

Pigmentos cerámicos bimetálicos basados en la red de TiO₂-Rutilo

Xoana G. Gayo y Araceli. E. Lavat

Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro, Av. Del Valle 5737,
B7400JWI Olavarría, Argentina. TE/FAX: +54-02284-451055

* E-mail address: alavat@fio.unicen.edu.ar

Introducción

Los pigmentos cerámicos tienen gran aplicación en la industria cerámica tradicional, en el proceso de esmaltado, en la fabricación de loza, sanitarios, pisos, revestimientos y vidrios. Un grupo muy importante de pigmentos cerámicos es el de los óxidos dopados con metales de transición y elementos lantánidos. Tanto la coordinación como el estado de oxidación de los cationes dopantes determinan la naturaleza del color del pigmento y como se sabe el color se atribuye a la presencia de orbitales “d” y “f” incompletos.

En estudios previos del grupo se ha venido investigando la generación de nuevos pigmentos cerámicos, teniendo en cuenta criterios de sustentabilidad. Desde este punto de vista, una cuestión fundamental es que la estructura cristalina de la “host lattice” permita aumentar la intensidad de color y estabilidad, utilizando la mínima cantidad del metal coloreado.

Hay ciertos colores que pueden formarse partiendo de diferentes opciones, sin embargo son limitadas las posibilidades para preparar el color amarillo. Los pigmentos amarillos más ampliamente utilizados en la actualidad en la industria cerámica, están basados en el dopaje de ZrSiO₄-circón con Pr(III). Este material posee el mayor poder colorante pero presenta el inconveniente de su elevado costo de fabricación. Los amarillos de V-SnO₂ generan un color muy puro y estable pero también son caros. En tanto que los obtenidos con CdS, su uso se limita a aplicaciones de baja temperatura.

Aunque los pigmentos cerámicos son materiales tradicionales, de larga historia, son escasos los estudios enfocados en la investigación y desarrollo de nuevos pigmentos. También es bastante sorprendente que prácticamente no hay reportes que muestren el resultado simultáneo de la incorporación de dos cationes en una matriz de óxidos simples, con el fin de obtener una nueva paleta de colores.

Objetivo

El objetivo de este trabajo es reportar nuevos pigmentos oxídicos basados en la sustitución de pares de cationes metálicos en la red de TiO₂ con estructura de rutilo. El TiO₂ es un pigmento blanco de excelentes cualidades ópticas y térmicas que tiene alta capacidad de desarrollar colores intensos cuando se dopa con elementos cromóforos. Se exploraron las siguientes combinaciones: cationes cromóforos Cr(III), Mn(II), Co(II) o Ni(II) y los contraiones de valencias superiores Nb/Ta(V), Mo/W(VI), Sb(V), etc., necesarios para ajustar el desbalance de carga entre Ti(IV) y los cationes coloreados asegurando la electroneutralidad de la red.

Metodología

Se sintetizó una serie de fases sustituidas de fórmula nominal (Cr^{III}M^V)_xTi_{1-x}O₂. Los materiales fueron sintetizados por reacción en fase sólida, partiendo de las mezclas

estequiométricas de Cr_2O_3 , Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , con TiO_2 -anatasa, las que fueron íntimamente molidas y calcinadas a 1000°C , con molindas intermedias.

Para preparar los esmaltes, se elaboraron mezclas conteniendo 5% en peso de pigmento, con fritas comerciales. Se investigó la interacción cristaloquímica durante el proceso de esmaltado por DRX y FTIR. Para caracterizar las propiedades de color de las cubiertas formadas, se midieron los parámetros colorimétricos CIE*Lab*.

Se aplicaron dos técnicas de procesamiento: en un caso se conformaron “botones” con las mezclas fritas-pigmento y en otro se aplicaron los esmaltes, en forma de suspensión (barbotina), sobre placas cerámicas cocidas (tipo porcelanato). Luego del secado, las piezas fueron sometidas a tratamiento térmico hasta $800\text{-}1000^\circ\text{C}$, simulando el ciclo de cocción en la industria para procesos de bi- y mono-cocción, respectivamente.

Resultados y conclusión

La estructura de TiO_2 de tipo rutilo es S.G.: $P4_2/mnm$ y está formada por cadenas de octaedros TiO_6 que comparten vértices a lo largo del eje c. Los intersticios que genera la estructura de la host lattice permiten que prácticamente todos los cationes coloreados de metales de la primera serie de transición y algunos de las series posteriores puedan ser incorporados. En los materiales sustituidos se confirmó tanto por DRX como por espectroscopía FTIR que durante el ciclo de cocción ocurre la transición de fases desde anatasa a rutilo, la que se ve afectada por la presencia de dopantes. Estos inducen una disminución de la temperatura de transición. Precisamente la formación de color parece atribuible a esta transformación ya que uno de los parámetros que condicionan la intensidad del color es la magnitud de la distorsión de los sitios octaédricos. El aumento de la distorsión produce un aumento del coeficiente de absorción de luz y el color se intensifica.

Los espectros FTIR brindan valiosa información al respecto. Luego de la calcinación a 950°C , el material cambia desde el color verde, típico del Cr(III), al amarillo brillante, si el contraión es Ta(V) y Sb(V), o a marrón tabaco con Nb(V). Al mismo tiempo se observan cambios sustanciales en las bandas, principalmente las debidas al estiramiento TiO_6 . Ya no son distinguibles los dos modos de estiramiento Ti-O axial y ecuatorial, se observa un shoulder y debido al corrimiento hacia mayor energía se hace observable una banda adicional que seguramente es atribuible al catión pentavalente. Estos cambios se asignan a la progresiva distorsión del sitio octaédrico debido a la incorporación de los dopantes en el retículo de rutilo.

Los pigmentos mostraron buena estabilidad térmica durante la formación del esmalte ya que mantienen el color amarillo, ocre o marrón muy intensos. Las medidas de los parámetros colorimétricos realizadas sobre las placas esmaltadas muestran que los parámetros a y b se encuentran dentro del rango correspondiente a pigmentos amarillos, ocre y marrones, de acuerdo al diagrama CIE*Lab* de los pigmentos de referencia.

Bibliografía

- R. Eppler, Ceram Bull., 66 (11) (1987) 1600-1604.
- C. Gargori, S. Cerro, R. Galindo, G. Monrós, Ceram. Int. 36 (2010) 23-31.
- Gayo, G., Schmale G., Proyecto Final de Carrera: Diseño de una planta de fabricación de pigmentos cerámicos, basados en ZnO , Facultad de Ingeniería – UNCPBA (2012).