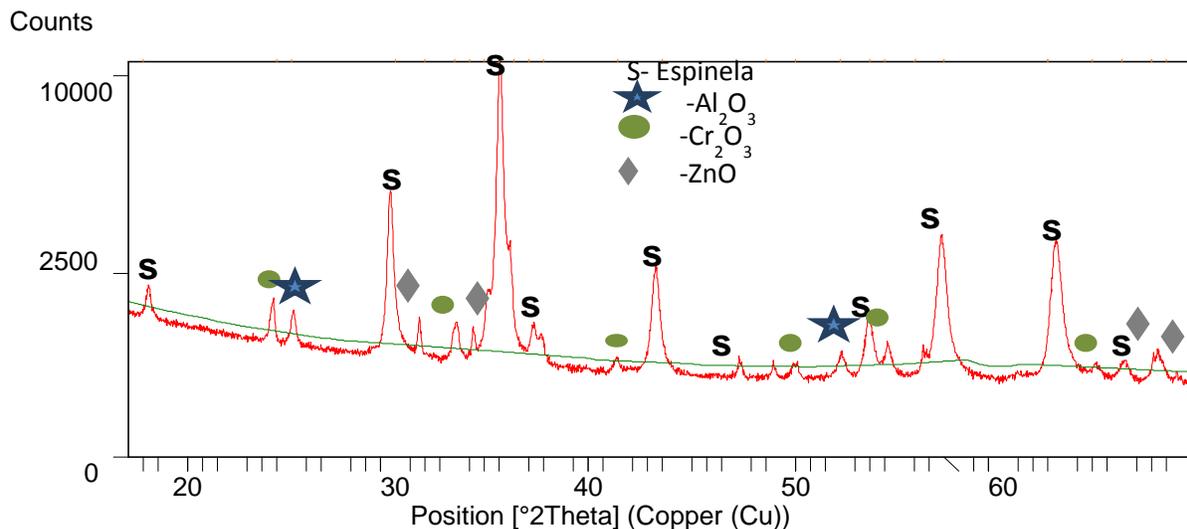


Figura 2. DRX del pigmento $ZnCr_2O_4$ por molienda de alta energía.

En la Figura 3, se presentan los difractogramas de rayos X para la estructura espinela $ZnCr_2O_4$ experimental a $700^\circ C$ y 6h, color azul, rojo y verde, correspondientes a la síntesis por el método de reacción en micelas normales 2,5% SDS, método de autocombustión y su patrón de difracción JCPDS 00-022-1107, respectivamente, lo cual permite ver la buena indexación de los picos obteniéndose la fase pura deseada.

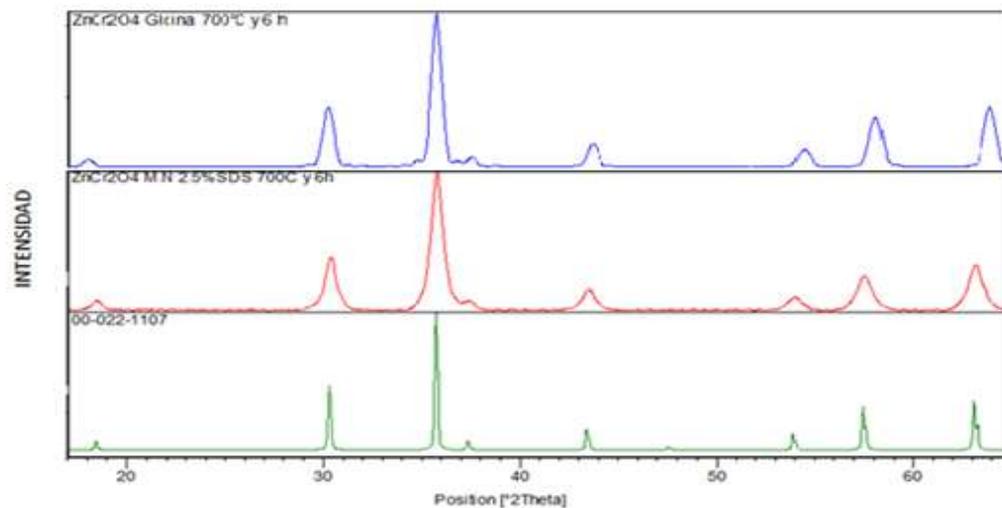


Figura 3. DRX del pigmento $ZnCr_2O_4$ por molienda de autocombustión glicina-nitrato y reacción en micelas normales.

Comparando las coordenadas colorimétricas CIELab, las cuales se utilizan para determinar el color de los polvos sintetizados se muestran en Tabla 1, se observa que los pigmentos presentan una coordenada L^* por encima de 60, lo cual indica que todos son claros, siendo los pigmentos obtenidos por molienda los de mayor luminancia. Todos muestran la coordenada a^* negativa, lo cual indica la presencia de la tonalidad verde característica de esta cromita.

Tabla 1. Coordenadas cromáticas CIELab correspondientes a los pigmentos $ZnCr_2O_4$ sintetizados por diferentes métodos

$ZnCr_2O_4$	L^*	a^*	b^*
COAU	64,10	-9,09	22,87
MAE	78,13	-3,68	16,63
Glicina-Nitrato	74,37	-1,48	1,46
Micelas normales	70,16	-3,50	1,50

3. CONCLUSIONES

Se obtuvo el pigmento cerámico con estructura cristalina espinela $ZnCr_2O_4$, por cuatro métodos de síntesis alternativos al método cerámico industrial. Lo anterior se concluye de acuerdo a los resultados de difracción de rayos X para cada síntesis, aunque es importante resaltar que el método de molienda de alta energía es el único por el cual no se logra conseguir la transformación completa de los métodos empleados, esto se puede deber a que tal vez la energía aplicada no sea suficiente para que se diera la transformación completa.

Cabe resaltar que con los métodos empleados se logró reducir la temperatura y los tiempos de tratamiento térmico que se emplean para la obtención del pigmento cerámico $ZnCr_2O_4$, ya que tradicionalmente este pigmento se han obtenido a temperaturas de 1100 °C y tiempos de más de 18 horas, y con los métodos trabajados en esta investigación se obtuvieron a temperaturas de 700 °C y 6 y 8 horas de calcinación, lo cual ayudaría a la reducción de consumo energético. Debido a su sencillez experimental, se concluye que de los cuatro métodos estudiados, el método de autocombustión se puede convertir en un método viable en la obtención de este pigmento.

4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Dry Color Manufacturer's Association. Classification and chemical description of the complex inorganic color pigments. 3rd ed. Alexandria: *Dry Color Manufacturer's Association*; 1991.
2. Lorenzi G, Baldi G, Benedetto DF, Faso V, Lattanzi P, Romanelli M. Spectroscopic study of a Ni-bearing gahnite pigment. *J Eur Ceram Soc*, 2006, Vol. 26.
3. Fernández AL, Pablo L. Formation and the colour development in cobalt spinel pigments. *Pigment and Resin Technology*, 2002.
4. Sickafus KE, Wills JM. Structure of spinel. *J Amer Ceram Soc*, 1999.
5. Sepelak V, Becker KD. Comparison of the cation inversion parameter of the nanoscale milled spinel ferrites with that of the quenched bulk materials. : *Materials Science and Engineering A*, 2004.
6. S. Mestre, M.D. Palacios, P. Agut. SolutionCombustion Synthesis of $(Co,Fe)Cr_2O_4$ pigments. *J Eur Ceram Soc*, 2012, Vol. 32;1995–1999.
7. JJ, Kennedy LJ, Sekaran G, Jeyaraj B, Nagaraja KS. Effect of Sr addition on the humidity sensing properties of $CoAl_2O_4$ composites. *Sensors and Actuators B* , 2007.
8. Giannakas AE, Ladavos AK, Armatas GS, Pomonis PJ. Surface properties, textural features and catalytic performance for NO_x CO abatement of spinels MA_2O_4 ($M^{1/4}$ Mg, Co and Zn) developed by reverse and bicontinuous microemulsion method. *Applied Surface Science* , 2007.
9. E.V.Radion., I.V.Pishch. Use of the precipitation method in the synthesis of ceramic pigments. s.l.: *Glass and Ceramics*, 2005, Vol. 62.
10. Chen Z, Shi E, Zheng Y, Xiao B, Zhuang J. Hydrothermal synthesis of nanosized $CoAl_2O_4$ on $ZnAl_2O_4$ seed crystallites. *J Amer Ceram Soc*, 2003.
11. Lessing, PA. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. *Ame Ceram Soc Bull*, 1989.
12. Souza SC, Santos Img M, Silva RS, Cássia-Santos MR, Soledade LEB, Souza AG, et al. Influence of pH on iron doped Zn_2TiO_4 pigments. *J Therm Anal and Calorim*, 2005.