# FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL PIGMENTO CERÁMICO Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> POR MÉTODOS DE SÍNTESIS NO CONVENCIONALES

Leidy Johana Jaramillo Nieves, Oscar Jaime Restrepo Baena Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas. Sede Medellín Cra 80 # 65-223 núcleo robledo. Medellín Colombia. <u>ojrestre@unal.edu.co</u>.

# RESUMEN

Se sintetizó el pigmento cerámico con estructura Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x=0, 0.5, 1) por los métodos no convencionales de coprecipitación asistida por ultrasonido y molienda de alta energía. Este pigmento se caracterizó por DRX, FRX, SEM y espectrofotometría UV-VIS y Colorimetría CIELab. El objetivo de este trabajo fue estudiar dos métodos alternativos al método tradicional de síntesis, evaluando las propiedades del pigmento, variando la estequiometria, tales como estructura, composición, morfología y coordenadas colorimétricas. Los resultados mostraron que se puede obtener la estructura cristalina deseada a temperaturas inferiores a 1000 °C en ambos casos, además se obtienen tonalidades esperadas de acuerdo a cada estequiometria, lo cual muestra las ventajas de emplear métodos no convencionales a la hora de elaborar estos pigmentos, ya que se tiene un mayor control de la composición, la estequiometria y se obtiene a temperaturas inferiores comparadas con el método de cerámica tradicional.

Palabras Clave: Pigmento cerámico, coprecipitación, molienda de alta energía, estructura espinela.

# ABSTRACT

It was synthesized a ceramic pigment  $Zn_{1-x}Fe_xCr_2O_4$  (x = 0, 0.5, 1) by non conventional methods of ultrasound-assisted co-precipitation and high-energy milling. This pigment was characterized by XRD, XRF, SEM and UV-VIS spectrophotometry and colorimetry CIELab. The objective of this work was to study two alternative methods to the traditional method of synthesis, evaluating the properties of pigment as the stoichiometry was varied, such as structure, composition, morphology and

#### 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials 03 a 06 de junho de 2012, Curitiba, PR, Brasil

colorimetric coordinates. The results showed that it is possible obtain the desired crystal structure at temperatures below 1000°C in both cases in addition expected hues are obtained according to each stoichiometry, which showed the advantages of using non conventional methods when develop these pigments, since it has greater control over the composition, stoichiometry and is obtained at lower temperatures compared to the traditional ceramic method.

Key-Words: Ceramic pigment, co-precipitation, high-energy milling, spinel structure.

# 1. INTRODUCCIÓN

Los pigmentos cerámicos son ampliamente usados en la industria cerámica en la decoración de lozas, platos, pisos, azulejos, etc. Dentro de los pigmentos cerámicos se puede encontrar diferentes de estructuras cristalinas, entre las que se encuentra la estructura tipo espinela. 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 (1-6).

Los métodos de síntesis más usados son: Reacción en estado sólido (7), Sol gel (8), Microemulsión (4), Coprecipitación (9), Hidrotermal (10), Método de precursor polimérico (11-13). En este trabajo se emplea los métodos de coprecipitación asistida por ultrasonido y la molienda de alta energía, como rutas de síntesis para fabricar los pigmentos cerámicos.

La coprecipitación es importante para muchos problemas ambientales estrechamente relacionados con los recursos hídricos, las concentraciones de metales en sistemas acuosos y la tecnología de tratamiento de aguas residuales. La coprecipitación varía en cada caso y la partición en la fase sólida puede ser llevada a cabo por la adsorción superficial, intercambio iónico, precipitación de la superficie, la oclusión y formación de solución sólida. (14). Una modificación del método de coprecipitación el método es sonoquímico, que es el empleo de irradiación con ondas ultrasónicas. Esto da como resultado nanopartículas esféricas con una mayor cristalinidad obtenidas que las sólo por coprecipitación (15).

ΕI mecanoquímico, procesamiento implica simplemente la molienda de alta energía de los polvos reactantes, es decir, de los óxidos en este caso. El efecto es inducir directamente la reacción química o activar la reacción química en un subsecuente tratamiento térmico de relativa baja temperatura. los tipos de moliendas de alta energía, se distinguen por la naturaleza de los reactivos y por los cambios químicos y estructurales que suceden durante el proceso (16).

# 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para la síntesis de los pigmentos cerámicos se definió una estructura que fue  $Zn_{1-x}Fe_xCr_2O_4$ . De ahí se varió el valor de x en tres niveles 0, 0,5 y 1.

# Método de Coprecipitación asistida por ultrasonido

Las materias primas fueron: FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O 63% PANREAC, ZnCl<sub>2</sub> 97% CARLOERBA, CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O 97% MERCK., Con las sales se preparó una disolución acuosa utilizando agua destilada y a temperatura de 70 °C. Esta solución se agregó gota a gota a una solución acuosa que contiene NaOH, 99% MERCK, para regulación de pH, con respecto al pH se trabajo

entre 11 y 12,  $KNO_3$  como agente oxidante, 99% MALLINKRODT, a las mismas condiciones. Luego esta solución se llevó al equipo de ultrasonido y se dejó por una hora, después se deja reposar unos minutos y se procedió a filtrar al vacío. El precipitado se lavó con agua y etanol para retirar las sales solubles y se filtró de nuevo. Se procedió a secar en estufa eléctrica a temperatura de a 100 <sup>o</sup>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 por minuto.

# Método de Molienda de Alta Energía

Las materias primas fueron: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 96%, ZnO con 99,98%, y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 97% de pureza. Estos óxidos se llevaron a molienda en una relación de la suspensión de 40% de sólidos. Se agregó esta suspensión al vaso moledor 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 somete a un tratamiento

térmico durante 8 horas a 700 °C. La rampa se hizo a una escala de 5 °C por minuto.

### Caracterización de las muestras

Para determinar las fases cristalinas que se encentraban presentes en las muestras, se realizó difracción de rayos X (DRX), en un difractómetro marca Panalytical, modelo XPert-Pro, utilizando radiación Cu Kα de 1,54060 Å , desde 4 hasta 75°, a razón de 0,02°/min y 400 cps, y se analizó con el software X'Pert Hihg Score Plus.

Para observar la morfología de las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo 5410, mediante señales de electrones retroproyectados y secundarios.

de reflectancia y El espectro las coordenadas colorimétricas se midieron en un espectrofotómetro marca UV-VIS-NIR Glaciar Х TM con la disposición lineal de CCD, que van desde los 200nm a los 1025nm, usando un iluminante D65 CIE y la norma ASTM E1349-06 (17). El nivel del observador es CIE 1964, y el software es BWspec 3,26.

En la tabla 1 se muestra la nomenclatura y las condiciones de

preparación de los pigmentos que se caracterizaron.

Tabla 1. Nomenclatura y Condiciones delos pigmentos caracterizados.

Muestra	Coprec- Asist Ultrason	Mol de Alta E.	Tiempo y Temp Tto térmico
ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZCO3	ZCO25278	8 h/ 700 ⁰C
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FCO3	FCO25278	8 h/ 700 ⁰C
Zn <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZFCO3	ZFCO25278	8 h/ 700 °C

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

# Método de Coprecipitación asistida por ultrasonido

Se muestran los resultados cuando x toma el valor de cero que la estructura ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y como se mostró en la tabla 1 su nomenclatura es ZCO3. De la figura 1 se puede observar los picos claramente definidos de la estructura espinela. La muestra no presenta fases secundarias por lo cual podría decirse que la transformación fue completa y el grado de cristalinidad es bueno, ya que las intensidades y el ancho de los picos corresponden a la cromita de zinc, mostrando que el método, el tiempo y la temperatura de tratamiento térmico fueron los adecuados para obtener la fase cristalina que se buscaba.

En la figura 2, en se muestra una micrografía de SEM donde se observa

pequeñas partículas con forma de rombos, y un tamaño de alrededor de 1 µm.



Figura 1. DRX del pigmento ZCO3.

Las partículas se pueden identificar y ver como se dio el crecimiento de los cristales que se formaron, aunque se requiere de altos aumentos ya que son pequeñas las partículas, cabe también resaltar que las partículas no presentan aglomerados fuertes sino que al contrario pueden distinguir se fácilmente una de otra. En general se observa una muestra homogénea.



Figura 2. Micrografía SEM del pigmento ZCO3. En la figura 3 se muestra el espectro del factor de reflectancia del pigmento, se puede observar que presenta un máximo aproximadamente en 510 nm lo cual indica la tonalidad verde.



Figura 3. Espectro de reflectancia del pigmento ZCO3.

También presenta un máximo en 650 nm que da presencia de tonalidades entre amarillas y naranjas, se puede ver que el factor de reflectancia está alrededor del 50%.

En la tabla 2 se muestra las coordenadas L\*ab del pigmento, en ella se observa que la coordenada L\* esta alrededor de 60, lo cual indica que es un pigmento tendiendo a ser claro, la coordenada a es negativa lo cual se esperaba ya que este habla de la presencia del color verde y b es positiva mostrando así la presencia del color amarillo. Dando como resultado una tonalidad verde grisácea.

Tabla 2. Coordenadas Colorimétricas			
L*a*b* ZCO3.			
	- 4	I. *	

L*	a*	b*
64,105	-9,087	22,866

Cuando x toma el valor de 1, el pigmento es FCO3. En la figura 4 se muestra el difractograma para este pigmento. Como se puede observar en la figura 4 solo se presenta la fase espinela de la cromita de hierro, no hay fases secundarias y los picos están bien definidos indicando que la muestra es bastante cristalina y que con éste método de síntesis se ha llegado a la fase cristalina esperada. En la figura 5 (a) se muestra la micrografía tomada en el SEM a 5000 aumentos, se puede observar que este pigmento presenta aglomerados pequeños.



Figura 4. DRX del pigmento FCO3.

En la figura 5 (b) a 10000 aumentos en el mismo punto se puede ver un poco más claro las partículas que tiene un tamaño inferior a 1µm y que muestran una forma alargada de las partículas que se alcanzan a ver, ya que lo que se logra ver son pequeños aglomerados de estas partículas.

En la figura 6 se muestra el espectro de reflectancia del pigmento FCO3. Como se observa presenta un factor de reflectancia pequeño, menor al 8%.



5000X

(b) Micrografía SEM a 10000X. Figura 5. Micrografías SEM del pigmento FCO3.

Lo cual indica que es una muestra muy oscura, presenta varios máximos en los cuales se destacan 420, 480, 530, 560, 600 y 700 nm, siendo las longitudes de tonalidades las rojas las predominantes.

En la tabla muestran las 3 se coordenadas colorimétricas del pigmento. Como se puede ver L\* es baja, esta alrededor de 15 mostrando así que la muestra es oscura, a es positiva al igual que b dando así que las tonalidades rojas y amarillas respectivamente, obteniéndose un color entre un marrón.





#### 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials 03 a 06 de junho de 2012, Curitiba, PR, Brasil

Tabla 3. Coordenadas Colorimétricas
-------------------------------------

L*a*b* FCO3.			
L*	a*	b*	
15,754	17,447	19,523	

Cuando x toma el valor de 0,5 el pigmento tiene presencia de zinc y hierro y por este método es ZFCO3. En la figura 7 se muestra el difractograma del pigmento. Como se puede observar se forma la fase deseada pero también hay otros picos que son de segundas fases que se formaron, entre ellas se encuentra la ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (Fe<sub>0.6</sub> Cr<sub>0.4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $Cr_2O_3$ . Esto se debe a que tal vez para esta estructura se requería un poco más de tiempo para alcanzar una mayor estabilidad y lograr solo la fase pura. Entonces se dice que este es un pigmento que tiene una combinación óxidos de con estructura predominantemente espinela.



Figura 7. DRX del pigmento ZFCO3.



Figura 8. Micrografías SEM del pigmento ZFCO3. En la figura 8 se muestra una micrografía SEM del pigmento ZFCO3 10000 aumentos, se observan а pequeñas partículas alargadas adheridas a grandes aglomerados de otras partículas, estas partículas tienen un tamaño inferior a 1µm. Se observa homogeneidad en general en toda la muestra.

En la figura 9 se muestra el espectro de reflectancia del pigmento ZFCO3, como se observa la muestra tiene un factor de reflectancia menor al 15% V presenta un ascenso de la curva desde 450 nm hasta 700 nm, mostrando que cubre gran parte del espectro y con longitudes de onda predominante de las tonalidades rojas. En la tabla 4 se las coordenadas muestran colorimétricas del pigmento.



#### 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials 03 a 06 de junho de 2012, Curitiba, PR, Brasil

Tabla 4. Coordenadas Colorimétricas   L*a*b* ZFCO3.		
L*	a*	b*
46,136	38,894	75,457

# <u>Método de molienda de alta</u> energía.

Para este método cuando x toma el valor de el pigmento cero es ZCO25278. En la figura 10 se muestra el difractograma del pigmento. Como se puede observar se presenta la fase espinela como fase principal, aunque también se presenta fases secundarias entre las que se encuentra  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ y ZnO. Esto se debe a que las bolas de alúmina venían presentando desgaste a otros experimentos debido con de molienda muchos más tiempos largos, los cuales ocasionaron deterioro, por esta razón hay presencia de esta fase y las otras porque el tiempo tal vez no fue el suficiente para asegurar que todo la materia prima reaccionara.



**Figura 10.** DRX del pigmento ZCO25278. En la figura 11 se muestra la micrografía tomada en SEM a 10000 aumentos, donde se puede ver que las partículas se encuentran en aglomerados, que son de tamaño pequeño, en general se observa una buena homogeneidad y distribución del pigmento ZCO25278.

En la figura 12 se muestra el espectro de reflectancia del pigmento. Se observa que tiene un máximo en 530 nm indicando la presencia de la tonalidad verde y también presenta en 650 nm más suave. Presenta una reflectancia de alrededor del 70%, mostrando que el pigmento es claro.







En la tabla 5 se muestran las coordenadas de colorimétricas del pigmento, como se puede ver la coordenada L\* y a\* es negativa teniendo así un color verde grisáceo.

Tabla 5. Coordenadas ColorimétricasL\*a\*b\* ZCO25278.

L*	a*	b*
78,134	-3,683	16,632

Cuando x toma el valor de 1 el pigmento es FCO25278. En la figura 13 se muestra el difractograma del pigmento.



Figura 13. DRX del pigmento FCO25278.

Como se puede observar se presenta la fase deseada la espinela, pero también se presenta fases secundarias, que son  $Fe_2O_3$  y  $Cr_2O_3$ . Esto muestra que la energía suministrada al sistema no fue la suficiente para que los óxidos llegaran a la fase espinela.

En la figura 14 se muestra la micrografía SEM del pigmento.



Figura 14. Micrografías SEM del pigmento FCO25278.

En la micrografía a 10000 aumentos se observan pequeños aglomerados de

partículas bastante pequeñas, un tamaño menor a 1µm. Se puede ver homogeneidad en el pigmento.

En la figura 15 se muestra el espectro de reflectancia de FCO25278.



Se observa que la curva presenta una curva ascendente después de los 550nm hasta 700nm indicando así que predominan las tonalidades naranjas y rojas. Presenta un factor de reflectancia de alrededor del 40%, lo cual es una muestra relativamente oscura. En la tabla 6 se muestran las coordenadas colorimétricas del pigmento. Las coordenadas a\* y b\* son positivas mostrando así que el pigmento tiene una tonalidad de un rojo oscuro.

Та	i <b>bla 6.</b> Co	ordenadas Co	olorimétricas
	L*	a*b* FCO2527	78.
	*	<b>^</b> *	h*

L*	a*	b*
42,405	24,219	38,282

Cuando x toma el valor de 0,5 el pigmento es ZFCO25278. En la figura 16 se muestra el difratograma. Se puede observar que se presenta varias fases entre ellas se encuentra la fase

espinela ZnFeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Se tienen como fases secundarias Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la espinela ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



Figura 16. DRX del pigmento ZFCO25278. La presencia de alúmina se debe al desgaste que presentaban las bolas del molino.

En la micrografía SEM tomada a 10000 aumentos mostrada en la figura 17 se observa que la muestra presenta algunas partículas de un tamaño superior a 1µm y de formas irregulares mientras que hay otras partículas de un tamaño inferior a 1µm. Esto se puede deber a que lo que se tiene en este pigmento es una mezcla de varios óxidos.

En la figura 18 se muestra el espectro de reflectancia del pigmento. Se observa un máximo en 530nm y a partir de 600 nm una curva ascendente lo cual indica la presencia de las tonalidades verdes, amarillas y rojas. El factor de reflectancia está alrededor de 45%.



Figura 17. Micrografías SEM del pigmento ZFCO25278. En la tabla 7 se muestra las coordenadas colorimétricas del pigmento, mostrando que de acuerdo con esto el pigmento presenta una tonalidad marrón-café.

•	Tabla 7. Coordenadas Colorimétricas   L*a*b* ZFCO25278.		
L* a*			b*
	56,376	6,275	21,777



### 4. CONCLUSIONES

Con el método de coprecipitación asistida por ultrasonido se obtienen pigmentos cerámicos con la estequiometria y estructuras buscadas, aunque en el pigmento ZFCO3 hay presencia de otras fases cristalinas, lo cual puede significar que el sistema requiera mayor energía o tiempo para lograr obtener la fase pura, debido a que tiene una estequiometria más compleja. En general los pigmentos obtenidos por este método muestran una distribución de tamaño menor a 1µm, buena homogeneidad en cuanto a morfología y composición guímica. En cuanto al color los pigmentos exhibieron buenas características comparados con los productos comerciales у tradicionales, todos obtenidos a 700°C. Se podría decir que el pigmento que mejor características mostro con este método fue el pigmento ZCO3.

En cuanto al método de molienda de alta energía. todos los pigmentos exhiben la fase espinela, pero presentan fases secundarias, y óxidos que no formaron la fase. Esto puede deberse a que la energía aplicada, o el tiempo de molienda no fue lo suficiente para que todo el material reaccionara y llegara a lo que se esperaba. Con respecto al color fue notorio en el pigmento FCO25278, ya que se esperaba una tonalidad mucho más oscura, entre un marrón y un negro y se obtuvo una coloración apenas de un También rojo oscuro. por los experimentos realizados se concluye que la reacción entre el hierro y el cromo requiere mayor energía para que se dé la migración de iones comparada con la del zinc y cromo únicamente.

Finalmente se concluye que el método de coprecipitación asistida por ultrasonido fue más eficiente que el método de molienda de alta energía. Pero este método no debe descartarse, ya que si se logran obtener resultados, solo que debe buscarse obtener un mayor rendimiento y optimizar algunos parámetros; como el tiempo de molienda, la velocidad del molino, la relación de sólidos y también el tipo de bolas y así poder obtener el pigmento con las características adecuadas para este tipo de estructura.

# AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la profesora Marilena Valadares Folgueras, en el laboratorio de cerámica, en el departamento de Ingeniería Mecánica del Centro de Ciencias Tecnológicas de UDESC, por el apoyo a la parte experimental de este trabajo.

# REFERENCIAS

- Lorenzi G, Baldi G, Benedetto DF, Faso V, Lattanzi P, Romanelli M. Spectroscopic study of a Ni-bearing gahnite pigment. Journal of the European Ceramic Society, 2006, Vol. 26.
- 2. Fernández AL, Pablo L. Formation and the colour development in cobalt spinel pigments. Pigment and Resin Technology, 2002.
- **3.** Sickafus KE, Wills JM. Structure of spinel. Journal of the American Ceramic Society , 1999.

- **4.** Giannakas AE. Ladavos AK, Armatas GS, Pomonis PJ. Surface properties,textural features and catalytic performance for NOb CO abatement of spinels MAI2O4 (M<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Mg, Co and Zn) developed by reverse and bicontinuous microemulsión method. Applied Surface Science, 2007.
- 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. Llusar M, Forés A, Badenes JA, Calbo J, Tena MA, Monrós G. Colour analysis of some colbatbased blue pigments. Journal of the European Ceramic Society, 2001, Vol. 21.
- Suzuki T, Nagai H, Nohara M, Takagi H. Melting of antiferromagnetic ordering in spinel oxide CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007, Vol. 19.
- JJ, Kennedy LJ, Sekaran G, Jeyaraj B, Nagaraja KS. Effect of Sr addition on the humidity sensing properties of CoAl2O4 composites. Sensors and Actuators B, 2007.
- Britto S, Radha AV, Ravishankar N, Vishnu KP. Solution decomposition of the layered double hydroxide (LDH) of Zn with Al. Solid State Sciences, 2007, Vol. 9.
- **10.** Chen Z, Shi E, Zheng Y, Xiao B, Zhuang J. Hydrothermal synthesis of nanosized CoAl204 on ZnAl204 seed crystallites. Journal of the American Ceramic Society , 2003.
- Kakihana, M. Sol–gel preparation of high temperature superconducting oxides. Journal of Sol–Gel Science and Technology, 1996.
- **12.** Lessing, PA. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. American Ceramic Society Bulletin, 1989.

- 13. Souza SC, Santos Img M, Silva RS, Cássia-Santos MR, Soledade LEB, Souza AG, et al. Influence of pH on iron doped Zn2TiO4 pigments. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2005.
- 14. C. Zhu, S. Martin, R. Ford, N. Nuhfer. "Experimental and modelling studies of coprecipitation as an attenuation mechanism for radionuclides, metals and metalloid mobility". Geophysical research abstracts, Vol. 5, 06552, 2003.
- **15.** Dr. Challa S.S.R. Kumar. Magnetic nanomaterials. s.l. : willey-vch verlog, 2009.
- Avvakumov, E., Senna, M. y Kosova, N. Soft Mechanochemical Synthesis: A Basis for New Chemical Technologies. New York : Kluwer Academic Publishers, 2002.
- **17.** ASTM E1349-06 Standard Test Method for Reflectance Factor and Color by Spectrophotometry.