BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
Cerámica y Vidrio
A R T I C U L O

Pigmentos cerámicos de cobalto a partir de geles de estequiometría zeolítica

B. MARTÍNEZ, V. DELÁS, J. BADENES, J.B. VICENT, P. ESCRIBANO Y G. MONRÓS
Dpt. Química Inorgànica i Orgànica, Àrea de Química Inorgànica, Universitat Jaume I de Castelló. 12080 Castellón

Mediante diferentes vías de procesado a partir de geles se ha obtenido una matriz de silicoaluminato, de estequiometría faujasita, dopada inicialmente con cobalto y magnesio de composición global:$(Na_3Co_2)(Al_3Mg_2)O_{10}(SiO_2)_7$. Los geles obtenidos estabilizan silicato de cobalto y posteriormente, espinela $MgAl_2O_4$ dopada con cobalto, desarrollando coloración azul intensa al ser esmaltada al 5% en vidriados cerámicos, lo que permite utilizar este tipo de materiales, y probablemente también las zeolitas residuales de los procesos FCC, de composición similar, como precursores adecuados para el desarrollo de pigmentos cerámicos.

Palabras clave: Pigmentos cerámicos, geles, cobalto, zeolitas.

Cobalt ceramic pigments from stoicheometric zeolitic gels

A silicoaluminate matrix with faujasite stoichiometry doped with magnesium and cobaltum, $(Na_3Co_2)(Al_3Mg_2)O_{10}(SiO_2)_7$, has been obtained from different gel processing routes including citrates and gelatine protected gels. Gels crystallize, by firing, willemite and spinel crystalline phases at 1.000°C. At 1.200°C willemite dissappear yielding a Co solid solution in $MgAl_2O_4$. Enamelled 5% samples either in transparent and opaque ceramic glazes develop an intense blue colour, allowing to utilize the prepared raw powders, and hence probably the residual zeolites from FCC process, as precursors of commercial ceramic pigments.

Keywords: Ceramic pigments, gels, cobaltum, zeolites.

1. INTRODUCCION

Después de una primera etapa de utilización directa de los óxidos de metales de transición como colorantes cerámicos, en la actualidad los pigmentos cerámicos son materiales inorgánicos que estabilizan un componente cromóforo en unas estructuras cristalinas clásicas tales como redes tipo espinela, rutilo, esfena y circón, entre otras (1). Por otro lado la tecnología actual utiliza las redes de zeolita en dos aplicaciones fundamentales (2):

(a) como catalizadores heterogéneos en el cracking petrolífero (Fluid Catalytic Cracking FCC) donde se suelen utilizar Y-zeolitas tipo faujasita (FAU), desaluminadas, de alta relación Si:Al. A la zeolita, en una proporción del 5 al 40%, se le añade un ligante silíceo o aluminoso y una arcilla de relleno. El mercado de zeolitas para este uso mueve unos centenares de millones de dolares, pero su empleo ha abaratado costes por valor de 100 billones de dolares sin contar con los beneficios medioambientales de ahorro de crudo y de residuos.

(b) como filtros moleculares en la tecnología de separación de iones, intercambio iónico, purificación de gases o desecadores-aisladores en arquitectura e industria de la refrigeración. En este caso se utilizan zeolitas tipo A con baja relación composicional Si:Al.

La inactivación de zeolitas suele deberse habitualmente a la estabilización de cationes en los canales y vacantes activas entre la red tridimensional de silicoaluminato (3), que dificultan la presencia de posiciones ácidas para el desarrollo del mecanismo catalítico de interacción del ion carbonio en el cracking petrolífero o colapsan las posiciones de intercambio en el caso de su utilización como filtro molecular.

2. OBJETIVOS

La recuperación de zeolitas como materia base para el desarrollo de pigmentos cerámicos puede ser de interés ya que la matriz zeolítica es de adecuada pureza y puede permitir obtener fases espinela dopadas con iones cromóforos adecuados. Estos iones, pueden ser introducidos además por vía de intercambio iónico en la zeolita recuperada o haber sido acumulados en la misma durante el periodo de su utilización como filtro iónico.

En el presente trabajo se describe el desarrollo de pigmentos colorantes de cobalto a partir de una matriz zeolítica del tipo faujasita dopada inicialmente con cobalto y magnesio con la estequiometría global $(Na_3Co_2)\ (Al_3Mg2)\ O_{10}\ (SiO_2)_7$.

3. PROCESADO DE LAS MUESTRAS

Las muestras fueron procesadas por vía cerámica, por vía de precipitación química de un gel coloidal (4), por desarrollo de un polímero de etilenglicol con citratos (5) y a partir de un gel protegido con gelatinas (6).

En todos los métodos de síntesis, los precursores utilizados

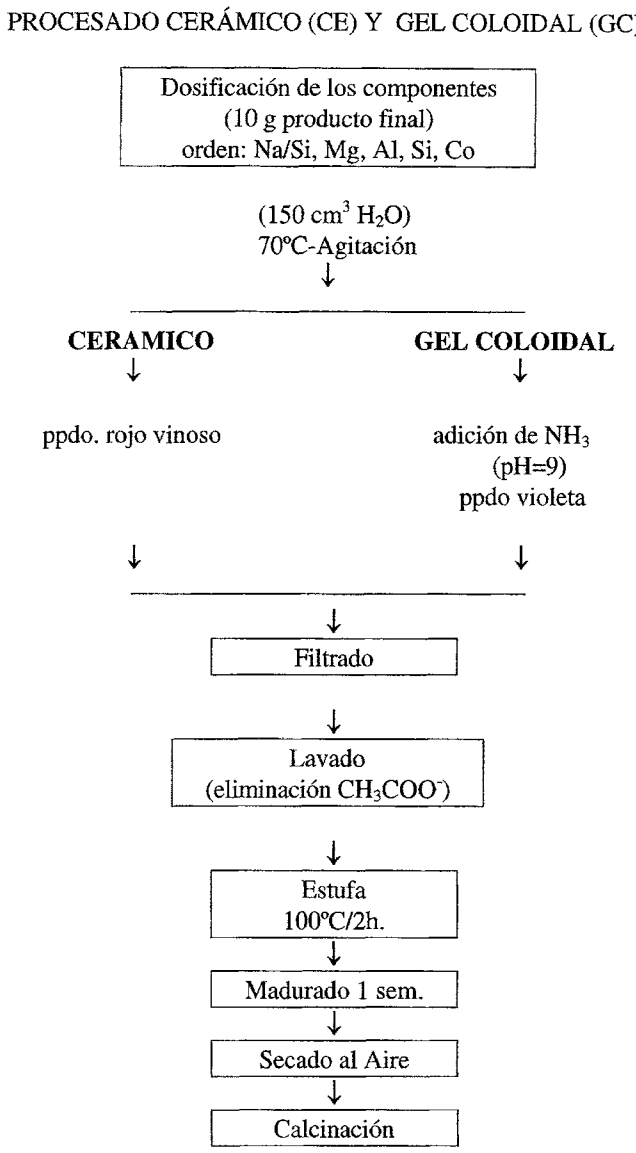

Fig. 1: *Diagrama de flujo de los procesos GC y GC.*

fueron suministrados por PANREAC y fueron: el sodio se introdujo como silicato de sodio (Na4SiO4) de calidad para análisis, el cobalto como acetato de cobalto(II) dihidrato de calidad para análisis, el aluminio como acetato de aluminio anhidro de calidad para análisis y el silicio que, estequiométricamente hace falta además del introducido como silicato de sodio, en forma de LUDOX de calidad industrial del 40% de riqueza en SiO_2.

En la figura 1 se presenta el diagrama de flujo del procesado por vía cerámica (CE) y gel coloidal (GC) de las muestras: las dosis adecuadas de los precursores son introducidas en agua en el orden indicado. En las condiciones de temperatura y agitación indicadas, aparece un precipitado rojo vinoso que en el caso de la muestra cerámica es filtrado, lavado, tratado a 100°C/2horas para después de una digestión durante una semana ser secado y calcinado con el tratamiento térmico diseñado. En el procesado de gel coloidal, el método es similar pero mediando una desestabilización de la suspensión mediante amoníaco hasta alcanzar, a 70°C y en agitación continua, un pH 9. El lavado del precipitado en el método cerámico elimina parte del cobalto de modo que el polvo lavado resulta débilmente coloreado.

En el procesado con citratos (CI), los precursores se mantienen en suspensión a 80°C y con agitación continua en una concentración formal 0,1 M, se añade ácido cítrico en una proporción molar cationes metálicos:cítrico = 1 :1. La suspensión secada en estufa produce una resina homogénea de poliéster que es sometida a la carbonización sobre plancha eléctrica (200°C) (proceso denominado "charring" en la literatura (5)), siendo después calcinado el material de acuerdo con el tratamiento térmico diseñado.

El procedimiento con gelatinas (GE) (6) es una variante del método de quelación-carbonización del método de las resinas con citratos. A la suspensión acuosa de los precursores a 70°C y en agitación, en concentraciones 0,1 M, se le añade gelatina (27 g/l) previamente humectada en agua. La suspensión se deja en digestión en armario frigorífico (4°C) durante una semana. Se obtiene un gel con una cierta deposición de los precursores que desarrollan en la disolución coloides por hidrólisis (en este caso sílice). El gel es secado en estufa a 110°C y se calcina de acuerdo con el tratamiento térmico diseñado.

4. TRATAMIENTOS TERMICOS Y METODOS DE CARACTERIZACION

Los materiales fueron tratados térmicamente con el fin de obtener las fases zeolíticas, secados y después calcinados a 500 y 1000°C sucesivamente.

Las muestras se caracterizaron mediante las siguientes técnicas:

4.1. Difracción de rayos X (DRX)

La evolución de las fases cristalinas con el tratamiento térmico se ha seguido por difracción de rayos X mediante un difractómetro Philips utilizando la radiación Kα del Cu filtrada por Ni con velocidades de goniómetro de 0,05 Θ/s. Los resultados se presentan en la tabla I. En la fig. 2 se presentan los difractogramas de la evolución térmica de la muestra GE.

Utilizando velocidades de goniómetro lentas (0,005 Θ/s) y con adición de αAl_2O_3 como patrón interno (40% en peso) con el fin de medir los parámetros reticulares mediante los programas POWCAL de ajuste de los espaciados de la muestra a los del patrón interno y LSQC de evaluación mediante los espaciados corregidos de los parámetros de la celda elemental por comparación con los datos cristalográficos de la fase cristalina indexada patrón reflejados en su ficha ASTM. Ambos programas han sido desarrollados por el departamento de Química de la Universidad de Aberdeen (Reino Unido).

TABLA I. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

T(°C)/t(h)	CE	GC	GE	GP
100/2	A	A	-	-
secada al aire	A	A	A	A
500/8	A	A	S(d)	S(d)
1.000/8	A	E(d)	E(d),W(md)	E(d),W(md)
1.200/8	C(d)	E(f)	E(m)	E(d),W(md)

FASES CRISTALINAS: A (Amorfo), E (Espinela $MgAl_2O_4$), S (Safirina, $(Mg_4Al_4)(Al_4Si_2)O_{20}$), W ($Co_2SiO_4$).
INTENSIDAD PICOS: f (fuerte), m (medio), d (débil), md (muy débil).

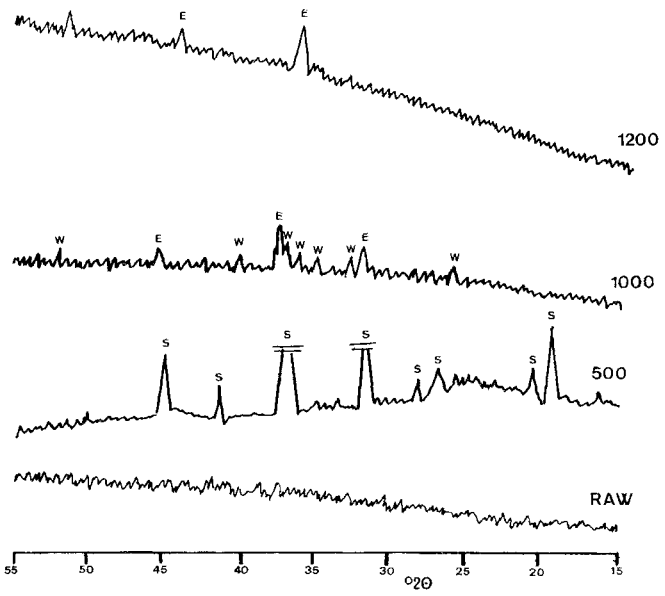

Fig. 2: *Difractogramas de rayos X de la muestra GE a diferentes temperaturas (el difractograma 500°C) se presenta a intensidad diez veces superior a la de los restantes.*

TABLA II. MEDIDA DE PARÁMETROS RETICULARES

MUESTRA	a=b=c (Å)
ASTM 21-1152	8,083
GC 1200°C/8h	8,098±0,003
GP 1200°C/8h	8,097±0,001

En La Tabla II se presentan los resultados de las espinelas obtenidas a 1200°C mediante los métodos GC y GP.

4.2. Espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS) de las muestras esmaltadas

Las muestras obtenidas sin prensado y calcinadas a 1000°C fueron esmaltadas con adición de 5 g de muestra por cada 100 g de un esmalte formado por caolín en un 5% y una frita transparente sin plomo utilizada en monococción que responde a la fórmula Seger:

K2O	0,10	Al2O3 0,10	B2O3 0,08
Na2O	0,10		SiO2 1,58
CaO	0,45		
MgO	0,09		
BaO	0,06		
ZnO	0,20		

Asimismo se esmaltó en una frita opaca de circonio de fórmula Seger:

K2O	0,20	Al2O3 0,20	ZrO2 0,3
Na2O	0,35		SiO2 2,0
CaO	0,25		
ZnO	0,20		

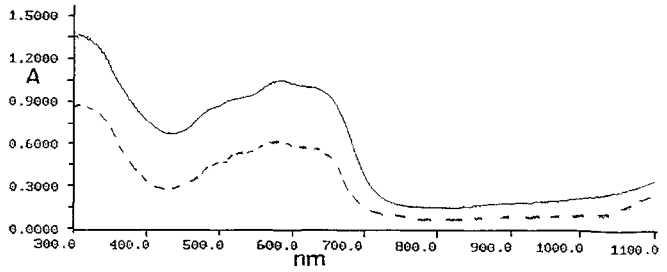

Fig. 3: *Espectros UV-V de la muestra GP calcinada a 1200°C: (____) en esmalte transparente, (——) en esmalte opaco.*

A la mezcla se le añade agua hasta una densidad aparente de la barbotina final de 1,6 g/cm^3. La mezcla se homogeneizó en molino de bolas y después de tamizada a 60 m, se esmaltó sobre plaqueta de pasta blanca siendo sometida a cocción en horno eléctrico a 1.000°C/1 h con 5 horas de calentamiento desde temperatura ambiente.

Las plaquetas esmaltadas fueron estudiadas por espectroscopía UV-VIS en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 19 equipado con sistema de reflectancia difusa. En la figura 3 se presentan el espectro correspondiente a la muestra GP calcinada a 1200°C .

4.3. Espectroscopía IR

Se han realizado los espectros infrarrojo en el intervalo 4.000-200 cm^{-1} en un espectrómetro Perkin-Elmer por el metódo convencional del prensado de pastillas del polvo mezclado con KBr. En la figura 4 se presentan los espectros IR de las mues-

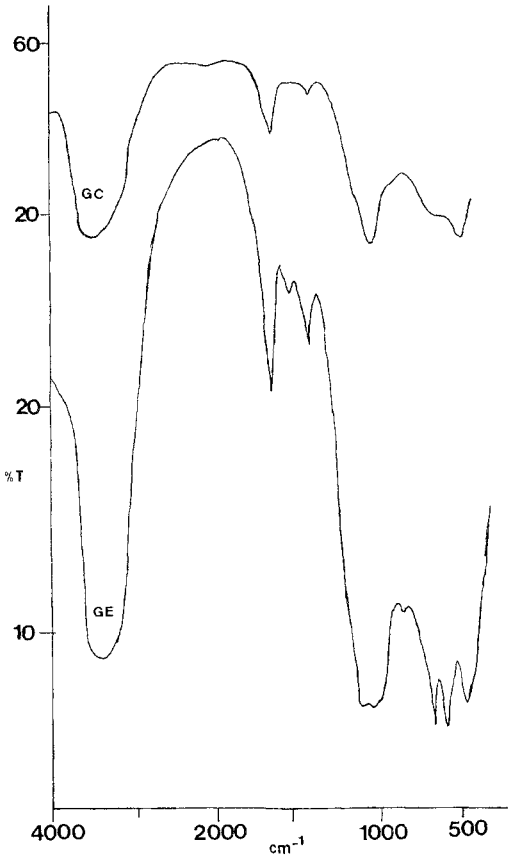

Fig. 4: *Espectroscopía IR de las muestras indicadas calcinadas a 500°C.*

TABLA III. ESPECTROS IR (POSICIÓN BANDAS EN CM^{-1}

Muestra	O-H	H_2O	NH_4^+	TO_4	TO_4 tensión	Anillos D_6R	TO_4 flexión
GC madurada	3445 (mf)	1644 (f)	1403 (m)	1014 (mf)		590 (m)	460 (m)
GE* 500°C/8h	3450 (mf)	1638 (f)	-	1027 (mf)	666 (m)	575 (m)	462 (m)
GC 500°C/8h	3449 (mf)	1638 (f)	1401 (m)	1014 (f)	-	-	464 (m)

(*) además N-C=O a 1401(m), Si-O a 1100(mf) y Si-O-Si a 800(d).
INTENSIDAD DE LAS BANDAS: mf (muy fuerte) f (fuerte), m (medio), d (débil), md (muy débil).

tras GC y GE calcinadas a 500°C y en la tabla III las asignaciones IR realizadas sobre los mismos.

4.4. Microscopía Optica

Con el fin de realizar una comparación de los tamaños de partícula de los polvos amorfos se observaron en microscopio plancromático OLYMPUS. En la figura 5 se comparan los tamaños de los monolitos amorfos obtenidos mediante el procesado cerámico y un gel (GC).

5. DISCUSIÓN

La difracción de rayos X (tabla I) no indica la presencia de zeolita cristalina en las muestras tratadas a 100°C ni en los polvos secos de las muestras CE y GC que permanecen amorfos hasta temperaturas de 1200°C el primero, en que cristaliza cristobalita, y hasta 1000°C el segundo, en que cristaliza una fase espinela.

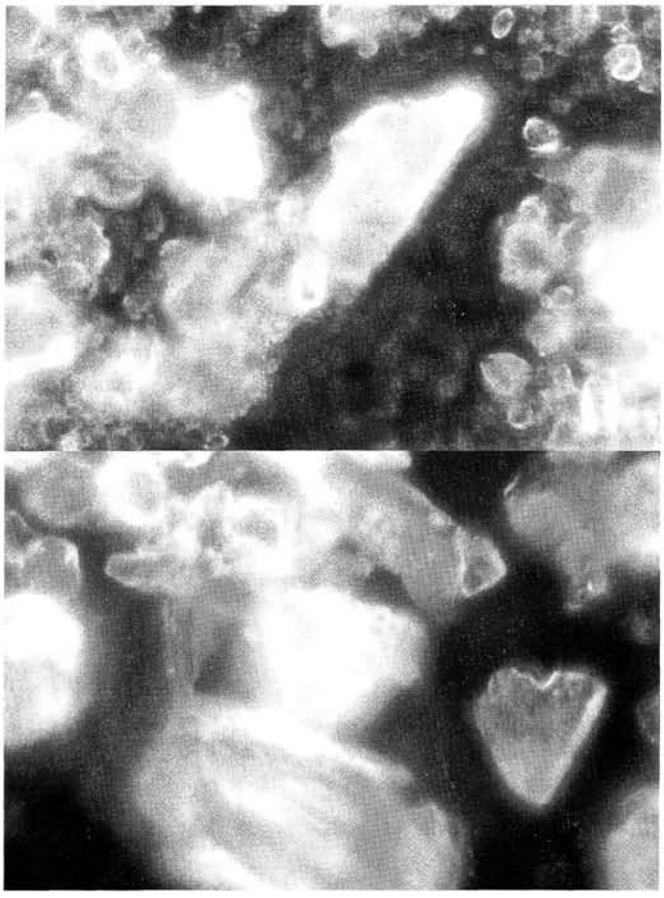

Fig. 5: *Microfotografías de los polvos secos CE y GC a 1.000 aumentos.*

Los polvos tratados por procesos de polimerización (GP y GE) presentan una evolución de fases cristalinas similar: a 500°C cristaliza el silicoaluminato de magnesio safirina $(Mg_4Al_4)(Al_4Si_2)O_{20}$, posteriormente a 1000°C el tratamiento térmico desarrolla una fase espinela y willemita (Co_2SiO_4). A 1200°C los picos de la fase willemita disminuyen en intensidad o desaparecen, detectándose espinela como única fase en la muestra GE.

La espectroscopía IR (Tabla III) pone de relieve, en los polvos procesados por vía GC y secados, la presencia de bandas de intensidad media a 1.014 y 460 cm^1 que se asignan a vibraciones de tensión y de flexión respectivamente del grupo AlO_4. La banda a 590 cm^{-1} podría asociarse a los anillos dobles de seis eslabones D6R que conectan las unidades de sodalita en zeolitas tipo faujasita (7); sin embargo el hombro a 1.050 cm^{-1}, asociado a vibraciones de tensión asimétrica, y la banda de tensión simétrica de los grupos AlO_4 no se detectan. Este hecho podría indicar que en el polvo amorfo a la difracción de rayos X, se ha desarrollado una estructura poco ordenada tipo faujasita.

En la muestra GC calcinada a 500°C, que se presenta amorfa a la difracción de rayos X, desaparece la banda asignada a los anillos D6R. En la muestra GE calcinada a 500°C, donde la difracción de rayos X indica la cristalización de safirina, el espectro IR se adecúa a las características del espectro tipo faujasita: en efecto, se detecta una banda a 666 cm^{-1} que podria asignarse a la tensión simétrica del grupo , asimismo el hombro a 1.050 cm^{-1} puede quedar enmascarado por la vibración de tensión Si-O (8) a 1100 cm^{-1}.

La microscopía plancromática (fig. 5) a 1.000 aumentos pone de relieve que los monolitos transparentes del polvo CE presentan un diámetro medio mayor, así como una distribución más homogénea que los monolitos del polvo GC seco.

Como se ha dicho anteriormente, la fase willemita que se detecta a 1.000°C en las muestras GP y GE tiende a desaparece en favor de la fase espinela $MgAl_2O_4$. La medida del parámetro reticular de las espinelas cristalizadas (tabla II) comparadas con los datos de la espinela no dopada (datos de la ficha ASTM 21-1152), indica un aumento del orden de la centésima de angstrom. Tanto la desaparición de willemita como el aumento de tamaño de la celda elemental se explican asumiendo la formación de una disolución sólida $(Co,Mg)Al_2O_4$ catalogada como pigmento comercial en la clasificación DCMA 13-26-2 (1)

El esmaltado de los polvos obtenidos en los esmaltes de base transparente y opaca anteriormente descritos produce coloración azul intenso. Los espectros UV-VIS de las piezas esmaltadas (fig. 3), indican la natural pérdida de absorbancia en el caso del esmalte opaco frente al transparente y la detección de bandas de absorción a 470, 580 y 670 nm que pueden asociarse a Co^{2+} en posición tetraédrica similar a la del cobalto en espinelas tipo $(Co,Zn)Al_2O_4$ (pigmento DCMA 13-28-2) (9).

6. CONCLUSIONES

A partir de la discusión de los resultados anteriormente desarrollada es posible extraer las siguientes conclusiones:

1. La difracción de rayos X no detecta la cristalización de zeolita en las muestras CE y GC con tratamientos a 100°C, sin embargo los espectros IR de las muestras anteriores indican la

presencia de bandas asignables a los grupos tetraédricos AlO_4 y a agrupaciones de sodalita.

2. En las muestras tratadas vía GE y GP cristaliza safirina a 500°C y todas las muestras desarrollan fase espinela a alta temperatura excepto la muestra CE.

3. La fase espinela desarrolla coloraciones azul intenso en esmaltes cerámicos siendo utilizables como pigmentos cerámicos en la industria de pavimento y revestimento cerámico.

4. El cobalto se ha integrado en la red de espinela en forma de disolución sólida indicado por el aumento del volumen de la celda unidad respecto del valor teórico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Fundación Caixa-Castelló el apoyo financiero para la realización del trabajo a través del proyecto PIA95-10 en convenio con la Universitat Jaume I. ◆

BIBLIOGRAFIA

1. Metal Oxides and Ceramics Colors Subcommitee, Dry Colors Manufacturers Assn. DCMA, «Classification and Chemical Description of the Mixed Metal Oxide Inorganic Coloured Pigments», 2n. Ed., Whashington, 1982.
2. E. Costa, A. de Lucas, M.A. Urquina, J.C. Ruy, «Synthesis of 4A zeolite from calcined kaolins for use in detergents», Ind. Eng. Chem. Res, 27, 2291-1196, 1988.
3. D.W. Breck, «Zeolite Molecular Sieves», Wiley, New York, 1974.
4. B.J.J. Zelinski, D.R. Ulhman, «Sol-Gel Process», J. Phys. Chem. Solids, 45, 1.069-1090, 1984.
5. M. Pechini, US Pat. 3 330697, Luly 11, 1967.
6. G. Monrós, J. Carda, M.A. Tena, P. Escribano, J. Badenes, E. Cordoncillo, «Spinels from Gelatine-protected Gels», J. Mater. Chem., 5, 85-90, 1995.
7. Kenneth J. Balkus, Jr., T. Ly Kieu, «The Preparation and Characterization of an X-Type Zeolite», J. of Chem. Ed., 68, 875-877, 1991.
8. M. Nogami, «Glass Preparation of the ZrO_2-SiO_2 System by the Sol-Gel Process from Metal Alkoxides», J. of Non Crystal Solids, 69, 415-423, 1985.
9. G. Monrós, M.A. Tena, P. Escribano, V. Cantavella, J. Carda, «Classical Ceramic Colors through Colloidal and from Alkoxides Gels», J. of Sol-Gel and Technology, 2, 377-380, 1994.

Recibido: 15-1-96/Aceptado: 5-5-96

◆◆◆

Relación de revistas recibidas regularmente en la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

- ◆ Acta Geológica Hispánica
- ◆ Afinidad
- ◆ Anales de Química
- ◆ Analytical Chemistry
- ◆ Arquitectos
- ◆ Boletín Geológico y Minero
- ◆ British Ceramic Transactions
- ◆ Bulletin of the American Ceramic Society
- ◆ Casastile
- ◆ Cemento-Hormigón
- ◆ Ceramic Abstracts
- ◆ Ceramic Review
- ◆ Cêramica
- ◆ Cerámica Acta
- ◆ Cerámica Información
- ◆ Cerámica y Cristal
- ◆ Cêramicas
- ◆ Ceramics Japan
- ◆ Ceramics Silikaty
- ◆ CIC Información. Revista de la Construcción
- ◆ CIC Información. Vidrio
- ◆ Comercio Industria
- ◆ Correo de la Construcción
- ◆ Equipos Productos Industriales
- ◆ Faenza
- ◆ Glass
- ◆ Glass Physics and Chemistry
- ◆ Glass Review
- ◆ Glass Technology
- ◆ Glastechnische Berichte
- ◆ Glasteknisk Tidskrift
- ◆ Global Ceramics Review
- ◆ Industrials Minerals
- ◆ Informática y Automática
- ◆ Interceram
- ◆ Journal of the American Ceramic Society
- ◆ Journal of the Canadian Ceramic Society
- ◆ Journal of the Ceramic Society of Japan
- ◆ Journal of the European Ceramic Society
- ◆ Keramische Zeitschrift
- ◆ L'Industrie Céramique
- ◆ La Brocha
- ◆ La Céramique Moderne
- ◆ Le Vide. Les Couches Minces
- ◆ Mapfre Medicina
- ◆ Mapfre Seguridad
- ◆ Materialy Ogniotrwale
- ◆ Mundo Cerámico
- ◆ Ogneupory
- ◆ Optica Pura y Aplicada
- ◆ Política Científica
- ◆ Powder Metallurgy International
- ◆ Química e Industria
- ◆ Químicos del Sur
- ◆ Reports Gov. Ind. Research Inst., Nagoya
- ◆ Revista de Construcción
- ◆ Revista de Metalurgia
- ◆ Revista de Vidrio Plano
- ◆ Silicates Industriels
- ◆ Sklář a Keramik
- ◆ Smalto e Smaltadura-Tecnologia e Mercati
- ◆ Steklo i Keramika
- ◆ Tableware International
- ◆ The Vitreous Enameller
- ◆ Tile and Brick
- ◆ Une
- ◆ Verre. Bulletin d'information
- ◆ Vidrio Latinoamericano
- ◆ Vitriotecnia
- ◆ World Ceramics Abstracts
- ◆ Zeiss Information with Jena Review
- ◆ Ziegelindustrie International

FIFTH CONFERENCE AND EXHIBITION
OF THE

EUROPEAN CERAMIC SOCIETY

F I F T H

E C E R S

VERSAILLES, FRANCE, JUNE 22 - 26 1997

Organized by the GROUPE FRANCAIS DE LA CERAMIQUE

Topics to be covered in the sessions:

CERAMIC SCIENCE, MATERIALS AND PROCESSES
ELECTROCERAMICS
MICRO AND NANOANALYSIS OF CERAMICS
CERAMIC HERITAGE
CERAMICS FOR NUCLEAR APPLICATIONS
HARD COATINGS AND WEAR OF CERAMICS
CORROSION OF CERAMICS
MEMBRANES, MULTIMATERIALS AND CERAMIC COMPOSITES
REFRACTORIES AND REFRACTORY CEMENTS
ENGINEERING, INSPECTION AND STANDARDIZATION
ENVIRONMENT AND RECYCLING

Registration fees, including proceedings, coffee breaks, the banquet, will be 4,000 FF for members of National Ceramic Societies affiliated to E.Cer.S. and 4,500 FF for non members, if registered before April 1st, 1997.

If you wish to receive full documentation, including the call for submission of papers, please send the following information:

NAME, FIRST NAME, AFFILIATION, ADDRESS, FAX

to G.F.C., 23 rue de Cronstadt, F 75015 PARIS, FAX (33.1) 45 31 58 04
Internet : http://www.ikts.fhg.de/ceramics.html