

# Síntesis del pink-koral por métodos no convencionales

J. B. VICENTE, C. BAGAN, M. MEDINA, MA. A. TENA, P. ESCRIBANO

Departamento de Ciencias Experimentales. Area de Química Inorgánica. Universidad Jaume I de Castellón

El propósito del presente trabajo es el estudio de la síntesis del pigmento cerámico rosa de coral, por métodos no convencionales, que se comparan con la vía tradicional cerámica y la aplicación de prensado uniaxial para obtener las muestras en forma de pastilla. Las vías de síntesis no convencionales han sido las desarrolladas a partir de geles coloidales y geles protegidos con gelatina. Las muestras se han calcinado a 800 °C/12h y 1000 °C/12h y se han caracterizado por difracción de Rayos X. Los difractogramas ponen de manifiesto que por vía cerámica no cristaliza circón, ni se desarrolla color. En las muestras a partir de geles se observa la estabilización de circonita tetragonal previamente a la cristalización de circón y que la presión no afecta prácticamente al color.

*Palabras clave: Pigmento rosa de coral, circón, geles coloidales.*

## Synthesis of pink-koral by non conventional methods

The aim of this paper is the study of the synthesis of the pink-koral ceramic pigment by non conventional methods and the effect of the pressure in the final product.

Non conventional methods have been developed from colloidal gels and protected gels in a gelatine matrix. Samples have been fired at 800 °C/12h and 1000 °C/12h and have been characterized by x-ray diffraction. Patterns show that ZrSiO<sub>4</sub> is not obtained in the sample prepared by the ceramic method and this sample does not exhibit color. In samples synthesized from gels it is observed in the x-ray patterns the stabilization of ZrO<sub>2</sub> tetragonal before the crystallization of ZrSiO<sub>4</sub>. The pressure does not affect the color of samples.

*Key words : Pink-koral pigment,ircon, colloidal gels.*

## 1. INTRODUCCION

El pink Koral es el pigmento 14-44-5 en la clasificación DCMA americana (1) que, en principio, se obtiene por calcinación de mezclas de cuarzo, circonita y óxido de Fe(III), en presencia de haluros alcalinos y/o alcalinotérreos como modificadores y su interdifusión iónica para lograr la matriz de circón.

En la literatura se encuentran controversias acerca de la naturaleza del color y se apuntan diferentes hipótesis: pigmento mordiente (2), disolución sólida de Fe en la red del circón (3) y pigmento de oclusión o encapsulado de pequeños cristallitos de hematita (0.1 a 1.0 µm) en el seno de cristales de circón (4).

El desarrollo del color presenta problemas debido, entre otros, a los efectos de: (a) el precursor de hierro que se utiliza (en la industria lepidocrita, hematita o sal de Mohr), (b) la cantidad de Fe que se utiliza como precursor, ya que es fácil sobrepasar la saturación quedando o segregando hematita que amarrona la coloración (la hematita es de por sí el color marrón 3-06-7 en la DCMA americana), (c) el tamaño de partícula de la circonita y del cuarzo utilizados. Bibilashvili y col. (4) consideran necesario preparar el material con circonita de tamaños

alrededor de 1.6 µm, (d) la necesidad de utilizar mineralizadores a base de haluros alcalinos y/o alcalinotérreos. En la industria se utilizan sistemas mineralizadores complejos para transportar el silicio y su cantidad debe limitarse a un 5% en peso, (e) la imposibilidad de obtener el color a partir del dopado directo del circón con hematita.

## 2. OBJETIVOS

En la presente comunicación se analizan los factores de síntesis del color a partir de su obtención mediante vías alternativas de síntesis que son comparadas con la tradicional cerámica y la aplicación de prensado uniaxial para obtener las muestras en forma de pastillas. Las vías no convencionales han sido las desarrolladas a partir de geles protegidos con gelatina y geles coloidales.

En las Fig. 1 y 2, se indican los esquemas de los procedimientos seguidos en la preparación de las muestras por los métodos cerámico y gel coloidal. La vía de geles protegidos con gelatina sigue los mismos pasos que la del gel coloidal en la que a la disolución de partida se le añade gelatina para que se forme el gel.

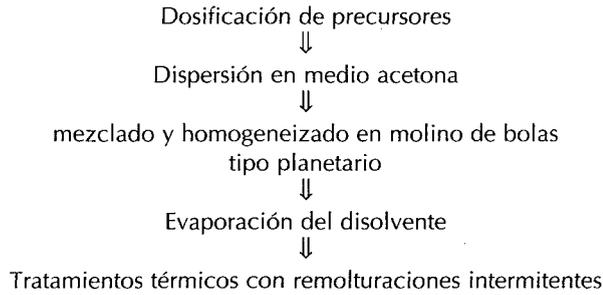


Fig. 1.- Esquema del procedimiento seguido en la preparación de la muestra por vía cerámica.

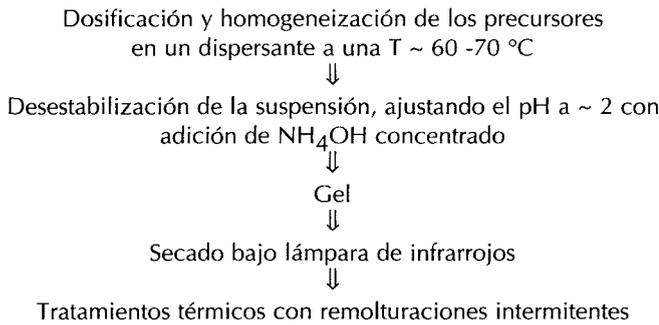


Fig. 2.- Esquema del procedimiento seguido en la preparación de la muestra por vías geles.

La composición estudiada ha sido  $\text{SiO}_2(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,05}(\text{NaF})_{0,2}$  utilizando como precursores:  $\text{SiO}_2$  (cuarzo industrial del 98% y sílice coloidal Aerosil 200 de Degussa),  $\text{ZrO}_2$  ( baddeleyita industrial, 98.5% y tamaño medio de partícula de 3.9 $\mu\text{m}$ ),  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Merck, 99%),  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Panreac, p.a.), NaF (Merck,99%).

### 3.- TRATAMIENTOS TERMICOS Y RESULTADOS

Las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos de 800 °C/12h y 1000 °C/12h en atmósfera oxidante. Para ver el efecto de la presión sobre la reacción, la muestra preparada por los métodos gel protegido y gel coloidal, fue prensada en forma de pastilla después del tratamiento a 800 °C/12h y posteriormente calcinada a 1000 °C/12h.

Las muestras calcinadas fueron caracterizadas por difracción de rayos X por el método de polvo en un difractómetro Philips utilizando la radiación  $\text{CuK}\alpha$  y filtro de Ni, en el rango de 15-55 °2 $\theta$ .

En la Tabla I se esquematizan los resultados obtenidos por difracción de rayos X y la coloración de las muestras.

Los difractogramas de rayos X indican que la muestra preparada por vía cerámica presenta únicamente picos de difracción asignables a  $\text{ZrO}_2$  monoclinica, Fig. 3.

En la Fig. 4, se representan los difractogramas de la muestra obtenida por el método gel coloidal calcinada a 1000 °C/12h, prensada y sin prensar. Puede observarse la presencia de picos de difracción asignados mayoritariamente a  $\text{ZrSiO}_4$  junto con otros de  $\text{ZrO}_2$  en las variedades monoclinica y tetragonal. En la muestra prensada los picos de  $\text{ZrSiO}_4$  son más intensos, disminuyendo los de  $\text{ZrO}_2$  tanto los de la monoclinica como los de la tetragonal.

En la Fig. 5, se representan los difractogramas de la muestra obtenida por el método gel protegido a partir de gelatinas, calcinada a

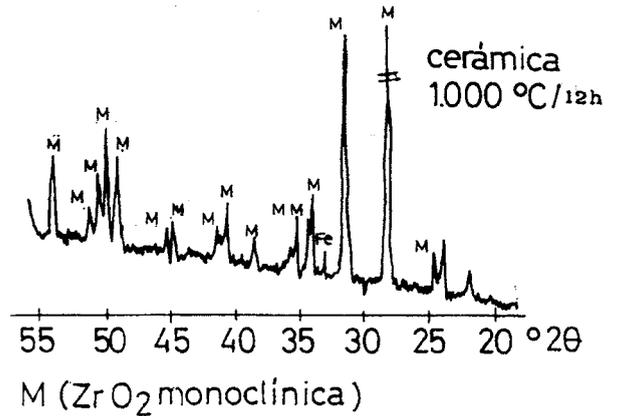


Fig. 3.- Difractograma de la muestra preparada vía cerámica y calcinada a 1000 °C/12h.

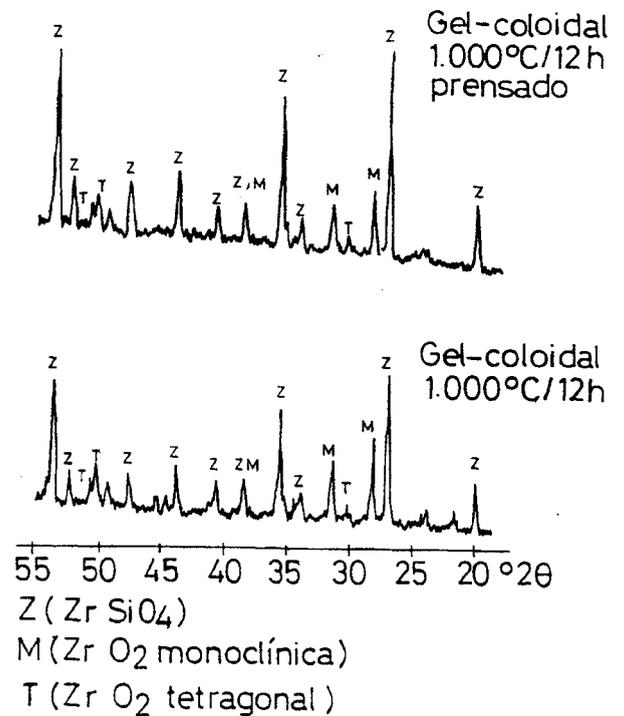


Fig. 4.- Difractogramas de la muestra preparada vía gel coloidal, prensada y sin prensar, calcinada a 1000 °C/12h.

1000 °C/12h, prensada y sin prensar. Los difractogramas indican los mismos hechos comentados en la Fig. 4, observándose una mayor intensidad de los picos de circón.

En la muestra preparada vía gel protegido con gelatina se han obtenido los valores de parámetros reticulares mediante los programas POWCAL y LSQC (5) con  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  como patrón interno. Los resultados han sido:

$$\begin{aligned}
 a &= b = 6.601774 \pm 0.001078 \text{ \AA} \\
 c &= 5.977685 \pm 0.001545 \text{ \AA} \\
 V &= 260.53 \text{ \AA}^3 \\
 \text{Los valores de parámetros de red dados en las fichas ASTM para el circón son :} \\
 a &= b = 6.6040 \text{ \AA} \\
 c &= 5.979 \text{ \AA} \\
 V &= 260.76 \text{ \AA}^3
 \end{aligned}$$

TABLA I. DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y COLOR

| Temperatura de calcinación | Vía Cerámica              | Vía Gel coloidal                                    | Vía Gel protegido                         |
|----------------------------|---------------------------|---|---|
| Crudo                      | M(mf) Q(f)<br>Blanco      | NH <sub>4</sub> Cl y NaCl (md)<br>Amarillo a puntos | Amorfo<br>Amarillo oscuro a puntos        |
| 800 °C                     | M(mf) Q(f)<br>Blanco      | T(m) Z(m)<br>Rosa grisáceo                          | T(f) M(d)<br>Rosa amarillento             |
| 1.000 °C                   | M(mf) Q(f)<br>Blanco      | Z(f) M(m) T(md)<br>Marrón rosáceo claro             | Z(mf) M(md) T(d)<br>Rosa amarronado claro |
| 1.000 °C                   | M(f) Q(d) Z(md)<br>Blanco | Z(mf) M(m) T(md)<br>Marrón rosáceo                  | Z(mf) M y T(md)<br>Rosa amarronado oscuro |

Fases cristalinas: Z(ZrSiO<sub>4</sub>), M(ZrO<sub>2</sub>, monoclinica), T (ZrO<sub>2</sub>, tetragonal), Q (SiO<sub>2</sub>, α-cuarzo).  
Intensidades: mf (muy fuerte); f (fuerte); m (mediana); d (débil); md (muy débil).

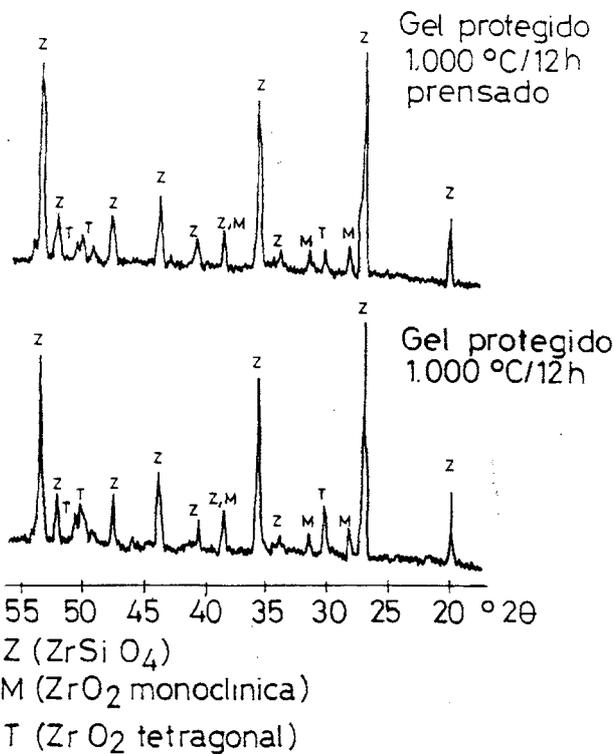


Fig. 5.- Difractogramas de la muestra preparada vía gel a partir de gelatina, prensada y sin prensar, calcinada a 1000 °C/12h.

Los datos indican una ligera disminución de la celda unidad, lo que podría ser indicativo de la formación de disolución sólida de hierro en circonio.

#### 4. EVOLUCION DEL COLOR

Los colores obtenidos a partir de geles han sido añadidos a una frit, para posteriormente ser aplicados como esmalte a plaquetas

cerámicas, una vez cocidas se han determinado los parámetros colorimétricos L, a, b, parámetros CIE-Lab, que han sido:

$$L = -38.44$$

$$a = 30.80$$

$$b = 32.53$$

#### 5.- CONCLUSIONES

En la muestra preparada vía cerámica no ha sido posible desarrollar el pigmento de circonio, no apareciendo esta estructura hasta los 1000 °C/12h de tratamiento térmico.

En las muestras geles los resultados indican desarrollo de color, sin la presencia de hematita observable por difracción de rayos X y la estabilización de circonio tetragonal previamente a la cristalización del circonio.

El color prácticamente no sufre variación al preparar la muestra en forma de pastilla prensada, sólo se observa un ligero oscurecimiento de las muestras. ♦

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación del trabajo a la CICYT. Proyecto Mat-92-0423.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) «DCMA Classification and Chemical Description of the mixed Metal Inorganic Colored pigments, 2n. ed., « Metal Oxides and Ceramic Colors Subcommittee, Dry Colors Manufacturer's Ass., Washington DC, 1982.
- (2) G. Bayer, J. Fenner, Pigmentos cerámicos a base de dióxido de circonio, Técnica Cerámica **129** 1742-1750 (1984).
- (3) R.A. Eppler, Mechanism of Formation of Zircon Stains, J. Am. Ceram. Soc., **53** [8] 457-462(1970).
- (4) M.S. Bibilashvili, O.S. Grum-Grzhimailo, N.S. Belostotskaya, Raw Materials for the Production of Pigments in the System ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ceram. Int., **9** [4] 142-143 (1983).
- (5) Programas de cálculo y refinamiento de estructuras cristalinas. Dpt. of Chemistry. Univ. de Aberdeen (UK). Adaptados a PC.

Recibido: 15-9-94

Aceptado: 1-11-94

## Reunión monográfica sobre

# LA DOLOMIA

Madrid, 23 de marzo de 1995

Organizada por la *Sección de Materias Primas de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*

▼ Se pretende con esta reunión:

- Potenciar al máximo las relaciones entre productores, consumidores e investigadores de esta materia primera.
- Crear un marco de presentación y discusión abarcando los problemas que pueden surgir desde la explotación de la dolomía en la mina hasta su aplicación en las distintas industrias o su comercialización.
- Favorecer la colaboración posterior entre los sectores interesados en el tema.

### PROGRAMA

Jueves, 23 de marzo de 1995

- 9,30 h. Apertura de la reunión
- 10,00-11,30 h. CONFERENCIAS
- 11,30 h. Pausa
- 11,45-13,15 h. CONFERENCIAS
- 13,30 h. Comida de trabajo
- 15,00-16,00 h. CONFERENCIAS
- 16,00 h. MESA REDONDA
- 18,00 h. Clausura de la reunión

### CONFERENCIAS DE LA REUNION:

- Dolomía: descripción mineralógica y zonas de ubicación geológica.
- Momento actual de la explotación de canteras de dolomía y tendencias futuras.
- Proceso mecánico de purificación de la dolomía.
- Proceso de calcinación de la dolomía y su posterior aplicación en la industria metalúrgica.
- La dolomía, su aplicación en la industria cerámica, del vidrio y de los refractarios
- Mesa redonda: «La dolomía: presente y futuro».

**CUOTA DE INSCRIPCION: 10.000 PTAS.**

**FORMA DE PAGO:** ■ Cheque nominativo a nombre de SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO  
■ Metálico en la Secretaría de la Reunión

### LUGAR DE CELEBRACION

Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Calle Ferraz, 11-3.º derecha. 28008 MADRID

### INFORMACION

«Reunión monográfica sobre la dolomía»

Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Teléfonos: (91) 542 17 70. Sede Arganda: (1) 871 18 00-04

Fax: (91) 559 05 75