



UNIVERSITAT
JAUME I

TESIS DOCTORAL

**“FABRICACIÓN DE PIGMENTOS
CERÁMICOS CON CRITERIOS
SUSTENTABLES”**

por

Ing. Prof. Griselda Xoana Gayo

Directores: Dr. Antonio Barba Juan y
Dra. Araceli Elizabet Lavat

*Marzo
2017*



*Con mucho amor...
A la memoria de
mi papá Mario A. Gayo
y a mi mamá
M. Griselda Vaz de Gayo*

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones del ámbito académico y no académico, que con su ayuda han colaborado en la realización del presente trabajo de tesis doctoral.

A mi directora, la Dra. Araceli E. Lavat, por haber confiado y darme la oportunidad de realizar el doctorado bajo su dirección, por su paciencia y dedicación en el desarrollo del presente trabajo de tesis.

A mi co-director, el Dr. Nicolás Rendtorff, por su codirección e impronta y contribuciones aportadas en este trabajo de tesis.

Al CONICET, por financiar el desarrollo de mi carrera doctoral.

A la Facultad de Ingeniería de la UNCPBA, por permitirme el desarrollo de este trabajo de tesis en el marco de la Carrera de Doctorado en Ingeniería- Mención Tecnología Química y donde también realicé mi formación previa.

Al Dr. Antonio Barba Juan y Dra. Carolina Clausell, por su invitación, dirección y recibimiento muy ameno durante mi estadía de estudio e investigación en la UJI-España.

A la Universidad de Jaume I, el Instituto de Tecnología Cerámica y Servicios Centrales, de la ciudad de Castellón de la Plana-España, por recibirme como estudiante extranjera y permitirme realizar trabajos de investigación y formación académica en sus establecimientos.

Al CIFICEN, por brindar la infraestructura necesaria para el desarrollo del trabajo de investigación.

Al CETMIC, por permitirme realizar ensayos experimentales en sus instalaciones.

Al Ing. Fabián Belgrano, por su colaboración, apoyo constante y por compartir sus conocimientos.

A la empresa Cerro Negro, por permitirme realizar visitas en planta y realizar las mediciones colorimétricas en su laboratorio.

A la Sta. Noelia López y a la empresa San Lorenzo, por su colaboración.

Al Ing. Oscar Vitale, por el asesoramiento técnico compartido a lo largo de mi formación profesional.

A la Ing. Eugenia Borsa, por la predisposición para realizar las mediciones que fueron requeridas en la FIO.

A la Dra. Evelina Ferrer (CEQUINOR) y Dra. Ileana Daniela Lick (CINDECA), por las medidas de reflectancia difusa.

A la Mg. Mónica Trezza, por su colaboración en el desarrollo del Capítulo 6 con residuo industrial conteniendo de cromo.

A la Dra. Lola Palacios, el Dr. Sergio Mestre y Gabriel Peris, quienes compartieron sus conocimientos científicos conmigo, me brindaron su colaboración durante las experimentaciones realizadas en el ITC y tuvieron una gran paciencia.

A Diana Aranzales, una gran amiga y compañera durante mi estadía en España.

A los profesores de los diferentes cursos de posgrado.

A mis compañeras y compañeros de trabajo diario del grupo INMAT, especialmente a la Dra. Julia Tasca, por su amistad y el apoyo constante.

A mis amigos y amigas, que me alentaron durante el desarrollo de mi carrera doctoral.

A mis padres, quienes me apoyaron en todo momento y a mi familia, siempre presente.

A todos, ¡muchas gracias!

Xoana

RESUMEN / ABSTRACT

RESUMEN

El presente trabajo de tesis aborda la fabricación de pigmentos cerámicos, empleando el método tradicional de síntesis, a partir de sistemas oxídicos estructuralmente simples y por incorporación de una mínima cantidad de cationes cromóforos como dopantes. Sobre la base del estudio de las estructuras cristalinas empleadas, se ha enfocado el desarrollo de los pigmentos, a partir de las propiedades fisicoquímicas de los materiales y la posible formación de soluciones sólidas coloreadas y pigmentos estructurales. Se analiza el efecto de la temperatura y la evolución térmica de los materiales, durante su procesamiento, con el fin de aplicarlos en esmaltes cerámicos. Para la caracterización y análisis de propiedades de los materiales se emplearon diversas técnicas de análisis (DRX, FTIR, TG-ATD, SEM-EDS, UV-Vis, DRS).

Los resultados obtenidos se detallan a partir del Capítulo 3, desarrollándose materiales con estructuras típicas de rutilo, willemita y de composición LnCrTeO_6 . A su vez, en el Capítulo 6, se aborda la posibilidad de reutilizar un residuo rico en cromo, proveniente de la industria metalmeccánica, tanto en la síntesis de pigmentos como en la coloración de matrices cerámicas. Se plantea la inmovilización del catión metálico Cr(III), como estrategia para su revalorización y reducción del impacto ambiental.

ABSTRACT

The present thesis is focussed on the manufacture of ceramic pigments, using the traditional ceramic procedure of synthesis, departing from structurally simple oxidic systems and by incorporating a minimum amount of chromophore cations as dopants. This study is based on the study of the crystalline structures and physicochemical properties of the materials. The development of the pigments has been established on the possible formation of colored solid solutions and structural phases. The effect of temperature and thermal evolution of the materials during their processing are analyzed in order to apply them in ceramic enamels. Various techniques of analysis (XRD, FTIR, TG-DTA, SEM-EDS, UV-Vis, DRS) were used for the characterization and analysis of properties of the materials.

The results obtained are detailed, starting from Chapter 3, with the development of materials with the typical structures of rutile, willemita and mixed oxides LnCrTeO_6 . In Chapter 6, the possibility of reusing a chromium-rich residue from the metal-mechanic industry, both in the synthesis of pigments and in the coloring of ceramic matrices, is discussed. The immobilization of Cr (III) metal cation is proposed as a strategy for its revaluation and reduction of environmental impact.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
AGRADECIMIENTOS	I
ÍNDICE GENERAL	III
ÍNDICE DE FIGURAS	XIII
ÍNDICE DE TABLAS	XIX
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	XXIII
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 INTRODUCCIÓN GENERAL	1
1.2 CONCEPTOS TEÓRICOS RELEVANTES	8
1.2.1 Pigmentos y colorantes cerámicos. Generalidades	8
1.2.1.1 Pigmentos cerámicos	8
1.2.1.2 Requisitos de un pigmento cerámico	8
1.2.1.3 Colorantes cerámicos	10
1.2.1.4 Clasificación de los pigmentos cerámicos	10
1.2.1.5 Mecanismo de coloración	13
1.2.1.6 Tipos de pigmentos según el mecanismo de coloración	14
1.2.2 Medición del color	15
1.2.3 Esmaltes cerámicos	19
1.2.3.1 Importancia del esmaltado	20
1.2.3.2 Tipos de esmaltes	21
1.2.4 Métodos de síntesis de pigmentos cerámicos	25
1.2.4.1 Método Cerámico	25
1.2.4.2 Proceso industrial de la producción de pigmentos cerámicos a través del método cerámico tradicional	26

ÍNDICE GENERAL

		Pág.
	1.2.4.3 Reacciones sólido-sólido	28
	1.2.4.4 Difusión en estado sólido	29
	1.2.4.4.1 Mecanismos de movilidad atómica	31
	1.2.4.5 Soluciones sólidas	32
	1.2.4.5.1 Soluciones sólidas de sustitución	32
	1.2.4.5.2 Soluciones sólidas intersticiales	32
1.3	ESTRUCTURAS PIGMENTANTES ESTUDIADAS Y SUS APLICACIONES EN CERÁMICA	33
1.3.1	Estructura cristalina de rutilo: SnO ₂ y TiO ₂	33
	1.3.1.1 Pigmentos cerámicos de tonalidad ocre, naranja, marrón y amarilla	34
	1.3.1.2 Pigmentos cerámicos con estructura de TiO ₂ -rutilo	35
	1.3.1.3 Pigmentos cerámicos basados en SnO ₂ -casiterita	37
1.3.2	Estructura cristalina de ZnO-zincita	38
	1.3.2.1 Pigmentos y colorantes cerámicos con estructura de ZnO-zincita	38
	1.3.2.2 Metales de transición bivalentes, utilizados como dopantes cromóforos de la red matriz de ZnO	39
1.3.3	Estructura cristalográfica de Zn ₂ SiO ₄ -willemita	40
	1.3.3.1 Red de Zn ₂ SiO ₄ -willemita dopada. Pigmento cerámico formado <i>in situ</i>	42
1.3.4	Pigmentos cerámicos conteniendo cromo	43
	1.3.4.1 Estructura cristalina de los materiales LnCrTeO ₆	44
	1.3.4.1.1 Aplicaciones de los materiales basados en LnCrTeO ₆	45
	1.3.4.2 Estructura cristalina de corindón: cromita Cr ₂ O ₃	45
	1.3.4.2.1 La cromita Cr ₂ O ₃ como pigmento cerámico	46
	1.3.4.3 Estructura cristalina de esfena: CaSnSiO ₅ -malayaíta	47
	1.3.4.3.1 Pigmentos cerámicos con estructura de malayaíta CaSnSiO ₅	48

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
1.3.4.4 Estructura de espinela normal AB_2O_4 : cromita de cobalto $CoCr_2O_4$ y $ZnAl_2O_4$ -gahnita	50
1.3.4.4.1 Pigmento cerámico de formulación $CoCr_2O_4$	51
1.3.4.4.2 Pigmentos basados en la estructura de espinela gahnita- $ZnAl_2O_4$	51
1.4 IMPACTO AMBIENTAL Y RESIDUOS EN LA INDUSTRIA CERÁMICA	52
1.4.1 Cuestiones medioambientales y toxicológicas en la industria cerámica y en la síntesis de los pigmentos cerámicos	52
1.4.2 Incorporación de residuos en matrices cerámicas	58
1.4.3 Pigmentos cerámicos sintetizados a partir de residuos ricos en cromo	60
CAPÍTULO 2	
MATERIALES, METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	63
2.1 MATERIALES UTILIZADOS	64
2.1.1 Reactivos químicos pro análisis	64
2.1.2 Residuo de la industria metalúrgica rico en Cromo	64
2.1.2.1 Acondicionamiento del residuo industrial	66
2.1.3 Esmaltes fritados y micronizados	67
2.1.4 Pasta cerámica para gres porcelánico	70
2.2 MÉTODOS	71
2.2.1 Síntesis por método cerámico	71
2.2.1.1 Preparación de las mezclas de materias primas	70
2.2.1.2 Molturación	71
2.2.1.3 Tratamientos térmicos-hornos	71
2.2.1.4 Acondicionamiento	71
2.2.2 Prueba de esmaltación y medición de color	72
2.2.2.1 En esmaltes cerámicos	72
2.2.2.2 En pasta para gres porcelánico	73

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	73
2.3.1 Difracción de Rayos X de polvos (DRX)	73
2.3.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	74
2.3.3 Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG)	75
2.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDAX)	76
2.3.5 Ensayos de lixiviación y determinación de cromo(VI)	77
2.3.5.1 Método 130B: Procedimiento de Extracción (EP)	77
2.3.5.2 Método para la determinación de cromo hexavalente por la técnica espectrofotométrica con difenilcarbazida: NORMA IRAM 38 404- Parte II	78
2.3.6 Determinación de coordenadas cromáticas CIEL*a*b*	79
2.3.7 Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa (UV-Vis DRS)	79
2.3.8 Ensayos físicos realizados a la pasta para gres porcelánico	79
2.3.8.1 Dilatometría- coeficiente de dilatación y contracción lineal	80
2.3.8.2 Porosidad, densidad aparente y absorción de agua	81
2.3.8.3 Módulo de Elasticidad (ASTM C 1259/94)	82
CAPÍTULO 3	
PIGMENTOS CERÁMICOS DE RUTILO DOPADO $(M^{III}M^{IV})_xTi_{1-2x}O_2$, con $M^{III}= Cr$ o Fe y $M^{IV}= Sb, Nb, Ta$: <i>Ampliación de la paleta de colores, desde los amarillos y ocre a los marrones</i>	
3.1 Materiales desarrollados	84
3.2 Evolución térmica de la formación de $(M^{III}M^{IV})_xTi_{1-2x}O_2$	85
3.3 Caracterización estructural y espectroscópica por DRX e FTIR de los pigmentos $(M^{III}M^{IV})_xTi_{1-2x}O_2$	86
3.3.1 Análisis por DRX	86
3.3.2 Análisis por FTIR	89
3.4 Prueba de desarrollo de color de los materiales en esmaltes cerámicos	93
3.4.1 Caracterización colorimétrica y propiedades tecnológicas de los esmaltes	93

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
3.4.2	Análisis de las cubiertas por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDAX) 94
3.4.3	Análisis sobre el desarrollo de color y medidas colorimétricas: Coordenadas Cromáticas CIEL*a*b* 94
3.5	Discusiones finales del capítulo 98
CAPÍTULO 4	
	SOLUCIÓN SÓLIDA DE ZINCITA DOPADA CON CATIONES METÁLICOS BIVALENTES $M_xZn_{1-x}O$ Y $(MM')_xZn_{1-x}O$: Formación de la willemita dopada y coloración “in situ” 101
4.1	Materiales desarrollados 102
4.2	Evolución térmica de la formación de los materiales $M_xZn_{1-x}O$ y $(MM')_xZn_{1-x}O$ 103
4.3	Caracterización estructural y espectroscópica por DRX y FTIR de $M_xZn_{1-x}O$ y $(MM')_xZn_{1-x}O$ 105
4.3.1	Análisis por DRX 106
4.3.2	Análisis por FTIR 108
4.4	Prueba de desarrollo de color de los materiales en esmaltes cerámicos: Caracterización colorimétrica y propiedades tecnológicas de los esmaltes 109
4.4.1	Formación in situ del pigmento de willemita dopada $(MM')_xZn_{2-x}SiO_4$: <i>Caracterización de fases cristalinas formadas durante el tratamiento térmico.</i> 109
4.4.1.1	Seguimiento por DRX de la formación <i>in situ</i> del pigmento willemita dopada $(MM')_xZn_{2-x}SiO_4$ 110
4.4.1.2	Análisis por FTIR 111
4.4.2	Análisis de las cubiertas por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDAX) 112
4.4.3	Caracterización colorimétrica de los esmaltes 113
4.4.3.1	Esmaltes con $M_xZn_{1-x}O$ 113
4.4.3.1.1	Esmaltes con $Co_xZn_{1-x}O$ 113
4.4.3.1.2	Esmaltes con $Cu_xZn_{1-x}O$ 114
4.4.3.1.3	Esmaltes con $Ni_xZn_{1-x}O$ y $Mn_xZn_{1-x}O$ 116
4.4.3.2	Esmaltes basados en la sustitución bimetálica $(MM')_xZn_{1-x}O$ 116

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
4.4.3.2.1 Esmaltes con $(\text{Cu}_{0.01}\text{M}'_{0.01})\text{Zn}_{0.98}\text{O}$, con $\text{M}'=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$	116
4.4.3.2.2 Esmaltes con $(\text{MnM}')_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, con $\text{M}'=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$	117
4.4.3.2.3 Esmaltes con $(\text{Ni},\text{Co})_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$	120
4.4.4 Espectro UV-Visible de los vidriados conteniendo pigmento	121
4.5 Discusiones finales del capítulo	122
CAPÍTULO 5	
MATERIALES CON ESTRUCTURA LnCrTeO_6, siendo Ln(III) un catión lantánido: Nuevos pigmentos cerámicos del tipo "verdes de cromo"	125
5.1 Materiales desarrollados	126
5.2 Evolución térmica de la formación de los materiales LnCrTeO_6	126
5.3 Caracterización estructural y espectroscópica por DRX e FTIR de los materiales LnCrTeO_6	127
5.3.1 Análisis por DRX	127
5.3.2 Análisis por FTIR	129
5.4 Prueba de desarrollo de color de los materiales en esmaltes cerámicos	131
5.4.1 Caracterización colorimétrica y propiedades tecnológicas de los esmaltes	131
5.4.2 Análisis de las cubiertas por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDAX)	132
5.4.3 Análisis sobre el desarrollo de color y medidas colorimétricas: Coordenadas Cromáticas CIEL*a*b*	133
5.4.4 Espectro UV-Visible de los vidriados conteniendo pigmentos LnCrTeO_6	137
5.5 Discusiones finales del capítulo	138
CAPÍTULO 6	
RECUPERACIÓN DE UN RESIDUO INDUSTRIAL RICO EN CROMO Y SU REVALORIZACIÓN COMO PIGMENTO CERÁMICO	139
6.1 Caracterización del residuo industrial (RO)	140
6.1.1 Análisis por DRX	140

ÍNDICE GENERAL

	Pág.	
6. 1. 2	Análisis por espectroscopia FTIR	141
6.2	Caracterización del residuo acondicionado (RA)	142
6. 2. 1	Evolución térmica mediante TG-ATD	142
6. 2. 2	Análisis por DRX	143
6. 2. 3	Análisis por espectroscopia FTIR	144
6. 2. 4	Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido- SEM/EDX	145
6.3	APLICACIÓN EN CERÁMICA DEL RESIDUO ACONDICIONADO (RA)	147
6. 3. 1	Aplicación del residuo (RA) como colorante cerámico	147
6.3.1.1	Incorporación directa del residuo en esmaltes cerámicos. <i>Ensayo de coloración de esmaltes y medidas colorimétricas: Coordenadas cromáticas CIEL*a*b*</i>	148
6.3.1.2	Incorporación directa del residuo (RA) en pasta para gres porcelánico	150
6.3.1.2.1	Ensayo de coloración y medidas CIEL*a*b*	150
6.3.1.2.2	Estudio de la evolución térmica de las fases cristalinas durante el ciclo de cocción y su análisis por DRX y FTIR	151
6.3.1.2.2.1	Evolución térmica mediante TG-ATD	152
6.3.1.2.2.2	Análisis por DRX	153
6.3.1.2.2.3	Análisis por FTIR	156
6.3.1.2.3	Estudio del efecto en las propiedades físicas de interés	158
6.3.1.3	Ensayos de lixiviación y toxicidad de cromo(VI)	159
6. 3. 2	APLICACIÓN DEL RESIDUO EN LAS FORMULACIONES DE PIGMENTOS CERÁMICOS EN REMPLAZO DE LA CROMITA Cr ₂ O ₃	161
6.3.2.1	Espinela CoCrO ₄ : Síntesis, caracterización y color en esmaltes	163
6.3.2.1.1	Análisis por DRX	163
6.3.2.1.2	Análisis por espectroscopia FTIR	164
6.3.2.1.3	Ensayo de coloración de esmaltes y medición de parámetros colorimétricos CIEL*a*b*	165

ÍNDICE GENERAL

		Pág.
	6.3.2.1.4 Espectro UV-Visible del pigmento CoCr_2O_4	167
6.3.2.2	Rutilo $(\text{Cr}/\text{Sb})_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_2$ y $\text{Cr}_{0.04}\text{Ti}_{0.96}\text{O}_2$: Síntesis, caracterización y color en esmalte	168
	6.3.2.2.1 Análisis por DRX	168
	6.3.2.2.2 Análisis por espectroscopia FTIR	170
	6.3.2.2.3 Ensayo de coloración de esmaltes y medición de parámetros colorimétricos $\text{CIEL}^*a^*b^*$	171
	6.3.2.2.4 Espectro UV-Visible de los pigmentos con estructura de rutilo	172
6.3.2.3	Gahnita $\text{ZnAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ y $\text{ZnAl}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$: Síntesis, caracterización y color en esmalte	173
	6.3.2.3.1 Análisis por DRX	173
	6.3.2.3.2 Análisis por espectroscopia FTIR	174
	6.3.2.3.3 Ensayo de coloración de esmaltes y medición de parámetros colorimétricos $\text{CIEL}^*a^*b^*$	175
	6.3.2.3.4 Espectro UV-Visible de los pigmentos $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$	176
6.3.2.4	Malayaíta- $\text{CaCr}_{0.055}\text{Sn}_{0.945}\text{SiO}_5$: Síntesis, caracterización y color en esmalte	177
	6.3.2.4.1 Análisis por DRX	178
	6.3.2.4.2 Análisis por espectroscopia FTIR	179
	6.3.2.4.3 Ensayo de coloración de esmaltes y medición de parámetros colorimétricos $\text{CIEL}^*a^*b^*$	180
	6.3.2.4.4 Espectro UV-Visible del pigmento con estructura de malayaíta CaSnSiO_5 dopada con Cromo	181
6.3.2.5	Casiterita- $\text{Cr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$: Síntesis, caracterización y color en esmalte	183
	6.3.2.5.1 Análisis por DRX	184
	6.3.2.5.2 Análisis por espectroscopia FTIR	185
	6.3.2.5.3 Ensayo de coloración de esmaltes y medición de parámetros colorimétricos $\text{CIEL}^*a^*b^*$	186

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
6.4 Discusiones finales del capítulo	186
CAPÍTULO 7	
CONCLUSIONES FINALES- DESARROLLOS FUTUROS- CONTRIBUCIONES	189
7.1 CONCLUSIONES FINALES	189
7.2 DESARROLLOS FUTUROS	190
7.3 CONTRIBUCIONES	191
CAPÍTULO 8	
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	195

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura	Descripción	Pág.
1	Esquema de la organización de esta tesis doctoral “Fabricación de pigmentos cerámicos con criterios sustentables”.	7
1.1	Clasificación de Tchechrili y Weeily (1965) de pigmentos cerámicos según el color.	10
1.2	Clasificación de los pigmentos cerámicos según su estructura cristalina, propuesta por Evans (1968).	11
1.3	Esquema de la reflexión de la luz en un vidrio transparente coloreado. Fuente: (Norton, 1983).	16
1.4	Esquema de coordenadas colorimétricas CIEL*a*b*, donde: $L^*=0$ (negro) a $L^*=100$ (blanco), $a^*<0$ verde, $a^*>0$ rojo y $b^*>0$ amarillo, $b^*<0$ azul.	17
1.5	Curvas de reflexión (o transmisión) de varios vidriados al plomo coloreados. Fuente: (Norton, 1983).	18
1.6	Distintas capas de esmalte que se aplican sobre un soporte cerámico. Fuente: (Nebort-Díaz y col., 2000).	19
1.7	Diagrama de flujo de la producción tradicional de pigmentos. Fuente: (Norton, 1983).	27
1.8	Ejemplo esquemático de reacción en estado sólido.	29
1.9	Defectos puntuales en cristales iónicos.	30
1.10	Mecanismos elementales de difusión.	31
1.11	Defectos de red Frenkel y Schottky.	31
1.12	Representaciones de los tipos de soluciones sólidas: a) Sustitución, b) intersticial.	32
1.13	Esquema de la estructura de TiO ₂ -rutilo. Fuente: (Yang y col., 2009).	33
1.14	Estructura cristalina del ZnO-zincita. Fuente: (Khaksar y col., 2015).	38
1.15	Estructura de la willemita. Fuente: (Krsmanović y col., 2011).	41
1.16	Tetraedros con centros Zn ₁ y Zn ₂ de la estructura de la willemita. Fuente: (Krsmanović y col., 2011).	42

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Pág.
1.17	Anillos de tetraedros de la estructura de la willemita. Fuente: (Krsmanović y col., 2011).	42
1.18	Esquema de la estructura en capas de los materiales LnCrTeO_6 , donde R1 y R2=Ln (III). a) Estructura en capas, b) Plano con forma de panal de abejas. Fuente: (Rao y col., 2014).	44
1.19	Estructura de corindón: a) Esquema del empaquetamiento hexagonal compacto de los iones en el plano cristalino, b) Esquema de la celda unidad y c) Esquema tridimensional de la estructura de corindón. Fuente: (Pág. Web 1, 2 y 3).	46
1.20	Estructura de malayaíta. Fuente: (Harisanov y col., 2003).	48
1.21	Estructura de espinela normal AB_2O_4 . Fuente: (Pág. Web 4).	50
1.22	Balance de materiales y energía para una fábrica de baldosas. Fuente: (van Gelder, 2004).	53

CAPÍTULO 2

Figura	Descripción	Pág.
2.1	Fotografía del residuo industrial rico en cromo RO.	65
2.2	Esquema metodológico utilizado para el residuo industrial de cromo.	67
2.3	Esquema del procedimiento de síntesis de pigmentos por método cerámico y cubiertas esmaltadas.	72

CAPÍTULO 3

Figura	Descripción	Pág.
3.1	Izquierda: Patrones de DRX de la serie $(\text{Cr}^{\text{III}}\text{M}^{\text{V}})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$. Derecha: Patrones de DRX de la serie $(\text{Fe}^{\text{III}}\text{M}^{\text{V}})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$.	86
3.2	a) Variación del parámetro de celda a con el grado de sustitución x . b) Variación del parámetro de celda c con el grado de sustitución x . c) Variación de la relación c/a (distorsión de la celda unidad), con el grado de sustitución x .	88
3.3	Evolución de los espectros FTIR con la temperatura: transición A \rightarrow R. Izquierda: Pigmentos $(\text{CrM}^{\text{I}})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$. Derecha: Pigmentos $(\text{FeM}^{\text{I}})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$.	90
3.4	Espectros FTIR del pigmento $(\text{CrSb})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ a 1000°C.	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Pág.
3.5	a) Espectro FTIR del esmalte a 850°C con Frita A y pigmento (FeSb) _{0.25} Ti _{0.75} O ₂ . b) Espectro FTIR del esmalte a 1000°C, con Frita C y pigmento (CrNb) _{0.25} Ti _{0.75} O ₂ .	93
3.6	a) Micrografía SEM y composición elemental del vidriado con FA y (FeNb) _{0.25} Ti _{0.75} O ₂ . b) Micrografía SEM y composición elemental del vidriado con FC y (CrNb) _{0.25} Ti _{0.75} O ₂ .	94
3.7	Diagrama de coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* de los esmaltes conteniendo 5% en peso de pigmentos de rutilo. Con ejes: -a* verde/+a* rojo (abscisas) vs. +b* amarillo/-b* azul (ordenadas).	97
3.8	Dependencia de los parámetros colorimétricos CIEL*a*b* con el grado de sustitución x en pigmentos de rutilo dopado. a) a* vs. x. y b) b* vs. x.	98

CAPÍTULO 4

Figura	Descripción	Pág.
4.1	Evolución térmica de la formación del material Co _{0.2} Zn _{0.80} O representativo de la serie M _x Zn _{1-x} O.	104
4.2	Evolución térmica de la formación del material (CoMn) _{0.2} Zn _{0.80} O representativo de la serie (MM') _x Zn _{1-x} O.	105
4.3	Patrones de DRX de materiales representativos con formulaciones (M _x Zn _{1-x} O y (MM') _x Zn _{1-x} O, estructura de ZnO (PDF# 361451).	107
4.4	FTIR de materiales M _x Zn _{1-x} O y (MM') _x Zn _{1-x} O representativos.	109
4.5	Patrones de DRX del esmalte conteniendo (Mn _{0.025} Co _{0.025})Zn _{0.95} O, a diferentes temperaturas: 750°C, 800°C y 850°C. Referencias: (W) Willemita y (P) Precursor del pigmento.	111
4.6	Comparación de los espectros FTIR de FC y FC + 5% P, representativos.	112
4.7	Micrografía SEM y composición elemental según análisis EDAX del esmalte transparente con 5% en peso de (Mn _{0.15} Ni _{0.15})Zn _{0.97} O.	113
4.8	Diagrama de coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* de los esmaltes conteniendo 5% en peso de Co _x Zn _{1-x} O. Con ejes: -a* verde/+a* rojo (abscisas) vs. +b* amarillo/-b* azul (ordenadas).	114
4.9	Cambio de las coordenadas cromáticas CIEL*a*b* con el grado de sustitución x, en esmaltes conteniendo Cu _x Zn _{1-x} O.	115
4.10	Diagrama de coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* de los esmaltes conteniendo 5% en peso de Cu _x Zn _{1-x} O. Con ejes: -a* verde/+a* rojo (abscisas) vs. +b* amarillo/-b* azul (ordenadas).	116

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Pág.
4.11	Diagrama de coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* de los esmaltes conteniendo 5% en peso de (MnM') _x Zn _{1-x} O. Con ejes: -a* verde/+a* rojo (abscisas) vs. +b* amarillo/-b* azul (ordenadas).	118
4.12	Relación de los parámetros CIEL*a*b* con el contenido x de Mn/Ni en el esmalte.	119
4.13	Diagrama de coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* de los esmaltes conteniendo 5% en peso de (NiCo) _x Zn _{1-x} O. Con ejes: -a* verde/+a* rojo (abscisas) vs. +b* amarillo/-b* azul (ordenadas).	121
4.14	Relación de los parámetros CIEL*a*b* con el contenido x de Ni/Co en el esmalte.	121
4.15	UV-Vis por reflectancia difusa de esmaltes con P: (Mn _{0.025} Co _{0.025})Zn _{0.95} O y (Ni _{0.025} Co _{0.025})Zn _{0.95} O.	122

CAPÍTULO 5

Figura	Descripción	Pág.
5.1	Evolución térmica de la formación del pigmento GdCrTeO ₆ representativo de la serie LnCrTeO ₆ .	127
5.2	Patrones de DRX indexados de los materiales LnCrTeO ₆ .	128
5.3	Variación de los parámetros de celda unidad y sus volúmenes, en función del radio iónico de la serie Ln(III).	129
5.4	Espectros FTIR de los materiales LnCrTeO ₆ .	130
5.5	a) Espectros FTIR del esmalte a 850°C, con FA y pigmento LaCrTeO ₆ . b) Espectros FTIR del esmaltado a 1000°C, con FC y pigmento GdCrTeO ₆ .	132
5.6	Micrografías SEM y composición elemental del vidriado con FA y GdCrTeO ₆ .	133
5.7	Micrografías SEM y composición elemental del vidriado con FB y TmCrTeO ₆ .	133
5.8	Diagrama de coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* de los esmaltes conteniendo 5% en peso de los pigmentos LnCrTeO ₆ , con ejes: -a* verde/+a* rojo (abscisas) vs. +b* amarillo/-b* azul (ordenadas).	136
5.9	Espectro UV-Vis por reflectancia difusa de esmaltes incorporando LnCrTeO ₆ como pigmento.	137

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 6

Figura	Descripción	Pág.
6.1	Fotografía del residuo original (RO), el residuo lavado (RL), posteriormente calcinado (RA) y el cristalizado a partir del agua de lavado (AL) (de izquierda a derecha).	141
6.2	DRX del residuo original rico en cromo (RO) y del cristalizado del agua de lavado del mismo (AL).	141
6.3	Comparación de los espectros IR de RO, AL y Na ₂ SO ₄ (thenardita).	142
6.4	Evolución del comportamiento térmico del RL (TG-ATD)	143
6.5	Comparación de los difractogramas obtenidos para RL, RA y patrón de Cr ₂ O ₃ (PDF# 381479).	144
6.6	Comparación de los espectros IR de los materiales RO, RL, RA y Cr ₂ O ₃ p. a.	145
6.7	Micrografías SEM del RA a diferentes aumentos. a) Partículas de Cr ₂ O ₃ (Mag= 4.00KX-11.00KX) b) Aglomerados de partículas (Mag= 160X).	146
6.8	Diagrama de coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* de esmaltes conteniendo 5% en peso de RA y Cr ₂ O ₃ p. a., con ejes: -a* verde/+a* rojo (abscisas) vs. +b* amarillo/-b* azul (ordenadas).	149
6.9	Diagrama de coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* de las muestras de gres porcelánico calcinadas a 1200°C. Con ejes: -a* verde/+a* rojo (abscisas) vs. +b* amarillo/-b* azul (ordenadas).	151
6.10	TG-ATD de la pasta cerámica para gres con y sin contenido de RA.	153
6.11	Seguimiento por DRX de la pasta cerámica para gres con y sin contenido de RA, en el rango térmico de 25°C a 1200°C (Continúa en la pág. siguiente). Donde: I:illita, Mc: muscovita, F: feldespato albita, Q: cuarzo, S: espinela, K: caolinita y M: mullita.	154
6.12	Seguimiento por FTIR de la pasta cerámica para gres con y sin contenido de RA, en el rango térmico de 25°C a 1200°C.	157
6.13	Curva de calibración de Cr(VI) por el método de difenilcarbazida.	161
6.14	Análisis DRX de la cromita de cobalto incorporando RA (E) y su comparación con el patrón de referencia (PDF# 221084).	164
6.15	Espectro IR de la cromita de cobalto incorporando RA (E) y su comparación con la referencia.	165
6.16	Diagrama de coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* de los esmaltes conteniendo 5% en peso de CoCr ₂ O ₄ . Con ejes: -a* verde/+a* rojo (abscisas) vs. +b* amarillo/-b* azul (ordenadas).	166

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Pág.
6.17	Espectro UV-Vis por reflectancia difusa del pigmento CoCr_2O_4 , a diferentes temperaturas de síntesis hidrotérmal (Maczka y col., 2013).	167
6.18	Análisis DRX de pigmentos de rutilo incorporando RA y su comparación con el patrón de referencia (PDF# 211276).	169
6.19	Espectro IR de los pigmentos con estructura de rutilo y su comparación con la referencia (Capítulo 3).	170
6.20	Diagrama de coordenadas colorimétricas $\text{CIEL}^*a^*b^*$ de los esmaltes conteniendo 5% en peso de pigmentos con estructura de rutilo. Con ejes: $-a^*$ verde/ $+a^*$ rojo (abscisas) vs. $+b^*$ amarillo/ $-b^*$ azul (ordenadas).	172
6.21	Espectro UV-Vis por reflectancia difusa de pigmentos con estructura de rutilo dopado con Cr, realizadas a diferentes temperaturas de síntesis y grado de sustitución (Zou, 2013).	172
6.22	Análisis DRX de pigmentos con estructura de espinela $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ incorporando RA y su comparación con el patrón de referencia (PDF# 050669).	174
6.23	Espectro IR de los pigmentos $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$.	175
6.24	Diagrama de coordenadas colorimétricas $\text{CIEL}^*a^*b^*$ del esmaltado conteniendo 5% en peso de pigmento Gan-2 y la referencia. Con ejes: $-a^*$ verde/ $+a^*$ rojo (abscisas) vs. $+b^*$ amarillo/ $-b^*$ azul (ordenadas).	176
6.25	Espectro UV-Vis por reflectancia difusa de Gahnita dopada con Cr^{+3} (Martos y col., 2007).	177
6.26	Análisis DRX de pigmentos con estructura de malayaita, incorporando RA y su comparación con el pigmento obtenido a partir de Cr_2O_3 p. a y el patrón de referencia (96-900-6652).	179
6.27	Espectros IR de la malayaita con RA y Cr_2O_3 p. a.	180
6.28	Diagrama de coordenadas colorimétricas $\text{CIEL}^*a^*b^*$ de los esmaltes conteniendo 5% del pigmento malayaita dopada con cromo y la referencia. Con ejes: $-a^*$ verde/ $+a^*$ rojo (abscisas) vs. $+b^*$ amarillo/ $-b^*$ azul (ordenadas).	181
6.29	Espectro UV-Vis por reflectancia difusa: a) pigmentos de malayaita dopada con diferentes cantidades de Cr (M1-M8) y b) esmaltes coloreados con los pigmentos (Lyubenova, 2009).	182
6.30	Análisis DRX de pigmentos con estructura de casiterita incorporando RA y su comparación con el patrón de referencia SnO_2 (PDF# 411445).	184
6.31	Espectro IR de los pigmentos con estructura de casiterita incorporando RA y su comparación con SnO_2 puro.	186

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 1

Tabla	Descripción	Pág.
1.1	Clasificación estructural de los pigmentos cerámicos de la DCMA.	12
1.2	Colores del espectro visible.	15
1.3	Componentes principales de las masas fundidas. Fuente: (van Gelder, 2004).	20
1.4	Lista de dopantes de TiO ₂ inhibidores y promotores de la transformación A→R. Fuente: (Hanaor & Sorrell, 2011).	36

CAPÍTULO 2

Tabla	Descripción	Pág.
2.1	Reactivos empleados en la síntesis de pigmentos cerámicos.	64
2.2	Composición aproximada en óxidos, de las fritas cerámicas (% en peso).	68
2.3	Parámetros colorimétricos CIEL*a*b* de los vidreados con los diferentes esmaltes cerámicos.	69
2.4	Composición de la pasta cerámica (en % en peso de óxidos)	70

CAPÍTULO 3

Tabla	Descripción	Pág.
3.1	Cationes cromóforos y contraiones utilizados en las formulaciones de pigmentos de rutilo y sus radios iónicos en coordinación octaédrica.	84
3.2	Formulaciones de pigmentos desarrollados con estructura de rutilo y fotografías de los mismos.	85
3.3	Parámetros de celda unidad y volúmenes de celda de los pigmentos de rutilo dopado.	87
3.4	Frecuencias FTIR observadas de los pigmentos de rutilo y las temperaturas de transición A → R, estimada por FTIR.	92
3.5	Parámetros CIEL*a*b* de las cubiertas vidriadas, con 5% en peso de pigmentos de rutilo dopado.	95

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 4

Tabla	Descripción	Pág.
4.1	Formulaciones y fotografías de los materiales $M_xZn_{1-x}O$ y $(MM')_xZn_{1-x}O$.	112
4.2	Composición nominal y parámetros de celda de los materiales $M_xZn_{1-x}O$ y $(MM')_xZn_{1-x}O$.	108
4.3	Parámetros CIEL*a*b* de las cubiertas vidriadas, con 5% en peso de pigmentante $Co_xZn_{1-x}O$ y FC, a 1000°C.	114
4.4	Parámetros CIEL*a*b* de las cubiertas vidriadas, con 5% en peso de pigmentante $Cu_xZn_{1-x}O$ y FC, a 1000°C.	115
4.5	Parámetros CIEL*a*b* de las cubiertas vidriadas, con 5% en peso de pigmentante $(Cu_{0.01}M'_{0.01})Zn_{0.98}O$ y FC, a 1000°C.	117
4.6	Parámetros CIEL*a*b* de las cubiertas vidriadas, con 5% en peso de pigmentante $(MnM')_xZn_{1-x}O$ y FC, a 1000°C.	118
4.7	Parámetros CIEL*a*b* de las cubiertas vidriadas, con 5% en peso de pigmentante $(NiCo)_xZn_{1-x}O$ y FC, a 1000°C.	120

CAPÍTULO 5

Tabla	Descripción	Pág.
5.1	Formulaciones y fotografía de los materiales $Ln^{III}Cr^{III}Te^{VI}O_6$.	126
5.2	Parámetros de la celda unidad de los materiales $LnCrTeO_6$.	128
5.3	Asignación aproximada de los espectros FTIR de los materiales $LnCrTeO_6$ (posición de la banda (en cm^{-1}))	130
5.4	Parámetros CIEL*a*b* de las cubiertas vidriadas, con 5% en peso de pigmento $LnCrTeO_6$, a diferentes temperaturas.	134

CAPÍTULO 6

Tabla	Descripción	Pág.
6.1	Parámetros refinados de la celda unidad del RA y su comparación con Cr_2O_3 p. a.	144
6.2	Composición química del RA por análisis EDAX.	146
6.3	Valores de parámetros CIEL*a*b* medidos en los esmaltes conteniendo 5% en peso de RA y Cr_2O_3 p. a.	149
6.4	Parámetros CIEL*a*b* de las muestras de gres porcelánico calcinadas a 1200°C.	151
6.5	Resultados de propiedades físicas medidas a probetas de gres porcelánico, con y sin contenido de RA, calcinadas a 1200°C	159

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Pág.
6.6	Detalle de las muestras con RA y resultados obtenidos en el ensayo de lixiviación y determinación de cromo hexavalente.	160
6.7	Pigmentos desarrollados utilizando RA como reactivo.	162
6.8	Parámetros refinados de la celda unidad de <i>E</i> : CoCr_2O_4 y comparación con la referencia.	164
6.9	Parámetros colorimétricos $\text{CIEL}^*a^*b^*$ de esmaltes con %5 en peso de CoCr_2O_4 y comparación con la referencia.	166
6.10	Parámetros refinados de la celda unidad de pigmentos de rutilo Rut-1 y Rut-2 y su comparación con la referencia.	169
6.11	Parámetros colorimétricos $\text{CIEL}^*a^*b^*$ de las cubiertas esmaltadas con 5% en peso de pigmentos con estructura de rutilo y comparación con las referencias.	171
6.12	Parámetros refinados de la celda unidad de pigmentos de con estructura de espinela $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ incorporando RA y su comparación con la referencia.	174
6.13	Parámetros colorimétricos $\text{CIEL}^*a^*b^*$ de los esmaltes con 5% en peso del pigmento $\text{ZnAl}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$ y su comparación con la referencia.	176
6.14	Parámetros colorimétricos $\text{CIEL}^*a^*b^*$ de esmaltados con 5% en peso del pigmento de malayaíta dopada con cromo y comparación con la referencia.	181
6.15	Especies del cromóforo presentes en la matriz de la malayaíta sintetizada y las transiciones electrónicas detectadas.	183
6.16	Parámetros refinados de la celda unidad de pigmentos con estructura de casiterita incorporando RA y su comparación con la referencia.	184

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Símbolo o abreviatura	Descripción	Unidad
DRX	Difracción de rayos x de polvo	-
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier	-
IR	Radiación infrarroja	nm
TG-ATD	Análisis termogravimétrico y termodiferencial	-
SEM-EDAX	Microscopía electrónica de barrido y microanálisis	-
UV-Vis DRS	Espectroscopia UV-visible por reflectancia difusa	-
UV-Vis	Ultravioleta-Visible	nm
CIE	Comisión Internacional de la Iluminación	-
$L^*a^*b^*$	Parámetros colorimétricos del sistema CIE <i>Lab</i>	-
a, b, c,	Parámetros de celda unidad	Å
α, β, γ	Ángulos de la celda unidad	°
ν	Frecuencia	Hz o cm^{-1}
λ	Longitud de onda	nm
d	Distancia entre planos cristalinos	Å
BSE o BEI	Backscattered Electron Image o Detector de electrons retrodispersados	-
CL	Contracción lineal	%
α o σ	Coefficiente de dilatación lineal o absoluto	(°C ⁻¹)
IRAM	Instituto Argentino de Normalización y Certificación	
ASTM	American Society for Testing and Materials	
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists	
DCMA	Dry Colours Manufactures Association	
PDF#	Fichas del diagrama de polvos de DRX de un material de referencia	

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Símbolo o abreviatura	Descripción	Unidad
p. a.	Reactivo pro-análisis de alta pureza	
DL ₅₀	Dosis letal para el 50% de la población	mg, µg, mL, µL
2θ	Ángulo de difracción	°
#	Número de malla de tamiz	
T _{max} o T _{sint}	Temperatura máxima o temperatura de síntesis	°C o K
r	Radio iónico	Å
FA	Frita A	-
FB	Frita B	-
FC	Frita C	-
MD	Esmalte micronizado D	-
RO	Residuo de cromo original	-
RL	Residuo de cromo lavado	-
RA	Residuo de cromo acondicionado	-
AL	Material cristalizado del agua de lavado	-
MM'	Cationes metálicos	-
CRICYT	Centro Regional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas	-
INTI	Instituto Nacional de Tecnología Industrial	-
CIFICEN	El Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires	-
CEQUINOR	Centro de Química Inorgánica	-
CINDECA	Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas	-
INMAT	Grupo de Investigación "Estudios Físicos, Químicos y Mecánicos de Materiales"	-
CETMIC	Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica	-
CONICET	Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas	-

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCION GENERAL

Los artículos coloreados han sido siempre importantes para la humanidad, por razones estéticas y culturales. A lo largo de la historia los pigmentos y colorantes han sido los materiales más comercializados entre las civilizaciones.

Generalmente los pigmentos son sólidos inorgánicos que finamente dispersados, mezclados con otros componentes, en forma de suspensión son aplicados como recubrimiento sobre diversos materiales ingenieriles, cerámicos, vidrios, metales y polímeros, con el fin de colorearlos.

La mayoría de los óxidos puros utilizados como pigmentos inorgánicos proveen una paleta de colores reducida. Fue por ello que, hacia finales del 1900 se fabricaron nuevos pigmentos inorgánicos, cuyos colores simulaban los colores de los pigmentos naturales, del tipo de los que están presentes en los minerales. El concepto moderno de síntesis de pigmentos, con fines técnicos, se basa en la preparación de mezclas de compuestos cristalinos que ofrezcan resistencia al ataque químico del vidrio fundido y adecuada estabilidad térmica debido a las altas temperatura requeridas durante el procesamiento del recubrimiento vítreo (Xanthopoulou, 1998).

Los esmaltes cerámicos, además de otorgarle color y decoración, al sustrato, deben conferirle un alisado superficial e impermeabilizarlo para facilitar la limpieza, mejorar su resistencia química frente a agentes ácidos y básicos y sus propiedades mecánicas, en particular al rayado y a la abrasión. El rol del esmalte en la terminación del producto es crucial (Hevia y col., 2002).

Los pigmentos inorgánicos tradicionales están basados en compuestos de metales de transición. Entre los materiales que aportan intensidad de pigmentación y estabilidad como agentes colorantes de cerámicos predominan los óxidos de vanadio, cromo, hierro, cobalto, cobre, oro, uranio, circonio, cadmio, entre otros (Hevia y col., 2002).

Debido a que algunos de los metales coloreados son esencialmente tóxicos, la búsqueda de nuevos pigmentos más ecológicos es un tema de creciente interés en todo el mundo. Por otro lado algunos de estos óxidos coloreados, ampliamente utilizados en la fabricación de cerámicos, son escasos y caros por lo cual las industrias han procurado optimizar su uso racionando la cantidad de pigmento con la finalidad de bajar costos de producción.

El nivel tecnológico de la industria de pisos y revestimientos cerámicos ha tenido un crecimiento sustantivo en los últimos 30 años y en Argentina, a partir del año 2000, la exportación de pisos y revestimientos, se ha expandido notablemente. El salto tecnológico de los hornos de bicocción de ciclo lento, utilizados en la década del '70, hacia los hornos de monocción rápida ha permitido reducir los consumos de energía (Hevia y col., 2002, Barba y col., 2002). En este panorama de competencia actual de la industria cerámica, el esmalte se ha convertido en un factor determinante de competitividad (Carty & Senapati, 1998; Güngör y col., 2015, Hevia, 2006, van Gelder, 2004). El desafío es optimizar su composición y el procesamiento con el fin de mejorar las propiedades.

En este contexto, desarrollar nuevos pigmentos, menos tóxicos y más baratos, así como también minimizar la cantidad de material, es crucial para reducir costos de producción, ya que, usualmente este es el componente más caro del esmalte. Por lo expuesto, en los últimos años se han estimulado las investigaciones dedicadas a mejorar los sistemas coloreados tradicionales desde el punto de vista del cuidado del ambiente, reemplazando estos metales o reduciendo su proporción en los esmaltes, con la condición de que mantengan las propiedades de color y que cumplan con los requisitos técnicos. La optimización de los pigmentos significa un aporte a la sustentabilidad de la manufactura de los productos cerámicos basados en silicato.

A su vez, se ha manifestado que existen nuevos objetivos de investigación en el sector cerámico, que cada vez más se determinan por condiciones socio-económicas, sanitarias o medioambientales, como pueden ser: la búsqueda de nuevas redes huéspedes con propiedades mejoradas que permitan desarrollar paletas cromáticas intensas con elevada estabilidad térmica; investigar la amplia variedad de cromóforos disponibles y su interacción con las estructuras con el propósito de sustituir a otros conocidos en respuesta a motivaciones sanitarias; estabilizar óptimas coloraciones de cada pigmento en vidriados industriales; desarrollar nuevos pigmentos encapsulados, no oxídicos o multifuncionales y diseñar procesos de fabricación rentables que puedan permitir múltiples aplicaciones y reducir el impacto medioambiental (Lyubenova, 2009).

Por otro lado, en los últimos años ha surgido una demanda de la industria debido a nuevas aplicaciones en procesamientos cerámicos; tal como el procedimiento de esmaltado por chorro de tinta (inkjet), que requiere partículas del pigmento en nanoescala, suspendidas en forma de emulsiones con determinadas condiciones reológicas (Monrós y col., 2003).

En cuanto al llamado gres porcelánico, el producto cerámico más avanzado de la tecnología cerámica, obtenido a temperaturas $\geq 1200^{\circ}\text{C}$, requiere pigmentos con mayor resistencia térmica. La formación de color in-situ, por reacción del pigmento con los componentes del esmalte, aparece como una estrategia interesante para evitar el

deterioro del color por calcinación a alta temperatura (Hevia y col., 2002; van Gelder, 2004).

Estado del arte

■ Un caso emblemático, en cuanto a la minimización del contenido metálico, es el referido a pigmentos de Co(II). Este catión es esencial para elaborar los llamados azules de Co(II) y presenta el inconveniente de ser caro y escaso. Se ha demostrado que las fases conocidas como ganita- $ZnAl_2O_4$ y willemita- Zn_2SiO_4 son interesantes a efectos de minimizar costos de producción y nivel de toxicidad pues generan coloraciones muy intensas con bajo nivel de dopaje (Llusar y col., 2001). Una alternativa son los pigmentos formados con mezclas de fases de aluminosilicatos, como hibonita-anortita y fases menores, preparados a partir de residuos que generan una intensa coloración con baja concentración de Co (Leite y col., 2009).

■ La minimización de Cr también es un aspecto que merece atención por la toxicidad del metal. Más importante aún es su estabilización en el estado de oxidación Cr(III), ya que precisamente uno de los desafíos es prevenir su oxidación a Cr(VI) durante el procesamiento, por el impacto ambiental negativo que se genera al ser segregado en el agua de lavado debido a su solubilidad (Muñoz y col., 2004).

■ Otra cuestión importante, en cuanto a la optimización del procesamiento de esmaltes, es el problema vinculado a los llamados colores difíciles (Eppler, 1987a; Jansen & Letschert, 2000). Las condiciones de procesamiento afectan el rango y pureza de los colores que se obtienen. Los colores verde, azul, marrón y negro se pueden obtener prácticamente en cualquier condición mientras que los rojos, amarillos y naranjas están restringidos a temperaturas menores a 1000°C . Por tal motivo, hay un interés vigente de la industria cerámica por el desarrollo de pigmentos en la gama de los rojos y amarillos termoestables. De todos los pigmentos rojos disponibles comercialmente, el único que presenta la tonalidad más intensa es el sulfoseleniuro de Cd(II)- Se_xS_{1-x} pero tiene asociada la dificultad de la toxicidad del Cd y la baja estabilidad térmica en atmósfera oxidante. Los oxonitruros no tóxicos $(Ca,La)Ta(N,O)_3$, son una alternativa a los pigmentos de Cd(II), pero presentan inconvenientes en las aplicaciones cerámicas ya que las partículas deben ser recubiertas de circonia o circón, a fin de evitar la degradación térmica (Marinova y col., 2003). Hay resultados prometedores de pigmentos nanocompuestos de inclusión $Fe_2O_3-SiO_2$, de tonalidad rojiza termoestables, obtenidos a partir de sílice mesoporosa (Llusar y col., 2009). Otro reporte de un pigmento amarillo basado en elementos no tóxicos, es la solución sólida del sistema $CeO_2-ZrO_2-Bi_2O_3$ (Furukawa y col., 2008), así como también más recientemente, compuestos de Cr- $CaMoO_4$ (Galindo y col., 2015), que aparecen como nuevos pigmentos potencialmente aplicables a numerosos materiales, incluidos cerámicos, en reemplazo de los amarillos de Pr-Zircón.

■ En los últimos años se han extendido mucho las investigaciones orientadas a generar pigmentos con estructuras no habituales a las de los pigmentos comerciales. Un caso, son los óxidos mixtos que pertenecen a la red de las perovskita de variada estequiometría, que involucran a los cationes lantánidos, considerados elementos benignos, y que se pueden obtener en una amplia paleta de colores (Kumar Kar, 2008).

■ Numerosos problemas ambientales tienen que ver con los residuos industriales, debido a que en muchos casos se trata de sustancias tóxicas que tienen un alto costo de disposición segura. Una tendencia creciente en el mundo es aplicar técnicas de vitrificación, inmovilización/estabilización. En los países industrializados, desde hace mucho tiempo, se aplican estas tecnologías, principalmente para bajar costos de materias primas y reducir el impacto ambiental. El procedimiento de la incorporación al esmalte permitiría, a la vez que el residuo tóxico es inmovilizado (inertizado) en el vidrio, a partir de lo cual pasa a ser amigable para el ambiente, revalorizarlo como material apto, al generar una nueva aplicación. Pueden mencionarse, entre los ejemplos de materiales reciclables para esmaltes cerámicos, que contienen cationes cromóforos: residuos de plantas de anodizado y galvanizado, formados básicamente por sustancias aluminosas (Zaychuk & Iovleva, 2013), ricas en Cr/Ni, residuos de Fe provenientes del procesamiento de aceros, de la minería y restos de Cr de curtido de cuero (Berry y col., 2002; Costa y col., 2008; Costa y col., 2007; Hajjaji y col., 2011; Lazãu y col., 2007; Mármol y col., 2010; Ozel y col., 2006; Ozel y col., 2006; Sikalidis & Zaspalis, 2007). En estudios previos a esta tesis, se encontraron nuevas tonalidades y hasta colores inesperados con relación a las cubiertas obtenidas con los pigmentos de referencia que contienen cromo al usar residuos de curtido de cuero. No obstante un problema bastante común es la inhomogeneidad de la cubierta vidriada, por lo cual se requieren mayores estudios a fin de optimizar el proceso (Lavati & Wagner, 2004).

■ El mayor inconveniente que presenta la síntesis de pigmentos por la técnica cerámica tradicional, es el considerable consumo de energía. Actualmente las investigaciones sobre preparación de pigmentos se han volcado a los métodos no tradicionales de síntesis, basados en conceptos de química suave, que aseguran un mayor control de la estequiometría y superior homogeneidad; y que además son adaptables a la escala industrial (precursores, de autocombustión, sol-gel, de coprecipitación, entre otros) (Ahmed y col., 2011; Buassi-Monroy y col., 2004; Candeia y col., 2007). Por otro lado, se han reportado varios pigmentos, en nano escala aptos para inkjet (Güngör y col., 2015), que cubren la escala cromática CMYK (cyan, magenta, yellow & black), generando tonalidades intensas a pesar del tamaño de las partículas, en las aplicaciones de esmaltado tradicional, tanto en fritas transparentes como opacas. No obstante, se limita su aplicación a temperaturas mayores a 1200°C, ya que presentan disolución en la fase vítrea (Cavalcante y col., 2009). Como es habitual, las tintas amarilla y

naranja son las que más se deterioran a alta temperatura (Jejad y col., 2011). No obstante un ejemplar que ha mostrado cualidades refractarias es el pigmento nanométrico $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$, color cian (Ahmed y col., 2011).

■ En cuanto al gres porcelánico, requiere de pigmentos con mayor resistencia térmica aún. Así la demanda por pigmentos refractarios que mantengan sus cualidades cromáticas impone la necesidad de llevar a cabo proyectos I+D en este tema (Sánchez y col., 2010, van Gelder, 2004).

En nuestro país prácticamente no hay antecedentes de investigación de pigmentos cerámicos, por lo que pareció interesante abordar la temática.

En cuanto a la relevancia local del tema, puede decirse que el sector industrial de la región que abarca Olavarría y partidos vecinos es considerado un verdadero polo cerámico. Precisamente la generación de conocimientos en el área de fabricación de pigmentos puede impulsar PyMES de base tecnológica, con una inversión relativamente modesta y amplias oportunidades. De ser posible la transferencia de conocimientos a las empresas dedicadas a la fabricación de pigmentos, sería una oportunidad interesante de vinculación del ámbito académico con las empresas ceramistas (pequeñas, medianas y grandes).

En esta tesis se propone el desarrollo de nuevos pigmentos cerámicos a partir del método cerámico tradicional, con el fin de reducir el impacto ambiental y costos productivos. Sintetizar y caracterizar óxidos mixtos, aplicables como nuevos pigmentos cerámicos y pigmentos a partir de residuos, que permitan ampliar la paleta de colores existente. A través de la incorporación de cationes metálicos (o combinaciones de ellos), por dopaje de las redes cerámicas, que actúen como host lattice, de variadas estructuras y complejidades. Basados en las siguientes hipótesis: al reducir la simetría del cromóforo, el color se intensifica y por otro lado, al formar el pigmento in-situ, el color se estabiliza y mejora su resistencia térmica.

El trabajo de tesis aquí presentado, se organiza tal como se esquematiza en la Figura 1 y se detalla a continuación:

En el **Capítulo 1**, se realiza una **introducción** a la temática de los pigmentos cerámicos, luego una breve descripción sobre las bases teóricas en las cuales se fundamenta este trabajo, la descripción de las estructuras pigmentantes con las cuales se desarrollo la investigación y el estado del arte respecto a sus aplicaciones como pigmentos.

En el **Capítulo 2**, se describe la **metodología de trabajo** implementada: los materiales, las técnicas de análisis y procedimientos aplicados.

En los siguientes capítulos se demuestran los resultados experimentales obtenidos del trabajo de investigación realizado:

Los pigmentos desarrollados en el **Capítulo 3**, se basa en la **estructura de TiO_2 – rutilo**. Ésta, es una red cristalina típica, muy utilizada en la síntesis de pigmentos cerámicos. En este estudio se ha logrado ampliar la paleta de colores amarillos, ocres y marrones, ya existentes, al explorar el dopaje con hierro y cromo, como metales cromóforos y las combinaciones con antimonio, niobio y tantalio, como contraiones. Se incluyeron nuevas formulaciones no contenidas en los pigmentos industriales.

El **Capítulo 4**, describe el desarrollo de nuevos pigmentos cerámicos, a partir de la **formación in situ de la Zn_2SiO_4 -willemita dopada**, con alto poder pigmentante y superior estabilidad termocromática. Se hizo hincapié en el beneficio de la sustitución isomórfica en sitios de baja simetría en aras de la “minimización” del cromóforo. Para ello se realizó primero la síntesis de óxidos sustituidos, por dopaje de la red de ZnO-zincita con cationes bimetálicos M(II) y M'(II): Co, Mn, Ni y Cu y sus combinaciones; y luego se estudió la interacción, durante el ciclo térmico, de los precursores con la fritada que conforma el esmalte cerámico. Esto permitió explicar el desarrollo de color y su estabilidad, al introducir el cromóforo en un sitio tetraédrico de baja simetría, permitiendo intensificar el color y así reducir la carga metálica.

En el **Capítulo 5**, se exploraron nuevos materiales como **pigmentos cerámicos verdes, de composición $LnCrTeO_6$** , siendo Ln, diferentes cationes lantánidos trivalentes (La, Nd, Ga, Dy, Er, Tm e Yb), cuya superestructura es compleja y permite incorporar una mínima cantidad de cromo, generando diferentes tonalidades verdes, según el catión lantánido utilizado.

Por último, en el **Capítulo 6** se aborda la factibilidad de **reutilizar un residuo rico en cromo** (y trazas de otros metales cromóforos), **proveniente de la industria metalmeccánica**, como materia prima en la síntesis de pigmentos cerámicos de referencia, permitiendo así la revalorización del material de descarte y minimizar el impacto ambiental provocado. Para ello, en primer lugar fue necesario caracterizar el residuo, diseñar un procedimiento de extracción del metal/óxido metálico, purificarlo y evaluar las posibles interferencias para la formación del color en diferentes esmaltes y en pasta cerámica para gres porcelánico. A su vez, se estudió la inmovilización y estabilidad del residuo como Cr(III) en las matrices cerámicas incorporadas.

Finalmente, en el **Capítulo 7** se detallan las **conclusiones finales** obtenidas de este trabajo de tesis, los **desarrollos futuros** y **contribuciones**. En el **Capítulo 8** se citan las **referencias bibliográficas** utilizadas.

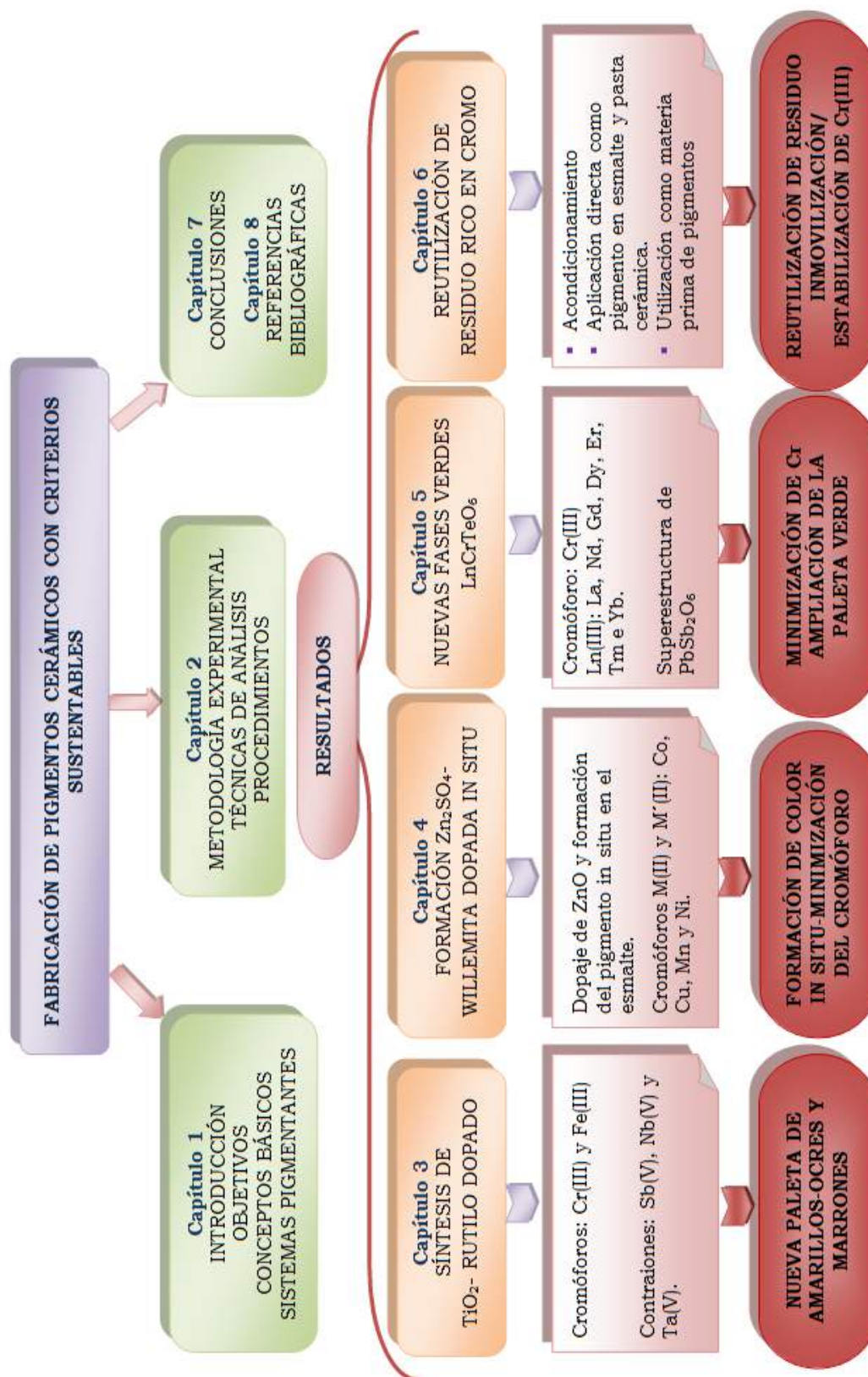


Fig. 1. Esquema de la organización de esta tesis doctoral “Fabricación de pigmentos cerámicos con criterios sustentables”.

1. 2 CONCEPTOS TEÓRICOS RELEVANTES

1. 2. 1 Pigmentos y colorantes cerámicos. Generalidades

1. 2. 1. 1 Pigmentos cerámicos

Un pigmento cerámico es una sustancia inorgánica que mezclada en proporciones entre 1-5% en peso con matrices vítreas o de pasta porcelánica, genera la coloración uniforme e intensa de las mismas, para lo que debe reunir requerimientos básicos, que se detallan a continuación (Monrós y col., 2003).

Desde el punto de vista estructural, un pigmento cerámico está formado por una red cristalina *huésped* (o matriz) donde se integra el componente pigmentante o cromóforo (normalmente un catión de transición) y los posibles componentes modificadores que confieren o reafirman las propiedades pigmentantes tales como el rendimiento del color o la tonalidad (Monrós y col., 2003).

La pureza del color dentro de una paleta es el factor de mayor importancia y problemática, ya que la reproducción exacta de las características cromáticas en diferentes partidas es difícil de conseguir. Además, el pigmento debe ser compatible con el sistema, adonde se encuentra (vidriados, opacificantes, aditivos o/y otros pigmentos) (Eppler, 1987b).

1. 2. 1. 2 Requisitos de un pigmento cerámico

Un pigmento cerámico debe reunir los siguientes requerimientos básicos (Monrós y col., 2003):

■ Termoestable

Tener una estructura cristalina estable a elevadas temperaturas. Según su estabilidad, podemos distinguir entre pigmentos de baja temperatura y alta temperatura. Los primeros son utilizados en decoración de vajilla doméstica, revestimientos cerámicos y pavimento de gres. Los resistentes a elevadas temperatura se emplean en cerámica fina, loza y porcelana, en procesos de monococción y decoración bajo cubierta.

■ Insoluble en la matriz vítrea

Al ser añadido en un esmalte cerámico de naturaleza vítrea debe mantener su entidad estructural en la cocción produciendo la coloración homogénea en la matriz.

■ **No modificar las propiedades de la matriz**

Debe ser un material con buenas propiedades físicas que no modifiquen las características de resistencia mecánica a la abrasión, al agrietamiento y a los agentes atmosféricos, así como al ataque a ácidos y bases de la matriz.

Estos requerimientos, los cumplen muy pocos sólidos, y es este el motivo por el cual la mayoría de los pigmentos utilizados en pinturas y en la coloración de plásticos no pueden utilizarse en la cerámica.

A su vez, la granulometría es uno de los factores que determinan las características del color (Eppler, 1987a). Se ha demostrado que la capacidad pigmentante aumenta al disminuir el tamaño del grano dentro de unos límites, ya que si la reducción es excesiva, se facilitará la aglomeración de los granos y se dificultará su dispersión en el vidriado. Además, para tamaños muy pequeños, los pigmentos pueden llegar a ser transparentes al disminuir su capacidad para dispersar la luz. Por norma general, para aplicaciones tradicionales, las dimensiones deben estar comprendidas entre 1 y 10 μm , lo que supone una dispersión uniforme de los pigmentos en el seno de la matriz vítrea (Decker, 1992; Murdock & Eppler, 1989) sin provocar irregularidades superficiales en el esmalte. A nivel industrial se emplean granulometrías inferiores a 45 μm .

Otros factores que influyen en la coloración de los esmaltes son la atmósfera oxidante o reductora de quemado, el tipo de esmalte, la temperatura y la velocidad de enfriamiento.

Para el desarrollo e investigación de los pigmentos cerámicos los objetivos se determinan cada vez más por condiciones socio-económicas, sanitarias o medioambientales (Lyubenova, 2009; Monrós y col., 2003), como pueden ser:

- Búsqueda de nuevas redes huéspedes con propiedades mejoradas que permitan desarrollar paletas cromáticas intensas con elevada estabilidad térmica.
- Desarrollar la gama de colores en los sistemas ya existentes.
- Investigar la amplia variedad de cromóforos disponibles y su interacción con las estructuras con el propósito de sustituir a otros conocidos en respuesta a motivaciones sanitarias.
- Estabilizar óptimas coloraciones de cada pigmento en vidriados industriales.
- Desarrollar nuevos pigmentos encapsulados, no óxidos o multifuncionales.
- Diseñar procesos de fabricación rentables que puedan permitir múltiples aplicaciones y reducir el impacto medioambiental.

1. 2. 1. 3 Colorantes cerámicos

Son llamados colorantes cerámicos a los compuestos que interaccionan con la masa vítrea y se disuelven en ella en forma de iones. Según sea su coordinación con el oxígeno, producen diversos colores. El verde de cobre, el amarillo de hierro, el verde de hierro y el violeta de manganeso son colores característicos. Los iones colorantes, pertenecen a la primera serie de transición en determinados estados de oxidación (Fe, Co, Ni, Cu, Mn, V, Ti) y también a los lantánidos (U, Eu, Nd) (Hevia y col., 2002).

1. 2. 1. 4 Clasificación de los pigmentos cerámicos

Muchos autores han intentado clasificar los pigmentos a través de diferentes criterios racionales.

La primera clasificación fue realizada en el año 1965 por Tchechrili y Weeyl, teniendo como criterio el color desarrollado por cada pigmento, como se esquematiza en la Figura 1.1 (Lyubenova, 2009; Monrós y col., 2003).

Sus criterios no parecían muy adecuados desde el punto de vista químico o estructural y en 1968 W. D. J. Evans formuló otra clasificación (Figura 1.2), basada en la estructura cristalina (Monrós y col., 2003).

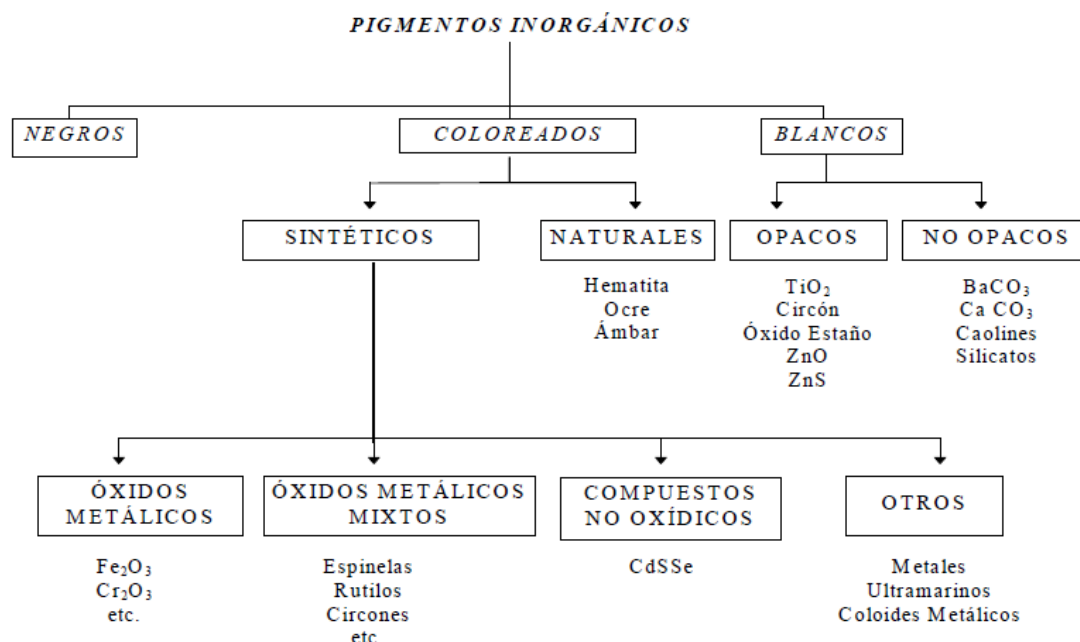


Fig. 1.1. Clasificación de Tchechrili y Weeyly (1965) de pigmentos cerámicos según el color.

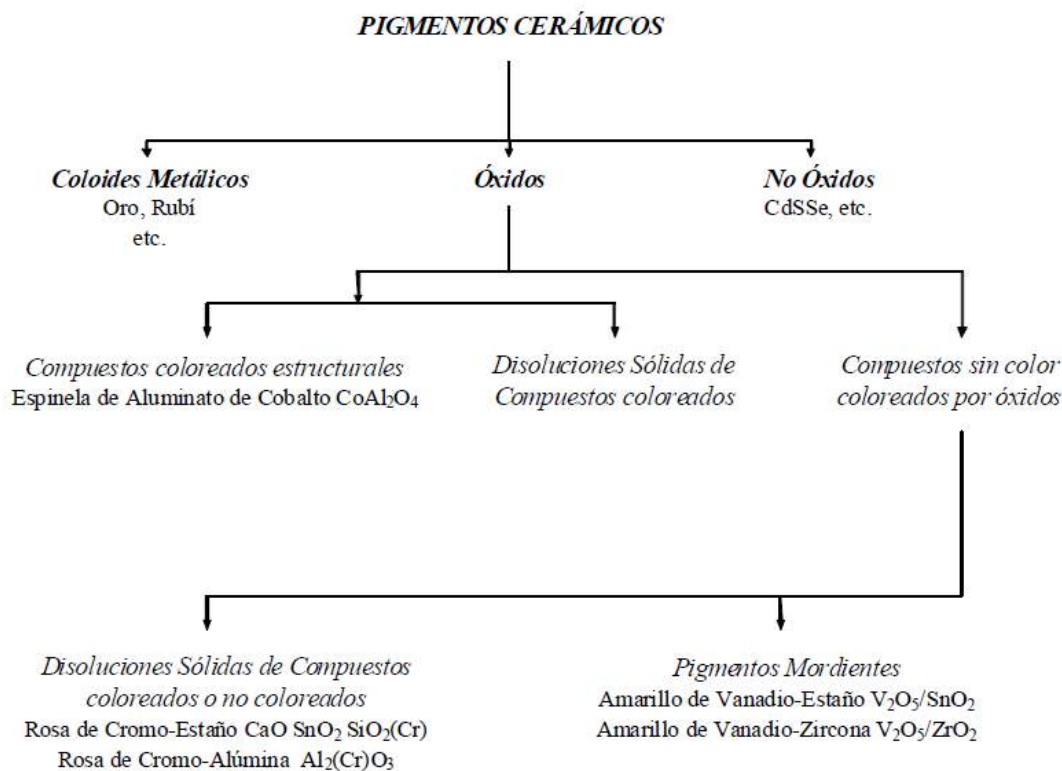


Fig. 1.2. Clasificación de los pigmentos cerámicos según su estructura cristalina, propuesta por Evans (1968).

A pesar de la existencia de varias clasificaciones, la más reciente y racional pertenece a la Asociación de los Fabricantes de Colores Secos de Estados Unidos (DCMA, 1982), donde los pigmentos se clasifican por sus estructuras cristalinas (14) y características cromáticas y se identifican numéricamente mediante un código de tres cifras (ver Tabla 1.1), donde la primera cifra (1-14) señala el grupo estructural o mineralógico, la segunda (01-44) especifica los elementos químicos que contiene la estructura y el tercer número (1-9) el color que produce dicho colorante.

La DCMA (1982) es una de las clasificaciones más completas, pero tiene el inconveniente de que no contempla los óxidos simples y sistemas no óxidos (sulfuros de CdS, CdSe y colores metálicos de Au y Pt).

Paralelamente al DCMA, la Sociedad de los Coloristas (Society of Dyers and Colourists) crearon otra nomenclatura genérica denominada Colour Index (C.I.) que actualmente también es reconocida a nivel internacional (Lyubenova, 2009).

Tabla 1.1 Clasificación estructural de los pigmentos cerámicos de la DCMA.

N° DCMA	Nombre y estructura cristalina
I. Badeleyita	
1-01-4	Badeleyita amarilla de circonio-vanadio, (Zr,V)O ₂
II. Borato	
2-02-1	Borato púrpura de cobalto-magnesio, (Co,Mg)B ₂ O ₃
III. Corindón-Hematita	
3-03-5	Corindón rosa de cromo alúmina, (Al,Cr) ₂ O ₃
3-04-5	Corindón rosa de manganeso-alúmina, (Al,Mn) ₂ O ₃
3-05-3	Hematita verde oscura de plomo
3-06-7	Hematita marrón de hierro
IV. Granate	
4-07-3	Granate verde victoria, Ca ₃ Cr ₂ (SiO ₄) ₃
V. Olivino	
5-08-2	Olivino azul de silicato de cobalto, Co ₂ SiO ₄
5-45-3	Olivino verde de silicato de níquel, Ni ₂ SiO ₄
VI. Periclasa	
6-09-8	Periclasa gris de cobalto-níquel, (Co,Ni)O
VII. Fenacita	
7-10-2	Fenacita azul de silicato de cobalto-cinc, (Co,Zn) ₂ SiO ₄
VIII. Fosfato	
8-11-1	Fosfato violeta de cobalto, Co ₃ (PO ₄) ₂
8-12-1	Fosfato violeta de cobalto-litio, LiCoPO ₄
IX. Priderita	
9-13-4	Priderita amarillo-verdosa, Ba ₃ Ni ₂ Ti ₁₇ O ₃₉
X. Pirocloro	
10-14-4	Pirocloro amarillo de antimoniato de plomo, Pb ₂ Sb ₂ O ₇
XI. Rutilo-Casiterita	
11-15-4	Rutilo amarillo de níquel, titanio y antimonio (Ni,Ti,Sb)O ₂
11-16-4	Rutilo amarillo de níquel, titanio y niobio, (Ni,Ti,Nb)O ₂
11-17-6	Rutilo ante de titanio, cromo y antimonio, (Ti,Cr,Nb)O ₂
11-18-6	Rutilo ante de titanio, cromo y niobio, (Ti,Cr,Nb)O ₂
11-19-6	Rutilo ante de titanio, cromo y wolframio, (Ti,Cr,W)O ₂
11-20-6	Rutilo ante de titanio, manganeso y antimonio, (Ti,Mn,Sb)O ₂
11-21-8	Rutilo gris de titanio, vanadio y antimonio, (Ti,V,Sb)O ₂
11-22-4	Casiterita amarilla de estaño-vanadio, (Sn,V)O ₂
11-23-4	Casiterita roja de romo-estaño, (Sn,Cr)O ₂
11-24-8	Casiterita gris de estaño-antimonio, (Sn,Sb)O ₂
11-46-7	Rutilo marrón de Ti-Sb-Cr-Mn, (Ti,Sb,Cr,Mn)O ₂
11-47-7	Rutilo marrón de titanio, niobio y manganeso, (Ti,Nb,Mn)O ₂
XII Esfena	
12-25-5	Esfena carmín de estaño-cromo CaSnSiO ₃ :Cr ₂ O ₇
XIII Espinela	
13-26-2	Espinela azul de aluminato de cobalto, CoAl ₂ O ₄
13-27-2	Espinela gris-azul de estannato de cobalto, Co ₂ SnO ₄
13-28-2	Espinela azul de aluminato de cobalto y zinc, (Co,Zn)Al ₂ O ₄
13-29-2	Espinela verde-azul de cromo aluminato de cobalto, Co(Al,Cr) ₂ O ₄
13-30-3	Espinela verde de cromato de cobalto, CoCr ₂ O ₄
13-31-3	Espinela verde de titanato de cobalto, Co ₂ TiO ₄
13-32-5	Espinela rosa de cromo-aluminato de cinc, Zn(Al,Cr) ₂ O ₄
13-33-7	Espinela marrón de hierro-cromo, Fe(Fe,Cr) ₂ O ₄
13-34-7	Espinela marrón de titanato de hierro, Fe ₂ TiO ₄
13-35-7	Espinela marrón fe ferrita de níquel, NiFe ₂ O ₄
13-36-7	Espinela marrón deferrita de cinc, (Zn,Fe)Fe ₂ O ₄
13-37-7	Espinela negra de cromita de cinc-hierro (Zn,Fe)(Fe,Cr) ₂ O ₄
13-38-9	Espinela negra de cromita de cobre, CuCr ₂ O ₄
13-39-9	Espinela negra de hierro-cobalto, (Fe,Co)Fe ₂ O ₄
13-40-9	Espinela negra de cromita de cobalto hierro, (Fe,Co)(Fe,Cr) ₂ O ₄
13-41-9	Espinela negra de ferrita de manganeso, (Fe,Mn)(Fe,Mn) ₂ O ₄
13-48-7	Espinela marrón de manganeso, hierro y cromo, (Fe,Mn)(Fe,Mn,Cr) ₂ O ₄
13-49-2	Espinela azul de aluminio, estaño y cobalto, (Sn,Co)(Al,Co) ₂ O ₄
13-50-9	Espinela negra de níquel, hierro y cromo, (Ni,Fe)(Fe,Cr) ₂ O ₄
13-51-7	Espinela marrón de cinc, cromo y manganeso, (Zn,Mn)(Mn,Cr) ₂ O ₄
XIV Circón	
14-42-2	Circón azul vanadio-zirconio, (Zr,V)SiO ₄
14-43-4	Circón amarillo de praseodimio-zirconio, (Zr,Pr)SiO ₄
14-44-5	Circón rosa de hierro-zirconio, (Zr,Fe)SiO ₄

1. 2. 1. 5 Mecanismo de coloración

Hablamos de color cuando la longitud de onda de la radiación que se absorbe por una sustancia, está comprendida dentro de los límites del espectro visible. Existen distintas formas de obtener el color. Desde el punto de vista de Kurt Nassau son quince las causas que originan el color producidas por la interacción de la luz con moléculas, átomos y electrones o simplemente, por efectos ópticos (Nassau, 1983). Entre ellas, se pueden destacar cuatro fenómenos a que se debe el color en la inmensa variedad de minerales y materiales sintéticos (Lyubenova, 2009), descriptos brevemente a continuación.

■ Centros de color

Los centros de color se pueden generar por transiciones electrónicas en vacantes (catiónicas o aniónicas), provocadas por la creación de defectos cristalinos, sustituciones no isovalentes (cuarzo ahumado) o mediante impacto de radiación (CaF₂).

■ Efectos físicos

El color se debe a efectos ópticos como son: dispersión de luz por refracción (diamante, circón), polarización, difracción (ópalo, labradorita), interferencias en grietas y películas delgadas. Además, pueden proceder de brillos y reflejos (perlas, aventurina). Este tipo de coloración se domina pseudocromática y habitualmente se encuentra en los minerales.

■ Transiciones electrónicas de los niveles d-d o f-f

En este caso, la coloración se debe a transiciones electrónicas desde los niveles basales a los más energéticos de iones de elementos de transición que poseen niveles d (o f-tierras raras) incompletos, conocidos también como cromóforos. Este tipo de coloración se fundamenta en la Teoría del Campo Cristalino (TCC), donde las transiciones electrónicas dependen de la valencia del elemento, la capacidad de transferencia de iones, la simetría del entorno y la distancia catión-anión. La aparición del color en un compuesto inorgánico puede ser relacionada con las posiciones de las bandas de absorción (o transmisión) en el rango del espectro ultravioleta-visible (UV-Vis).

■ Transferencias de carga

El mecanismo de transferencia de carga se apoya en el formalismo de la Teoría de los Orbitales Moleculares (TOM). Esta teoría se aplica a los electrones presentes en los orbitales multicéntricos. El resultado es

parecido al del campo cristalino, pero dependerá del tipo de los centros en que están involucrados las transferencias: metal-metal, metal-no metal o no metal-no metal. En general debe existir un dador y un receptor de electrones, de modo que al absorber luz, un electrón puede excitarse y transferirse entre un anión y un catión (o entre cationes metálicos con distintas valencias). Como consecuencia de la diferencia en los niveles energéticos se produce una banda de absorción. Cuando más estrecha es dicha banda, más puro es el color.

1. 2. 1. 6 Tipos de pigmentos según el mecanismo de coloración

La coloración de los pigmentos cerámicos, generalmente, se basa en las dos últimas causas mencionadas anteriormente. En función del mecanismo de coloración los pigmentos se pueden dividir en los siguientes grupos (Lyubenova, 2009; Monrós y col., 2003):

■ Disoluciones solidas de cromóforo en red huésped

En este caso el cromóforo se incorpora en la estructura, sustituyendo alguno de los cationes formadores de la red cristalina o como impureza. La coloración correspondiente se denomina alocromática. Por ejemplo, en la estructura del azul de vanadio y circón, el V^{4+} forma disolución solida con el ortosilicato de circonio ($ZrSiO_4$) y desarrolla la tonalidad azul turquesa.

■ Pigmentos estructurales o idiocromáticos

En ellos ocurren transiciones electrónicas asociados a los iones cromóforos que forman parte de la estructura como componente principal. El ejemplo clásico es el “verde Victoria” ($Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$), en la que el ion del Cr^{3+} ocupa los huecos octaédricos en la estructura. Otras especies que presentan este tipo de coloraciones son las del grupo de las espínelas (azul de $CoAl_2O_4$, marrón de $NiFe_2O_4$, negro de $CuCr_2O_4$, etc.).

■ Pigmentos de oclusión o encapsulados

En este caso las partículas del cromóforo están encapsuladas en los cristales de la red huésped. El referente más conocido es el único pigmento realmente rojo estable que consiste en partículas de sulfoseleniuro de cadmio encapsulado y estabilizado en circón ($CdSeS-ZrSiO_4$). El grado de encapsulamiento depende de la vía de síntesis empleada. Un ejemplo es el procedimiento sol-gel mediante lo cual se alcanza un grado de encapsulamiento mucho mayor (10-12% en peso) que por vía cerámica (1-2% en peso).

■ Pigmentos mordientes

El cromóforo se incorpora superficialmente sobre una partícula portadora. Un ejemplo es el amarillo de circonio-vanadio $(Zr,V)O_2$.

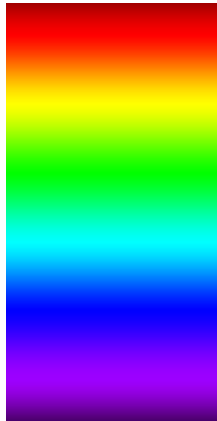
1. 2. 2 Medición del color

Los colores que el ser humano percibe están determinados por la naturaleza de la luz transmitida por un objeto. Es decir, cada objeto absorbe todas las longitudes de onda menos la que percibimos, que es la transmitida y corresponde a “su color”. Parte de esta luz se proyecta sobre la retina del ojo y se transforma a través de receptores en señales nerviosas que provocan en el cerebro la sensación del color. Para medirlo no solo es suficiente la simple percepción del ojo, ya que este difícilmente puede distinguir cambios continuos y es incapaz de asignarle resultados medibles numéricamente (Lyubenova, 2009).

La luz es una forma de energía electromagnética transmitida como vibración en el espacio. El espectro visible no es más que una pequeña parte de vibraciones que va desde las 400 a las 700 nm (o milimicras). El espectro visible se divide convencionalmente en las siguientes series de colores (Tabla 1.2) (Norton, 1983).

Tabla 1.2. Colores del espectro visible.

Color	Longitud de onda (nm)
Rojo	700-620
Anaranjado	620-592
Amarillo	592-578
Verde	578-500
Azul	500-450
Violeta	450-400



Cuando la luz pasa por un medio transparente como el vidrio, parte de ella es absorbida, parte se dispersa por reflexión superficial y el resto lo atraviesa (transmisión). En la Figura 1.3 se muestra la sección transversal de un vidrio de color claro y la acción de la reflexión y la absorción en el efecto del color (luz transmitida), el cual queda diluido por la reflexión superficial (Norton, 1983).

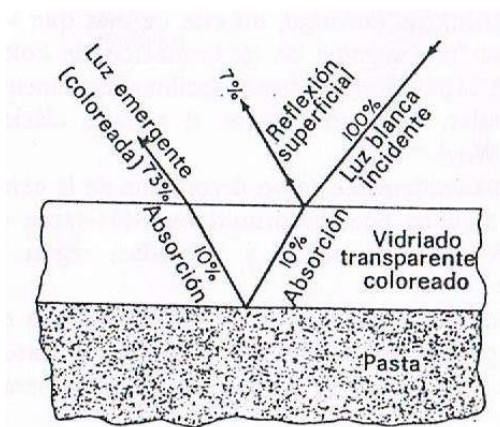


Fig. 1.3. Esquema de la reflexión de la luz en un vidrio transparente coloreado.
Fuente: (Norton, 1983).

La ciencia que cuantifica las tonalidades se llama colorimetría. Este método científico, tal y como se conoce en la actualidad, no tiene muchos años de existencia, aunque los primeros intentos para medir y comprender los conceptos relativos del color datan de Aristóteles (“De Coloribus” 384-322 a. C.). Posteriormente, otros autores han tratado el tema como Newton con su obra “Óptica” (1704), Dalton (1794), Young (1802), Grassmann (1853), Maxwell (1860), Rayleigh (1882), Konig (1897) y así hasta llegar a 1913 cuando se creó la Comisión Internacional de la Iluminación o CIE (por las siglas francesas de Commission Internationale de l’Eclairage), y más concretamente, en la reunión en el año 1931 en Cambridge, cuando el comité técnico de la CIE en “Visión y Color” definió patrones para la especificación numérica del color (Lozano, 1978; Lyubenova, 2009).

Para medir el color es necesaria instrumentación apropiada como son los espectrofotómetros. Con ellos se puede determinar una curva de reflectancia respecto a una superficie ideal blanca. Las muestras patrón blanco suelen ser de MgO o MgSO₄ puros. A partir de la reflectancia $R(\lambda)$ y la curva de reparto espectral $S(\lambda)$ del iluminante utilizado, se pueden calcular las coordenadas tricromáticas X, Y, Z. En la práctica, el cálculo se reduce a los siguientes sumatorios tomándose intervalos constantes de λ .

$$X = \sum_{380}^{780} K_{\lambda x} R_{\lambda}; Y = \sum_{380}^{780} K_{\lambda y} R_{\lambda}; Z = \sum_{380}^{780} K_{\lambda z} R_{\lambda}$$

Donde $K_{\lambda x} = kS_{\lambda} \bar{x}\lambda$; $K_{\lambda y} = kS_{\lambda} \bar{y}\lambda$; $K_{\lambda z} = kS_{\lambda} \bar{z}\lambda$; siendo k es un factor de normalización. El cálculo manual es largo y tedioso, es por lo que los espectrofotómetros modernos, ya informatizados, van provistos de programas de cálculo que determinan rápidamente X, Y, Z, para diferentes iluminantes. Este aparato da resultados exactos y precisos.

Por otra parte pueden imprimir directamente la curva de remisión del colorante.

En el año 1976 se desarrolló un sistema unificado de evaluación de color que se conoce con el nombre de sistema *CIE* $L^*a^*b^*$, que define los valores:

$$\Delta E_{CIE}(L^*, a^*, b^*) = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500 \left(\left(\frac{X}{X_0} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} \right)$$

$$b^* = 200 \left(\left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_0} \right)^{1/3} \right)$$

Donde X_0, Y_0, Z_0 son los valores triestímulo del blanco absoluto y X, Y, Z son los valores de la muestra.

En este sistema (Figura 1.4), existen tres parámetros colorimétricos:

- L^* indica la *claridad* (mayor o menor brillo) y puede oscilar de $L^*=0$ (negro) a $L^*=100$ (blanco)
- a^* y b^* indican la tonalidad:
 - $a^*<0$ verde, $a^*>0$ rojo
 - $b^*>0$ amarillo, $b^*<0$ azul

El conjunto (a^*, b^*) recibe el nombre de *Cromaticidad*, y junto con la *Claridad* definen el color de un estímulo.

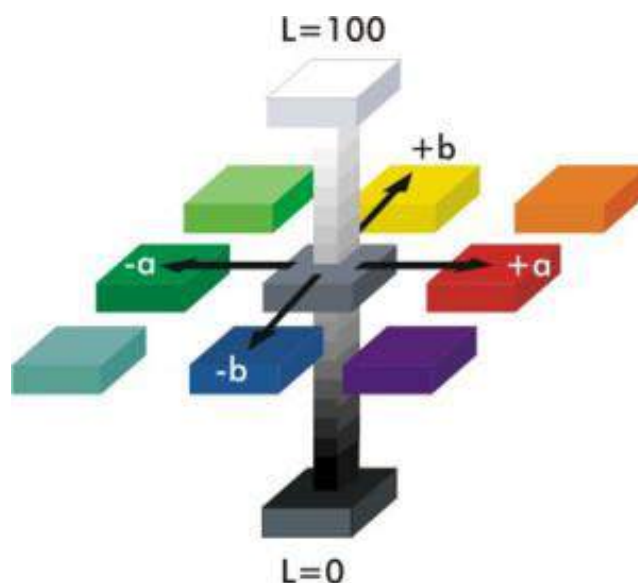


Fig. 1.4. Esquema de coordenadas colorimétricas *CIE* $L^*a^*b^*$, donde: $L^*=0$ (negro) a $L^*=100$ (blanco), $a^*<0$ verde, $a^*>0$ rojo y $b^*>0$ amarillo, $b^*<0$ azul.

Los instrumentos para medir el color se pueden dividir en dos tipos, según el modo de seleccionar las longitudes de onda y el dispositivo de evaluación (Mestre, 1996):

- a) **Triestímulos:** Son aparatos diseñados para responder a la distribución espectral de la luz de la misma forma que el ojo. La duplicación de la respuesta del ojo humano se lleva a cabo ajustando con filtros la respuesta espectral de los fotodetectores, de modo que sean espectralmente equivalentes al observador estándar. Se dividen en:
- **Reflectómetros,** si suministran los valores triestímulos (X, Y, Z) de reflexión o transmisión.
 - **Colorímetros,** si suministran directamente valores de una escala de dimensiones cromáticas del color (tal como la CIEL*a*b*).
- b) **Espectrofotómetros:** en teoría miden los factores de reflectancia del objeto a cada longitud de onda, sin embargo estos aparatos están limitados a determinadas longitudes de onda específicas para sus medidas. El término espectrocolorímetro identifica a los espectrofotómetros empleados como colorímetros triestímulo. Generalmente son aparatos dotados de un paso de banda de 10 ó 20 nm, sensibles al espectro visible y dotados de procesadores para realizar los cálculos necesarios para obtener los valores de las coordenadas cromáticas.

En la Figura 1.5, se pueden ver los resultados de la medición de varios vidriados de color por un espectrofotómetro.

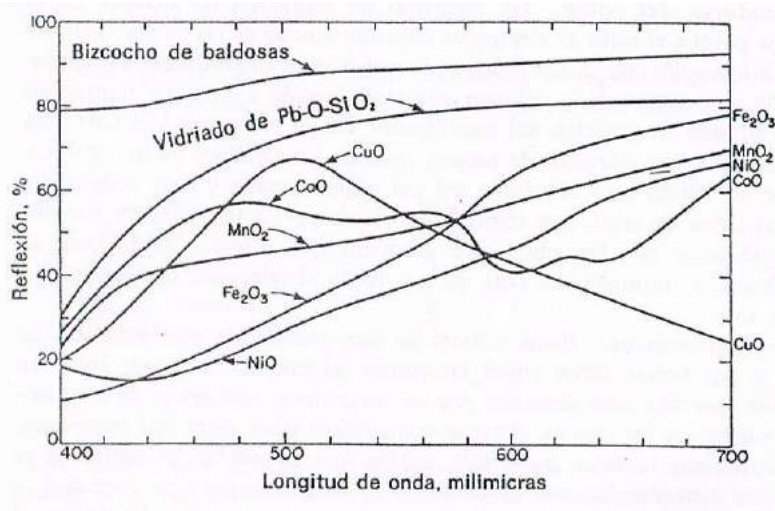


Fig. 1.5. Curvas de reflexión (o transmisión) de varios vidriados al plomo coloreados. Fuente: (Norton, 1983).

1. 2. 3 Esmaltes cerámicos

La capa de acabado de la mayor parte de la cerámica industrial, se consigue por medio de la aplicación y posterior cocción de una composición cerámica más fusible que el soporte, que se denomina esmalte o vidriado (Hevia y col., 2002, van Gelder, 2004).

Los esmaltes son finas capas vítreas (normalmente de 0.15 a 0.5 mm de espesor) formadas sobre el cuerpo cerámico, después que una suspensión de ciertas materias primas se aplica sobre el mismo y posteriormente se cuece a temperatura adecuada para que pueda fluir (Hevia y col., 2002). En la Figura 1.6 se esquematizan las diferentes capas de material sobre un soporte (bizcocho cerámico).

Esencialmente, un esmalte es un vidrio de silicatos revistiendo a un cuerpo cerámico. La principal diferencia entre un esmalte cerámico y un vidrio industrial es que el esmalte fluye para formar una delgada capa con una fuerte unión al soporte cerámico, lo que influirá en el desarrollo de sus propiedades, mientras que cuando se forma el vidrio industrial, no está unida a ningún soporte (Nebort-Díaz y col., 2000). Las principales características que debe reunir un esmalte son:

- Insoluble en agua y en aquellos ácidos y bases con los que se pueden poner en contacto con el uso corriente.
- Difícil de ser rayado o desgastado por el uso.
- Impermeables.
- De resistencia mecánica adecuada al uso.
- Punto de reblandecimiento entre los límites de temperatura establecidos.
- Adecuado para producir ciertos efectos decorativos, tales como variedad de colores, aplicación serigráfica, etc.
- La aplicación sobre el soporte debe ser la correcta.
- La ausencia de defectos cuando son aplicados sobre soportes cerámicos.

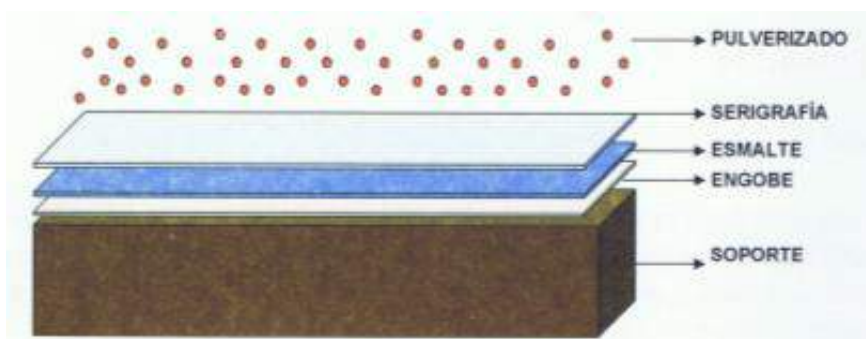


Fig. 1.6. Distintas capas de esmalte que se aplican sobre un soporte cerámico.

Fuente: (Nebort-Díaz y col., 2000).

1. 2. 3. 1 Importancia del esmaltado

En el esmalte se produce durante la cocción una cantidad importante de fase vítrea, hasta el punto que el conjunto de materias primas que lo componen llega a comportarse como un líquido viscoso que fluye por las superficies verticales o inclinadas, llenando huecos y produciendo durante el enfriamiento un vidriado que, por las propiedades superficiales que aporta a la pieza acabada, adquiere a través de los tiempos una gran importancia (Hevia y col., 2002). Con la finalidad de protección o decoración del producto cerámico final (Nebort-Díaz y col., 2000), las propiedades pueden ser del tipo (Hevia y col., 2002):

- *Tecnológico*: impermeabilidad al agua y a los gases, mayor resistencia mecánica del soporte, resistencia al rayado e inercia química.
- *Estético o decorativo*: textura, acabado y brillo.
- *Funcional*: facilidad de limpieza, higiene.

La mayor parte de los productos cerámicos, en especial los porosos, serían de poca utilidad sin el recubrimiento de esmalte.

El esmalte es indispensable aún sobre la cerámica sinterizada, como el gres y la porcelana, porque además de eliminar algunas irregularidades de la superficie del cuerpo, también influye sobre la resistencia mecánica del mismo.

Las materias primas más importantes, y por lo tanto, más utilizadas son: cuarzos y arenas, feldespatos sódicos y potásicos, ácido bórico, bórax pentahidratado, colemanita (borato de calcio), bórax anhidro (borato de sodio), ulexita (borato de sodio y calcio), carbonato de calcio, silicato de circonio de malla 250, óxido de zinc, carbonato de bario, dolomita y caolín. Además, se emplean en menor proporción otros productos como: nitrato de potasio, carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato magnésico, dióxido de titanio (van Gelder, 2004).

Todas las masas vítreas son el resultado de la fusión de varios tipos de los constituyentes: vitrificadores, fundentes, estabilizadores, opacificadores, desvitrificadores, como se muestra en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Componentes principales de las masas fundidas. Fuente: (van Gelder, 2004)

Función en el esmalte	Componentes					
Vitrificadores	SiO ₂	B ₂ O ₃				
Fundentes	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	B ₂ O ₃	Li ₂ O	
Estabilizadores	CaO	BaO	MgO	PbO	Al ₂ O ₃	ZnO
Opacificadores	ZrO ₂	SnO ₂	TiO ₂			
Desvitrificadores	ZnO	CaO	BaO	MgO	TiO ₂	

1. 2. 3. 2 Tipos de esmaltes

Los esmaltes se pueden clasificar de acuerdo a diferentes puntos de vista: modos de preparación, microestructura y propiedades ópticas, tipos de soportes, componente fundente principal y temperatura máxima de cocción (Hevia y col., 2002).

A continuación, se describen algunas clasificaciones de esmaltes, que son de interés en su diferenciación en el desarrollo de esta tesis.

a) Según los métodos de preparación se distinguen:

■ Esmaltes crudos

Están compuestos por materias primas fundentes, refractarias y eventualmente colorantes, crudas. Se preparan por molienda en vía húmeda de las materias primas, que se caracterizan por ser insolubles en agua. Estos esmaltes se utilizan para altas temperaturas de cocción. Ej. Porcelana continental, aisladores eléctricos, gres sanitarios, etc.

■ Esmaltes basados en fritas

Las fritas son productos vítreos insolubles, resultado de la fusión de los compuestos solubles (carbonatos de los diferentes álcalis, bórax y ácido bórico) y de otros componentes que se agregan para ajustar la composición química de la misma, a los efectos de lograr un objetivo determinado. También suelen formar parte de la composición de las fritas componentes que son tóxicos en estado natural, pero dejan de serlo cuando se integran a la masa vítrea (óxidos de plomo, carbonato de bario, etc.).

La razón del fritado de los compuestos solubles, se basa en que éstos no se distribuyen de manera uniforme en la capa de esmalte y también pueden ser absorbidos parcialmente en el bizcocho.

A estos esmaltes se adiciona un plastificante y dispersante como caolín (3-5%).

Las ventajas de estos esmaltes respecto a los esmaltes crudos son:

- Facilidad de reblandecimiento.
- Mayor intervalo de cocción.
- Disminución de la temperatura de cocción. Esto permite la aplicación de esmaltes con un contenido más alto de óxidos de Al_2O_3 y SiO_2 , que aumentan la resistencia a la abrasión.
- Utilización adecuada de óxidos de plomo, inhibiendo su toxicidad.
- Aplicación de materias primas solubles en agua.
- Menor reactividad con respecto a los colores bajo cubierta.
- Simplificación del almacenamiento de la materia prima.
- Simplificación y reducción de los ensayos de aceptación de laboratorio.

A favor de los esmaltes crudos se puede decir que tienen menor costo y que facilita la obtención de ciertos tonos muy sutiles para cerámica artística, colores pasteles y texturas muy delicadas.

■ Esmaltes mixtos

Se obtienen por molienda fina de una mezcla de fritas y fundentes minerales con caolín lavado. Se utilizan en un intervalo de cocción (1080-1150°C) donde un esmalte crudo resulta insuficiente.

b) Con respecto a la temperatura de cocción, los esmaltes se pueden dividir en:

■ De baja temperatura de cocción

Comprende a todos los esmaltes con alto contenido de fundentes, particularmente con fritas. Se utilizan en lozas, mayólicas, etc. A temperaturas inferiores a 1100°C.

Los esmaltes que contienen plomo desarrollan superficies más lisas y con menos defectos, no obstante, se evita su utilización para vajilla por el problema de la toxicidad.

■ De alta temperatura de cocción

Comprende a todos los esmaltes mixtos o generalmente crudos, en base a feldspatos, con el aporte de otros óxidos como: CaO, BaO, SrO, MgO y ZnO, que funden a temperaturas superiores a los 1200°C. Se utilizan en diferentes tipos de gres y porcelana.

■ De tercer fuego

Se aplican sobre productos esmaltados ya vitrificados con distintas técnicas. Estos colores están constituidos por fundentes y colorantes cerámicos. El intervalo de maduración es de 680-750°C.

c) Según el tipo se soporte, los esmaltes se pueden dividir en varios grupos:

■ Para terracota (loza caliza)

Se utilizan esmaltes basados en fritas, donde los componentes fundentes son los óxidos de plomo y de boro. Se aplican sobre bizcocho en un proceso de doble cocción y se hornean a baja temperatura, entre 950 y 1050°C. La cantidad de óxidos fundentes que requieren estos esmaltes condicionan su escasa resistencia mecánica, baja dureza y baja resistencia química.

■ Para loza feldespática

Se usan esmaltes mixtos que fluidifican alrededor de 1080 a 1120°C, razón por la cual los fundentes más usuales están compuestos por óxidos alcalinos, calcio, plomo y cinc. Igual que con terracota, se aplican en un proceso de doble cocción, pero con una temperatura de fluidez mayor porque la loza feldespática se bizcocha a unos 120°C más que la terracota.

■ Para gres

Los esmaltes apropiados son principalmente los crudos y maduran en monococción a la temperatura de 1200 a 1250°C. Están compuestos por materias primas más refractarias y menos fundentes que las correspondientes a las lozas. Se utilizan principalmente para esmaltar aisladores eléctricos, artículos sanitarios y porcelana tipo *Vitreous China*. Los óxidos fundentes principales son de calcio, zinc y álcalis.

■ Para porcelana

Se utilizan esmaltes crudos cuya composición difiere poco de la correspondiente a la pasta, ya que sus ingredientes principales son los mismos: caolín, feldespato y cuarzo, solamente cambia la proporción de materias primas. La diferencia que existe con el gres, es que el proceso térmico es el de doble cocción, primeramente se esmalta el bizcocho previamente cocido a 1000°C y en una segunda etapa, se cuece el esmalte de porcelana a la misma temperatura de sinterización que el bizcocho (1375-1400°C).

■ Esmaltes para soportes metálicos

Se utilizan esmaltes basados en fritas y se pueden destacar principalmente los siguientes tipos de esmaltes fritados:

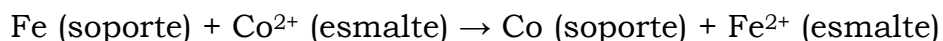
➤ **Fritas para acero laminado**, se utilizan dos tipos de fritas para esmaltar el acero:

a) Fritas de fondo (*Ground Coat*), deben poseer las siguientes características:

- Temperaturas de trabajo entre 730-850°C.
- Coeficiente de dilatación lineal entre $103-114 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$.
- Baja densidad y tensión superficial.
- Excelente adherencia.

La adherencia de estas fritas fundidas sobre soporte metálico, pueden ser similares a las de un electrolito, en el cual se encuentran iones de electroafinidades diferentes a la del hierro. Tales iones son los óxidos de los metales adherentes de cobalto y níquel. Si se toma el caso del cobalto como ejemplo, éste es

desplazado de la solución por el hierro, de electroafinidad más fuerte, de acuerdo a la siguiente reacción:



El cobalto del esmalte se deposita sobre el hierro y éste último pasa a solución.

Otro factor que explica la adherencia química, es la corrosión del acero por la frita. Electroquímicamente, en una plancha de acero se forman pilas debido a las impurezas existentes en el hierro, y el esmalte fundido sirve como electrolito en el momento de la fijación del esmalte. Así, el cobalto del esmalte es el catión que se deposita sobre el hierro y el oxígeno del CoO es el anión que oxida al hierro que pasa a la solución con el vidrio.

b) Fritas de cubierta (Cover Coat), sus características principales son:

- Coeficiente de dilatación $90-110 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.
- Temperatura de cocción entre $720-840 \text{ } ^\circ\text{C}$.
- Acabados brillantes y coloreados.
- Resistencia a los ácidos.
- Resistencia a los limpiadores alcalinos y detergentes.
- Resistencia al agua caliente y al vapor de agua.
- Resistencia a la abrasión.
- Resistencia al rayado.

Por lo general, en la línea blanca doméstica, se utilizan fritas semi opacas u opacificadas con TiO_2 , mientras que para las aplicaciones arquitectónicas, se emplean fritas transparentes.

➤ **Fritas para aluminio,** deben poseer las siguientes propiedades:

- Adherencia según la norma ASTM 703.
- Textura superficial desde mate hasta brillante y con intensidades variables de coloración.
- Alta resistencia a la abrasión, en promedio 10 veces más resistente que los acabados orgánicos (esmaltes alquilamínicos).
- Resistencia química.
- Resistencia al impacto.
- Resistencia al choque térmico.
- Resistencia al agua salada

Las aplicaciones de estas fritas se destinan principalmente a fines arquitectónicos y baterías de cocina, ya que combinan un bajo peso con una gran durabilidad y excelente aspecto. Las fritas para aluminio son formuladas generalmente para temperaturas inferiores a $580 \text{ } ^\circ\text{C}$ y coeficientes de expansión de $130-165 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

1. 2. 4 Métodos de síntesis de pigmentos cerámicos

Tradicionalmente, la mayoría de los materiales cerámicos se sintetizan a través de la ruta conocida como “reacción en estado sólido” que, a lo largo del tiempo, se ha renombrado como método cerámico. Dicha vía se sigue prefiriendo por la industria, debido a su bajo coste y fácil procesado, a pesar de que, actualmente, existe una amplia variedad de métodos de preparación.

La necesidad de desarrollar nuevos y/o mejores pigmentos cerámicos con propiedades mejoradas plantea la búsqueda de métodos de síntesis que generen materiales más homogéneos y reacciones químicas más eficaces que los métodos tradicionales que actualmente se utilizan. Además, se busca la obtención de los materiales a menores temperaturas de síntesis. Sin embargo, la mayoría de ellos no son posibles aún de desarrollarse en escala industrial.

Como métodos no convencionales más destacados podemos mencionar: método sol-gel coloidal y sol-gel polimérico, liofilización, secado y pirólisis de aerosol, tratamiento térmico con láser, coprecipitación, microemulsión, síntesis hidrotermal, activación mecánica de alta energía, entre otros (Monrós y col., 2003).

1. 2. 4. 1 Método Cerámico

Esta ruta consiste en la homogenización mecánica de los precursores (normalmente óxidos, carbonatos o sales inorgánicas) de los elementos que componen la estructura y su calcinación a temperaturas adecuadas. Los productos se generan mediante mecanismos de difusión, nucleación y crecimiento en las interfaces. La reacción se caracteriza con una cinética muy lenta y por lo tanto requiere la utilización de elevadas temperaturas de calcinación y tiempos de retención prolongados.

Asimismo, es conveniente que los materiales de partida tengan un tamaño de grano muy pequeño, de forma que se aumente la superficie específica de los sólidos y se acelere la reacción. Además, para la obtención de un producto final homogéneo es aconsejable la realización de ciclos “homogenización-moltruración” repetitivos y calcinaciones sucesivas.

Por lo tanto, en el proceso de fabricación se emplean compuestos con distinta naturaleza química, denominados mineralizadores o agentes fundentes que ayudan a la difusión iónica, creando fases fluidas de baja viscosidad en torno a la temperatura de reacción de las fases cristalinas. Muchos sistemas pigmentantes son difíciles de obtener sin la ayuda de estos agentes. Sin embargo, la utilización de estos compuestos puede provocar serios problemas medioambientales.

Las ventajas e inconvenientes del método cerámico se pueden resumir en:

Ventajas: reactivos económicos, productos cristalinos y procesado simple.

Inconvenientes: altas temperaturas de síntesis, ciclos térmicos prologados y repetitivos, necesidad de mineralizadores, micronizado y homogenizaciones múltiples, difícil control del tamaño y la geometría de las partículas, se aplica sólo para materiales termodinámicamente estables, y presenta la dificultad de la terminación de algunas reacciones con la presencia de impurezas.

1. 2. 4. 2 Proceso industrial de la producción de pigmentos cerámicos a través del método cerámico tradicional

La fabricación de pigmentos cerámicos es un proceso complejo que requiere un minucioso control en todas las etapas. El método normalmente utilizado en la industria cuenta con las siguientes etapas (Norton, 1983):

■ **Selección de materias primas:** deben ser de pureza conocida, pueden ser óxidos, carbonatos u otras sales del catión requerido o, en ocasiones, minerales naturales. A la composición química le sigue en importancia el estado físico, tanto en tamaño del cristal como de la partícula. Es frecuente añadir el constituyente secundario como solución a fin de conseguir una buena distribución.

■ **Mezcla:** los materiales de la fórmula deben estar en íntimo contacto. En algunos de los casos basta la trituración en seco, pero la molienda en húmedo procura una mezcla íntima, aunque entonces la pasta debe deshidratarse. Está demostrado que cuando no hay un tamaño de partícula adecuado entre los materiales y una cercanía entre los componentes, la reacción puede no llevarse a cabo por completo y provocar al final de la calcinación, la aparición de tonos diferentes en un mismo crisol, así como una gran cantidad de material sin reaccionar, lo que afecta al rendimiento y la intensidad del color resultante y que incluso puede obligar a la recalcinación con el consecuente incremento del costo.

■ **Calcinación:** la mezcla es dosificada en crisoles que son introducidos al horno donde el ciclo y temperatura son críticos ya que definen la calidad del producto. Una vez calcinado, se obtiene el producto con las características básicas de un pigmento pero con un tamaño que no es apto para ser usado en la preparación de esmaltes. Esta operación permite la descomposición de los compuestos constituyentes del colorante que por efecto de la temperatura tiendan a descomponerse desprendiendo gases. A veces se logra la reacción en estado sólido bien por debajo del punto de fusión de cualquiera de los constituyentes, pero, en otros casos, la fase líquida acelera la reacción. Es frecuente la adición de bórax como líquido, que después se lixivia

para dejar el cristal definitivo. La temperatura de calcinación debe controlarse exactamente porque, si es demasiado baja, no se completa la reacción, y si es excesiva, el producto se descompone. En ciertos casos también la atmósfera, oxidante o reductora, debe ser controlada.

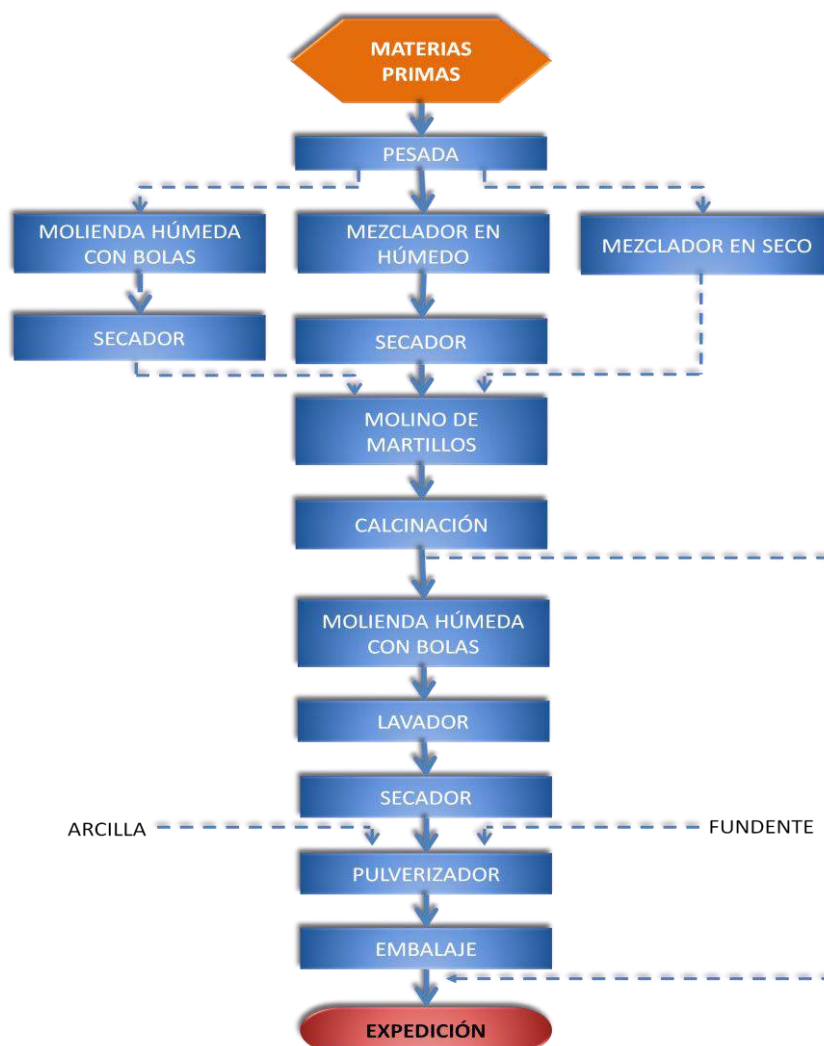


Fig. 1. 7. Diagrama de flujo de la producción tradicional de pigmentos. Fuente: (Norton, 1983).

■ **Molienda y lavado:** se hace por vía seca o vía húmeda. En general la vía húmeda es el proceso que se da en la mayoría de los pigmentos, sobre todo deben lavarse muy a fondo para eliminar las sales solubles, porque al quedar algunas, podrían difundirse por el vidriado y producir halos desagradables o poros en la superficie del vidriado. En ocasiones este lavado puede hacerse con ácido clorhídrico diluido, pero otras veces basta el agua caliente. Por otro lado, el tamaño de partículas debe ser controlado cuidadosamente por lo general, en la gama de 1 a 5 micrones. Al moler, la intensidad de un color va incrementándose hasta llegar a un máximo y después, si continúa la molienda la intensidad va en decremento.

■ **Secado:** los pigmentos molidos vía húmeda deben secarse perfectamente para su correcto almacenamiento y posterior mezclado con otros polvos (como las fritas industriales).

■ **Micropulverizado:** el color seco debe ser homogeneizado para tener un lote con características similares sin grumos o contaminación. Tras este paso se obtiene lo que llamamos colores bases o concentrados.

■ **Control de calidad:** es el estudio de todas las propiedades de un producto, para confirmar si cumple las especificaciones que el cliente requiere, para el caso de un pigmento cerámico serían: su tono al ser integrado en el esmalte, homogeneidad, con porcentajes de residuo menor al 0.20% y de sales solubles inferior al 0.20%. Para lograr un buen control de calidad es necesario saber cómo va a ser usado el producto por el cliente, y siempre que sea posible controlar nuestros pigmentos en el mismo esmalte que usa, prepararlo, aplicarlo y quemarlo en condiciones similares.

En la Figura 1.7, se muestra el diagrama de flujo del proceso anteriormente detallado.

1. 2. 4. 3 Reacciones sólido-sólido

Las reacciones entre sólidos es la vía de síntesis de numerosos productos (cemento, ferritas, catalizadores, pigmentos, etc.). Sin embargo, el diseño de los reactores para la obtención de dichos productos ha permanecido como un arte empírico (Tamhankar & Doraiswamy, 1979).

Se han realizado numerosos estudios sobre reacciones sólido-sólido, situando el énfasis sobre los aspectos difusionales. Sin embargo, no se han desarrollado métodos racionales para predecir las velocidades de las reacciones globales, considerando simultáneamente las influencias de la difusión y la reacción química. Asimismo, muchos problemas relacionados con el contacto entre los reactantes permanecen sin resolver, especialmente cuando los reactivos se hallan en forma de polvo. En consecuencia, cuando se ha estudiado la cinética en estos sistemas, se ha basado en expresiones que implican supuestos sobre el comportamiento del sistema o son del tipo empíricas (Tamhankar & Doraiswamy, 1979).

Este tipo de proceso se puede describir a partir de la reacción entre dos sólidos AO y B_2O_3 , para formar una o más fases de producto (ej. AB_2O_4). Durante el transcurso de esta reacción sólido-sólido heterogénea, AB_2O_4 separa espacialmente a los reactantes (ver Figura 1.8). Por lo tanto, el progreso de la reacción debe ser atribuido al transporte de los reactantes a través de los límites de las fases y del producto de reacción.

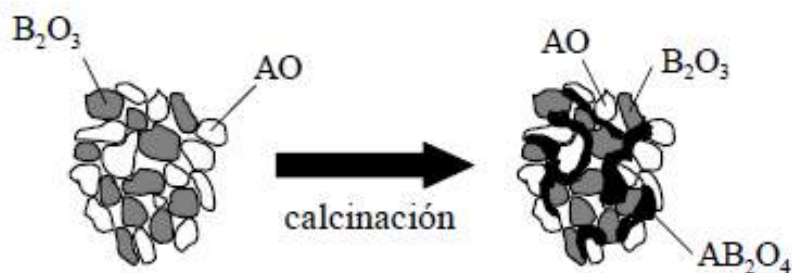


Fig. 1. 8. Ejemplo esquemático de reacción en estado sólido.

El transporte de materia en sólidos se debe esencialmente a la movilidad de los defectos puntuales de la red cristalina.

Una reacción entre sólidos puede llevarse a cabo a través de diferentes procesos, tales como nucleación, transferencia de materia a través de los límites de fase, y, el más importante, difusión a través del producto formado. Dichos procesos, según Tamhankar y Doraiswamy (Tamhankar & Doraiswamy, 1979), se pueden englobar en tres etapas sucesivas:

- 1°) Autodifusión de las especies reactantes.
- 2°) Difusión a través de la capa de producto formada.
- 3°) Difusión en el seno del otro reactante y/o reacción química.

Cualquiera de estas etapas puede limitar la velocidad global a la cual tiene lugar la reacción sólido-sólido, ya que la misma está determinada por la velocidad de la etapa más lenta.

La teoría fenomenológica de la difusión es la base para la interpretación de las reacciones sólido-sólido, puesto que el transporte de materia bajo la acción de un gradiente químico es el proceso de difusión propiamente dicho, que se lleva a cabo en el producto de reacción vía los defectos puntuales (Mestre, 1996).

Independientemente del número de reactantes que intervienen, las reacciones pueden considerarse como combinación de reacciones entre dos componentes, porque la combinación química sólo es posible en el límite de dos fases adyacentes (Amaresh y col., 2014).

1. 2. 4. 4 Difusión en estado sólido

El resultado neto de la movilidad de los defectos puntuales, ya sean posiciones vacantes o intersticiales, es el continuo movimiento de los átomos de un sólido, de un lugar a otro a través del cristal. De ello se desprende que cuando hay variaciones en la composición dentro de un sólido, un transporte de masa relativo puede surgir entre los diferentes tipos de átomos presentes, que tiende a nivelar dichas variaciones, y ese proceso que denominamos **“difusión”** (Mehrer, 2007; Mestre, 1996).

El estudio de la difusión en sólidos, independientemente de cualquier reacción química, resulta complejo debido a que la difusión puede realizarse a través de la red cristalina (difusión en volumen), a lo largo de los límites de grano, dislocaciones y superficies, o verse afectada por fenómenos como el efecto Kirkendall o la condición de electroneutralidad en el caso de difusión de iones (Mehrer, 2007; Mestre, 1996; Watson & Baxter, 2007).

La velocidad de migración de los átomos a través de los límites de grano, a lo largo de dislocaciones o sobre superficies, normalmente es mayor que la migración por difusión en volumen a través de la red cristalina.

El concepto de desorden en cristales iónicos, ha resultado muy útil para la comprensión de los mecanismos de reacción entre sólidos iónicos. Así, aunque sólo uno entre 10^3 ó 10^4 de los constituyentes del cristal está situado incorrectamente en la red, estas imperfecciones son la causa fundamental del transporte de materia. De modo que si las temperaturas son lo suficientemente elevadas, el transporte de materia en los sólidos está controlado casi exclusivamente por los defectos puntuales (Mestre, 1996; Watson & Baxter, 2007).

En un cristal real se pueden hallar varios tipos de defectos, pero sólo los defectos puntuales son defectos en equilibrio (ver Figura 1.9), los defectos de mayor dimensionalidad (dislocaciones, defectos planares, clusters e inclusiones), no son defectos que puedan existir en equilibrio termodinámico en un cristal porque, en cierto sentido, son regiones que forman una fase sólida diferente dentro del propio cristal (Mestre, 1996; Watson & Baxter, 2007).

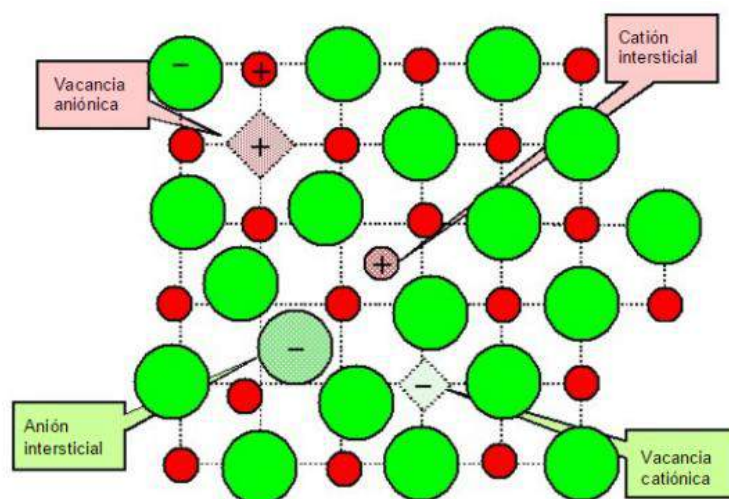


Fig. 1. 9. Defectos puntuales en cristales iónicos.

1. 2. 4. 4. 1 Mecanismos de movilidad atómica

Como ejemplo para los posibles mecanismos de transporte de materia en un cristal, se considera un cristal binario (Figura 1.10).

Partiendo de los posibles tipos de defectos puntuales que pueden existir, los mecanismos pueden ser:

- 1) Iones presentes en posiciones intersticiales se desplazan a través de las posiciones libres del mismo tipo.
- 2) Iones que se desplazan desde posiciones reticulares a posiciones intersticiales, mientras que un número igual de vacantes en la red cristalina es ocupada por iones procedentes de posiciones intersticiales.
- 3) Iones que se desplazan de posiciones reticulares a posiciones vacantes adyacentes, eliminando los huecos originales en la estructura y creando otros nuevos.

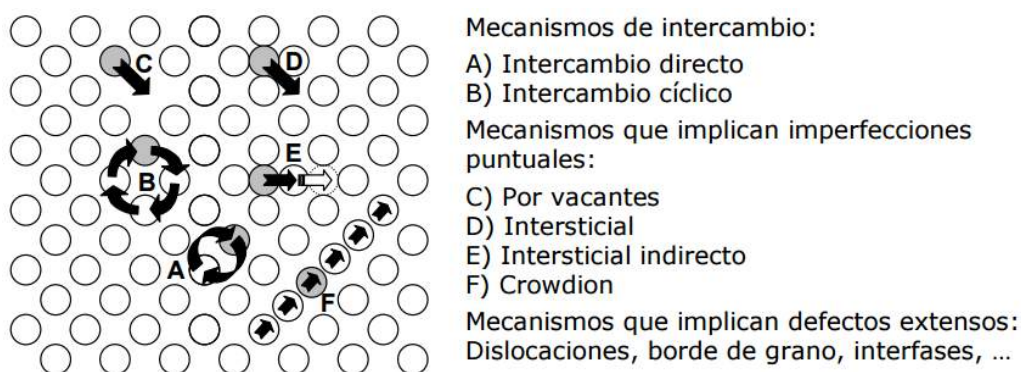


Fig. 1. 10. Mecanismos elementales de difusión.

En sólidos que presentan un desorden de tipo Frenkel (Figura 1.11) los tres mecanismos de migración pueden producirse simultáneamente, mientras que en aquellos que presentan un desorden de tipo Schottky (Figura 1.11), únicamente el mecanismo 3 es factible (Mestre, 1996; Watson & Baxter, 2007).

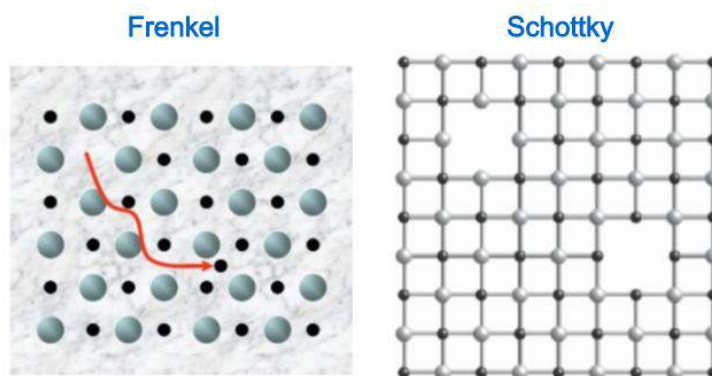


Fig. 1. 11. Defectos de red Frenkel y Schottky.

1. 2. 4. 5 Soluciones sólidas

Las soluciones sólidas se clasifican en sustitucionales e intersticiales (Callister, 2002). En la Figura 1.12 se encuentran representados ambos tipos de soluciones y a continuación se describen sus particularidades.

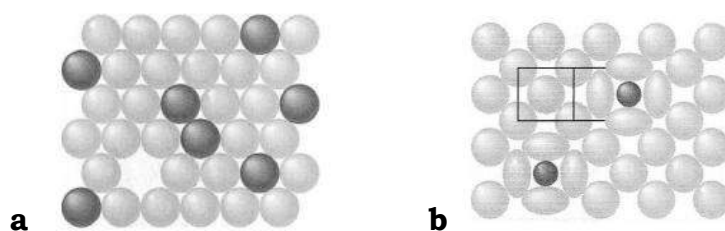


Fig. 1. 12. Representaciones de los tipos de soluciones sólidas: a) Sustitución, b) intersticial.

1. 2. 4. 5. 1 Soluciones sólidas de sustitución

En las soluciones sólidas de sustitución, los átomos de soluto (impureza) sustituyen, en términos de posición, a átomos de la matriz (cristal madre, red anfitriona o solvente). Para este tipo de solubilidad los dos átomos deben ser similares en radio atómico, estructura cristalina, electro-negatividad y valencia. En la vecindad de una impureza, siempre los átomos próximos de la matriz serán afectados, y habrá una distorsión local de la red. Si esta distorsión fuese muy grande, entonces la disolución podría no ser posible (Callister, 2002).

También podría ocurrir que se pudiese disolver sólo una cantidad limitada de soluto, al superar dicho nivel, la distorsión acumulada podría ser inaceptable para el equilibrio del sistema. En ese momento se alcanzaría el límite de solubilidad de la solución y, seguir agregando impurezas al sistema podría aparecer, coexistiendo, un segundo cristal, muy diferente de la solución sólida inicial. La fracción de átomos de impureza que puede disolverse en un cristal de otro elemento, puede variar desde una fracción de porcentaje atómico hasta el 100% (Callister, 2002).

1. 2. 4. 5. 2 Soluciones sólidas intersticiales

En las soluciones sólidas intersticiales, los átomos de soluto se sitúan en los intersticios (espacios) que hay entre los átomos del cristal matriz. Se pueden formar soluciones sólidas intersticiales sólo cuando el átomo de la matriz es mucho mayor que el otro, de modo que los intersticios de la matriz sean suficientemente grandes para el tamaño del soluto (impureza). Ejemplos de átomos que, debido a su pequeño tamaño, pueden disolverse intersticialmente en cristales metálicos, son: H, C, N y O. Todos estos elementos de Z pequeño, son no metales. Cuando ellos se disuelven en un cristal metálico, siempre lo hacen en una concentración baja, por lo que el material sigue siendo preponderantemente de enlace metálico (Callister, 2002).

1. 3 ESTRUCTURAS PIGMENTANTES ESTUDIADAS Y SUS APLICACIONES EN CERÁMICA

A continuación se detalla una breve descripción de las estructuras cristalinas contenidas en el desarrollo de la investigación y sobre las cuales se basan los pigmentos cerámicos propuestos en este trabajo de tesis.

1. 3. 1 Estructura cristalina de rutilo: SnO_2 y TiO_2

El SnO_2 , comúnmente llamado *casiterita*, tiene una fase estable que presenta una estructura cristalina tetragonal, tipo rutilo con parámetros de red $a = 4.737 \text{ \AA}$ y $c = 3.186 \text{ \AA}$ (Ararat-Ibarguen y col., 2007).

En el caso del TiO_2 , presenta tres formas cristalinas, estables a la presión atmosférica, denominadas *rutilo* (tetragonal), *anatasa* (tetragonal) y *brookita* (Ortorrómbico). Las tres están constituidas por octaedros TiO_6 .

La estructura de rutilo es tetragonal ($a = b = 4.594 \text{ \AA}$ y $c = 2.959 \text{ \AA}$), del grupo espacial $P4_2/mnm$. La estructura se puede describir como un empaquetamiento hexagonal compacto de iones óxido con la mitad de los huecos octaédricos ocupados por cationes Ti(IV) , formando cadenas de octaedros TiO_6 ligeramente distorsionados (con dos enlaces apicales Ti-O largos y cuatro enlaces ecuatoriales Ti-O más cortos), que comparten vértices a lo largo del eje c y que forman una estructura tridimensional, tal como se muestra en la Figura 1.13. Cada oxígeno tiene tres átomos de Ti coplanares y cada Ti tiene seis vecinos octaédricos. Todas las distancias Ti-Ti, entre los centros de los octaedros a lo largo de una cadena son iguales (Amorós y col., 1994).

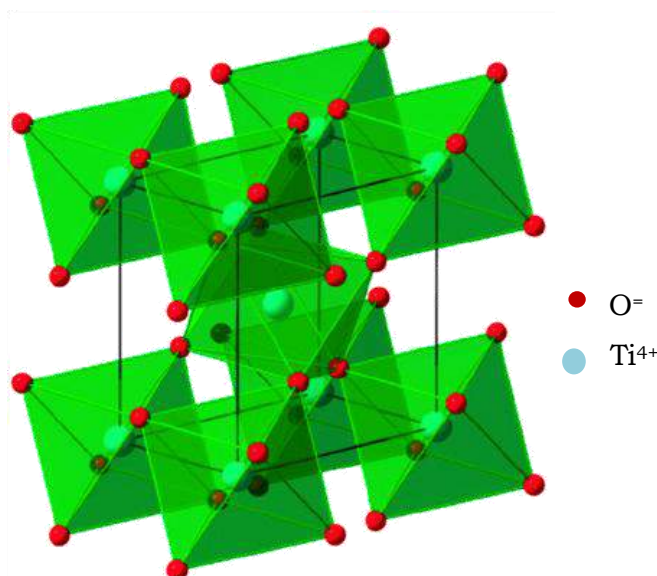


Fig. 1. 13. Esquema de la estructura de TiO_2 -rutilo. Fuente: (Yang y col., 2009).

Los intersticios disponibles en la "*host lattice*" permiten la incorporación de casi todos los elementos de la primera serie de transición e incluso de elementos de los períodos siguientes sin comprometer la integridad estructural de la red (Matteucci y col., 2006a).

En virtud del interés en el desarrollo de nuevos pigmentos que cubra la paleta "difícil" de amarillos-ocres-naranjas, y por otra parte los violetas y púrpuras, en esta tesis se investigan materiales basados en TiO₂-rutilo y SnO₂-casiterita.

1. 3. 1. 1 Pigmentos cerámicos de tonalidad ocre, naranja, marrón y amarilla

Cuando se utilizan como pigmentos óxidos puros, se logra sólo un espectro limitado de colores, mientras que en la síntesis moderna, están involucradas muchas estructuras cristalinas, produciéndose nuevas paletas de colores con mejor resistencia térmica (Xanthopoulou, 1998).

Existen varias posibilidades para varios colores, como el azul, verde, turquesa, marrón, rosa, pero la paleta de colores amarillo-naranja-rojo disponibles es bastante acotada. Por ejemplo, una preocupación importante en la preparación de un tono amarillo es la pureza del color. Cuando sólo se requiere amarillo puro, los pigmentos de Zr-V son las opciones más económicas, ya que se obtienen desde un color limón hasta amarillos anaranjados. Un amarillo más puro y estable se logra mediante el uso de pigmentos Sn-V, siendo éstos más caros. La mejor resistencia térmica cuando se requiere un amarillo brillante de alta pureza se obtiene con pigmentos de zircón dopado con Pr. Por otra parte, el color más intenso se obtiene con sulfuro de Cd y sulfoseleniuro, sin embargo, debido al carácter no oxidico, los pigmentos no son estables en los esmaltes más comunes basados en óxidos (Eppler, 1987a).

En los últimos años, se han propuesto nuevos materiales, tales como los pigmentos inorgánicos basados en la estructura de perovskita (Ca,La)Ta(O,N)₃, recubiertos por materiales refractarios como zircón o zirconia, para mejorar su resistencia térmica. Dependiendo de la composición, estos pigmentos van desde el amarillo hasta el naranja y rojo oscuro, convirtiéndose en un reemplazo prometedor benigno a los materiales tóxicos basados en Cd, que pueden afectar negativamente al medio ambiente y la salud humana (Jansen & Letschert, 2000).

A su vez, se han reportado otros nuevos pigmentos inorgánicos amarillos mejorados, que resultan benignos. Un ejemplo es la solución sólida Ce_{1-x}ZrBi_yO_{2-y/2} para aplicaciones cerámicas. Además, se pueden obtener por síntesis de ruta de citrato partículas de pocas micras, de tamaño adecuado para aplicaciones en decoración inkjet (Furukawa y col., 2008). Nuevos pigmentos cerámicos basados en tungsteno Zn_xNi_{1-x}WO₄ con estructura de wolframita, obtenidos mediante un precursor polimérico, presentan color amarillo al aumentar la cantidad

de Ni (de Oliveira y col., 2008). Por otra parte, se han propuestos nuevos pigmentos amarillos Cr-CaMoO₄, con estructura de pawelita dopada con cromo (Galindo y col., 2015).

También los titanatos dopados han surgido como pigmentos cerámicos (García y col., 2013). El pigmento amarillo Ca_xY_{2-x}V_xTi_{2-x}O₇ con estructura de pyrocloro es conocido desde 1993 (Gargori y col., 2010), como un sustituto para disminuir el uso de la variedad de pigmentos cerámicos amarillos ya disponibles, debido a la regulación para reducir plomo y cadmio tóxicos. La estructura de karrooite MgTi₂O₅ puede alojar varios cationes de metales de transición en coordinación octaédrica dando lugar al desarrollo de diferentes colores. De esta manera, el dopaje con Ca es verde, con Ni amarillo y con Co, Cr, Fe, Mn y V, los colores van del naranja al marrón bronceado (Matteucci y col., 2007).

1. 3. 1. 2 Pigmentos cerámicos con estructura de TiO₂-rutilo

El rutilo TiO₂ es ampliamente utilizado como pigmento blanco intenso en pinturas, plásticos, papeles y alimentos. Debido a sus excelentes propiedades ópticas, electroquímicas, alto punto de fusión y capacidad para desarrollar una coloración intensa cuando es dopado con cromóforos tales como Cr(III) (Gargori y col., 2010; Gomes Vieira y col., 2009), Cr, Mn, Ni y V (Matteucci y col., 2006a), Cr/Sb (Zeng y col., 2015), entre otros (Hanaor & Sorrell, 2011), estos materiales son aplicados frecuentemente como pigmento cerámico. De hecho, varios pigmentos industriales de la paleta amarilla-ocre-naranja, se fabrican a partir de anatasa polimórfica mediante la incorporación de óxidos coloreados trivalentes (Cr, Mn, Ni o V) y contraiones pentavalentes (Nb, Sb o W) necesarios para compensar el desequilibrio de carga catiónica debido a la sustitución de Ti(IV) y como mineralizadores. También, se han aplicado para producir color *in situ* en cuerpos cerámicos a partir de diferentes procedimientos de precursores sintéticos del pigmento naranja (Cr,Sb)-TiO₂ (Gargori y col., 2010).

El desarrollo de color en TiO₂ dopado, se produce en la transición de anatasa a rutilo durante la cocción a elevada temperatura. Esta transición cristalina está principalmente influenciada por la presencia de los cromóforos, aumentando la concentración de vacantes de oxígeno, que tienden a disminuir la temperatura de inicio del cambio estructural. En el caso de la combinación de cationes Cr/Sb, el descenso es hasta 300°C por debajo del valor del TiO₂ puro (900-1100°C) (Matteucci y col., 2006a; Matteucci y col., 2006b). Es sabido que, la temperatura de transición también se ve influida por la presencia de fases secundarias de los cromóforos y contraiones (tales como CrSbO₄), en el rango térmico de 700-1000°C. De alguna forma, estas fases secundarias actúan como centros de nucleación para la transición anatasa → rutilo, ya que se descomponen por calentamiento a partir de 1000°C, dando lugar a la fase única de rutilo.

La transición de anatasa a rutilo, a veces denominada ART, es un proceso de nucleación y crecimiento. La cinética de esta transición depende de variables tales como impurezas, tamaño de partícula, morfología, superficie, método de preparación de la muestra, condiciones de flujo de calor, etc. (Hanaor & Sorrell, 2011).

El control de las condiciones que afectan a la cinética de dicha transformación, es de considerable interés. Por ejemplo en procesos y aplicaciones a alta temperatura, tales como sensores de gas y membranas porosas para separación de gases, donde puede ocurrir la transformación de fase, alterando así las propiedades y el rendimiento de estos dispositivos (Hanaor & Sorrell, 2011).

Tabla 1.4. Lista de dopantes de TiO₂ inhibidores y promotores de la transformación A→R. Fuente: (Hanaor & Sorrell, 2011).

Inhibidores de la transformación de fase A→R		Promotores de la transformación de fase A→R	
Catión	Fase del dopante empleada	Catión	Fase del dopante empleada
Al	AlOOH, Al(OC ₄ H ₉) ₃ , AlCl ₃ , Al(NO ₃) ₃	Al	AlCl ₃ (g)
Au	HAuCl ₄	Cd	CdO
B	BCl ₃	Co	CoO
Ba	Ba(NO ₃) ₂	Cr	CrCl ₃
Ca	Ca(NO ₃) ₂	Cu	CuO
Ce	CeO ₂	Fe	Fe, Fe ₂ O ₃
Dy	Dy ₂ O ₃	Li	LiF
Eu	EuCl ₃ , Eu ₂ O ₃	Mn	MnO ₂ , Mn(NO ₃) ₂ , MnSO ₄
Er	Er(NO ₃) ₃ , Er ₂ O ₃	Na	NaF
Fe	FeCl ₂	Ni	Ni(NO ₃) ₂ , Ni(CH ₃ COO) ₂
Ho	Ho ₂ O ₃	Sb	Sb ₂ O ₃
La	La(NO ₃) ₂ , La ₂ O ₃	Sn	SnO ₂ , SnCl ₂
Mn	Mn(NO ₃) ₂ , < mol% Mn(CH ₃ COO) ₂	V	VO ₂ , V ₂ O ₅
Nb	NbCl ₅	Zn	ZnO
Nd	Nd ₂ O ₃		
P	PO ₄ H ₂ K, POCl ₅		
Si	Si(OC ₂ H ₅) ₄ , SiCl ₄ (g)		
Sm	SmCl ₃ , Sm ₂ O ₃		
Sr	Sr(NO ₃) ₂		
Tb	Tb ₄ O ₇		
Tm	Tm ₂ O ₃		
Y	Y(NO ₃) ₃ , Y ₂ O ₃		
Zr	Zr(OC ₃ H ₇) ₄ , Zr(SO ₄) ₂ , ZrOCl ₂		

A su vez, el cromo se disuelve como Cr³⁺ y Cr⁴⁺ en óxidos de tipo rutilo. Se forman soluciones sólidas cuando se mezcla MO₂ (M = Cr, Mo o W) y TiO₂ a 1173-1273K al vacío. El cromo se incorpora en la estructura de rutilo hasta ≈4% (átomos Cr/100 átomos Ti), como Cr³⁺ (ión 3d³) y a mayores cantidades de cromo, se forman compuestos de fórmula general Ti_{n-2}Cr₂O_{2n-1}. El tratamiento en aire a 1273K disminuye

el límite de solubilidad (3%) y cambia el color (de naranja a marrón oscuro) debido a la no estequiometría, y CrO_x , se forma en la superficie de TiO_2 . El color negro, es causado por CrO_{3-x} no disuelto ($x = 0.4-0.8$), sobre los granos de TiO_2 , empleando 1% en peso de CrO_3 (Tena y col., 2007).

1. 3. 1. 3 Pigmentos cerámicos basados en SnO_2 -casiterita

El óxido de estaño SnO_2 es un material semiconductor transparente, tipo n, con gran estabilidad química y mecánica. Presenta una adecuada combinación de propiedades químicas, electrónicas y ópticas que lo hacen útil como material para sensores de gas, varistores, catalizadores, dispositivos optoelectrónicos, electrodos electrocatalíticos, celdas fotovoltaicas y pigmentos cerámicos (Ararat-Ibarguen y col., 2007).

Entre los métodos más utilizados para la obtención de SnO_2 se pueden citar: coprecipitación, sol-gel, condensación en fase gaseosa, microemulsión, precursores poliméricos, reacciones en estado sólido, deposición en fase vapor, precipitación controlada (MPC), entre otros (Ararat-Ibarguen y col., 2007).

En cuanto a sus aplicaciones en cerámica, el óxido de estaño se utiliza ampliamente como opacificante en esmaltes para producir color blanco (Monrós y col., 2003). A su vez, se utiliza como red huésped en la síntesis de pigmentos cerámicos (Tena y col., 2007).

Como pigmentos coloreados se mencionan el malva de cromo-estaño, descubierto en Inglaterra por Brougham, modificado con cerianita, óxido de boro y CaO , también se conoce un gris de antimonio-estaño modificado por MnO , SiO_2 y/o TiO_2 . Tal vez, el color más interesante en este sistema sea el amarillo-naranja de V-Sn, obtenida por calcinación a 1200°C (Monrós y col., 2003).

Además, se encuentra el pigmento inorgánico (11-22-5 DCMA) con fórmula química $(\text{Sn,Cr})\text{O}_2$. Es un producto de reacción de calcinación a alta temperatura ($\geq 1400^\circ\text{C}$), en la que el óxido de Sn(IV) y el óxido de Cr(III) en cantidades variables se interdifunden homogéneamente e iónicamente para formar una matriz cristalina de casiterita y entidades de Cr_2O_3 segregadas. El color violeta de Cr- SnO_2 sólo puede desarrollarse en el estrecho rango del contenido de Cr_2O_3 . Se han sintetizado soluciones sólidas de casiterita $\text{Cr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.03$) a $1600^\circ\text{C}/1\text{h}$. El límite de solubilidad del cromo en la parte interna del grano de SnO_2 1.4% molar de CrO_2 (0.8% en peso de Cr_2O_3). Estos materiales desarrollan coloraciones púrpura violeta que son estables en azulejos esmaltados (Castro y col., 2012). Tanto la temperatura como los tiempos de calcinación influyen en el desarrollo de color en forma notable (Tena y col., 2007).

Por otra parte, los espectros de reflectancia, muestran superposición de los espectros de Cr^{3+} y Cr^{4+} con 0.83% en peso. Donde se demuestra que, tanto Cr^{3+} como Cr^{4+} son necesarios para obtener las

características de coloración violeta del pigmento Cr-SnO₂. Existe poca información sobre la influencia del tratamiento térmico y su eficiencia como pigmento cerámico púrpura violeta (Tena y col., 2007).

El estado de oxidación y la localización de los iones cromo fueron estudiados por Ocaña y colaboradores. Ellos establecieron que la relación molar Cr/SnO₂ = 0.046 producía los pigmentos óptimos y en el caso del sistema Cr₂O₃-Sn_{1-x}Ti_xO₂, la relación Cr/(Sn + Ti) era de 10% en moles (Lopez-Navarrete y col., 2003; Tena y col., 2007).

1. 3. 2 Estructura cristalina de ZnO-zincita

El óxido de zinc, conocido como ZnO-zincita, es un compuesto inorgánico de color blanco.

El ZnO adopta la estructura de wurtzita (ZnS), formada por un ordenamiento hexagonal compacto (*ehc*) de iones óxido en la que la mitad de los huecos tetraédricos están ocupados por Zn(II). El índice de coordinación de ambos iones es cuatro (Smart & Moore, 1995). Como se esquematiza en la Figura 1.14, la estructura consiste en tetraedros de ZnO₄, todos ellos orientados en una misma dirección, dando lugar a la simetría hexagonal. En la red, el Zn tiene estado de oxidación +2, por lo que posee configuración electrónica 3d¹⁰ 4s⁰, por lo tanto, es diamagnético e incoloro.

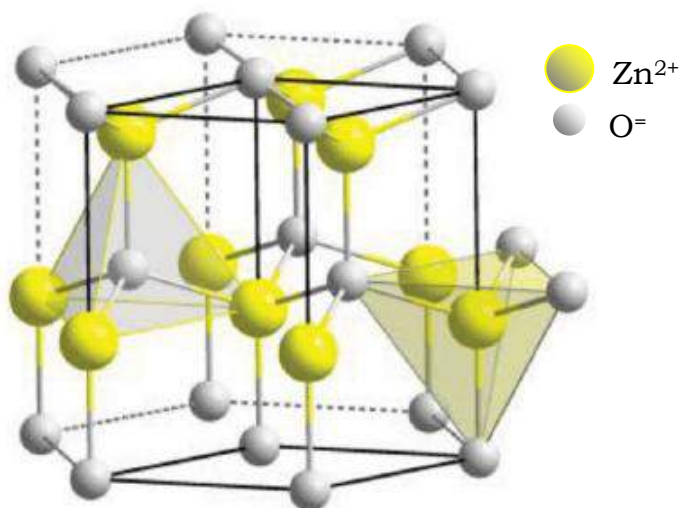


Fig 1.14. Estructura cristalina del ZnO-zincita. Fuente: (Khaksar y col., 2015).

1. 3. 2. 1 Pigmentos y colorantes cerámicos con estructura de ZnO-zincita

El ZnO, en el esmalte cerámico no contribuye a ningún color, pero tiene una influencia considerable en el color producido por metales de transición incorporados en su retículo. El exceso de ZnO propicia la desvitrificación y el desarrollo de cuerpos vítreos poco resistentes al ataque químico. Este óxido blanco, genera en baja proporción buen

brillo y tersura de la superficie esmaltada, es un valioso fundente auxiliar en esmaltes calcinados por encima de 1050°C, ricos en alúmina (Hevia y col., 2002).

Como cerámico avanzado, es uno de los materiales prototípicos funcionales con variedad de aplicaciones, incluyendo catalizadores, sensores de gas, varistores, dispositivos electrónicos y electro-ópticos basados en películas delgadas. Hay varias aplicaciones técnicas en el campo de la electrónica y optoelectrónica, potenciales o emergentes, que involucran ZnO puro o dopado. Entre ellos se encuentran las pantallas de cristal líquido, de LED, la espintrónica, células solares, sensores y también en el sector textil (Moezzi y col., 2012).

Es posible sustituir el catión Zn(II) de la estructura de zincita, por un catión bivalente de tamaño similar, formando una solución sólida dentro de ciertos límites de solubilidad. El dopaje en la red de ZnO con cationes bivalentes, ha sido muy estudiado por diferentes autores, debido a sus propiedades antes mencionadas. Se aplicaron diferentes métodos de síntesis, con el fin de evaluar si existen algunas variaciones respecto al compuesto puro: los compuestos dopados con Co, Ni y Mn, fueron sintetizados por combustión midiendo sus propiedades fotocatalíticas (Ekambaram y col., 2007) y se realizaron por reacción solvotermal con calentamiento por microondas (Lojkowski y col., 2009); se sintetizaron partir de sol-gel (Khaksar y col., 2015) y por coprecipitación (Peiteado y col., 2007) compuestos de zincita dopada con Mn.

Debido a las propiedades electrónicas y magnéticas, las fases de ZnO dopado con Co, se encuentra que son materiales ferromagnéticos (Deka & Joy, 2005) y semiconductores magnéticos diluidos (Qi y col., 2003). Además, los varistores comerciales son usualmente hechos a partir de una solución sólida de ZnO conteniendo cationes metálicos de transición y lantánidos (Houabes & Metz, 2007). Por otra parte, han sido obtenidas nanoestructuras de ZnO, con nuevas propiedades y potenciales aplicaciones, por efecto Kirkendall, para diferentes procedimientos sintéticos (Hong y col., 2006; Raidongia & Rao, 2008).

Respecto a las aplicaciones, de Zincita dopada, como pigmento cerámico, aún no se encuentra como pigmento comercial. Sin embargo se han realizado numerosas investigaciones en cuanto a sus aplicaciones en esmaltes, principalmente utilizando Co(II) como sustituyente de Zn (Lavati y col., 2008; Llusar y col., 2001; Rasouli y col., 2009, 2011; Sulcová & Trojan, 1998). A su vez, otros autores han investigado el desarrollo de color de estos materiales conteniendo también Ni(II), Mn(II) (Ekambaram, 2005; Karasu & Turan, 2002).

1. 3. 2. 2 Metales de transición bivalentes, utilizados como dopantes cromóforos de la red matriz de ZnO

El **cobalto** es un colorante fuerte que produce un tinte notable incluso en concentraciones tan bajas como 0.02 % de CoO y casi todos

los esmaltes desarrollan color azul con Co(II) (Karasu & Turan, 2001). De hecho, todos los pigmentos cerámicos azules conocidos actualmente contienen cobalto en cierta proporción. Por ejemplo, la sustitución por Co(II) en el sitio cristalino del zinc en la $ZnAl_2O_4$ -*gahnita* y en el silicato $ZnSiO_4$ -*willemita* (Llusar y col., 2001). Normalmente el Co(II) es muy estable a temperaturas tan altas como 1400°C. En el caso de las piezas porcelánicas, el color azul intenso y brillante es producido por el pigmento comercial $CoAl_2O_4$, con estructura de espinela (DCMA 13-26-2) (Forés y col., 2000).

El **cobre**, principalmente Cu(II), es también un colorante ancestral que da lugar a una amplia gama de colores, desde el azul al verde y para ciertas condiciones de composiciones y cocción se puede lograr una tonalidad roja (Karasu & Turan, 2001, 2002). Además actúa como fundente, ya que posee una alta solubilidad en cualquier tipo de esmaltes.

Del mismo modo el **níquel**, principalmente como Ni(II), desarrolla variedades de tonos. Algunos ejemplos son los pigmentos amarillos y marrones de rutilo Ni: Sb/Nb/Ta, el verde olivino de níquel y la espinela comercial Ni/Al (Xanthopoulou, 1998).

Por otro lado, el **manganeso** existe en múltiples estados de oxidación que derivan en diferentes colores dependiendo de la composición y la atmósfera del horno durante la calcinación. Un tono rosado, se obtiene con esmaltes oxidantes, por el contrario en atmósfera reductora aparece como marrón verdoso oscuro. Por lo general, el Mn en usos cerámicos está presente como MnO_2 . Una gran cantidad de este óxido es demandado por la industria de la construcción y lo utilizan en la fabricación de tejas marrones, púrpuras, grises y negras (Adams, 2007). En el caso del corindón rosa comercial de Mn-Al, utilizado en la coloración de piezas cerámicas, es difícil conseguir tonalidades reproducibles de un lote a otro (Eppler, 1987a).

1. 3. 3 Estructura cristalográfica de Zn_2SiO_4 -willemita

La willemita Zn_2SiO_4 cristaliza en el grupo espacial $R\bar{3}$ romboédrica (N° 148). Es un silicato de estructura compleja (Krsmanović y col., 2011). De acuerdo con la estequiometría, existen dos iones zinc, un ión de silicio y cuatro de oxígeno en posiciones cristalográficas diferentes en la celda unidad. Una representación esquemática del contenido de la celda unitaria, se muestra en la Figura 1.15a (Krsmanović y col., 2011).

En ambas posiciones cristalográficas los iones de zinc están coordinados tetraédricamente con cuatro iones de oxígeno: Zn1 está rodeado por dos átomos de oxígeno O2, un O3 y un O4, mientras que Zn2 tiene dos átomos O1, un O3 y un O4 como vecinos más cercanos (Figura 1.16a y b), como puede observarse, los tetraedros que se definen presentan todas las distancias Zn-O diferentes (Krsmanović y col., 2011).

Los iones de silicio también tienen coordinación 4 con el oxígeno, en tetraedros más pequeños. Todos los iones de oxígeno tienen una coordinación catiónica triangular con un ion silicio, y los iones Zn1 y Zn2. El plano triangular para el oxígeno O4 es perpendicular al eje z (Figura 1.15c), mientras que el plano que contiene los átomos O1, O2 y O3 es paralelo al eje z (Figura 1.15b) (Krsmanović y col., 2011).

Como la base geométrica de la estructura de willemita, se puede considerar un tubo hexagonal infinitamente largo, sin carga y hueco, formado por seis cadenas de tetraedros (Figura 1.15.a) (Krsmanović y col., 2011).

El eje de rotación e inversión, pasa a través del centro de este tubo. Cada tubo de este tipo está rodeado por seis tubos similares pero llenos (Figura 1.15b). Los ejes helicoidales pasan alternativamente a través de sus centros. Ambos tipos de tubos tienen sus paredes en forma de zigzag, anillos de seis elementos, que contienen sólo tetraedros Zn1 o Zn2, como se muestra en la Figura 1.17a. Estos anillos están alternados regularmente y se unen con tres tetraedros de Si (Figura 1.17b). Las paredes para ambos tubos están formadas solamente por átomos de oxígeno: O1, O2 y O3, mientras que la parte central del tubo lleno es una matriz de átomos de oxígeno O4. Los átomos de O4 están situados aproximadamente en los centros de los triángulos Zn1, Zn2 y Si (Figura 1.15c), que están dispuestos a lo largo del eje z. A lo largo de la dirección positiva del eje z del tubo lleno, los vértices del triángulo aparecen en el siguiente orden: Zn1, Zn2 y Si (Figura 1.15.b) (Krsmanović y col., 2011).

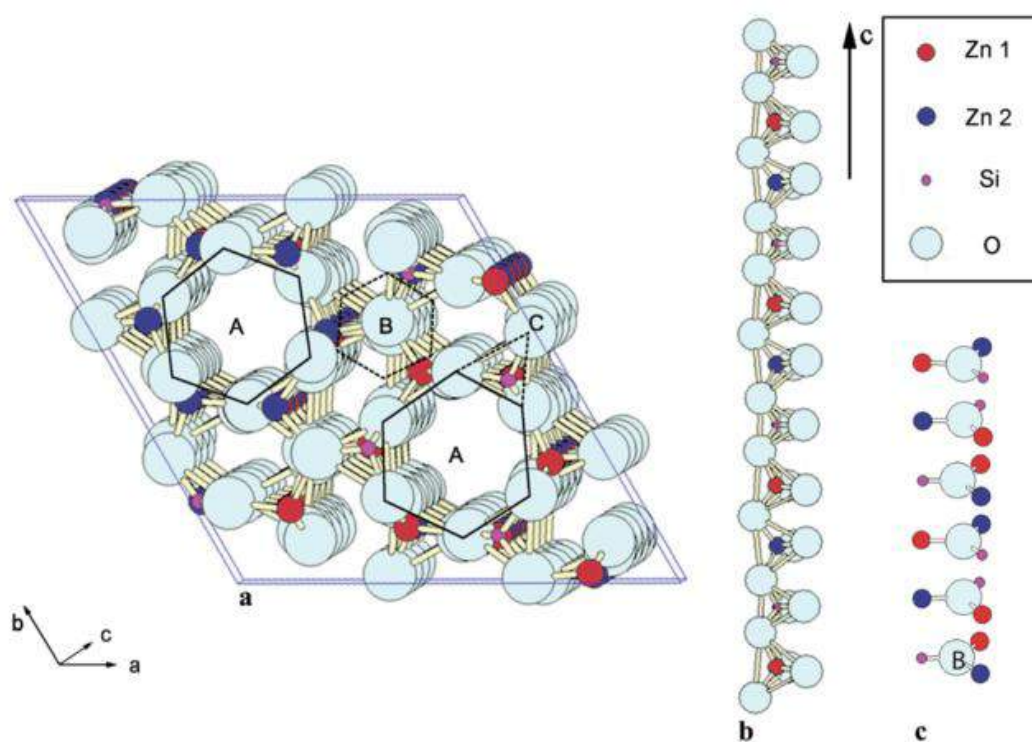


Fig. 1.15. Estructura de la willemita (Krsmanović y col., 2011).

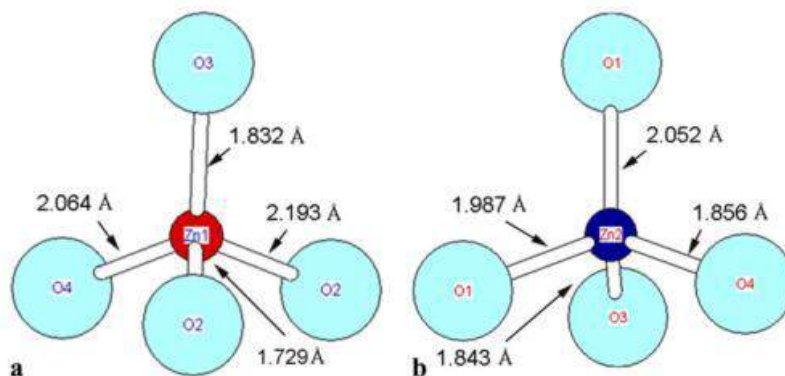


Fig. 1. 16. Tetraedros con centros Zn1 y Zn2 de la estructura de la willemita (Krsmanović y col., 2011).

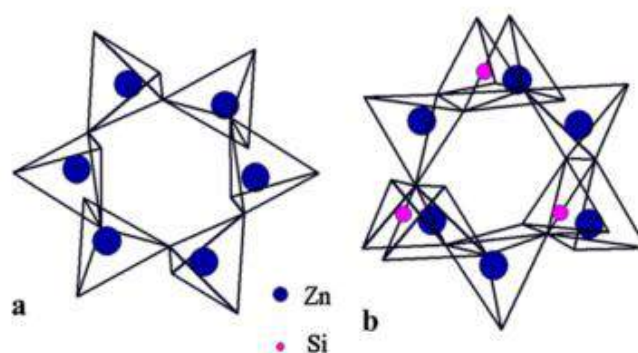


Fig. 1. 17. Anillos de tetraedros de la estructura de la willemita (Krsmanović y col., 2011).

1. 3. 3. 1 Red de Zn_2SiO_4 -willemita dopada. Pigmento cerámico formado *in situ*

El DCMA 7-10-2 es un tradicional pigmento azul comercial con estructura de willemita. Esta red cristalina es preferida generalmente por las cuestiones ambientales, porque se obtiene un pigmento cerámico azul intenso utilizando poca cantidad y optimizado la concentración de Co(II) (Forés y col., 2000; Krsmanović y col., 2011).

La evolución de las fases y los efectos estructurales causados por la interacción entre composiciones $Co_xZn_{1-x}O$ (con $x = 0 - 0.25$) y fritas industriales, han sido analizadas por DRX y FTIR, a diferentes temperaturas, en trabajos preliminares a esta tesis (Lavat y col., 2008). Esta nueva familia de compuestos cerámicos desarrolla profundos colores azules con diferentes fritas, transparentes y opacas, comúnmente utilizados en procesos de mono y bicocción. De acuerdo con los espectros electrónicos la tonalidad azul se atribuyó a la presencia de Co(II) en un sitio tetraédrico altamente distorsionado en la matriz vítrea. Por otro lado se ha reportado la síntesis de materiales con M(II) dopando la red de ZnO, preparados por síntesis de combustión, mostrando diferentes matices de colores (Ekambaram, 2005).

La zincita dopada con cationes M(II) descrita en la sección anterior, actúa como colorante al reaccionar con la matriz vítrea durante el ciclo de calentamiento, formando *in situ*, en el seno del esmalte, la fase cristalina de willemita dopada y coloreada. Durante dicha transformación, el dopante cromóforo mantiene el sitio cristalino tetraédrico ingresando en los sitios tetraédricos de Zn(II). Como es posible observar en la Figura 1.16, estos tetraedros son distorsionados, lo que permite maximizar el desarrollo de color. Se puede observar el cambio de coloración del material luego del tratamiento de esmaltado, y su color depende del catión M(II) que haya sido inicialmente empleado como sistema M(II)-ZnO incorporado al esmalte. Por ejemplo, los materiales $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ inicialmente son de color verde, van virando a turquesa con el avance de la reacción y luego desarrollan un tono azul intenso al formar la fase willemita al finalizar el proceso (Lavati y col., 2008).

Por lo tanto resultó de interés para esta tesis extender la investigación de la formación de willemita coloreada *in-situ* partiendo de los materiales basados en ZnO dopados con los cromóforos M(II)= Cu, Ni y Mn.

1. 3. 4 Pigmentos cerámicos conteniendo cromo

Los compuestos de cromo(III) normalmente son verdes, pero dependiendo de su entorno se producen otros tonos. La influencia de la característica estructural es muy pronunciada con pigmentos de Cr dando lugar a colores completamente diferentes (Karasu & Turan, 2001). Ciertos compuestos de cromo también se utilizan para obtener amarillos y naranjas, además de los pigmentos inorgánicos verdes (Xanthopoulou, 1998).

Históricamente, la pigmentación verde fue obtenida con Cr_2O_3 . Este material sin embargo tiene sólo estabilidad limitada, ya que reacciona con óxido de zinc u óxido de estaño, presentes en las fritas más comunes. Sin embargo, se obtienen resultados satisfactorios si el Cr se incorpora a un óxido mixto como por ejemplo a una espinela- AB_2O_4 , por la alta resistencia térmica y química de dicha estructura, en esmaltes convencionales (Eppler, 1987a).

Hoy en día, varias estructuras cristalinas, en su mayoría conteniendo cromo, dan lugar a los pigmentos cerámicos comerciales verdes. Entre ellos se encuentran las espinelas verdes de cromato de cobalto Cr_2CoO_4 , titanato de cobalto Co_2TiO_4 , el granate verde Victoria $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ y el verde oliva de silicato de níquel NiSiO_4 (Esteves y col., 2010); y también la mezcla conocida como verde circón $\text{ZrSiO}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$, que produce colores verdes relativamente inertes en las fritas más comunes (Naga y col., 1995).

Otros materiales oxídicos dopados con Cr, tales como la malayaita rosa CaSnSiO_5 y el análogo isoestructural de titanio CaTiSiO_5 (titanita), se han investigado como pigmentos cerámicos principalmente por su

resistencia térmica. En este último, la tonalidad marrón se atribuye a la existencia de Cr(VI), junto con Cr₂O₃ (Lyubenova y col., 2008). Por otra parte, también se han desarrollado pigmentos basados en titanatos dopados con cromo y metales alcalinos (García y col., 2013).

Dependiendo de las condiciones de síntesis, el cromo, se puede encontrar en diferentes estados de oxidación (II-VI) y esto genera diferentes propiedades, estabilidad y coloración. El reto es mantener el catión Cr(III) lejos de la posible oxidación a Cr(VI) debido a su impacto ambiental negativo, ya que éste puede ser segregado de las aguas de lavado (Muñoz y col., 2004).

El desafío de la búsqueda de nuevos pigmentos de Cr(III) no es sólo minimizar los costos de la industria cerámica, sino también disminuir el impacto ambiental causado por el cromo hexavalente.

1. 3. 4. 1 Estructura cristalina de los materiales LnCrTeO₆

La estructura de los materiales Ln^{III}Cr^{III}Te^{VI}O₆, siendo Ln(III) = La, Nd, Gd, Dy, Er, Tm e Yb, se puede describir como una superestructura de PbSb₂O₆, con red hexagonal y grupo espacial *P*3 (N° 147) con *Z* = 2. Esta es una de las estructuras típicas de los óxidos mixtos AB₂O₆, con cationes A y B coordinados octaédricamente al oxígeno. De acuerdo con esto, fue reportado, para los materiales Ln^{III}Cr^{III}Te^{VI}O₆, la duplicación del parámetro *c* de la celda unidad PbSb₂O₆, con un ordenamiento a largo alcance de los cationes Te(VI) y Cr(III) en los sitios cristalinos de la subred de Sb(V) (Kasper, 1969; Llanos y col., 2009).

La estructura está formada por el apilamiento de las unidades LnO₆ y CrO₆/TeO₆, alternadamente a lo largo del eje *z*, tal como se muestra en el esquema de la Figura 1.18.

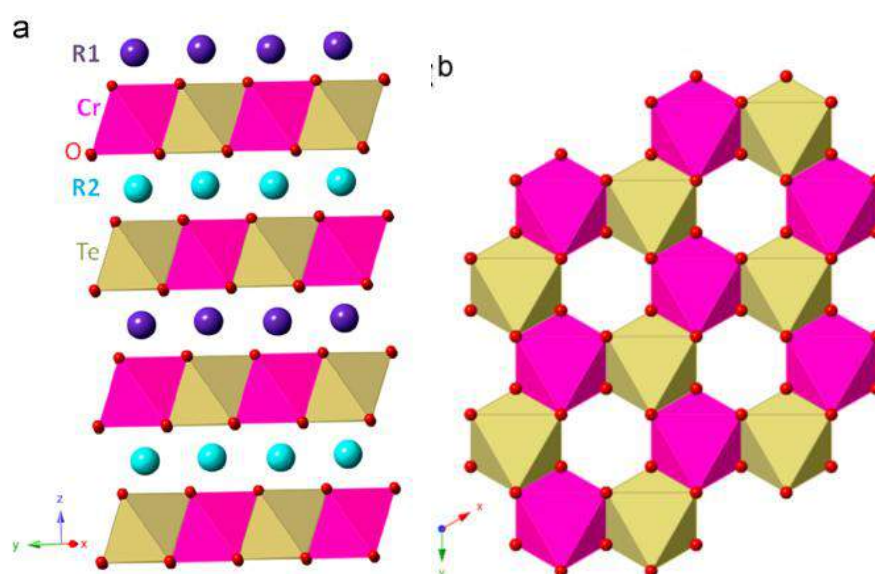


Fig 1.18. Esquema de la estructura en capas de los materiales LnCrTeO₆, donde R1 y R2=Ln(III). a) Estructura en capas, b) Plano con forma de panal de abejas.

Fuente: (Rao y col., 2014).

El volumen disminuye casi linealmente con la disminución de los radios iónicos de los voluminosos cationes interlaminares Ln(III), como también se encuentra en otros compuestos relacionados pertenecientes a la estructura PbSb_2O_6 (Kumada y col., 2005). A su vez, debido a este modo de apilamiento de los poliedros de LnO_6 , el parámetro c de la celda unitaria, muestra una mayor dependencia al tamaño de los lantánidos, comparado con su correspondiente parámetro a (Kumada y col., 2005; Rao y col., 2014).

La estructura de estos óxidos mixtos es particularmente interesante, porque implica el cromóforo Cr(III) en una simetría octaédrica, rodeado por oxígeno, en un campo cristalino variable con Ln(III).

1. 3. 4. 1. 1 Aplicaciones de los materiales basados en LnCrTeO_6

Hace cuarenta y siete años Blasse y De Pauw reportaron la preparación de una serie de óxidos mixtos que pertenecen al tipo estructural PbSb_2O_6 , incluyendo algunos teluratos LaMTeO_6 (con $M = \text{Al, Ga, Fe, Rh}$) y BiMTeO_6 ($M = \text{Cr, Ga}$) (Blasse & De Pauw, 1970). Hasta hace algunos años era escasa la información sobre teluratos de lantánidos en general y en particular los del tipo LnMTeO_6 (Llanos y col., 2009). Más recientemente, se reportó un estudio sobre la caracterización cristalográfica y espectroscópica de la familia de compuestos LnFeTeO_6 (con los lantánidos livianos $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$) (Lavati y col., 2010). Por otra parte, la serie análoga con Cr(III), LnCrTeO_6 , era ya conocida para todos los lantánidos entre La(III) y Yb(III), incluyendo Y(III) (Kasper, 1969), no así su caracterización espectroscópica.

Hasta la fecha, se han investigado aplicaciones de estos materiales debido a sus propiedades magnéticas y térmicas (Rao y col., 2014). Sin embargo, no se han reportado aún, estudios previos a los surgidos de la presente tesis, respecto a sus propiedades cromáticas y posibles aplicaciones en cerámica o como colorante de otras matrices. Por lo que resultan ser nuevos materiales pigmentantes, con variados tonos de verdes dependiendo del Ln(III).

1. 3. 4. 2 Estructura cristalina de corindón: cromita Cr_2O_3

La cromita Cr_2O_3 , se encuentra en forma natural en el mineral *eskolaita*, y presenta estructura de corindón, al igual que varios óxidos M_2O_3 ($\text{Ti}_2\text{O}_3, \text{V}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Rh}_2\text{O}_3, \text{Ga}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$).

La red cristalina de corindón (Figura 1.19c), se puede definir como un empaquetamiento hexagonal compacto de iones óxido en el que los cationes metálicos ocupan los dos tercios de los huecos octaédricos (Figura 1.19b). La disposición de los cationes (círculos rellenos) en una capa de iones óxido (grandes círculos sin relleno) se muestra en la Figura 1.19a. Esta estructura es sorprendentemente complicada, ya que existen unidades octaédricas de composición MO_6 que comparten

vértices, aristas y caras. La disposición de cuatro cationes metálicos alrededor de un ión óxido se aproxima mucho a una geometría tetraédrica regular. Sin embargo, teniendo en cuenta, razones puramente geométricas, no puede haber estructuras tridimensionales de composición M_2O_3 con coordinación octaédrica regular para el catión metálico y coordinación tetraédrica regular para el ión óxido (Amorós y col., 1994).

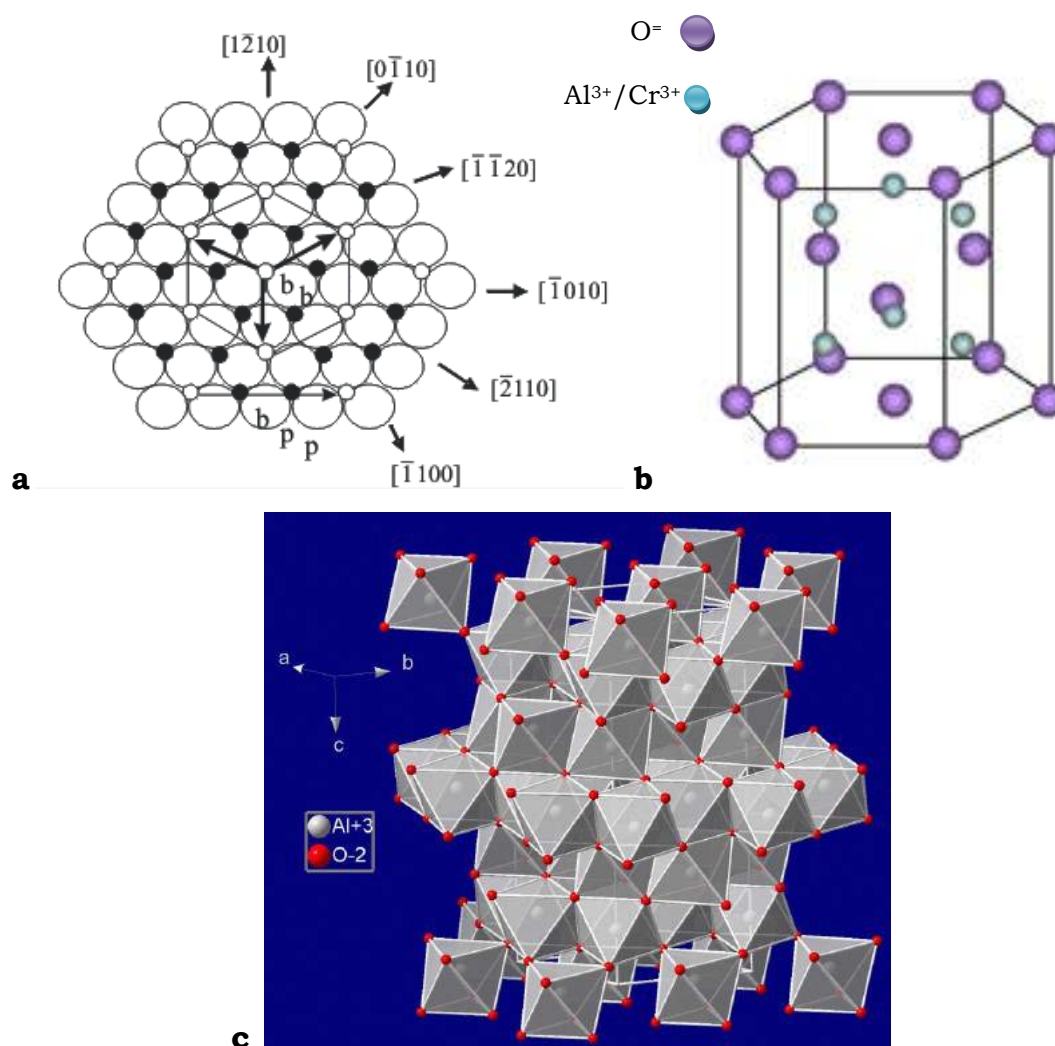


Fig. 1.19. Estructura de corindón: a) Esquema del empaquetamiento hexagonal compacto de los iones en el plano cristalino, b) Esquema de la celda unidad y c) Esquema tridimensional de la estructura de corindón. Fuente: (Pág. Web 1, 2 y 3).

1. 3. 4. 2. 1 La cromita Cr_2O_3 como pigmento cerámico

Como fue mencionado, el Cr_2O_3 , es un típico pigmento que produce tonalidades verdes en los esmaltes con alto contenido de sílice.

El óxido tiene una pobre solubilidad en los esmaltes y lo hace refractario. Sin embargo, en vidriados con plomo y óxidos alcalinos (por encima de 0.1% mol de Na_2O) produce tonalidades que van desde amarillos hasta rojos, a temperaturas menores a $1000^\circ C$, cuando se

enfrian rápidamente después de la cocción. En presencia de otros óxidos contribuye a la formación de negros opacos (Italian Ceramic Society, 2003).

Los esmaltes para gres de porcelana que contienen ZnO se vuelven amarillentos en presencia de Cr₂O₃. Es aconsejable utilizar una atmósfera de combustión oxidante para evitar el desarrollo de un tono negro.

Las mezclas de óxido de cromo y óxido de estaño en proporciones entre 1:16 y 1:25 dan un tono lavanda, en presencia de óxidos alcalinos y alcalinotérreos, en esmaltes bóricos, debido a la formación del pigmento estaño-cromo (Sn-Cr) (Italian Ceramic Society, 2003).

Para la decoración bajo cubierta, el descubrimiento del verde de óxido de cromo en Sevres, marca un hito en la producción de colorantes en base, no sólo al propio óxido (verde de Sevres), sino también a la gran cantidad de colorantes en los que interviene al ser calcinado con otros óxidos para dar intensos colores con estructura de espinela, de alta estabilidad térmica (1300-1350°C) (Monrós y col., 2003). Para generar los verdes basados en Cr bajo cubierta, se adicionaba de 1-2% de silicato de zirconio para ayudar a estabilizar el color y prevenir los tonos oscuros. La alúmina y el carbonato de calcio también se añadían a estos esmaltes para generar un color más claro (Italian Ceramic Society, 2003).

En la parte final de esta tesis, se demostrará la aplicación de la cromita Cr₂O₃ obtenida a partir de un residuo industrial, en la síntesis de los pigmentos de Cr(III) de variadas tonalidades, como los que se presentan a continuación.

1. 3. 4. 3 Estructura cristalina de esfena: CaSnSiO₅ -malayaíta

Higgins and Ribbe (1977) estudiaron por primera vez la estructura de malayaíta natural CaSnSiO₅ y establecieron su parámetros reticulares $a = 7.149 \text{ \AA}$, $b = 8.906 \text{ \AA}$, $c = 6.667 \text{ \AA}$, $\beta = 113.3^\circ$ y grupo espacial A2/a y $Z = 4$ (Higgins, 1977).

El sistema pertenece a la familia de los neosilicatos y está formado por grupos tetraédricos aislados de SiO₄, unidos a través de sus oxígenos apicales a los grupos octaédricos de SnO₆ (ligeramente distorsionados), que se conectan a través de los vértices formando una red paralela al eje a. Los átomos de Ca ocupan grandes cavidades y se sitúan en el centro del poliedro, tomando una hepta coordinación con los oxígenos, CaO₇ (Figura 1.20) (Lyubenova, 2009).

El mineral natural se encuentra en rocas metamórficas. Puede formar disoluciones sólidas completas con su análogo titanita CaTiSiO₅ a 700°C y bajo presión de 1Kbar, mientras que a temperaturas inferiores (~615°C) la composición que se forma es limitada Ti_{0.75}Sn_{0.25}. También puede sufrir anomalías estructurales a 500K (220°C) relacionadas con la fuerte anisotropía del poliedro CaO₇ (Lyubenova, 2009).

La malayaíta presenta buena estabilidad térmica ($T > 1500^{\circ}\text{C}$) y es una excelente red huésped, donde se pueden introducir componentes cromóforos de distintos elementos correspondientes a los bloques d y f del sistema periódico. Hay constancia de las múltiples incorporaciones en su estructura, desarrollando así, una amplia paleta cromática (Hund, 1973).

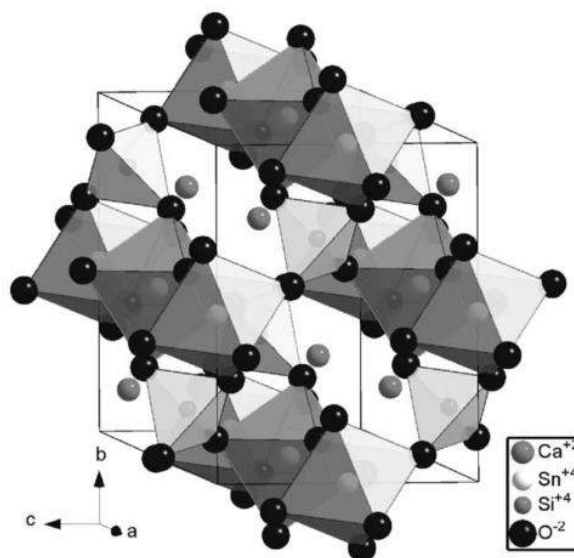


Fig. 1.20. Estructura de malayaíta. Fuente: (Harisanov y col., 2003).

Existe controversia sobre el mecanismo que origina el color en dicha estructura. Han surgido estudios donde se describe la presencia del Cr^{3+} en posiciones octaédricas, de Cr^{4+} en posiciones tetraédricas y octaédricas (Cruciani y col., 2009; Lee & Lee, 2009; Lopez-Navarrete y col., 2003) e incluso de Cr^{5+} (Doménech y col., 2006).

1. 3. 4. 3. 1 Pigmentos cerámicos con estructura de malayaíta CaSnSiO_5

La malayaíta natural es incolora o ligeramente amarilla, pero se logran peculiares tonalidades rosa-violeta cuando se encuentra formando disoluciones sólidas con cromo. La bibliografía demuestra que las tonalidades de malayaíta dependen de la proporción Cr/Sn (en peso) y pueden variar desde el verde (1:5) al rojo (1:20) (Lyubenova, 2009).

Probablemente sea uno de los pigmentos inorgánicos más estudiados desde que se descubrieron sus interesantes propiedades ópticas, relacionadas con la llamativa e intensa tonalidad rosa-magenta (Cruciani y col., 2009).

Actualmente, la vía cerámica tradicional se considera la más apropiada para su fabricación; a pesar de emplear altas temperaturas de calcinación (superiores a 1400°C), largos tiempos de retención (hasta 24 horas), ciclos térmicos repetitivos para terminar la reacción,

posteriores tratamientos para disminuir el tamaño de los granos (micronización), etc. (Harisanov y col., 2003).

Además, es necesario emplear aditivos fundentes como mineralizadores (H_3BO_3 , LiBO_2 , Li_2CO_3 , etc.) (Harisanov y col., 2003; Lee & Lee, 2009), entre los cuales el bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), el ácido bórico (H_3BO_3) y el metaborato de litio (LiBO_2) han logrado rendimientos favorables. Sin embargo, la introducción de dichos compuestos causa efectos medioambientales negativos, asociados a la emisión de los agentes contaminantes a la atmósfera y productos residuales en las aguas de lavado. Por ello, con el fin de reducir el impacto medioambiental se intenta evitar, reducir el uso o emplear aquellos que no generan este inconveniente (Lyubenova, 2009). Utilizando ácido bórico (H_2BO_3), luego de la síntesis no es necesario realizar el lavado (Lee & Lee, 2009), ya que no afecta al desarrollo de color y el boro es un componente muy común en esmaltes para dar brillo.

Se han estudiado también, síntesis del pigmento mediante precursores procedentes de sedimentos galvánicos (Costa y col., 2008, 2007; Hajjaji y col., 2012; Taylor y col., 2010) o a través de residuos reciclados, provenientes de la industria del cuero (Lazãu y col., 2007).

Con el propósito de solucionar los problemas ecológicos y cinéticos se ha investigado también la aplicación de otras rutas de síntesis no tradicionales, alternativas, cuya ventaja principal es que permiten la obtención de fases cristalinas puras con estequiometría controlada a temperaturas inferiores y sin el uso de mineralizadores (López-Navarrete & Ocaña, 2002; Lyubenova y col., 2006; Lyubenova, 2009).

El color de este pigmento es difícil de reproducir, ya que depende de varios factores: desde el fabricante del pigmento, hasta el régimen de cocción del vidriado elegido o su correcta aplicación. El color puede variar en función de la temperatura de calcinación y/o el tiempo de retención (Harisanov y col., 2003). A su vez, el esmalte más apropiado debe ser rico en calcio, boro y sílice, pero libre en cinc y álcalis. Además, es beneficioso que el esmalte no contenga plomo. La presencia de zinc incita una reacción con el cromo y la formación de espinelas marrones (ZnCr_2O_4). Mientras que, como opacificante es preferible utilizar óxido de estaño. Los álcalis disminuyen la viscosidad del vidriado y por lo tanto la solubilidad de los pigmentos aumenta (Lyubenova, 2009).

Las coordenadas cromáticas ($\text{CIEL}^*a^*b^*$) típicas de este pigmento varían en los siguientes intervalos: $L^*=50-60$, $a^*=14-19$ y $b^*=1-4$. En aplicaciones en esmaltes cerámicos, la tonalidad roja normalmente se intensifica: $L^*=30-60$, $a^*=20-30$ y $b^*=2-6$.

1. 3. 4. 4 Estructura de espinela normal AB_2O_4 : cromita de cobalto $CoCr_2O_4$ y $ZnAl_2O_4$ -gahnita

Ambos compuestos poseen estructura de espinela normal. El $CoCr_2O_4$, es un compuesto de color verde azulado, mientras que el óxido mixto $ZnAl_2O_4$ comúnmente llamado gahnita, es de color blanco.

En el prototipo de **espinela "normal"** AB_2O_4 , la estructura consiste en un empaquetamiento cúbico compacto de iones óxido con el catión bivalente A^{2+} , ocupando 1/8 de los sitios tetraédricos (A) y el catión trivalente B^{3+} , ocupando 1/2 de los sitios octaédricos (B). Esta distribución se representa como $[A]_t[B]_oO_4$. La celda elemental es cúbica centrada en las caras y pertenece al grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Algunos ejemplos de compuestos con este tipo de estructura son: $MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $MnAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MgCr_2O_4$, $FeCr_2O_4$ (Monrós y col., 2003) y es muy extendida dentro de los óxidos ternarios AB_2O_4 .

A su vez, cada ión óxido está coordinado por tres cationes metálicos situado en una posición tetraédrica. La celda unidad contiene 8 fórmulas AB_2O_4 , por lo que está constituida por 32 iones que definen un empaquetamiento cúbico compacto casi perfecto, por consiguiente, contiene 32 huecos con geometría octaédrica y 64 huecos con geometría tetraédrica, pero sólo se ocupan por cationes metálicos 8 huecos tetraédricos y 16 huecos octaédricos (Amorós y col., 1994). En la Figura 1.21 se muestra el esquema de su estructura.

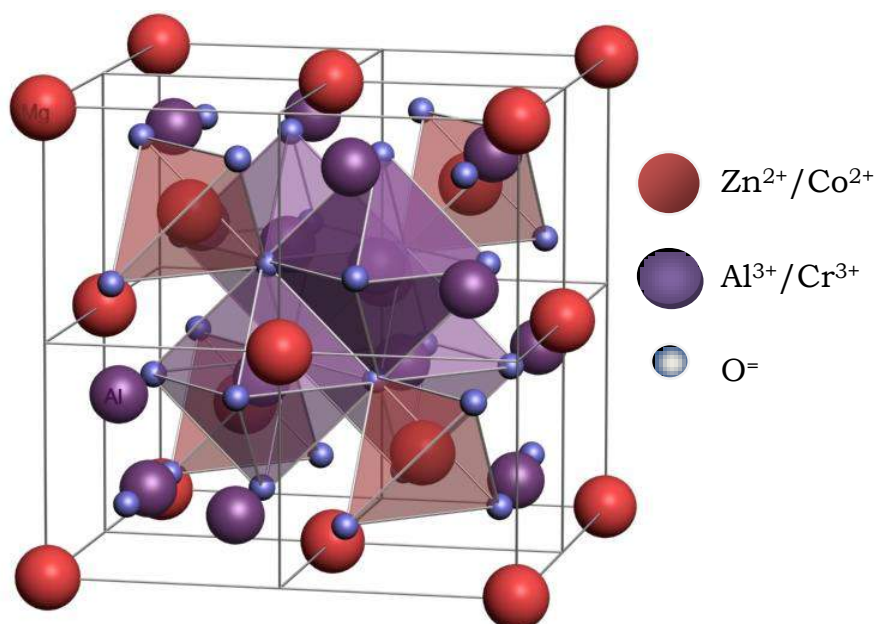


Fig. 1.21. Estructura de espinela normal AB_2O_4 . Fuente: (Pág. Web 4).

Sin embargo, cuando la localización de los iones es diferente, dan lugar a la formación de: **Espinelas inversas** $[B]_t[A,B]_oO_4$ y **Espinelas mixtas** $[A_{1-x}B_x]_t[A_xB_{1-x}]_oO_4$. En las primeras, las posiciones tetraédricas se encuentran ocupadas por la 1/2 de los cationes

trivalentes y las posiciones octaédricas por iones divalentes y la otra mitad de los cationes trivalentes. Ejemplos de compuestos son: Fe_3O_4 , MgFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CuFe_2O_4 (Amorós y col., 1994; Monrós y col., 2003).

Los factores que determinan el grado de inversión son variados: covalencia del enlace, tamaño de los iones, pero uno de los más significativos es el efecto de la estabilización del campo cristalino (Monrós y col., 2003).

Las espinelas son el gran descubrimiento para el color en el siglo XVIII, la estabilidad térmica de la estructura unida a la versatilidad para incorporar diferentes cromóforos han hecho que sea fundamental en el campo de los pigmentos cerámicos, ya que con ella se fabrica una paleta completa de colores (Monrós y col., 2003).

1. 3. 4. 4. 1. Pigmento cerámico de formulación CoCr_2O_4

Las cromitas metálicas, MCr_2O_4 y cobaltitas, MCo_2O_4 , poseen estructura de espinela y son de gran interés para varias aplicaciones tecnológicas (Eliziário y col., 2011). El óxido CoCr_2O_4 por lo general es sintetizado a 1000-1100°C, por reacción de estado sólido, para su aplicación en la producción de pigmentos, catalizadores o soporte para catalizadores, compuestos magnéticos y sustratos para el crecimiento de película delgada (Eliziário y col., 2011; Maczka y col., 2013).

Es un pigmento comercial color verde-azulado (DCMA 13-30-3), estable hasta 1300°C en esmaltes cerámicos (Monrós y col., 2003).

La espinela CoCr_2O_4 , también fue intensamente estudiada por Lüders y colaboradores, en películas que muestran propiedades ferromagnéticas (Eliziário y col., 2011). A su vez, es un material multiferroico (Maczka y col., 2013; Mindru y col., 2014).

Debido a las múltiples aplicaciones de este compuesto, varios autores indican diferentes métodos de síntesis no convencionales, como: sol-gel acuoso, método Pechini, síntesis hidrotérmica, que requieren de bajas temperaturas, técnica sonoquímica, coprecipitación, combustión, entre otros (Jasaitis y col., 2011, Maczka y col., 2013, Eliziário y col., 2011, Mindru y col., 2014). Es posible obtener tamaños medios de nanopartículas entre 8 y 12 nm (10-37 nm) a temperaturas entre 500-800°C, según el método de síntesis empleado (Maczka y col., 2013).

1. 3. 4. 4. 2 Pigmentos basados en la estructura de espinela gahnita- ZnAl_2O_4

La estructura espinela ZnAl_2O_4 , es un material de baja toxicidad, de alto interés industrial y académico debido a su estabilidad térmica, rápida difusión de cationes y potencial como estructura anfitriona. Las características como red huésped, hacen de este compuesto un material altamente codiciado, ya que puede ser utilizado en la síntesis de

compuestos con menor toxicidad, conservando las características del material original (Granados, 2014).

Este compuesto ha sido sintetizado por medio de métodos de microondas, sol gel y método de precursores poliméricos Pechini (Granados, 2014)

La gahnita dopada con cromo, presenta una buena calidad óptica proporcionada por los cristales formados durante el tratamiento térmico, incorporando Cr(III). De hecho, el sistema $Zn(Al,Cr)_2O_4$ corresponde al pigmento rosa DCMA 13-32-5. Los iones Cr (III) sustituyen los iones Al(III) en posiciones octaédricas. En un reporte se ha informado, que las preparaciones de varias composiciones, basadas en la estequiometría $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$), empleando $LiBO_2$ como mineralizador para mejorar el proceso sintético, ha permitido una cristalización más rápida y una reacción más homogénea de los componentes. Concluyendo que la muestra $ZnAl_{1.8}Cr_{0.2}O_4$ ($x = 0.2$) exhibe las mejores propiedades ópticas (Martos y col., 2007).

La solución sólida del pigmento rosa, incorpora un límite máximo de solubilidad Cr_2O_3 de 0.2 moles. Basados en este resultado, Choi & Lee, reemplazaron parcialmente Cr_2O_3 por $CrCl_3$, aumentando el dopaje con Cr al sistema $ZnO-Al_2O_3-Cr_2O_3$, mediante la adición de mineralizador H_3BO_3 (Choi & Lee, 2009).

1. 4 IMPACTO AMBIENTAL Y RESIDUOS EN LA INDUSTRIA CERÁMICA

1. 4. 1 Cuestiones medioambientales y toxicológicas en la industria cerámica y en la síntesis de los pigmentos cerámicos

Como todas las industrias de proceso y transformación, la industria cerámica ejerce una inevitable influencia sobre el ambiente que la rodea, ya que interacciona con éste, con flujo energético y materiales. Constituye un sistema abierto, que del ambiente pide: materias primas, agua, combustibles, energía eléctrica y al ambiente devuelve productos acabados, emisiones gaseosas, residuos sólidos y fangos de fabricación y/o de depuración, aguas recicladas, energías térmicas, ondas sonoras. En la práctica, el balance de materiales y energía generado por una fábrica de baldosas cerámicas podría representarse de forma simplificada como se muestra en la Figura 1.22 (van Gelder, 2004).

El potencial contaminante de la industria cerámica es inferior al de otros sectores industriales, sobre todo por el hecho que una fracción relevante de los contaminantes, especialmente los atmosféricos generados en forma de sólido particulado, puede ser eliminada con buenas eficiencias y costos relativamente bajos, y que la actual práctica común ya prevé la reutilización de una amplia parte de las bajas de elaboración y de los fangos de depuración, y el reciclado de las aguas de proceso. La fabricación cerámica permite, en efecto, gracias a las

transformaciones que se desarrollan en la fase de cocción la inertización de los residuos sólidos y fangos. Gran parte del mérito debe ser atribuido a la innovación tecnológica (van Gelder, 2004).

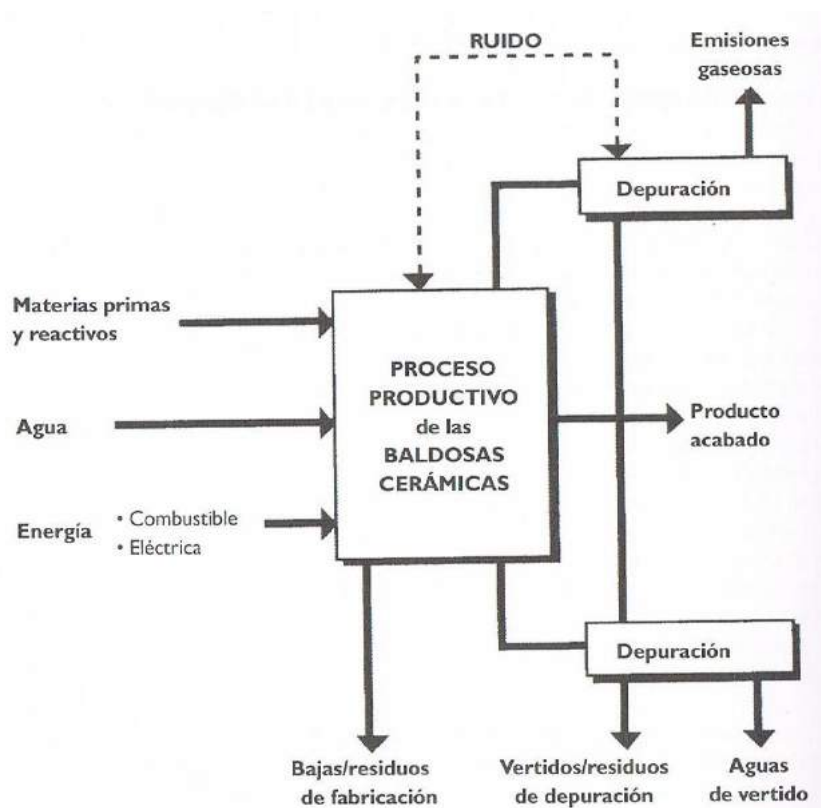


Fig. 1.22. Balance de materiales y energía para una fábrica de baldosas. Fuente: (van Gelder, 2004).

Sin embargo, el problema no debe ser subestimado, en particular en los casos donde el desarrollo industrial lleve a una maciza concentración de asentamientos productivos en una determinada área, ya que en estas condiciones, no está garantizada la eficaz dispersión de los contaminantes, condición indispensable para una parcial autodepuración del ambiente (van Gelder, 2004).

En lo que refiere a generar enfermedades en humanos, se destaca el saturnismo, producido por la exposición a metales en general y plomo en particular de los trabajadores, que ha disminuido en los últimos años debido a un mayor control higiénico-ambiental en la producción y al cambio del sistema productivo de baldosas, que pasó de un sistema de bicocción a uno de monococción en la gran mayoría de las empresas, y con ello se cambió también a la utilización de fritas sin plomo o con una mínima cantidad, debido a las mayores temperaturas de sellado, necesarias en el sistema de monococción (Calbo Paús, 2003).

En cuanto a la toxicidad de los pigmentos cerámicos, ésta viene dada por la toxicidad de los elementos que se emplean para su elaboración. Los constituyentes básicos de los pigmentos cerámicos, aparte de los

elementos formadores de red, son los elementos cromóforos, que son los que le otorgan a la estructura la capacidad pigmentante, y en la mayoría de los casos estos elementos son los llamados comúnmente “*metales pesados*” (Calbo Paús, 2003). Junto a estos metales pesados existen otros elementos químicos que, aunque son metales ligeros o no metales, se suelen englobar con ellos por presentar orígenes y comportamientos asociados; es éste el caso del arsénico, boro, bario y selenio. Dentro de los “*metales pesados*”, entonces, se distinguen dos grupos: *Oligoelementos o micronutrientes* y *metales pesados sin función biológica conocida*, estos últimos resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos (cadmio, mercurio, plomo, antimonio y bismuto) (Yagnentkovsky, 2011).

La toxicidad de los metales pesados está relacionada con su acción directa sobre los seres vivos, a través del bloqueo de las actividades biológicas, causando daños irreversibles en los diferentes organismos. El bloqueo de canales, la reacción de los cationes metálicos con sitios aniónicos de la pared de la membrana, o la capacidad de los metales pesados de atravesar las membranas celulares constituyen un factor crítico en muchas de sus acciones tóxicas. Además, la transferencia de los metales a través de la membrana también pueden estar implicados en su absorción, distribución en el cuerpo, y la excreción, y por lo tanto la transferencia a través de la membrana ayuda a determinar la toxicocinética de metal. Debido a su alta afinidad por las proteínas y muchas otras moléculas biológicas, los metales pesados no existen en los sistemas biológicos en una forma libre o independiente. Para que los metales pesados puedan ejercer su toxicidad sobre un ser vivo, deben encontrarse disponibles para ser captados por éste, es decir que el metal debe estar *biodisponible* (Yagnentkovsky, 2011).

El suelo acumula y concentra los metales pesados, debido a su capacidad de retención, sobre todo en las capas superficiales. Tiene lugar en la parte biológicamente más activa, de modo que los metales pueden ser fácilmente accesibles para los cultivos (Yagnentkovsky, 2011).

La *toxicidad crónica* son los efectos desfavorables para la salud derivados de la administración o exposición repetida a una sustancia durante periodos de tiempo muy largos (incluso toda la vida). Además, la toxicidad crónica también estudia los efectos derivados de la exposición (por inhalación) a sustancias que aún considerándose inertes, pueden causar daños en el pulmón por su estado, en forma de polvo inhalable. Además, existen otro tipo de efectos nocivos para la salud como son la irritación, la sensibilización, la corrosividad, etc. (Calbo Paús, 2003).

Desde el punto de vista de la toxicidad de los pigmentos cerámicos, el aspecto más importante es la toxicidad crónica. Los pigmentos y las materias primas empleadas para su producción, difícilmente van a producir efectos agudos, a no ser debido a imprudencias o accidentes, cada vez menos frecuentes por la aplicación de la Ley Laboral y al mayor conocimiento por parte de los trabajadores. Sin embargo, el

contacto con las materias primas durante la vida profesional puede acarrear efectos crónicos importantes, además de tener muy presentes también los posibles efectos mutagénicos y teratogénicos derivados de la exposición o el contacto con dichas sustancias (Calbo Paús, 2003).

La toxicidad aguda se mide por el valor de la DL_{50} , entendiendo como tal la cantidad de sustancia (en caso de administración oral, se expresa como mg de sustancia por kg de peso corporal del animal objeto de estudio) que provoca, después de una única aplicación (por vía oral, cutánea, etc.) la muerte del 50% de los individuos del grupo de animales sometidos a estudio (normalmente rata).

En lo referente a la toxicidad aguda de los pigmentos, es escasa aunque existen algunos casos. Un ejemplo de ello lo suponen los pigmentos de cromo. El cromo es un elemento peligroso para la salud, cuando se trata de cromo hexavalente, altamente tóxico, pero sin embargo el cromo trivalente es 1000 veces menos tóxico, tanto para el hombre como para animales y plantas. La prestigiosa agencia medioambiental American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), ha catalogado como agente carcinogénico de categoría A1 (carcinogénico probado en humanos) a los compuestos de cromo hexavalente, mientras que a los compuestos de cromo trivalente únicamente se les asigna la categoría A4 (no carcinógeno en humanos). Pigmentos tan usuales como el verde de óxido de cromo, el amarillo de cromo-titanio, o el negro de cromo-hierro en red de hematita, presentan cromo en forma únicamente trivalente. Además, al tratarse de estructuras altamente estables, insolubles en agua, en medios alcalinos y en ácidos minerales, los elementos no están biodisponibles. Es decir que, en caso de intoxicación, esta sería por ingestión accidental. Del mismo modo, el antimonio contenido en el amarillo de cromo-titanio no es biodisponible (Calbo Paús, 2003).

El color rojo en cerámica es el más insatisfactorio por razones de síntesis y toxicidad. Para ciertas aplicaciones puede ser utilizado el pigmento de sulfoseleniuro de Cadmio, desde 1909, que produce coloraciones naranjas y rojas y se considera una sustancia peligrosa debido a la presencia de Cd, a pesar de demostrarse la no biodisponibilidad del Cd^{2+} en las disoluciones sólidas $Cd(S_xSe_{1-x})$ y a pesar de encapsular dicha disolución sólida en cristales de circón. En 1992, el ACGIH limitó la presencia en atmósfera de trabajo del Cd^{2+} integrado en algunas partículas sólidas, a 10 mg/Nm^3 en el caso de las partículas con tamaño inferior a $100\mu\text{m}$, y a sólo 2 mg/Nm^3 para las partículas $<10\mu\text{m}$ (respiratorias). El Cd es un metal carcinogénico probado en animales y nivel A2 (posiblemente carcinógeno en humanos) según ACGIH (Monrós y col., 2003).

En numerosos pigmentos la estructura cristalina en la que se aloja el cromóforo evita la biodisponibilidad del mismo. Sin embargo la exposición repetida a las materias primas, que no están en una red cristalina tan estable, incrementa la biodisponibilidad. Aunque como ya fue mencionado, los efectos agudos no son importantes, si lo pueden llegar a ser los efectos crónicos, en forma de cáncer, enfermedades

respiratorias, o saturnismo, debido a la intoxicación por plomo (Calbo Paús, 2003).

Por otra parte, también la utilización de *mineralizadores* en la síntesis de pigmentos, provoca problemas medioambientales: introducción al medio ambiente de residuos tóxicos y peligrosos, contaminación de las aguas, emisión de efluentes contaminantes a la atmósfera (Vicent, 1998).

A continuación se comentan los aspectos más significativos acerca de su toxicidad tanto aguda como crónica, según la estructura cristalina, de algunos pigmentos cerámicos más utilizados técnicamente (Calbo Paús, 2003):

a) Rutilo: Los pigmentos basados en red de rutilo incorporan como cromóforos al Ni, Sb, Nb, W, Mn, etc. y poseen tonalidades en su mayor parte amarillas. Todos ellos poseen una toxicidad aguda despreciable, siendo la DL₅₀ superior a 5000 mg/kg en todos los casos. En cuanto a su toxicidad crónica, no se observan efectos nocivos debido a la nula biodisponibilidad elemental, si bien algunos pigmentos con cantidades importantes de antimonio en su formulación son susceptibles de catalogarse como compuestos de antimonio, clasificados como peligrosos según la legislación vigente.

b) Espinela: Es la estructura que más pigmentos ha originado. En su composición se pueden encontrar prácticamente todos los metales de transición, sin embargo su toxicidad aguda es despreciable, presentando valores de DL₅₀ oral en rata superior a 5000 mg/kg. Los átomos en la red de espinela presentan enlaces fuertes que aun en concentraciones ácidas similares a las de los jugos gástricos presentan una solubilidad casi nula, con lo que la biodisponibilidad de los metales es inexistente. Aun así, y de acuerdo con la legislación, determinadas espinelas con cantidades importantes de níquel, cobalto o cromo podrían clasificarse como peligrosa.

c) Badeleyita-casiterita-corindón-circón-ganate-esfena: Este grupo incluye numerosos pigmentos de muy diversas estructuras, y que incorporan elementos como Mn, Sn, Cr, o V; sin embargo, la DL₅₀ oral en rata presentan valores superiores a 5000 mg/kg por lo que cabe suponer que su toxicidad aguda es despreciable.

d) Pigmentos encapsulados: Este grupo de pigmentos incluye los pigmentos de Cd y Se encapsulados, dos elementos que son altamente tóxicos. Sin embargo estos presentan valores de DL₅₀ oral en rata superiores 5000 mg/kg, por lo que cabría no considerarlos tóxicos en base a su toxicidad aguda. Han sido empleados habitualmente en la decoración, incluso de vajillería doméstica, derivándose su principal problemática durante la preparación del mismo, en los procesos síntesis donde emiten ciertas cantidades de Se y Cd biodisponibles.

e) Pirocloro: El antimoniato de plomo, $Pb_2Sb_2O_7$, también conocido como amarillo de Nápoles, es considerado el colorante más antiguo. Es un ejemplo de pigmento que tradicionalmente se ha utilizado mucho y ahora está en desuso debido a su problemática. Pese a que presenta un valor de DL_{50} superior a 5000 mg/kg y por tanto no cabe considerar efectos agudos, se han observado que puede producir efectos perjudiciales y disfunciones en la síntesis de hemoglobina por parte del organismo a largo plazo, debido principalmente al plomo presente en la formulación. Además, al igual que todos los compuestos de plomo se han catalogado como embriotóxicos, y pueden presentar graves problemas ambientales en caso de ser vertidos al entorno. Por todo esto, ha sido sustituido por otros menos peligrosos y fáciles de manejar como el amarillo de praseodimio-circón o el de rutilo.

f) Olivino-fenacita-periclasa: Presentan importantes cantidades de cobalto y en algunos casos níquel. Es por ello que algunos de estos tienen valores de DL_{50} inferiores a 1600 mg/kg, debido al cobalto soluble en ácidos. En cuanto a su toxicidad crónica, no se tienen datos fiables, pero al igual que la mayoría de los compuestos con cobalto poseen propiedades sensibilizantes, lo cual habla de su potencialidad como tóxico crónico.

Además de estos pigmentos, también existen óxidos simples que por su capacidad colorante se emplean directamente como pigmentos o bien se utilizan como materias primas para producir los anteriores. Entre estos, cabe destacar los correspondientes a los metales de transición como el cobre, cromo, manganeso, cobalto, hierro o níquel, cuyas propiedades tóxicas se pueden resumir en (Calbo Paús, 2003):

a) Óxido de hierro (Fe_2O_3): Presenta un valor de DL_{50} superior a 5000 mg/kg y tampoco se conocen efectos irritativos ni sensibilizantes debido al contacto con el mismo, por lo que hay que descartar su capacidad como tóxico agudo. Respecto a su toxicidad crónica, no se conocen enfermedades atribuibles a la manipulación de óxido de hierro, aunque ciertas especies inhaladas, cuando se hace en forma de polvo muy fino, pueden provocar cáncer de pulmón.

b) Óxido de cromo (Cr_2O_3): El óxido de cromo empleado en cerámica es el correspondiente a cromo trivalente, cuya toxicidad aguda es despreciable ($DL_{50} > 5000$ mg/kg). Tampoco se han observado efectos de toxicidad crónica atribuibles a cromo trivalente. En cambio, como ya fue mencionado, los compuestos de Cr hexavalente son mucho más tóxicos. Así el cromo trivalente en ambientes alcalinos a altas temperaturas y atmósfera oxidante (condiciones que se dan con frecuencia en la calcina cerámica) se oxida para dar cromatos (CrO_4^{2-}), compuesto de Cr(VI) clasificado como carcinógeno de categoría A1 según la ACGIH. Por tanto el óxido de Cr(III) no es peligroso por sí mismo, pero es un importante precursor de especies como cromatos que sí lo son.

c) Óxido de cobalto (Co_3O_4 , CoO): Se utiliza principalmente el Co_3O_4 , y en menor medida el CoO . Este último presenta un valor de DL_{50} en rata de 202 mg/kg, pero la espinela de cobalto no presenta toxicidad aguda. En cuanto a su toxicidad crónica, una exposición prolongada a los compuestos de cobalto puede causar graves daños sobre el tracto respiratorio, siendo considerados en muchos países compuestos carcinogénicos. El efecto carcinógeno del Co^{2+} se limita a animales, pero no afecta a humanos (nivel A3) no obstante, se considera como una sustancia tóxica en contenido total en partículas. Además, presentan efectos de sensibilización e irritación por lo que se aconseja utilizar medidas protectoras adecuadas. Se ha observado que la estructura de willemita azul, es beneficiosa, ya que minimiza el contenido de Co^{2+} en el pigmento y mejora su tonalidad.

d) Óxido de cobre (Cu_2O): Es un elemento esencial para los hombres y animales, si bien estudios de toxicidad aguda de este elemento revelan un valor de DL_{50} oral en rata de 470 mg/kg para el Cu_2O , y se clasifica como sustancia nociva. Sobre su toxicidad crónica se tiene bastante desconocimiento, aunque se sabe que ciertas especies animales son sensibles al Cu(II) .

e) Óxido de níquel (NiO , NiO_2): Los óxidos de níquel se utilizan ampliamente en la producción de pigmentos cerámicos pese a tratarse de un compuesto altamente peligroso. Pueden producir sensibilización, aunque su mayor peligrosidad viene dada por su toxicidad crónica (A1 según la ACGIH), con lo cual debe evitarse por todos los medios la exposición repetida y prolongada en el tiempo a estas sustancias.

f) Óxido de manganeso (MnO_2): No presenta toxicidad aguda, aunque sí crónica. La ingestión prolongada provoca acumulación en el organismo, lo que origina síntomas neurológicos semejantes a los que provoca el Parkinson, de ahí que se recomiende tomar las precauciones necesarias para trabajar con este tipo de productos.

1. 4. 2 Incorporación de residuos en matrices cerámicas

La **inmovilización y solidificación** de residuos contaminantes, fue implantada en el sector comercial desde hace más de 20 años y hace diez es objeto de creciente interés por parte de ingenieros y científicos medioambientales. Se ha convertido en un proceso estandarizado único para el tratamiento y gestión de residuos tóxicos y peligrosos líquidos y, en especial, de los que contienen metales pesados.

El término "**inmovilización o estabilización**" se refiere a aquellas técnicas que reducen el riesgo potencial de un residuo al convertir sus contaminantes en sus formas menos solubles, móviles o tóxicas. La naturaleza física o las características de manejo no cambian necesariamente con la estabilización. "**Solidificación**" engloba aquellos procesos desarrollados para encapsular el residuo en un sólido monolítico de alta integridad estructural. La encapsulación puede ser en finas partículas de residuo (microencapsulación) o en un gran bloque

o contenedor de residuos (macroencapsulación). La solidificación no implica necesariamente una interacción química entre los residuos y los reactivos solidificantes, pero puede ligar mecánicamente el residuo al monolito. La migración contaminante es restringida al decrecer drásticamente la superficie expuesta a lixiviación y/o al aislar los residuos dentro de una cápsula impenetrable (Colombo y col., 2003; Cullinane y col., 1986).

Por lo interesante de esta técnica para la gestión de desechos, se han realizado diferentes estudios en lo que refiere a la incorporación de residuos industriales en diversas matrices cerámicas, obteniendo efectividad en los resultados. Dentro de las líneas de investigación, se destacan los siguientes ejemplos:

- Introducción de residuos, generados por el propio sector cerámico, chamota procedente de tiesto cocido de gres porcelánico y tiesto crudo, lodos y agua procedente de las diferentes operaciones de limpieza, así como también residuos procedentes de otros sectores, vidrio procedente de su reciclado, en la obtención de una baldosa ecológica integral, y diseño de un engobe y esmalte con dichos residuos (Lázaro y col., 2012).
- Inmovilización de lodos, provenientes del tratamiento de agua residual del proceso de electrodeposición de cromo y níquel sobre cobre de la empresa Prolex S.A.-Costa Rica. Se evaluó la eficacia de tres tipos de materiales cementantes: cemento Portland/carbonato de calcio (50/50 y 75/25); y cemento Portland/puzolana (85/15). Con el fin de determinar si el lodo se puede disponer en un relleno sanitario (Rica y col., 2009).
- Estudio del efecto producido en el clinker de cemento Portland, usando virutas de cuero, curtidas con sales de cromo, como parte del proceso. La modificación estructural por la presencia de cromo en la estructura del silicato trae consecuencias en la velocidad de hidratación, resistencia mecánica y distribución de poros (Trezza & Scian, 2007).
- Estudio de la factibilidad de utilizar la virutas de hierro en la industria metal-mecánica como medio reactivo para transformar Cr(VI) en efluentes. Se reportó que se puede reducir hasta el 95% del Cr(VI) presente en efluentes en concentraciones iniciales que van de 100 a 300 ppm (mg/L). El proceso se lleva a cabo en presencia de iones comúnmente presentes en efluentes contaminados (carbonatos, sulfuros, cloruros y compuestos orgánicos) (Luna y col., 2006).
- Se informó sobre el uso de cerámica roja (restos de tejas en polvo) en la producción de cemento, como adición puzolánica. Se realizaron diferentes formulaciones de mezclas mediante la incorporación de hasta un 30% en peso de proporciones de residuos reciclados. Determinándose el uso potencial de estos materiales de desecho para

producir cemento puzolánico con tonalidad rosada (Lavati y col., 2009).

- Reutilización de residuos galvánicos en el desarrollo de pigmentos cerámicos, incorporándolos en la red matriz. Existen variedad de investigaciones al respecto, las cuales se detallan en el apartado siguiente.
- Por último, se destaca la vitrificación como el proceso más seguro para tratar desechos peligrosos y convertirlos en resistentes a la lixiviación. Existen diferentes métodos de vitrificación, de acuerdo con el estado físico y la composición de los residuos (Colombo y col., 2003). Esta es una técnica ampliamente aplicada en la industria del reciclado de vidrio (Bernardo y col., 2010; Colombo y col., 2003).

1. 4. 3 Pigmentos cerámicos sintetizados a partir de residuos ricos en cromo

En un planeta donde la elaboración creciente de productos va de la mano de la generación de desechos, todas las técnicas y/o tecnologías dirigidas a contrarrestar este efecto, con el fin de disminuir el impacto ambiental, se tornan importantes. Además de la incorporación de desechos industriales en matrices que permiten mantenerlos inmóviles y estables, es importante también la reutilización de los mismos, ya que el reciclado de materiales, que son subproductos o efluentes de desecho de varios procesos, sirven como materias primas alternativas en otros. El procedimiento de acondicionar un material (residuo) para reincorporarlo a la línea de producción, permite revalorizarlo, reducir costos de producción y reducir el impacto al medioambiente (Castells, 2012).

En el Capítulo 6 del presente trabajo de tesis, se abordará el desarrollo de pigmentos cerámicos a partir de un residuo proveniente de la industria metalmeccánica rico en cromo. Por tal motivo a continuación se describen algunas particularidades del impacto ambiental y toxicológico del cromo, así como también una revisión de los pigmentos cerámicos realizados a partir de desechos galvánicos, siendo ésta una práctica muy difundida.

El cromo es el segundo contaminante inorgánico de aguas subterráneas más abundante en sitios de desechos peligrosos. Se observó que Cr(III) se oxida fácilmente a Cr(VI) cuando están presentes condiciones de oxidación típicas. Como se mencionó, la toxicidad de Cr depende principalmente de su forma química. Los compuestos de cromo trivalente son mucho menos tóxicos que el Cr hexavalente, ya que el cromo hexavalente es muy móvil y peligroso para la salud humana por inhalación, contacto con la piel y la ingestión, siendo altamente tóxico, carcinógeno y mutagénico para los organismos vivos, en concentraciones muy bajas en agua (Elizário y col., 2011).

La cantidad de cromo que se encuentra en el medio ambiente proviene principalmente de emisiones industriales. Las emisiones naturales a la atmósfera se estiman en unas 58.000 toneladas al año, mientras que las de la industria se aproximan a 100.000 toneladas anuales. El límite permitido en aguas residuales es de 5.0 mg/L (“Decreto Nacional 2020/2007 de la ley N° 2214/06,” 2007). El instituto Nacional Español de Salud y Seguridad en el Trabajo recomienda que la cantidad de compuestos de cromo (VI) manipulado no debe sobrepasar 1 microgramo/m³ durante 10 horas de trabajo al día (Muñoz y col., 2002).

Existen una amplia variedad de trabajos de investigación que reportan la incorporación de residuos de otras industrias en el desarrollo de pigmentos, principalmente a partir de desechos galvánicos. La gran importancia de ello es, como ya fue mencionado, reducir la cantidad de material de descarte potencialmente tóxico al medioambiente y a su vez, lograr la ampliación de la paleta de colores ya existente, ya que la composición de los mismos generalmente es una combinación de diversos metales de transición cromóforos (Cr, Fe, Co, Ni, etc.). A continuación se citan algunas investigaciones de relevancia, en lo que refiere a pigmentos cerámicos basados en cromo:

- Pigmentos cerámicos negros (Ni,Fe)(Fe,Cr)₂O₄ a partir de lodos ricos en Cr/Ni y lodos de galvanización ricos en Fe (Costa y col., 2008). Formulaciones a partir de varios lodos galvánicos (Hajjaji y col., 2011)
- Síntesis de diversos pigmentos: casiterita (Sn,Cr)O₂, malayaita rosa-roja de cromo-estaño Ca(Cr,Sn)SiO₅, granate de verde victoria Ca₃Cr₂Si₃O₁₂ y corindón rosado/verde de alúmina de cromo (Cr, Al)₂O₃, mediante el uso de lodos ricos en Al generados en la unidad de tratamiento de aguas residuales de una planta industrial de anodizado o recubrimiento superficial y un lodo de galvanización del proceso de recubrimiento de Cr/Ni (Costa y col., 2007).
- Síntesis de esfena rosa de cromo y verde Victoria a partir de residuos galvánicos (Andreola y col., 2008). Síntesis de gahnita y malayaita rosa empleando agua de lavado (Costa y col., 2008; Lazãu y col., 2007; Taylor y col., 2010). Destacándose la esfena rosa como red matriz mayormente empleada en el desarrollo de pigmentos a partir de residuos.
- Reutilización de lodos ricos en Al, galvánicos de Cr/Ni, arena de fundición y restos de cortes de mármol como materia prima para la producción de pigmentos rojos (esfena de Cr), marrones (titanita) y amarillos-marrones (rutilo) (Hajjaji y col., 2012). Desarrollo de pigmentos con fase rutilo y perovskitas (Hajjaji y col., 2010, 2011). Estudio de pigmentos con estructura de espinela CoAl₂O₄ (Zaychuk & Iovleva, 2013).

- ▣ Producción de un pigmento verde CoCr_2O_4 , mediante agentes alcalinos, producido con cromo recuperado de residuos de la industria del curtido del cuero (Eliziário y col., 2011).
- ▣ Existe también, una Patente comercial del proceso productivo de pigmentos cerámicos inorgánicos a partir de residuos industriales y la mezcla de óxidos metálicos, donde se incluyen también resultados colorimétricos obtenidos (Batista Labrincha y col., 2010).

CAPÍTULO 2

MATERIALES, METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La metodología implementada a lo largo de todo el trabajo de investigación, se organizó de la siguiente manera:

- Se utilizó el método cerámico para la síntesis de todos los pigmentos desarrollados.
- Se realizaron los análisis DRX e FTIR de cada muestra, como técnicas complementarias, para la determinación de la formación del pigmento buscado, identificación de fases cristalinas y entornos atómicos.
- A su vez, se utilizaron otras técnicas de análisis que complementaron el estudio (TG-ATD y SEM/EDAX).
- Para estudiar el desarrollo de color de cada uno de los pigmentos, se realizó un test de coloración sencillo sobre placas cerámicas porosas, incorporando 5% en peso de pigmento en esmaltes fritados y micronizados transparentes, utilizados comúnmente en la industria cerámica, para procesos de mono- y bi- cocción. Posteriormente, sobre los vidriados, obtenidos luego del tratamiento térmico, se midieron los parámetros $CIE L^*a^*b^*$, como una medida estandarizada del color desarrollado por cada pigmento, en la matriz vítrea. A su vez, se midieron los espectros de reflectancia difusa UV-Vis, que permitieron explicar los motivos de la coloración observada.
- Finalmente, se evaluó la performance del residuo incorporado en matrices vítreas, con el fin de inmovilizarlo y estabilizarlo. Para ello, se realizó un procedimiento previo de acondicionamiento del material. El residuo, también fue adicionado a una pasta cerámica para gres. Para ello, se moldearon discos y barras de gres porcelánico conteniendo 5 y 10% en peso del residuo acondicionado (RA), para ensayar algunas propiedades tecnológicas (porosidad, densidad aparente, contracción lineal, coeficiente de dilatación, color y módulo de elasticidad) y compararlas con el material sin la incorporación del residuo. Por último, se realizaron los ensayos de lixiviado de las muestras y posteriormente la determinación de Cr(VI) en solución acuosa, con la técnica de difenilcarbazida.

A continuación se describen detalladamente cada uno de los materiales, metodologías, procedimientos y técnicas utilizadas.

2. 1 MATERIALES UTILIZADOS

2. 1. 1 Reactivos químicos pro análisis

Los reactivos, empleados para la síntesis de pigmentos cerámicos por el método cerámico se indican en la Tabla 2.1. Todos los materiales de partida han sido óxidos y carbonatos en forma de polvo fino para favorecer la velocidad de reacción y de elevada pureza.

En el caso de los pigmentos basados en cromo, desarrollados en el Capítulo 6, fue utilizado el residuo acondicionado (RA), en remplazo del reactivo puro Cr₂O₃.

Tabla 2.1. Reactivos empleados en la síntesis de pigmentos cerámicos.

Reactivos precursores	Proveedor	Pureza (% peso)	Granulometría (μm)	N° Id. CAS
TiO ₂ -anatasa	Aldrich	99.9	< 44	1317-70-0
Cr ₂ O ₃ - eskolaita	BDH	99	< 44	1308-38-9
Fe ₂ O ₃ - hematita	Riedel-de Haën	97	< 44	1309-37-1
Sb ₂ O ₃	Riedel-de Haën	99.5	< 44	1309-64-4
Nb ₂ O ₅	Aldrich	99.9	< 44	1313-96-8
Ta ₂ O ₅	Aldrich	99.99	<5	1314-61-0
ZnO - zincita	Merck	99	< 154	1314-13-2
Mn(CH ₃ COOH) ₂	Merck	99.9	< 44	638-38-0
CoCO ₃	Aldrich	99.99	< 44	513-79-1
NiCO ₃ .2Ni(OH) ₂ .4H ₂ O	BDH	99.93	< 44	39430-27-8
CuO	Riedel-de Haën	99.66	< 44	1317-38-0
TeO ₂	Sigma-Aldrich	99.99	< 44	7446-07-3
La ₂ O ₃	Mallinckrodt	99.99	< 44	1312-81-8
Nd ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	99.99	< 154	1313-97-9
Gd ₂ O ₃	Sigma -Aldrich	99.99	< 154	12064-62-9
Dy ₂ O ₃	Sigma- Aldrich	99.99	< 154	1308-87-8
Er ₂ O ₃	Sigma- Aldrich	99.99	< 154	12061-16-4
Tm ₂ O ₃	Sigma- Aldrich	99.99	< 154	12036-44-1
Yb ₂ O ₃	Sigma- Aldrich	99.99	< 154	1314-37-0
Residuo de cromo (RA)Cr ₂ O ₃ -eskolaita	Industria metalmecánica	~60*	<< 20	-
Al ₂ O ₃ - Corindón	Riedel-de Haën	99	< 154	1302-74-5
CaCO ₃	Riedel-de Haën	99	< 154	471-34-1
SnO ₂ - Casiterita	Aldrich	99.9	< 44	18282-10-5
SiO ₂ - Cuarzo	Merck	99.9	< 800	14808-60-7
H ₃ BO ₃	Aldrich	99.999	< 800	10043-35-3

*Valor aproximado por análisis EDAX

2. 1. 2 Residuo de la industria metalúrgica rico en Cromo

Las industrias metalúrgicas poseen, dentro de los procesos productivos, tratamientos superficiales, tales como el cromado y niquelado. El proceso de cromado origina como efluente soluciones conteniendo Cr(VI), que una vez tratados se obtiene un residuo sólido conteniendo Cr(III), entre otros metales (Panigatti y col., 2008; Panigatti y col., 2006).

El residuo industrial en estudio, al cual se llamará de ahora en más *residuo original* (RO), proviene de una empresa metalmecánica de la ciudad de Rafaela-Santa Fe. El residuo sólido RO, surge del sistema de tratamiento del efluente en la industria, en el cual se reduce el Cr(VI) con sulfito de sodio y posteriormente se realiza la neutralización del mismo con hidróxido de sodio, por lo que el residuo final tiene alto contenido de cromo. El RO tiene aspecto pulverulento formado por pequeños granos de color verde y blanco, su aspecto se muestra en la fotografía de la Figura 2.1.



Fig. 2.1. Fotografía del residuo industrial rico en cromo RO.

En el Gran Buenos Aires los vertidos industriales de efluentes a ríos y arroyos, se estiman en aproximadamente 300.000 t/año de residuos peligrosos, 250.000 t/año de barros tóxicos, 500.000 t/año de solventes diluidos y 500.000 t/año de efluentes con metales pesados. Estos aportes causan graves daños a la comunidad y al ecosistema (CRICYT-Pág. Web 5).

Por otra parte, la viruta de "cuero en azul" es otro desecho que se produce en grandes volúmenes y contiene cromo. Considerando que en Argentina se procesan actualmente 12 millones de pieles vacunas (peso promedio 25 kg/piel) y que se producen 125 Kg de virutas curtidas al cromo (humedad 55%) por cada tonelada de piel procesada, la industria curtidora argentina dispone diariamente 150 toneladas de virutas con cromo. El 75% de la industria curtidora está concentrada en la Pcia. de Bs. As., se originan en esta provincia 112.5 toneladas de virutas/día (INTI-Pág. Web 6).

En este contexto, es necesario contrarrestar el vertido de residuos, incorporándolos en un medio donde el impacto ambiental se reduzca. Por lo que, realizar un procesamiento de solidificación y estabilización en matrices cerámicas, resulta ser una alternativa adecuada y con gran potencial.

2. 1. 2. 1 Acondicionamiento del residuo industrial

Se realizó la identificación del material RO, para poder trabajar con el mismo y así determinar el adecuado acondicionamiento, que permita su aplicación en matrices cerámicas, sin inconvenientes.

En la Figura 2.2, se demuestra un esquema del tratamiento, caracterizaciones fisicoquímicas y aplicaciones realizadas a partir del residuo sólido RO, que se describen a continuación y cuyos resultados se detallan en el Capítulo 6.

En una 1° etapa: sobre el RO se realizaron determinaciones fisicoquímicas incluyendo la aplicación de diferentes técnicas y ensayos: DRX, FTIR, humedad, pérdidas por calcinación y pH en disolución acuosa.

Luego en la 2° etapa: se procedió al triple lavado del RO (con agua desionizada) y filtrado (empleando papel de filtro banda azul). Este tratamiento se determinó luego de los resultados obtenidos en la 1° etapa, que manifestaron la presencia de sales solubles (principalmente sulfatos), acompañando al sólido rico en cromo.

En la 3° etapa: se separó el material sólido retenido en el filtro y fue secado al aire, en cristalizadores. Luego se realizaron los análisis TG-DTA, FTIR y de DRX de la muestra seca del residuo, al que se llamará de ahora en más *residuo lavado y seco* (RL). A su vez, se efectuó el mismo análisis a la muestra *sólida cristalizada del agua de lavado* del residuo (AL).

En la 4° etapa: se calcinó el RL durante 3 horas a 1000°C en horno mufla, con moliendas intermedias. De esta manera, se obtuvo finalmente el *residuo acondicionado* (RA). Del mismo se tomaron muestras para realizar análisis DRX, FTIR y SEM/EDAX.

El RA, principalmente Cr₂O₃ (ver Capítulo 6), cumple las condiciones para ser reutilizado posteriormente, como se propone en esta tesis, en:

- Su aplicación directa como colorante de esmaltes cerámicos transparentes, típicos de la industria cerámica.
- Su aplicación directa como colorante de pasta cerámica utilizada para gres porcelánico.
- Su aplicación como materia prima en formulaciones de pigmentos cerámicos tipo a base de cromo, en remplazo de la cromita Cr₂O₃ pura.

Finalmente, para garantizar la inmovilización y estabilización del RA en las matrices cerámicas, se realizó un procedimiento de lixiviación y cuantificación de Cr(VI), descrito en la sección 3.5 de este Capítulo.

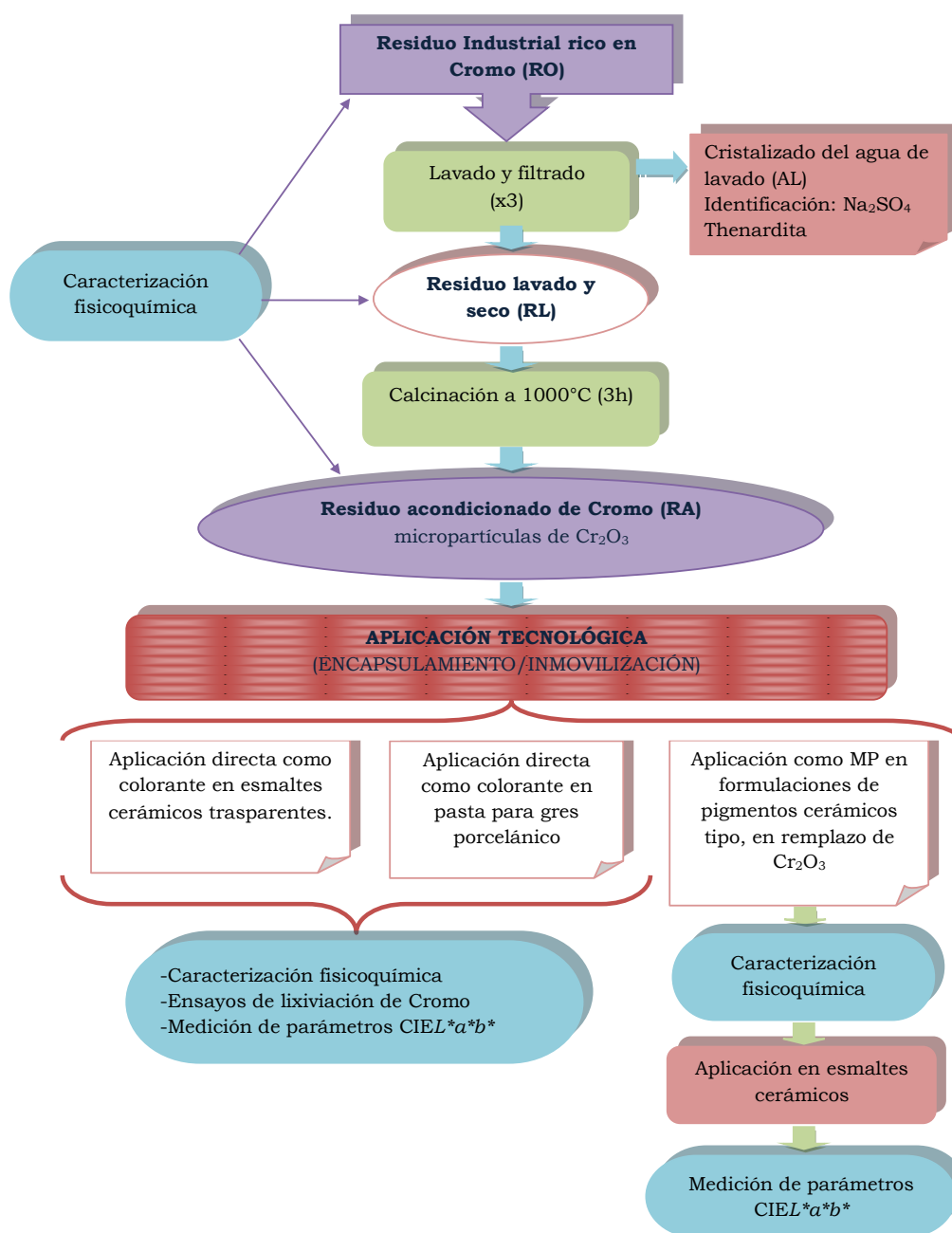


Fig. 2.2. Esquema metodológico utilizado para el residuo industrial de cromo.

2. 1. 3 Esmaltes fritos y micronizados

Se emplearon tres tipos de esmaltes fritos transparentes, dos de ellos, la Frita C (FC) y el Micronizado (MD), tienen alto porcentaje de sílice. En consecuencia, tendrán un punto de fusión relativamente alto, 1000°C para FC y 1100°C para MD, lo cual permite que se completen las reacciones del bizcocho cerámico durante el proceso de monococción, mientras que el esmalte alcanza su punto de reblandecimiento máximo y fluye. La diferencia entre ambos, además de la variación en la composición en otros óxidos, es el procesamiento de micronizado previo en el caso de MD, respecto a FC.

La otra frita transparente empleada, Frita A (FA), tiene un alto contenido de plomo, por lo que posee un punto de reblandecimiento menor (800°C), adecuado para procesos de bicocción y da lugar a esmaltes más brillantes aunque de menor resistencia mecánica.

A su vez, una cantidad de óxido de boro significativa, como formador de vidrio, está presente en las tres fritas y es mayor el porcentaje en FC. Por otra parte, el contenido de Al₂O₃ también es mayor en FC.

Por otra parte, se utilizó también un esmalte con Frita opaca (FB), la cual contiene el ZrO₂, causante del efecto opacificante. Este esmalte, también se caracteriza por una cantidad significativa de CaO y por el hecho de que es la única frita que contiene algo de ZnO en la formulación. En este caso, se espera un alto punto de reblandecimiento, por lo que este material puede ser utilizado en procesos de monococción.

Las composiciones aproximadas de los esmaltes fritados, expresadas en porcentaje en peso equivalente al óxido, se presentan en la Tabla 2.2.

La medición de la difracción de rayos X no son adecuados para la caracterización de fritas y esmaltes ya que estos materiales son amorfos. No se detectan picos de difracción; en su lugar, se observa una banda ancha centrada cerca de 2θ = 27° (para FA) y 23° (para FB, FC y MD), como se puede ver en trabajos previos a esta tesis (Lavati y col., 2008).

Tabla 2.2. Composición aproximada en óxidos, de las fritas cerámicas (% en peso).

Fritas	Óxidos (% peso)									
	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	PbO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	ZnO
FA (800 °C)**	3	2	4	-	30	5	6	50	-	-
FB (1000 °C)*	3	1	11	-	-	16	7	45	14	3
FC (1000 °C)*	6	2	4	-	-	16	10	62	-	-
MD (1100 °C)*	4.5	4.5	5	5	-	8	8	65	-	-

*Para monococción; **Para bicocción

Con el fin de analizar las unidades estructurales presentes en cada frita, se aplicó espectroscopia FTIR. El patrón espectral de cada una, fue informado en un trabajo previo (Lavati y col., 2008). La asignación espectral se llevó a cabo por comparación con los espectros de los vidrios de borato y silicato ya reportadas (Okuno y col., 2005; Weir & Schroeder, 1964).

En dicho trabajo, la banda más intensa, centrada en el rango 1070-1010 cm⁻¹, presente en todos los materiales, se puede asignar al estiramiento antisimétrico Si-O, mientras que la banda de intensidad media observada alrededor de 475-400 cm⁻¹ pertenece a las

deformaciones OSiO de los grupos tetraédricos SiO_4^{4-} desordenados presentes en la sílice amorfa SiO_2 y silicatos tridimensionales (Lavati y col., 2008).

El patrón espectral de FB, es idéntica a las registradas para FC y MD.

Las características principales que permiten la diferenciación entre los tipos de fritas, con mayor contenido de B_2O_3 , es la banda de mediana intensidad de alta energía ubicada a 1400 cm^{-1} en los materiales FB, FC y MD, y la absorción de mediana intensidad situada alrededor de 700 cm^{-1} . De acuerdo con los espectros reportados, para una frita opaca (Frita B), pero de similar composición que FC la banda fuerte a 1400 cm^{-1} es una característica distinguible de aniones de cadena $(\text{BO}_2)_n^{n-}$ similar a la estructura de metaborato de sodio cristalino y también al piroborato de Mg. Los grupos BO_3^{3-} son fácilmente identificables por una fuerte absorción por encima de 1000 cm^{-1} , una banda fuerte en la región $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ y uno o dos bandas más débiles por debajo de 700 cm^{-1} (Lavati y col., 2008).

Se obtiene el mismo patrón espectral cuando cada esmalte se trata térmicamente dentro del rango $725\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$, lo que sugiere que la disposición estructural y la composición en estos materiales se mantienen después de la cocción y enfriamiento, en ausencia de pigmento (Lavati y col., 2008).

En cuanto a los parámetros colorimétricos $\text{CIEL}^*a^*b^*$ de los esmaltes calcinados a las temperaturas de maduración correspondientes (Tabla 2.3), se distingue la elevada luminosidad (L^*) para todos los esmaltes. A su vez, para el vidriado opaco (FB), se destaca los valores de a^* y b^* cercanos al eje de coordenadas (0;0), correspondiente a la tonalidad blanca y opaca del esmalte. En la FA se detecta un elevado valor de la cromía amarilla ($+b^*$) con un leve tono verdoso ($-a^*$), mientras que los vidriados con FC y MD tienen valores cromáticos menores con par $+a^*$ y $+b^*$.

Por otra parte, los esmaltes industriales se acondicionaron previamente. El MD es proporcionado de manera micronizada (tamaño de partícula $\ll 44\mu\text{m}$), mientras que los esmaltes fritos, son proporcionados en forma de ojuelas vítreas y se realiza previo a su uso, un tratamiento de molienda, en molino mortero Fritch Pulverisette con cuerpo de ágata, y posterior tamizado, pasante a malla #325, logrando obtener un material en polvo de tamaño $< 44\text{ }\mu\text{m}$.

Tabla 2.3. Parámetros colorimétricos $\text{CIEL}^*a^*b^*$ de los vidriados con los diferentes esmaltes cerámicos.

Fritas	L^*	a^*	b^*
FA (800°C)	83.55	-1.83	20.89
FB (1000°C)	89.02	-0.05	0.03
FC (1000°C)	83.09	1.79	11.24
MD (1100°C)	82.14	3.39	6.35

2. 1. 4 Pasta cerámica para gres porcelánico

El gres porcelánico es un tipo de revestimiento con baja absorción de agua (<0.1%) y alta resistencia mecánica, que se obtiene por cocción de las materias primas homogeneizadas (cuarzo, caolinita u otras arcillas y feldspatos principalmente) a elevada temperatura ($\geq 1200^{\circ}\text{C}$), hasta que el cuerpo cerámico gresifica (Barba y col., 2002, Lavat y col., 2007).

Se utilizó una pasta cerámica blanca, que fue formulada para ser empleada industrialmente en la fabricación de pisos y revestimientos de gres porcelánico. Su composición se detalla en la Tabla 2.4, determinada por XRF.

Tabla 2.4. Composición de la pasta cerámica (en % en peso de óxidos).

SiO₂	Al₂O₃	Na₂O	K₂O	CaO	Fe₂O₃	P₂O₅	TiO₂	MgO	SO₃
64.781	23.223	2.727	2.568	0.637	0.598	0.463	0.390	0.244	0.166
V₂O₅	ZrO₂	MnO	SrO	Rb₂O	CuO	PPC			
0.060	0.038	0.025	0.016	0.015	0.009	4.040			

Dicha pasta, fue utilizada por un lado para la elaboración de placas porosas de 4 x 5 cm² de dimensión, sobre las cuales se realizaron posteriormente los ensayos de esmaltado. Fueron conformadas por colada de barbotina (densidad 1.6 g/cm³) en moldes de yeso. Secadas al aire y calcinadas a 1000°C en horno mufa eléctrica, a una velocidad de calentamiento 15°C/min y retención de 1 hora a 573°C, para asegurar la transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$ del cuarzo.

Por otro lado, se realizaron las pruebas de coloración de la pasta, por la adición directa de 5 a 10% de RA. Para ello se conformaron discos prensados, de aproximadamente 3 cm de diámetro y 0.5 cm de espesor, aplicando una fuerza de 6 Ton, para compactar el material. Se calcinaron a 1200°C en horno tubular, con una velocidad calentamiento de 15°C/min y enfriamiento de 10°C/min, con una meseta a los 573°C.

Para realizar los análisis fisicoquímicos por DRX y FTIR de la pasta con y sin colorante (RA), se tomaron muestras calcinadas a varias temperaturas hasta 1200°C y luego se molturaron para obtener un polvo fino.

La caracterización fisicoquímica de la pasta sin colorante, a diferentes temperaturas, se realizó mediante las técnicas de FTIR y DRX, y fue reportado en un estudio previo a esta tesis (Lavat y col., 2007). Las transformaciones observadas, se describen en el Capítulo 6, en comparación con las observadas para el material incorporando 10% de RA.

En el caso de los ensayos físicos: densidad aparente, porosidad, coeficiente dilatométrico, contracción lineal y módulo de elasticidad; se conformaron por colada de barbotina, probetas de 5 x 5 x 50 mm³ de dimensión. Para los ensayos de lixiviado de cromo, se utilizaron los discos conteniendo 5% de RA, calcinados a 1200°C y molturados.

2. 2 MÉTODOS

2. 2. 1 Síntesis por método cerámico

El procedimiento cerámico (Norton, 1983; Rao & Gopalakrishnan, 1986), tal como se describe en el Capítulo 1- Sección 2.4.1, para la síntesis de los pigmentos cerámicos desarrollados, se ha llevado a cabo mediante los pasos indicados en el diagrama de flujo de la Figura 2.3 y se detallan a continuación.

2. 2. 1. 1 Preparación de las mezclas de materias primas

Los reactivos precursores (óxidos y carbonatos) en forma de polvos finos, detallados en la Tabla 2.1, se pesaron estequiométricamente en balanza analítica sobre vidrio de reloj, según la fórmula química propuesta para cada uno de los pigmentos desarrollados.

En el caso de mezclas conteniendo óxidos lantánidos, Ln_2O_3 , se procedió a calcinarlos previamente al pesaje, para asegurar la descarbonatación del material y minimizar errores en la estequiometría.

2. 2. 1. 2 Molturación

Los reactivos fueron mezclados íntimamente en un mortero de ágata o vidrio, hasta lograr la homogeneización de la mezcla.

2. 2. 1. 3 Tratamientos térmicos-hornos

Las mezclas homogéneas de reactivos, se calcinaron, al aire, hasta llegar a la temperatura de síntesis (T_{sint}) correspondiente para cada pigmento por el método cerámico, determinada según la referencia bibliográfica y controlando paralelamente con análisis FTIR y DRX, hasta lograr una única fase cristalina. Se mantuvieron a T_{sint} durante 2 horas (en algunos compuestos, se realizaron ciclos de 6 horas), se utilizó una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se emplearon crisoles de platino y un horno mufla eléctrica hasta los 1100°C y a temperaturas superiores, se conformaron pellets y fueron colocados en navcillas de porcelana y alúmina calcinadas en horno tubular eléctrico con tubo de alúmina y gradiente térmico.

Las mezclas de reacción, fueron retiradas del horno intermitente, realizando ciclos de homogenización-molturación repetitivos, con el fin de generar nuevas superficies de reacción y asegurar la máxima conversión y pureza de la fase obtenida.

2. 2. 1. 4 Acondicionamiento

Para realizar posteriormente las pruebas de esmaltado con las fritas cerámicas, los pigmentos sintetizados, se molturaron en mortero de ágata o vidrio, con el fin de obtener un polvo de granulometría fina (<45µm).

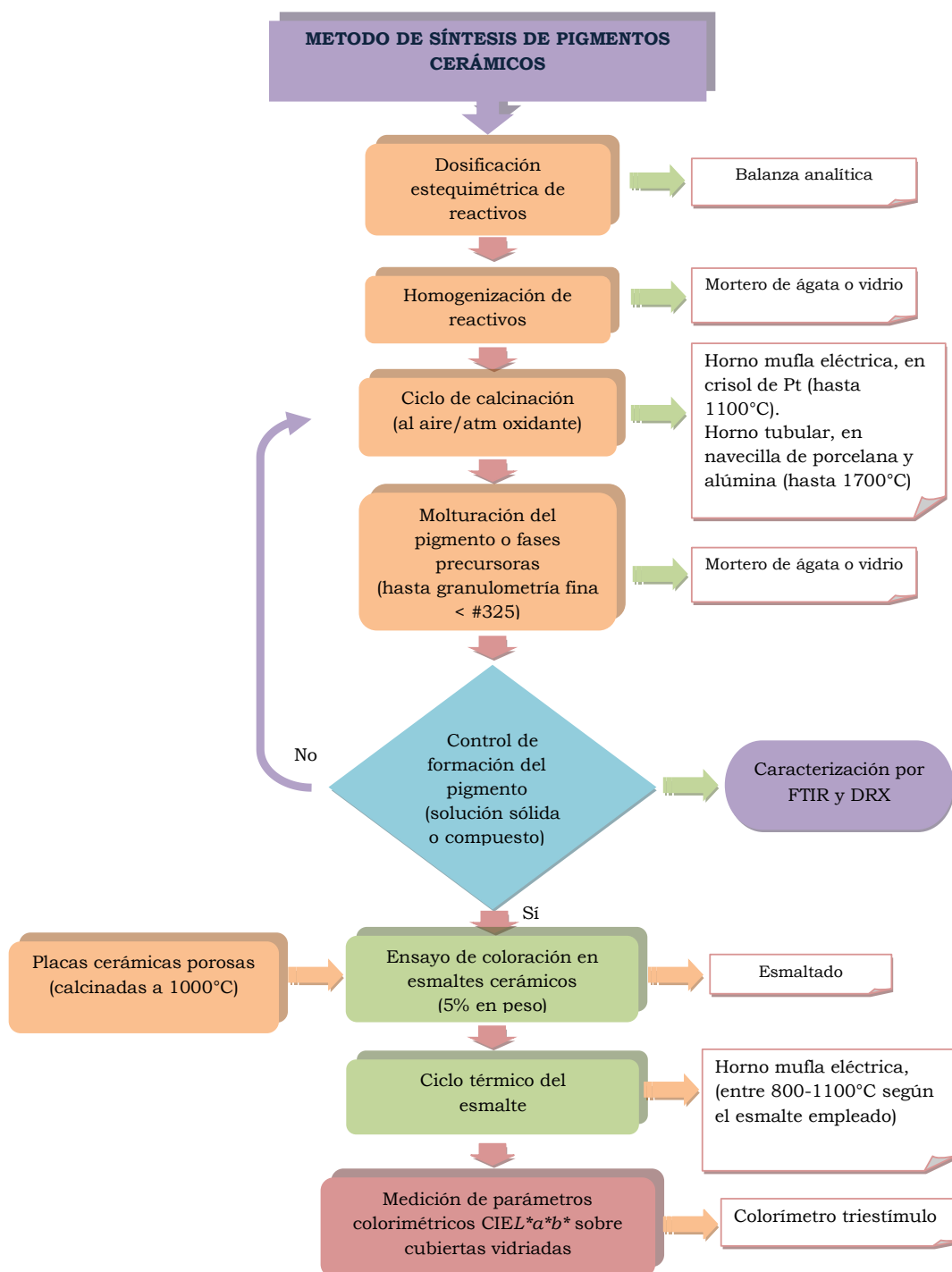


Fig. 2.3. Esquema del procedimiento de síntesis de pigmentos por método cerámico y cubiertas esmaltadas.

2. 2. 2 Prueba de esmaltación y medición de color

2. 2. 2. 1 En esmaltes cerámicos

Para realizar las pruebas de esmaltado, se mezclaron íntimamente en un mortero de ágata, el pigmento en una proporción de 5% en peso y la frita correspondiente. Cada preparación se mezcló en húmedo y fue

extendida sobre placas de cerámica porosa, elaboradas por colada, luego se secaron al aire y finalmente fueron tratadas térmicamente.

En algunos casos, se conformaron botones, por prensado del polvo a 416 MPa con bajo contenido de humedad. Luego los botones se calcinaron sobre placas cerámicas y se calcinaron.

Los ciclos térmicos consistieron en el calentamiento, a una velocidad de 25 °C/min, hasta 1000°C para la frita C, y 1100°C para el micronizado D, ambos empleados en procesos de monococción y a 800°C para la frita A de bicocción. Se realizó una meseta de retención de 30 min a los 573°C, en el ciclo de calentamiento y enfriamiento. La composición de los esmaltes transparentes utilizados, se detallan en la Tabla 2.2.

Las fritas puras también fueron calcinadas a diferentes temperaturas con fines comparativos.

Finalmente se midieron los valores $CIE L^*a^*b^*$, como el promedio de tres valores sobre las placas vidriadas.

2. 2. 2 En pasta para gres porcelánico

Como fue mencionado anteriormente, se utilizó RA para colorear la pasta para gres porcelánico, usando una relación de 5% en peso. En este caso las muestras en forma de discos, fueron calcinados hasta 1200 °C y posteriormente se midieron los valores $CIE L^*a^*b^*$.

2. 3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Como ya fue enunciado, se emplearon varias técnicas de caracterización en los materiales sintetizados, en las diferentes etapas (acondicionamiento, ciclos térmicos, esmaltado, etc), con el fin de verificar el cumplimiento del conjunto de condiciones requeridas para cada una de ellas y que a continuación se detallan.

2. 3. 1 Difracción de Rayos X de polvos (DRX)

El método más extendido para determinar la mineralogía de los materiales cerámicos es, la difracción de rayos X. Esto es debido a que permite identificar las especies minerales presentes y estudiar las características cristal químicas de dichos minerales (Cullity & Stock, 2001; Jenkins & Snyder, 1996; Klug & Alexander, 1974; Rao & Gopalakrishnan, 1986).

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X, previamente colimado y de longitud de onda conocida, sobre una fina lámina de polvo, que gira en el centro del goniómetro. Como consecuencia de ello, el haz de rayos X se difracta y refleja con ángulos que son característicos del retículo cristalino, obteniéndose finalmente el correspondiente difractograma. En dichos difractogramas aparecen las líneas de difracción correspondientes a cada uno de los minerales

presentes. Las intensidades de estas líneas (expresadas en números de cuentas), aunque dependen de gran medida del grado de cristalinidad y de la especie mineralógica, pueden proporcionar una idea aproximada del contenido en un determinado mineral en la muestra analizada.

Esta técnica fue empleada para la identificación de fases cristalinas presentes en los materiales bajo estudio y en las etapas del procesamiento:

- Materias primas
- Materiales sinterizados (pigmentos)
- Durante el ciclo térmico en la síntesis de pigmentos
- Durante el ciclo térmico de las cubiertas esmaltadas
- Residuo industrial: RO, RL y RA
- Cristalizado del agua de lavado (AL)
- Vidriados coloreados (polvo y cubiertas vidriadas)
- Pasta cerámica cruda y gres porcelánico
- Durante el ciclo de cocción de pasta cerámica (con y si adición de colorante)

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron utilizando un difractómetro Philips PW 3710, con el que cuenta el Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires (CIFICEN). Equipado con monocromador de grafito, usando radiación $\text{CuK}\alpha$, y operando a 40 kV y 20 mA. Con los siguientes detalles de recolección de datos: abertura: Divergencia: $1/12^\circ$, rendija de recepción: 0.2, intervalo de paso: 0.02° , tiempo por paso: 1 s, en el rango entre 10 y 70° . En algunas mediciones también se empleó un difractómetro Bruker, modelo D2 PHASER, disponible en el Centro de Tecnología de recursos Minerales y Cerámica (CETMIC).

Por otra parte, una vez que los pigmentos se sintetizaron como fases puras, se calcularon los parámetros de la celda unidad utilizando un programa de refinamiento por mínimos cuadrados, utilizando una versión modificada del programa Werner PIRUM (Werner, 1969). Las mediciones de DRX fueron calibrados utilizando Si como estándar interno.

2. 3. 2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Cuando una muestra sólida es irradiada con luz dentro del intervalo de la radiación infrarroja (entorno a 10^{12} - 10^{13} Hz) los átomos y moléculas constituyentes del sólido absorben energía, excitando determinados modos de vibración característicos. Estos modos de vibración vienen acompañados de una emisión de energía electromagnética (siempre que lleven implicados un cambio en el momento dipolar permanente de la molécula o grupo químico), la intensidad de cuya señal (generalmente en forma de transmitancia) es representada en los espectros en función de la frecuencia. Estos espectros consisten en una serie de bandas típicas, a determinadas

frecuencias, que están asociadas a las vibraciones de los grupos de átomos (o moléculas) presentes en el material, sea este cristalino o amorfo (Chang, 1977).

La técnica de espectroscopia IR, es por tanto muy útil para la identificación de determinados grupos químicos o entornos de coordinación presentes en los sólidos (hidróxidos, agua atrapada, carbonatos, sulfatos, nitratos, etc.), aunque el material no sea cristalino, siendo una técnica de gran utilidad en la identificación de fases amorfas (o poco cristalinas) (Chang, 1977).

Se obtuvieron los espectros IR correspondientes a muestras de:

- Materias primas
- Materiales sinterizados
- Durante el ciclo térmico en la síntesis de pigmentos
- Esmaltes (fritados y micronizados)
- Durante el ciclo térmico de las cubiertas esmaltadas
- Residuo industrial: RO, RL y RA
- Cristalizado del agua de lavado (AL)
- Vidriados coloreados (polvo y cubiertas vidriadas)
- Pasta cerámica cruda y gres porcelánico
- Durante el ciclo de cocción de pasta cerámica (con y si adición de colorante)

En los pigmentos sintetizados permitió complementar el análisis junto con la técnica DRX, para identificar la formación de fases puras. En el caso del residuo, permitió identificar fases no cristalinas y entornos de coordinación, al igual que en el seguimiento de las reacciones que involucran materiales arcillosos, durante el ciclo de cocción, como es el caso de la pasta para gres porcelánico utilizada.

Para la caracterización de los esmaltes, resulta ser una técnica de gran utilidad para detectar los grupos de átomos, que se encuentran en estado amorfo, diferenciarlas y observar si ocurren cambios por la incorporación de pigmentos.

Para el registro de los espectro se utilizó en un equipo FT-IR Nicolet-Magna 550, con el que cuenta el CIFICEN, en un intervalo de número de onda comprendido entre 300 y 4000 cm^{-1} , utilizando la técnica de pastilla de KBr.

2. 3. 3 Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG)

La caracterización de las muestras crudas mediante la técnica de análisis térmico diferencial (ATD) es un método muy sensible y apropiado para el estudio de la evolución con la temperatura de diferentes fases cristalinas, así como para el seguimiento de la ruptura y formación de enlaces en las diferentes fases del material que se ensaya. Mediante esta técnica es posible detectar múltiples transformaciones que implican cambios energéticos, los cuales pueden ser endotérmicos o exotérmicos (Barba y col., 2002; Brown, 1988; Wendlandt, 1986).

Asimismo, con el análisis termogravimétrico (TG) se estudian los procesos que conllevan variaciones de masa con la temperatura (a velocidad lineal) de las especies en estudio, esto es, ganancia o pérdida de peso de la muestra analizada. Ambas técnicas, ATD y TG, se complementan, distinguiendo cambios que implican pérdidas de peso de las que no lo hacen (Barba y col., 2002; Brown, 1988; Wendlandt, 1986).

Se implementó esta técnica para determinar los cambios térmicos que ocurren:

- Durante el ciclo térmico en la síntesis de pigmentos
- Durante el ciclo térmico del residuo industrial lavado
- Durante el ciclo de cocción de pasta cerámica para gres porcelánico (con y sin adición de colorante).

Lo que permitió conocer el tipo de reacciones que experimentaban las mezclas, las temperaturas aproximadas a las cuales ocurren cambios energéticos y pérdidas de masa en los materiales sintetizados, y poder asignar el motivo de procedencia de dichos cambios energéticos.

De esta manera, con el complemento de las técnicas DRX y FTIR, es posible ajustar el programa de calcinación (ciclo térmico en el horno).

Para ello se empleó un equipo disponible en el CETMIC, para análisis térmico diferencial RIGAKU, serie Thermo Plus Evo, que cuenta con un módulo TG-ATD horizontal diferencial de alta temperatura. Los análisis se realizaron en flujo de aire de 100 ml/min, con referencia de alúmina; empleando crisoles de platino, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en el intervalo de 15/25°C a 1100/1150°C, en el caso de la síntesis de pigmentos y material de residuo; mientras que para el análisis de la pasta cerámica se utilizaron crisoles de alúmina, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, en el intervalo de 25°C a 1200°C.

2. 3. 4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDAX)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos. El principio del SEM consiste en la emisión termoiónica de un haz de electrones que bombardea la superficie de la muestra generando distintos tipos de fenómenos. Estas señales que se generan en la muestra son las que nos dan la información morfológica o composicional (análisis EDAX) del material analizado. El microscopio electrónico de barrido emplea dos tipos de electrones: secundarios y retrodispersados. Los primeros sirven para obtener una imagen de la apariencia tridimensional de la muestra, mientras que los segundos revelan las diferencias en la composición química (Lozano y col., 2014).

El sistema de microanálisis EDAX permite la realización de rápidos análisis químicos de elementos de número atómico Z mayor que 11 (Na) y concentraciones superiores a 0.5 % en peso (Lozano y col., 2014).

Mediante la aplicación conjunta de ambas técnicas (SEM-EDAX) es posible obtener la distribución de los elementos químicos seleccionados en áreas definidas de interés ("mapping") (Lozano y col., 2014).

Mediante esta técnica se analizaron muestras, previamente metalizadas superficialmente con oro y pulidas:

- Residuo industrial acondicionado (RA)
- Cubiertas vidriadas coloreadas

Lo que permitió, determinar la composición elemental aproximada y observar la forma de las partículas del RA obtenido luego del proceso de purificación. Por otra parte, el análisis llevado a cabo sobre las cubiertas vidriadas, fue de utilidad para determinar la homogeneidad composicional superficial obtenida y dispersión del pigmento en el esmalte, luego del ciclo térmico.

La microestructura de los esmaltados se obtuvo mediante SEM, usando un microscopio Carl Zeiss, modelo MA10, disponible en el CIFICEN y en algunos casos se utilizó un equipo Jeol JSM-6460LV, en la Facultad de Ciencias Exactas de la UNMdP. El microanálisis por dispersión de rayos X se realizó mediante EDAX con un equipo de Orford, modelo INCA Energy o bien por un equipo Genesis XM4-Sys60 en las instituciones citadas, respectivamente. Este último, equipado con un analizador multicanal EDAX modelo EDAM IV, con detector Zaffire Si(Li) y película delgada de Be y un software EDAX Genesis versión 5.11.

2. 3. 5 Ensayos de lixiviación y determinación de cromo(VI)

Para asegurar la inmovilización/estabilización del RA incorporado a matrices cerámicas y la estabilidad del compuesto RA, cuyo contenido de cromo se encuentra en estado trivalente (no tóxico), se procedió a realizar un procedimiento de extracción de cromo (1310B Method, 2004) y posterior cuantificación de cromo hexavalente (especie tóxica) según norma (NORMA IRAM 38-404 parte II, 1989), a tres muestras del material:

- M1: Residuo industrial acondicionado (RA)
- M2 y M3: Cubiertas vidriadas coloreadas (botones molidos)
- Ma y Mb: Gres porcelánico coloreado con RA (molturado)

Ambas metodologías se describen a continuación.

2. 3. 5. 1 Método 130B: Procedimiento de Extracción (EP)

Según el Decreto 2020/2007 de la ley N°2214/06 “De residuos peligrosos de la ciudad de Buenos Aires- desechos- líquidos- sólidos- gaseosos- productos farmacéuticos- disolventes- químicos- PCT- PBB- metales y plásticos- daño ambiental”, se establece que para el análisis del lixiviado se deberá utilizar la técnica de extracción establecida en el Method 1310 B - Extraction Procedure (EP) Toxicity Test Method and Structural Integrity Test - SW - 846 - 3a Ed. 1986 - Revision 2

November 2004. A su vez, determina que la característica del lixiviado que hace peligroso un residuo por su toxicidad, para el caso del cromo, sólo en estado hexavalente, es un contenido igual o superior a 5.0 ppm de Cr(VI).

El ensayo de lixiviado se realizó por duplicado para cada una de las muestras de esmalte y pasta cerámica (M2, M3, Ma y Mb) y una muestra para el caso de RA como referencia.

El ensayo consiste en mantener en medio ácido ($\text{pH}=5 \pm 0.2$) durante 24 horas en agitación constante la muestra de material con un tamaño menor a 9.5 mm. Simulando así, las condiciones de un relleno sanitario.

Para ello, se colocaron las muestras en vasos de precipitados, se incorporó agua destilada y ácido acético 0.5 N hasta un pH de 5 ± 0.2 con control continuo del mismo (con peachímetro Waterproof pHTestr 30 Double Junction), adicionando la solución reguladora de ácido acético con gotero. Durante las 24 horas de extracción, se mantuvieron en continuo movimiento, con agitador magnético a 25°C y tapados con vidrio de reloj.

Luego, las mezclas fueron separadas por filtración (papel de filtro banda azul) y centrifugación. Las fases líquidas se reservaron para realizar la determinación de cromo hexavalente con la técnica de difenilcarbazida, que se describe a continuación.

2. 3. 5. 2 Método para la determinación de cromo hexavalente por la técnica espectrofotométrica con difenilcarbazida: NORMA IRAM 38 404- Parte II

Como se mencionó anteriormente, para la determinación de cromo hexavalente se utilizó la técnica de difenilcarbazida, según NORMA IRAM 38 404- Parte II.

Básicamente la técnica consiste primero en realizar una curva de calibración, con diferentes volúmenes de una solución patrón diluida de cromo hexavalente y la adición de otras soluciones según la técnica (NaOH (2N), difenilcarbazida, H_2PO_3 concentrado y H_2SO_4 (2N) para la regulación de pH), las soluciones se trasvasan a sendos matraces aforados de 50 mL, se enrasan con agua para análisis y se homogeniza.

Inmediatamente se miden las absorbancias de las soluciones de calibración con el espectrofotómetro a la longitud de onda de máxima absorción (540nm), colocando agua en la cubeta de referencia.

Seguidamente, se procedió de la misma forma con las muestras de lixiviado y se calculó la cantidad de Cr(VI) en solución, en ppm. Para ello, se efectuó el promedio de tres mediciones en cada una de las muestras, cuyos resultados se demuestran en Capítulo 6, en la Tabla 6.6 y la Figura 6.13 (curva de calibración).

2. 3. 6 Determinación de coordenadas cromáticas CIEL*a*b*

Las coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* de las cubiertas se obtuvieron con un colorímetro Braive de Super Chroma 20 mm y un estandar blanco como referencia, proporcionado gentilmente por empresas cerámicas de la zona. Los valores surgen del promedio de tres medidas, tomadas a cada una de las muestras que se realizaron:

- Sobre cubiertas vidriadas coloreadas y sin adición de pigmento
- Sobre discos de gres porcelánico (con y sin adición de colorante)

El color se ha evaluado según la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) a través de los parámetros $L^*a^*b^*$, tal como fue explicado en el Capítulo 1-Sección 2.2, donde L^* corresponde a la luminosidad ($L^*=0$ negro, $L^*=100$ blanco); a^* es la coordenada roja (+) y verde (-) y b^* es amarillo (+) y azul (-) (Lozano, 1978; Monrós y col., 2003; Nassau, 1983).

Estas medidas son cruciales en el estudio de pigmentos, ya que permite definir el color de manera objetiva y precisa a partir de tres parámetros numéricos, permitiendo así comparar valores entre sí y evitar subjetividades.

2. 3. 7 Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

La técnica de caracterización mediante espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) proporciona información sobre el entorno de las especies metálicas y orgánicas presentes en el material, siempre que éstas presenten transiciones entre niveles electrónicos separados por energías del orden de la región UV y/o visible de la radiación electromagnética. Permite estudiar las contribuciones de los componentes orgánicos e inorgánicos de las muestras, así como el entorno de los átomos algunos átomos metálicos (Wendlandt & Hecht, 1966).

Las medidas espectroscópicas de UV-Visible DRS se obtuvieron de los botones vidriados y pulverizados, con un equipo Shimadzu UV-300, utilizando MgO como estándar, disponible en el CEQUINOR (Centro de Química Inorgánica) de la UNLP. Permite interpretar en las cubiertas coloreadas, cuál es el causante de la coloración observada en las diferentes muestras y asignar el color a la transición electrónica del cromóforo/s en el pigmento (Duncan, 1940).

2. 3. 8 Ensayos físicos realizados a la pasta para gres porcelánico

Los ensayos físicos que se describen a continuación, sólo se utilizaron para estudiar el comportamiento de la pasta para gres porcelánico, cuyos materiales cerámicos principales son arcillas, cuarzo y feldespato; y compararlos con la pasta conteniendo RA. Con el fin de determinar algunas de sus propiedades físicas y mecánicas, para esta forma de conformado y para complementar los análisis fisicoquímicos y térmicos realizados.

2. 3. 8. 1 Dilatometría- coeficiente de dilatación y contracción lineal

La dilatación térmica es un fenómeno general a todos los cuerpos sólidos. Un incremento del contenido energético de cualquier material trae consigo un aumento de las vibraciones atómicas, fenómeno que se traduce en un incremento en las distancias interatómicas y por ende en el aumento del volumen, más o menos considerable según la estructura cristalina del cuerpo en cuestión (Barba y col., 2002; Callister, 2002).

Al aumentar la temperatura se alcanza un punto donde no se observa un incremento lineal en las dimensiones del material, produciéndose finalmente una contracción del mismo. Estas variaciones dimensionales se deben a las transformaciones fisicoquímicas que se producen durante el calentamiento (cambios de estructura, desprendimiento de gases, sinterización, etc) (Barba y col., 2002; Callister, 2002).

Los dilatómetros miden la expansión o contracción de una muestra directamente (dilatómetros absolutos) o con referencia de otro material de expansión conocida (dilatómetros diferenciales) (Barba y col., 2002; Callister, 2002).

La curva dilatométrica de una arcilla o mezcla de ella; como es el caso de los componentes de la pasta cerámica que se estudia en esta tesis; proporciona una valiosa información sobre su posible comportamiento térmico. En efecto, los cambios de longitud de la probeta que se reflejan en dicha curva al variar la temperatura, son el resultado de reacciones que pueden desarrollarse en cualquiera de los minerales presentes y/o entre ellos mismos (Barba y col., 2002; Callister, 2002).

El aumento dimensional se suele expresar en términos de coeficiente de dilatación. La dilatación puede referirse al volumen (dilatación cúbica γ), a la superficie (dilatación superficial β) y a una dimensión (dilatación lineal α). La relación aproximada entre los tres parámetros es: $\beta = 2\alpha$, $\gamma = 3\alpha$.

En la práctica, para caracterizar los materiales, se suele utilizar el coeficiente de dilatación lineal (α) (Barba y col., 2002; Callister, 2002).

La curva dilatométrica se expresa usualmente como:

$$\frac{\Delta L}{L} * 1000 = f(T)$$

Donde $\Delta L = L - L_0$, siendo L y L_0 las longitudes de la probeta T y T_0 .

El coeficiente absoluto a una temperatura determinada es la pendiente de la curva de dilatación a dicha temperatura:

$$\sigma = \frac{1}{L_0} * \frac{dL}{dT}$$

A partir de la pendiente en cada punto se puede construir la curva de variación del coeficiente con la temperatura. El coeficiente de dilatación permanece prácticamente constante, en el caso del cuarzo, hasta temperaturas próximas a los 500°C; a partir de esta temperatura se produce un aumento brusco de dicho parámetro, como consecuencia de la transformación alotrópica del cuarzo. Finalizada esta transformación se reduce el valor del coeficiente de dilatación (Barba y col., 2002; Callister, 2002).

Por otro lado el coeficiente medio entre dos temperaturas dadas (T_1 y T_2), se define como la variación unitaria de longitud entre las dos temperaturas consideradas:

$$\sigma = \frac{1}{L_0} * \frac{L_2 - L_1}{T_2 - T_1} = \frac{1}{L_0} * \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

El coeficiente de dilatación medio permite disponer de un valor numérico que caracteriza la dilatación del cuerpo estudiado. Este coeficiente se determina en distintos tramos de la curva dilatométrica, para el caso de las pastas cerámicas (50-300°C, 300-500°C y 500-650°C). Estos coeficientes se expresan generalmente mediante un número multiplicado por 10^{-7} y sus unidades son ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) (Barba y col., 2002; Callister, 2002).

Este ensayo se realizó para estudiar la dilatación de las piezas, durante el ciclo de cocción de una pasta cerámica de gres porcelánico (con y sin adición de colorante) y analizar los cambios encontrados. Para ello, se empleó un equipo de análisis térmico diferencial, disponible en el CETMIC, marca RIGAKU, serie Thermo Plus Evo, que cuenta con un módulo analizador Termomecánico TMA8310, método de compresión y alta temperatura. Se estudió en el rango térmico de 20 a 1200°C, al aire, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min y referencia de alúmina.

Por otro lado, el comportamiento del material durante la cocción se evalúa mediante la variación de su contracción lineal (CL) con la temperatura y se define como:

$$CL (\%) = \frac{L_i - L_f}{L_i} * 100$$

Donde L_i es la longitud inicial de la pieza cruda y L_f la longitud final de la pieza cocida. Este parámetro, es un valor dimensional importante, a la hora del conformado y cocción de las piezas, para determinar su tamaño final (Barba y col., 2002; Callister, 2002).

2. 3. 8. 2 Porosidad, densidad aparente y absorción de agua

Mediante este procedimiento se puede obtener el peso por m^3 de un material cerámico preformado incluyendo el porcentaje en volumen de *poros abiertos* respecto de la probeta y el porcentaje en peso del agua

que ingresa en ella, durante 24 hs de inmersión. Esta medida estima el porcentaje de absorción de agua de una determinada pieza y evaluar la vitrificación de los materiales (Barba y col., 2002; Callister, 2002).

El ensayo se realizó para las muestras de gres porcelánico (con y sin adición de colorante), en el CETMIC, según Norma IRAM 12510, utilizando una balanza analítica para las mediciones de masa y un calibre para determinar las dimensiones longitudinales de las probetas ensayadas.

Para ello, se emplearon probetas rectangulares, determinándose por el principio de Arquímedes, el valor porcentual de absorción de agua y porosidad a partir del promedio de los resultados de probetas calcinadas durante 2 horas a 1200°C.

2. 3. 8. 3 Módulo de Elasticidad (ASTM C 1259/94)

Midiendo la frecuencia del sonido que emite una probeta prismática al ser percutida se pueden calcular los valores de elasticidad (conocido como “módulo elástico” o “módulo de Young” de un material). Este ensayo tiene la ventaja de ser un ensayo no destructivo (Callister, 2002).

Dicho ensayo fue realizado en el CETMIC, en muestras de gres porcelánico calcinado (con y sin adición de colorante). Método de excitación por impulso con el equipo Grindosonic (Belgica) modelo industrial, disponible en el CETMIC (Roebben, Duan, Sciti, & Van der Biest, 2002).

Para ello, se emplearon probetas rectangulares, determinándose el módulo de Young, a partir del promedio de los resultados de probetas calcinadas durante 2 horas a 1200°C.

CAPÍTULO 3

PIGMENTOS CERÁMICOS DE RUTILO DOPADO $(M^{III}M^{V})_xTi_{1-2x}O_2$, con $M^{III} = Cr$ o Fe y $M^{V} = Sb, Nb, Ta$: Ampliación de la paleta de colores, desde los amarillos y ocres a los marrones

En vista del interés permanente en el desarrollo de nuevos pigmentos que cubran la paleta amarillo-naranja-marrón y que cumplan los requisitos para aplicaciones cerámicas, este capítulo se centra en el desarrollo de pigmentos basados en la estructura de rutilo, que abarcan estos colores.

La red cristalina de TiO_2 -rutilo (ver Capítulo 1-sección 3.1), permite un grado amplio de sustitución isomórfica, con incorporación de cationes cromóforos $Cr(III)$ y $Fe(III)$. Considerando que se espera una solución sólida continua, dentro del rango de sustitución $x \leq 0.25$, se investigaron desde el punto de vista tecnológico, otras composiciones nominales no incluidas en las formulaciones de pigmentos comerciales (según la clasificación DCMA: 11-15-4, 11-16-4, 11-17-6, 11-18-6, 11-19-6, 11-20-6, 11-46-7 y 11-47-7) y en las investigaciones actuales (Filipek & Dąbrowska, 2012; Gargori y col., 2010; Gomes Vieira y col., 2009; Matteucci y col., 2006a, 2006b; Zeng y col., 2015; Zou, 2013).

Dicha estructura, es modificada por los cromóforos $Cr(III)$ y $Fe(III)$ y contraiones Sb , Nb , Ta pentavalentes, produciendo una progresiva distorsión de los sitios octaédricos y una variación peculiar de la longitud media del enlace $Ti-O$, con distancias $Ti-O$ basales más largas y una distancia apical $Ti-O$ más corta (Gargori y col., 2010).

Con el fin de obtener un conocimiento más profundo de esta familia de pigmentos, se ha investigado el dopaje de óxidos $(M^{III}M^{V})_xTi_{1-2x}O_2$, con $M^{III} = Cr$ o Fe , y $M^{V} = Sb, Nb, Ta$ como contraiones, con $x = 0.03, 0.15$ y 0.25 . Siendo el papel del contraión equilibrar el desajuste de carga entre $Ti(IV)$ y el catión cromóforo trivalente.

El color de los pigmentos se consigue mediante la calcinación a alta temperatura alrededor de $1000-1100^\circ C$ y es debido a la incorporación del cromóforo durante el proceso de transformación de TiO_2 -anatasa a TiO_2 -rutilo. La temperatura de transición de las fases se ve modificada por la cantidad y el tipo de dopante empleado; y ésta es siempre menor a la correspondiente al TiO_2 puro (Gomes Vieira y col., 2009; Matteucci y col., 2006a, 2006b). Dicho comportamiento, resulta ser muy conveniente a la hora de reducir costos de producción, al utilizar temperaturas inferiores de síntesis.

La presencia de dopantes modifica la cinética de la transición anatasa a rutilo. Éstos, pueden tener un efecto inhibitorio o promotor en la transición al rutilo (Hanaor & Sorrell, 2011). Los cationes Cr(III), Fe(III), Sb(V) son promotores de la transición de fase, sin embargo, el catión Nb(V) actúa como inhibidor, mientras que, no se han encontrado referencias sobre el efecto producido por la sustitución con Ta(V) (Hanaor & Sorrell, 2011; Matteucci y col., 2006a).

Los óxidos mixtos de rutilo dopados con Fe(III)/M'(V) y la combinación conteniendo Cr(III)/Ta(V), son formulaciones nuevas analizadas en este estudio para ampliar la gama de tonos amarillos-ocres-marrones existentes y evaluar en qué medida es posible eliminar o minimizar la concentración de Cr y Sb tóxicos en las formulaciones.

3. 1 Materiales desarrollados

Los materiales fueron preparados por el método cerámico tradicional por reacción en estado sólido, descrito en el Capítulo 2-sección 2.1. Con el fin de lograr la composición nominal $(M^{III}M^V)_xTi_{1-2x}O_2$, $x = 0.03, 0.15, 0.25$, se mezclaron TiO_2 -anatasa y los correspondientes óxidos y carbonatos de los cationes metálicos que intervienen en cada formulación, en proporción estequiométrica como polvos finos.

Las materias primas se homogeneizaron en un mortero de ágata y se calcinaron en un horno mufla eléctrico y en horno tubular durante 2 horas, con moliendas intermedias. La velocidad de calentamiento fue de $10^\circ C/min$ y los pigmentos se calcinaron hasta $1000^\circ C$, para los materiales conteniendo Fe/Sb y Cr/Sb, y hasta $1100^\circ C$ las demás formulaciones. Las reacciones se llevaron a cabo en presencia de oxígeno.

Los óxidos mixtos, finalmente obtenidos como polvos finos, fueron analizados por DRX y FTIR hasta confirmar la formación de rutilo como fase única.











Tabla 3. 1. Cationes cromóforos y contraiones utilizados en las formulaciones de pigmentos de rutilo y sus radios iónicos en coordinación octaédrica.

	Catión	Radio iónico (Å) N° de coordinación: 6
M(III) Cromóforo	Cr(III)	0.755
	Fe(III)	0.785
M'(V) Contraión	Sb(V)	0.74
	Nb(V)	0.78
	Ta(V)	0.78

En la Tabla 3.1, se detallan los cationes cromóforos trivalentes empleados, con las combinaciones de los contraiones pentavalentes, necesarios para conseguir la electroneutralidad de la red y sus respectivos radios iónicos en coordinación octaédrica. Los cuales sustituirían al Ti(IV), con radio iónico de 0.745Å, en su sitio cristalino.

Las formulaciones de los pigmentos desarrollados y el aspecto del los mismos se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Formulaciones de pigmentos desarrollados con estructura de rutilo y fotografías de los mismos.

Pigmentos $(\text{Cr}^{\text{III}}\text{M}'^{\text{V}})_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$	Foto	Pigmentos $(\text{Fe}^{\text{III}}\text{M}'^{\text{V}})_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$	Foto
$(\text{CrSb})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$		$(\text{FeSb})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	
$(\text{CrSb})_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_2$		$(\text{FeSb})_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_2$	
$(\text{CrSb})_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_2$		$(\text{FeNb})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	
$(\text{CrNb})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$		$(\text{FeTa})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	
$(\text{CrTa})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$		$(\text{FeTa})_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_2$	

3. 2 Evolución térmica de la formación de $(\text{M}^{\text{III}}\text{M}'^{\text{V}})_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$

A partir de la mezcla de los óxidos precursores, se realizó el estudio térmico gravimétrico (TG) y térmico diferencial (DTA) de dos muestras, una correspondiente a la formación del pigmento $(\text{FeTa})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, representativo de la serie conteniendo al Fe^{+3} como cromóforo; y la otra es el material $(\text{CrTa})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, demostrativo de los pigmentos basados en Cr^{+3} . La velocidad de calentamiento durante el ensayo se mantuvo a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, en el rango de temperatura de 23°C a 1100°C .

Es esperable observar un pico endotérmico a temperaturas $> 700^\circ\text{C}$ (Aguiar Ramos Jr. y col., 2014; Zou, 2013), debido a la transición $\text{A} \rightarrow \text{R}$, ya que la formación del pigmento por incorporación de los cationes

M^{III} y M^{IV} es un proceso difusional en fase sólida, que sucede de modo gradual. Sin embargo, los termogramas medidos no fueron concluyentes. Según los iones participantes y las condiciones de síntesis, esta transformación puede tener lugar en el rango térmico entre 600°C y 1100°C, como ya fue mencionado y como será discutido por los espectros FTIR, más adelante.

3. 3 Caracterización estructural y espectroscópica por DRX e FTIR de los pigmentos $(M^{III}M^{IV})_xTi_{1-2x}O_2$

3. 3. 1 Análisis por DRX

Los diagramas de polvo de rayos X de todos los materiales sintetizados que se exponen en la Figura 3.1 confirman claramente la presencia del TiO_2 -rutilo. Los patrones de DRX de las muestras fueron indexados en base a la estructura tetragonal de TiO_2 -rutilo (PDF# 211276), lo que corrobora la sustitución isomorfa por incorporación de la combinación de cationes dopantes MM' en esta red cristalina.

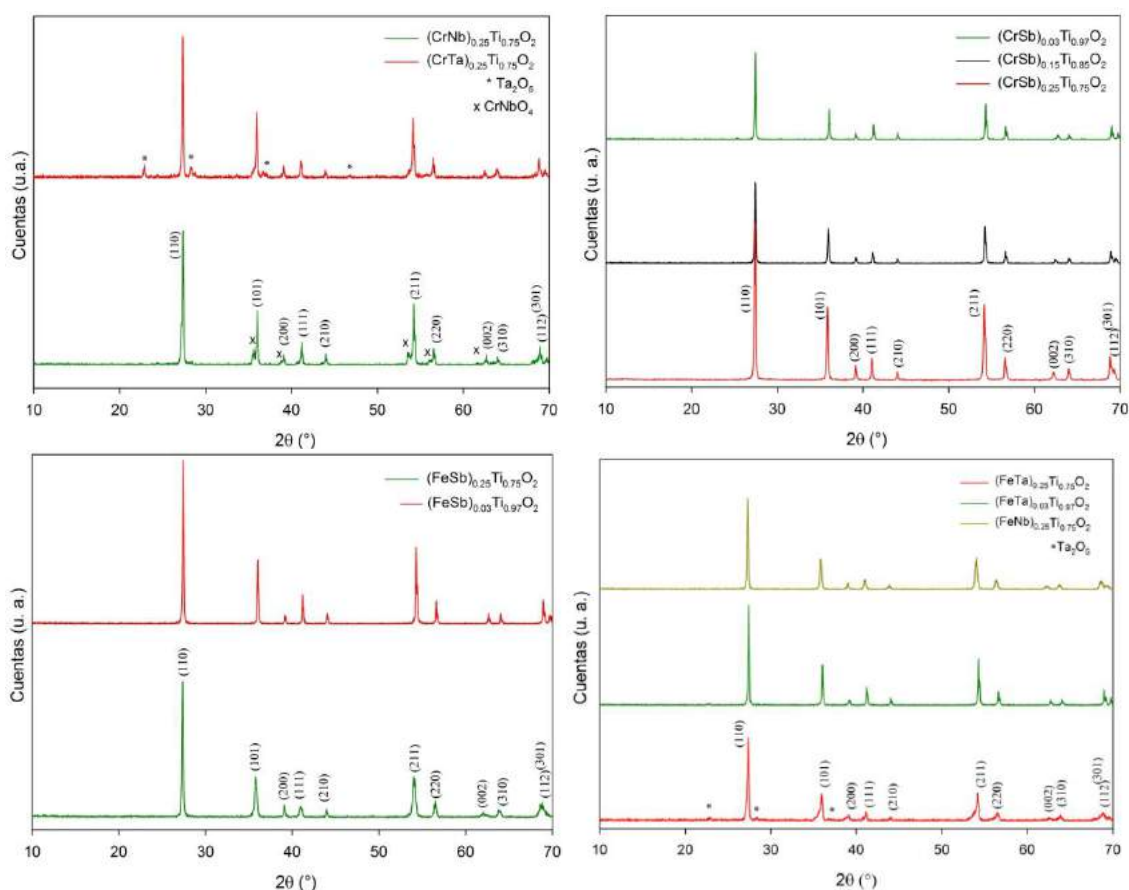


Fig. 3.1. Izquierda: Patrones de DRX de la serie $(Cr^{III}M^{IV})_xTi_{1-x}O_2$.

Derecha: Patrones de DRX de la serie $(Fe^{III}M^{IV})_xTi_{1-x}O_2$.

En algunos casos se distinguen fases minoritarias, debidas a los precursores sin reaccionar (Ta_2O_5 y $CrNbO_4$). Posiblemente, por la actividad inhibidora, de la transformación $A \rightarrow R$, de los cationes Nb(V) y Ta(V), que no permite la formación de la solución sólida completa.

Los parámetros de la celda unidad calculados para los pigmentos desarrollados, se muestran en la Tabla 3.3. Además, en la Figura 3.2. a. b. c, se encuentra representada gráficamente, la variación en función del grado de sustitución de Ti^{4+} .

Según los datos, los parámetros $a = b$ son muy cercanos a los de rutilo puro. Sin embargo, en el caso del parámetro c , se observan valores más altos en comparación con la red sin dopar, en acuerdo con los tamaños de la combinación de cationes MM' , más grandes en comparación con $Ti(IV)$.

Se puede ver que hay variaciones en función dopaje, tanto en las celdas que contienen cromo, como en las que incorporan hierro. La dependencia de los parámetros de red se relaciona con el contenido de dopante x , mostrando que $a=b$ disminuye levemente al disminuir la sustitución, mientras que el parámetro c muestra la misma tendencia para celdas que contienen Cr/Sb y Fe/Ta, pero la tendencia es opuesta en el caso de Fe/Sb.

Tabla 3.3. Parámetros de celda unidad y volúmenes de celda de los pigmentos de rutilo dopado.

Pigmentos ($M^{III}M^{IV}$) $_xTi_{1-2x}O_2$	Parámetros de celda unidad (Å)		
	$a = b$	c	c/a
(CrSb) $_{0.25}Ti_{0.75}O_2$	4.597(7)	2.981(2)	0.648
(CrSb) $_{0.15}Ti_{0.85}O_2$	4.594(9)	2.972(8)	0.647
(CrSb) $_{0.03}Ti_{0.97}O_2$	4.593(0)	2.959(4)	0.644
(CrNb) $_{0.25}Ti_{0.75}O_2$	4.598(5)	2.961(4)	0.644
(CrTa) $_{0.25}Ti_{0.75}O_2$	4.603(2)	2.970(1)	0.645
(FeSb) $_{0.25}Ti_{0.75}O_2$	4.601(9)	2.991(8)	0.650
(FeSb) $_{0.03}Ti_{0.97}O_2$	4.595(1)	2.996(0)	0.652
(FeNb) $_{0.25}Ti_{0.75}O_2$	4.614(4)	2.974(5)	0.644
(FeTa) $_{0.25}Ti_{0.75}O_2$	4.603(1)	2.966(2)	0.643
(FeTa) $_{0.03}Ti_{0.97}O_2$	4.594(8)	2.960(2)	0.644
TiO $_2$ -Rutilo	4.593	2.959	0.644

Estructura de rutilo tetragonal,
grupo espacial $P4_2/mnm$, $a=b$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

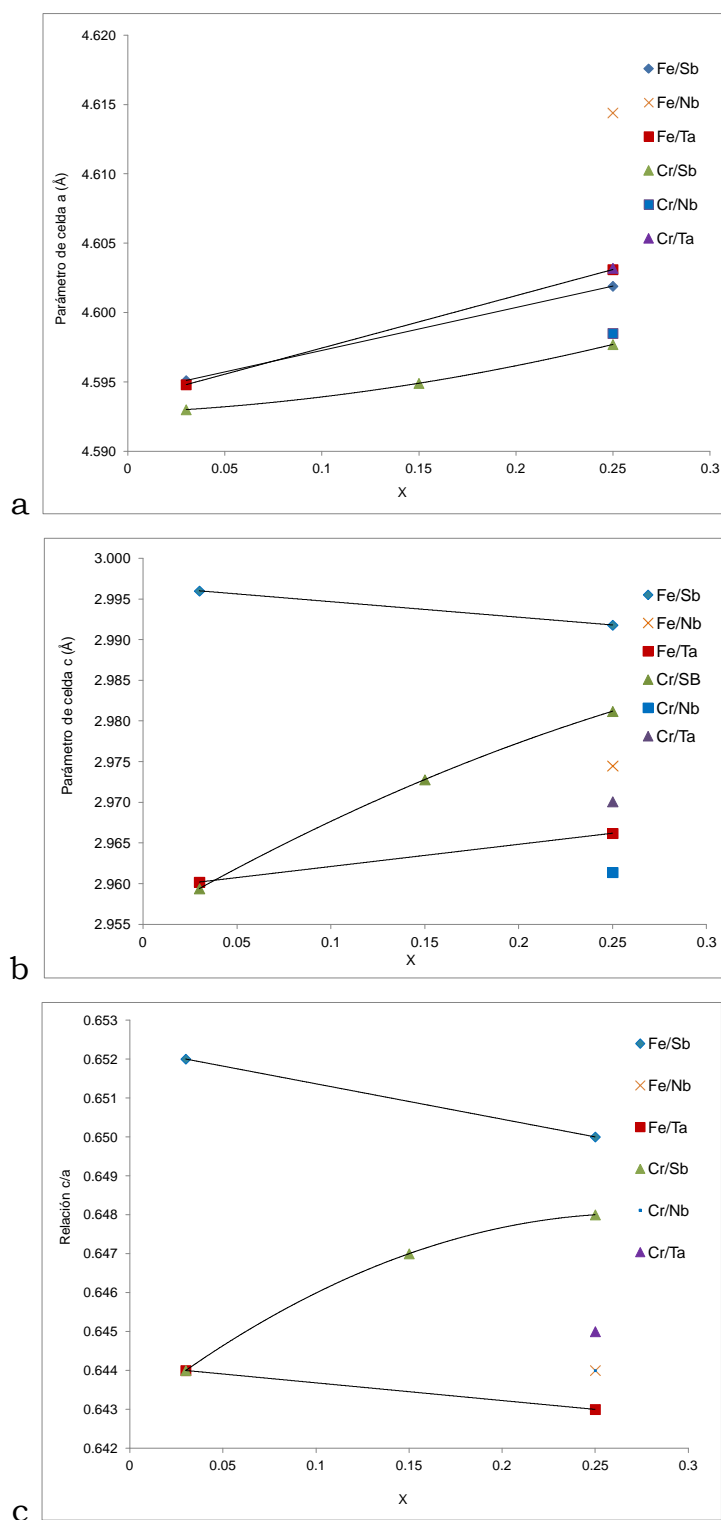


Fig. 3.2. a) Variación del parámetro de celda a , b) variación del parámetro de celda c y c) variación de la relación c/a (distorsión de la celda unidad), con el grado de sustitución x .

De acuerdo a la Tabla 3.3, para un valor fijo de $x = 0.25$, la comparación de las variaciones de los parámetros de celda con los tamaños de los contraiones, en cada una de las redes de Cr y Fe; muestra que: el parámetro a permanece prácticamente invariable, con

la sustitución de los contraiones. En el caso del parámetro c , parece estar más influenciado por el contraión y su variación seguiría el orden: $Sb > Nb \approx Ta$, que no está en buen acuerdo con la variación de los radios catiónicos pentavalentes ($Sb < Nb = Ta$). Por otra parte, debido al mayor efecto polarizante del $Sb(V)$, se debería esperar cierto grado de covalencia acompañado del acortamiento de los enlaces $Sb-O$. Sin embargo, el alargamiento observado del eje c en celdas con Sb , se explicaría con la presencia de $Sb(III)$, como fue reportado en un trabajo previo (Matteucci y col., 2006b).

Por otra parte, estas evidencias sugieren que debido al alargamiento de las distancias apicales $Ti-O$, se observa mayor distorsión de los octaedros, asociada a un aumento de los valores de la relación c/a . Éstas, van en aumento con el grado de sustitución para Cr/Sb y disminuyen en las combinaciones Fe/Sb y Fe/Ta . La mayor distorsión se presenta en las celdas conteniendo Fe/Sb . Lo cual, podría contribuir a la mejora del coeficiente de absorción de la luz en las transiciones electrónicas $d-d$, responsables del color observado, debido a la reducción de la simetría octaédrica.

En cuanto a la comparación de los pigmentos con el mismo grado de dopaje y para los materiales que contienen Sb y Nb , las celdas con Fe son más grandes que las celdas con Cr , correlacionándose con la disminución de los tamaños catiónicos en el orden Fe^{+3} (alto espín) (0.785 \AA) $>$ Cr^{3+} (0.755 \AA).

En general, existe una correlación razonable entre los radios cristalinos del dopante y las dimensiones de la celda.

La información de DRX obtenida da soporte a la formación de solución sólida dentro del rango de sustitución, la carga iónica de cationes y la distorsión octaédrica de algunos de los materiales estudiados.

3. 3. 2 Análisis por FTIR

Se registraron los espectros de FTIR con el fin de complementar la caracterización estructural de los materiales. La Figura 3.3 muestra los espectros IR de los materiales durante el ciclo de calentamiento, demostrando un cambio significativo con la aparición de ν_3 , al iniciarse la transformación de TiO_2 -anatasa (A) a TiO_2 -rutilo (R).

Los espectros IR de todos los materiales investigados muestran una distribución similar de sus bandas de absorción. En esta familia isoestructural de compuestos dopados, los diferentes poliedros de coordinación se comportan como unidades de vibración acoplados, formando cadenas de octaedros MO_6 . De esta manera, se observan cuatro regiones de absorción situadas en el rango espectral de 690 cm^{-1} a 340 cm^{-1} , similar al TiO_2 -rutilo sin dopar. Sin embargo, teniendo en cuenta la baja sustitución de las fases, las principales absorciones deben estar relacionados con los enlaces $Ti(IV)-O$, esperando que estos

sean algo más fuertes que los enlaces Cr(III)-O o Fe(III)-O y más débiles que M'(V)-O, que involucran a los contraiones más pesados.

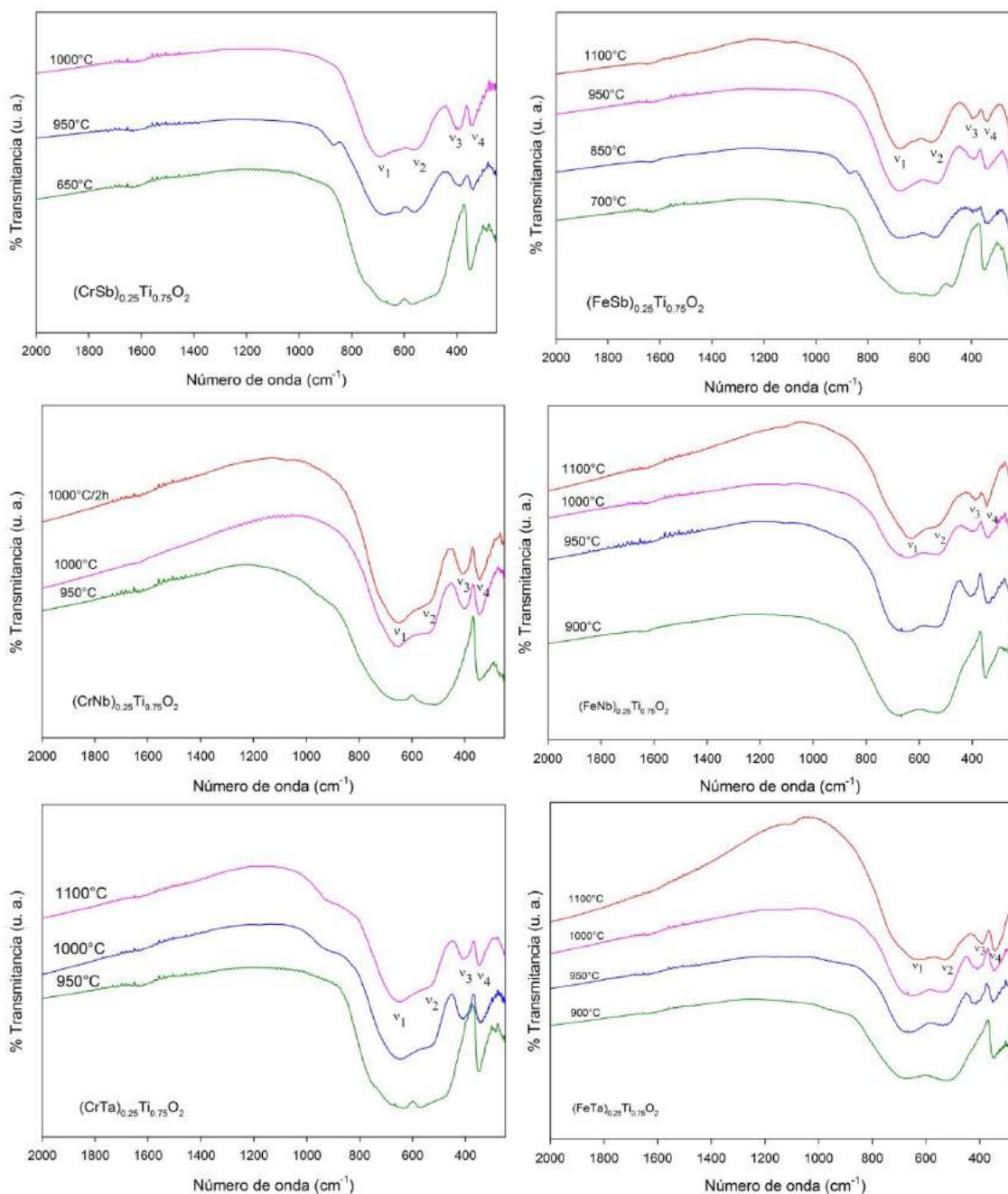


Fig. 3.3. Evolución de los espectros FTIR con la temperatura: transición A→R
Izquierda: Pigmentos $(CrM')_{0.25}Ti_{0.75}O_2$. Derecha: Pigmentos $(FeM')_{0.25}Ti_{0.75}O_2$.

El patrón espectral fue asignado, de acuerdo con los datos de IR disponible en las referencias (Mc Devitt & Baun, 1964; Ocaña & Serna, 1991), en comparación con sistemas relacionados con estructura de rutilo. La banda intensa, ubicada a mayor frecuencia ν_1 se atribuye al estiramiento de los puentes Ti-O-Ti. La siguiente banda ν_2 (u hombro) se asignan al estiramiento Ti-O junto con los enlaces M-O y M'-O de los cromóforos y contraiones que forman las cadenas octaédricas. Las dos

absorciones restantes ν_3 y ν_4 situadas en energías más bajas pertenecen principalmente a los modos de deformación O-Ti-O acopladas a los poliedros O-M-O y O-M'-O (Ocaña & Serna, 1991).

Las posiciones de las bandas de todas las soluciones sólidas conteniendo tanto Cr(III) como Fe(III), se detallan en la Tabla 3.4. Entre paréntesis se detalla el valor de la frecuencia de algunas bandas cuyos máximos se encuentran desdoblados. Las absorciones típicas de rutilo también se incluyen para su comparación. Estas no siguen una tendencia clara con la masa y tampoco con los tamaños del contraíón M'.

En los materiales que contienen Sb las bandas se desplazan a mayores longitudes de onda con el dopaje y se acercan a las de TiO_2 puro. Esto parece estar relacionado con la covalencia de los enlaces Sb-O, que contribuyen al refuerzo de los otros poliedros vinculados, implicando el aumento de la estabilidad del sólido.

Ampliando el análisis para la serie Cr/Sb con diferentes composiciones (x), se observa en la Figura 3.4 que con el incremento del grado de sustitución, las bandas de absorción se desplazan hacia números de onda más altos. Además, las frecuencias de estiramiento están por debajo de las frecuencias observadas para la fase isoestructural completamente sustituida CrSbO_4 , mientras que una tendencia opuesta se encontró en el caso de las bandas asociadas a la deformación. Un comportamiento similar se observa cuando se compara $(\text{CrTa})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ y CrTaO_4 (Ballarini y col., 2001).

Como ya fue mencionado, se registraron los espectros IR de las mezclas de reacción tratadas térmicamente a diferentes temperaturas, con el fin de evaluar la evolución de la transición de anatasa a rutilo con respecto al óxido de titanio sin dopar, producida a 1100°C .

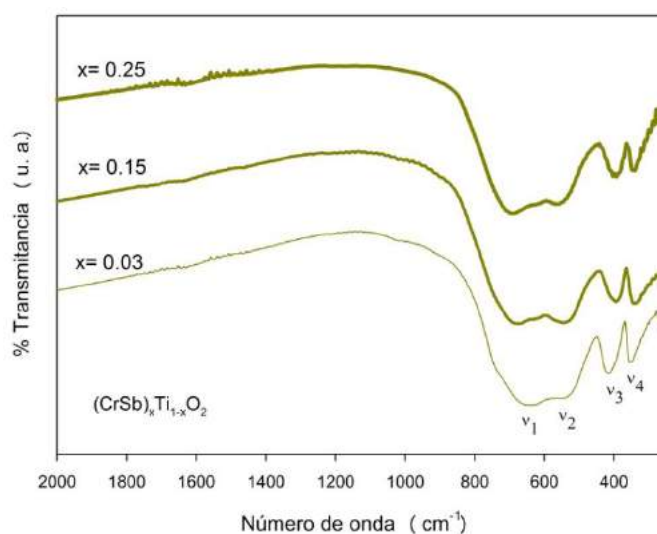


Fig. 3.4. Espectros FTIR del pigmento $(\text{CrSb})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ a 1000°C .

El rutilo y la anatasa son distinguibles por espectroscopia vibracional. La anatasa es reconocida por la banda de mediana intensidad situada en 356 cm^{-1} y un fuerte doblete ancho con máximos en 590 cm^{-1} y 645 cm^{-1} que se asignan a los modos de deformación y estiramiento de O-Ti-O de la distorsión de los octaedros TiO_6 que constituyen las unidades estructurales de este sólido (Chatterjee y col., 2010). La presencia de rutilo es notable por el par de bandas en la región de baja energía del espectro a 350 y 425 cm^{-1} , diferenciándose de la anatasa que muestra una única banda en esta región (en 356 cm^{-1}), y también por el cambio de forma y desplazamiento hacia una mayor frecuencia de la banda de absorción ancha, asignada a la vibración del estiramiento Ti-O, debido a la modificación de la simetría de los poliedros TiO_6 (Ocaña & Serna, 1991).

La determinación del rango de temperatura de transición $A \rightarrow R$, estimadas por espectroscopía FTIR, se detallan en la Tabla 3.4. Tanto para las serie dopada con Cr como con Fe, el descenso de la temperatura de transición sigue el orden: $\text{Sb} < \text{Nb} \approx \text{Ta}$. Pudiendo inferir, el efecto promotor de la cinética, al dopar con Sb, mientras que los cationes Nb y Ta producirían un efecto inhibitor. A su vez, para las mezclas conteniendo estos últimos, fue necesario mayor tiempo de permanencia en el horno para lograr que todo el material forme solución sólida y aún así se detectaron, por DRX, fases precursoras como impurezas, tal como se indicó en la sección anterior.

Tabla 3.4. Frecuencias FTIR observadas de los pigmentos de rutilo y las temperaturas de transición $A \rightarrow R$, estimada por FTIR.

Pigmentos ($\text{M}^{\text{III}}\text{M}'^{\text{V}}$) $_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_2$	Posición de la banda (cm^{-1})				T ($^{\circ}\text{C}$)
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	A \rightarrow R
(CrSb) $_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	690	568	400 (393)	347 (340)	650-950
(CrSb) $_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_2$	677	546	354	338	-
(CrSb) $_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_2$	638	554	415	354	-
(CrNb) $_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	649	544	408	342	950-1000
(CrTa) $_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	667	549	413	341	950-1000
(FeSb) $_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	673 (664)	585	396 (387)	341	700-850
(FeSb) $_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_2$	657	534	415	354	-
(FeNb) $_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	631	538	389	346	900-950
(FeTa) $_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	630	528	391	345	900-950
(FeTa) $_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_2$	634	523	417	354	-
TiO_2	680	610	425	350	1100

Además, en los pigmentos conteniendo Fe, la temperatura de transición es aproximadamente 50°C inferior a la de los óxidos con Cr, lo que sugiere que el Fe(III), es mejor promotor de la cinética de reacción que el Cr(III) y estos pigmentos se pueden obtener a menor temperatura y en menor tiempo, lo cual implica un ahorro de energía.

Por otro lado, es notable el viraje de color durante la transición de fase cristalina y depende del catión metálico M^{3+} , confirmando la incorporación del cromóforo a la red rutilo. En el caso de los materiales que contienen Cr(III), el cambio es de verde a amarillo intenso o marrón y para los materiales con Fe(III), de típico color rojizo del Fe_2O_3 a amarillos y marrones de menor intensidad.

3. 4 Prueba de desarrollo de color de los materiales en esmaltes cerámicos

Para el estudio del desarrollo de color en esmaltes cerámicos, se obtuvieron cubiertas vidriadas, sobre placas porosas de cerámica blanca, según el procedimiento descrito en el Capítulo 2-sección 2.2, mediante la adición de 5% en peso de pigmento, en diferentes esmaltes transparentes FA (de bicocción, quemadas a 850°C) y FC y MD (de monococción, obtenidos a 1000°C), cuya composición se detalla en el Capítulo 2-sección 1.3. Se tomaron algunas muestras representativas y se realizó un microanálisis EDAX y se tomaron micrografías SEM. Finalmente, se midieron las coordenadas colorimétricas CIE*Lab*.

3. 4. 1 Caracterización colorimétrica y propiedades tecnológicas de los esmaltes

Se prepararon muestras representativas de botones vítreos, de igual proporción y ciclo térmico. Los mismos, luego fueron molidos y analizados por IR. Como se puede observar en las Figuras 3.5 a y b, se muestran los espectros FTIR de los botones molidos. Estos sugieren que la red de borosilicato cristalino se mantiene sin cambios durante el proceso de esmaltado.

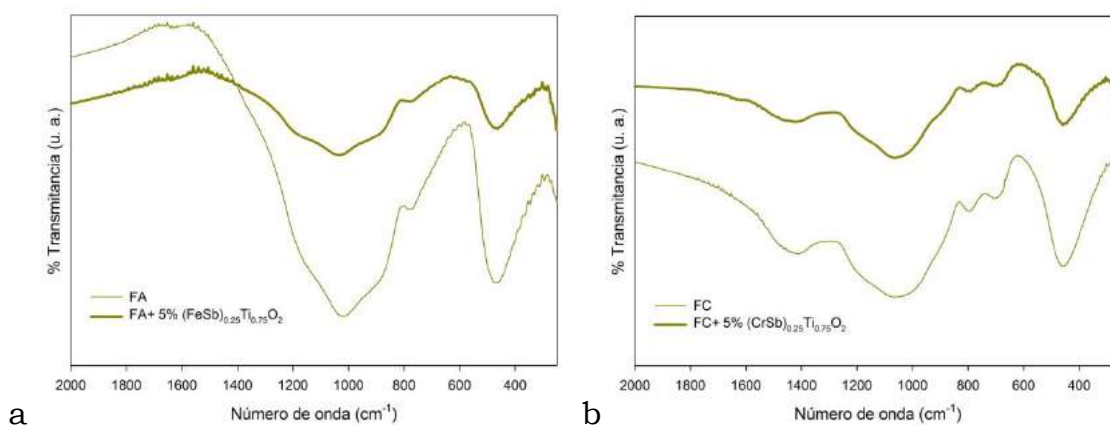


Fig. 3.5. a) Espectro FTIR del esmalte a 850°C con Frita A y pigmento $(FeSb)_{0.25}Ti_{0.75}O_2$. b) Espectro FTIR del esmalte a 1000°C, con Frita C y pigmento $(CrNb)_{0.25}Ti_{0.75}O_2$.

3. 4. 2 Análisis de las cubiertas por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDAX)

Las micrografías de los esmaltes obtenidos con FA y FC representativas, se presenta en las Figuras 3.6 a y b. Se utilizó un detector BSE (electrones retrodispersados), para obtener la imagen en tonos blancos y grises y distinguir así diferencias de composición superficiales. Las micrografías SEM muestran una microestructura y composición homogénea, libre de defectos superficiales. Por otra parte, el microanálisis EDAX demuestra que la composición global del los esmaltes es consistente con la composición de cada mezcla pigmento-frita bajo estudio.

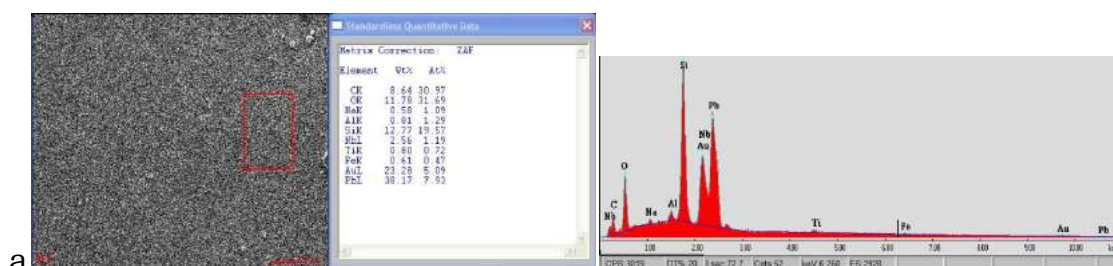


Fig. 3.6. a) Micrografía SEM y composición elemental del vidriado con FA y $(\text{FeNb})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$.

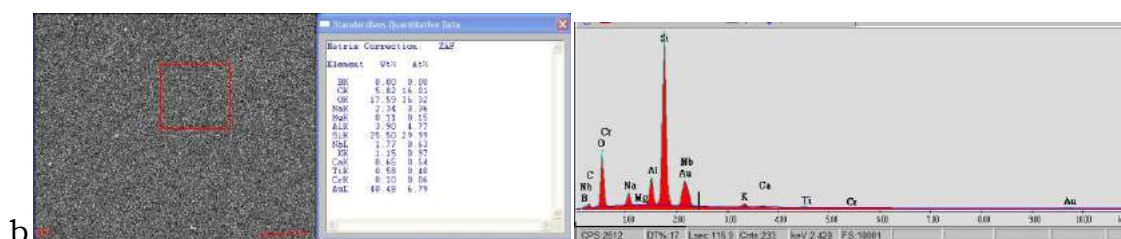


Fig. 3.6. b) Micrografía SEM y composición elemental del vidriado con FC y $(\text{CrNb})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$.

3. 4. 3 Análisis sobre el desarrollo de color y medidas colorimétricas: Coordenadas Cromáticas CIEL*a*b*






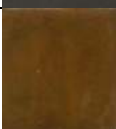

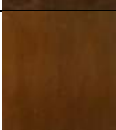
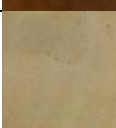

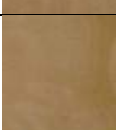
El color de los pigmentos se mantiene después de calcinar el esmalte a elevada temperatura, dependiendo de la frita y el tratamiento térmico, vira hacia tonos más intensos o incrementa la croma amarilla (+b*).



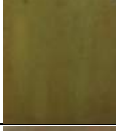

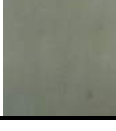
Los parámetros CIELab resultantes de todas las muestras, que fueron medidos con un colorímetro Superchroma (Braive Instruments), sobre las cubiertas vidriadas, que se detallan en la Tabla 3.5.

Como se puede observar, la presencia de los contraiones modifica las propiedades de coloración de los cromóforos Fe(III) y Cr(III). De acuerdo con los valores $L^*a^*b^*$, los colores obtenidos pertenecen a la región colorimétrica del amarillo, ocre y marrón, como se observa en las fotografías de la Tabla 3.5, caracterizados por los valores cromáticos +a*/+b*, tal como se demuestra en el gráfico de coordenadas cromáticas de

la Figura 3.9. En la muestra esmaltada (a’), se encuentra un leve tono verdoso, lo cual explica el valor negativo del parámetro a^* .

Tabla 3.5. Parámetros CIEL*a*b* de las cubiertas vidriadas, con 5% en peso de pigmentos de rutilo dopado.

Pigmentos	Matriz	Parámetros colorimétricos			Foto	Ref. Gráfico
		L^*	a^*	b^*		
$(\text{CrSb})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$		48.77	11.06	35.53		1
$(\text{CrSb})_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_2$		43.59	11.02	29.26		1'
$(\text{CrSb})_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_2$	FC	60.71	12.54	36.99		1''
$(\text{CrNb})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$		48.77	11.06	35.53		2
$(\text{CrTa})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$		46.02	3.73	16.35		3
$(\text{CrSb})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$		46.13	9.01	35.53		I
$(\text{CrNb})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	FA	31.70	7.78	34.45		II
$(\text{CrTa})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$		39.07	11.57	43.82		III
$(\text{FeSb})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$		79.45	3.70	23.20		A
$(\text{FeNb})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	MD	72.77	10.02	36.09		B
$(\text{FeTa})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$		71.23	8.45	31.59		C

Pigmentos	Matriz	L^*	a^*	b^*	Foto	Ref. Gráfico
$(\text{FeSb})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$		67.64	3.78	51.23		a
$(\text{FeSb})_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_2$		68.49	-3.33	33.83		a''
$(\text{FeNb})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	FA	63.74	2.17	46.42		b
$(\text{FeTa})_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$		58.11	4.11	40.04		c
$(\text{FeTa})_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_2$		67.46	2.09	34.72		c''

Los esmaltados con pigmentos de Cr(III) y frita C demuestran que, cuando el contraión es Sb, los valores CIE_{Lab} están cerca de la región típica de pigmentos de Cr-Ti (color arce). Particularmente el material de baja sustitución muestra el más alto valor de luminosidad (L^*), como es de esperar.

Para los otros contraiones Nb y Ta, las cubiertas vidriadas con frita C, presentan tonos marrones, con valores cromáticos similares a los pigmentos de titanato de Zr (Dondi y col., 2006) y también al pigmento comercial de espinela marrón de CrFeZnAl.

Para los esmaltes de bi-cocción, conteniendo frita A, preparados con pigmentos de Cr(III) con $x = 0.25$, independientemente del contraión, los parámetros $+b^*$, indican que se ubican en la región cromática amarilla de los pigmentos de ZrV típicos.

En cuanto a los esmaltados con Fe(III), de acuerdo a la Tabla 3.5, el valor más alto de $+b^*$ (croma amarilla) se consigue principalmente para la aplicación en bicocción (FA). Los valores CIE_{Lab} de la serie muestran los valores más altos de $+b^*$ en simultáneo con valores más bajos de $+a^*$. Los valores cromáticos son superiores a los pigmentos industriales amarillos de ZrV, siendo la combinación Fe/Nb muy cercana a los valores de referencia del pigmento amarillo $\text{ZrSiO}_4:\text{Pr}$ (Eppler, 1987a), reconocido como el material de mejor poder colorante (más brillante y amarillo intenso).

Como consecuencia, este nuevo pigmento Fe/Nb-rutilo podría ser un sustituto más benigno y de menor costo para los pigmentos de este sistema, en particular para los que contienen la combinación de Cr/Sb, que son más tóxicos. En el caso de Fe/Ta, el valor de las coordenadas

$+a^*$ y $+b^*$ parecen ser más sensibles al grado de dopaje ya que decrecen con la disminución de x .

Finalmente, como se puede ver en la Tabla 3.5 y la Figura 3.7, cuando los pigmentos con 0.25 de Fe(III) se incorporan a esmaltes cerámicos utilizados en monococción (FC y MD), los valores cromáticos obtenidos se encuentran en el dominio del amarillo-marrón.

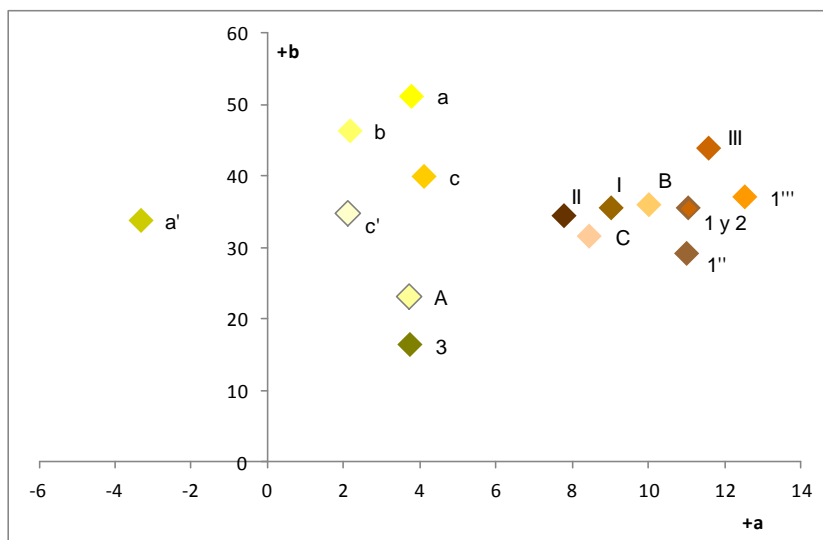


Fig. 3.7. Diagrama de coordenadas colorimétricas CIEL^{*} a^*b^* de los esmaltes conteniendo 5% en peso de pigmentos de rutilo. Con ejes: $-a^*$ verde/ $+a^*$ rojo (abscisas) vs. $+b^*$ amarillo/ $-b^*$ azul (ordenadas).

En los gráficos de las Figuras 3.8 a y b, se representan algunos ejemplos de la dependencia de los parámetros colorimétricos a^* y b^* con el grado de sustitución x . Se encuentra una disminución del valor de la croma a^* en pigmentos Cr/Sb y un aumento para combinaciones Fe/Sb y Fe/Ta, a medida que el dopaje aumenta. Una tendencia similar se encuentra para el parámetro b^* , sin embargo para el material Cr/Sb, ésta no es tan marcada, ya que presenta un mínimo para $x = 0.15$.

Los colores de estos pigmentos se deben tanto a la transferencia de carga metal-ligando de $Ti^{4+} \leftarrow O^=$, como al efecto de campo cristalino de los metales cromóforos de transición en coordinación octaédrica (Matteucci y col., 2006a). Durante la formación de la solución sólida, se produce un desplazamiento hacia la luz visible por la transformación de anatasa a rutilo. Por otra parte, se producen nuevas transiciones electrónicas d-d, pertenecientes al $Fe^{3+}(d^5)$ y $Cr^{3+}(d^3)$, una vez que estos cationes se incorporan a la red de rutilo, dando lugar a bandas de absorción en los espectros electrónicos reportados para los pigmentos de TiO_2 -rutilo dopado (Gargori y col., 2010; Gomes Vieira y col., 2009; Ishida y col., 1990; Matteucci y col., 2006a; Zou, 2013), como se ejemplifica más adelante en el Capítulo 6-sección 3.2.2.

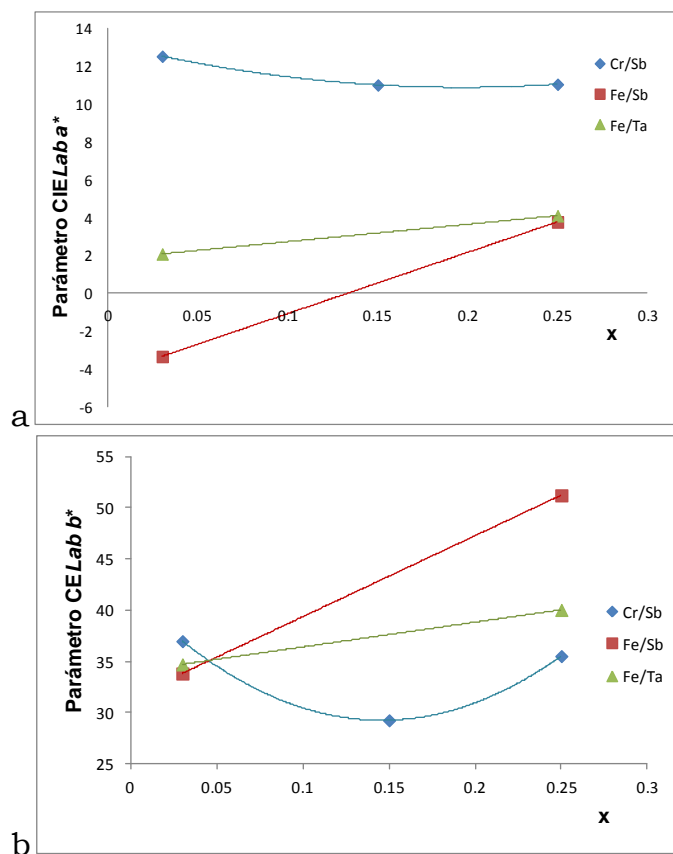


Fig. 3.8. Dependencia de los parámetros colorimétricos CIEL*a*b* con el grado de sustitución x en pigmentos de rutilo dopado. a) a^* vs. x y b) b^* vs. x .

3. 5 Discusiones finales del capítulo

Fueron exploradas nuevas formulaciones de pigmentos de rutilo dopados con Cr y Fe, que no están incluidas en los pigmentos comerciales y se obtuvieron buenos resultados, ya que se logró ampliar la paleta de colores amarillos, ocres y marrones, estables en un esmalte modelo.

La síntesis de estos pigmentos de rutilo, implicaron la formación de fases secundarias $MM'O_4$ (ej. $CrSbO_4$) y la transición cristalina de anatasa a rutilo. La formación de color está facilitada por la difusión de los cromóforos al sitio octaédrico de la estructura de rutilo.

Los datos de difracción de rayos X confirman la formación de solución sólida. En general, las celdas con Fe son más grandes que las celdas conteniendo Cr, en concordancia con los tamaños de los cationes en los sitios octaédricos.

Se pudo estimar la temperatura de transición de anatasa a rutilo por la evolución de los espectros FTIR de las fases tratadas térmicamente hasta 1100 °C. Demostrándose en todos los casos un descenso del inicio de la temperatura de transición, respecto al TiO_2 puro. En particular en pigmentos que contienen Fe. Esto implica que la síntesis de pigmentos de hierro se puede lograr a menor temperatura y tiempo que los pigmentos de cromo, con el consiguiente ahorro energético.

Se destacan las combinaciones Fe/Nb y Fe/Ta, ya que representan una alternativa nueva y de importancia para la obtención de pigmentos amarillos libres de Cr y Sb, menos tóxicos y de menor costo para aplicaciones a baja temperatura.

CAPÍTULO 4

SOLUCIONES SÓLIDAS DE ZINCITA DOPADA CON CATIONES METÁLICOS BIVALENTES $M_xZn_{1-x}O$ Y $(MM')_xZn_{1-x}O$: Formación de willemita dopada y coloración “*in situ*”

El ZnO adopta la estructura de wurtzita (ZnS), formada por un ordenamiento hexagonal compacto *ehc* de iones oxígeno en la que la mitad de los huecos tetraédricos están ocupados por zinc. El índice de coordinación de ambos iones es cuatro (Smart & Moore, 1995).

La zincita es uno de los materiales prototípicos funcionales con variedad de aplicaciones técnicas en el campo de la electrónica y optoelectrónica, que involucran ZnO puro o dopado (Ekambaram y col., 2007; Hong y col., 2006; Houabes & Metz, 2007).

Se ha reportado la síntesis de materiales con M(II) dopando la red de ZnO, preparados por síntesis de combustión, mostrando diferentes matices de colores (Ekambaram, 2005). Cuando M(II) es Co(II), de acuerdo con los espectros electrónicos, la tonalidad verde del material, se atribuye a la presencia de Co(II) en un sitio tetraédrico altamente distorsionado y se produce el viraje al color azul, al formarse la willemita dopada, en la matriz vítrea, al exponerse a elevada temperatura ($>800^\circ\text{C}$) (Lavati y col., 2008).

La willemita Zn_2SiO_4 es un silicato de estructura compleja (Krsmanović y col., 2011). La sustitución con Co(II) en lugar de Zn(II) es un tradicional pigmento azul comercial (DCMA 7-10-2). Esta red cristalina es preferida porque se obtiene un pigmento cerámico azul intenso utilizando poca cantidad y optimizado la concentración de Co(II) (Krsmanović y col., 2011).

Con el objetivo de producir una nueva paleta de colores en esmaltes cerámicos tradicionales, el estudio de este capítulo se extiende a la incorporación de otros cromóforos M(II) y la combinación de ellos $MM'(II)$ en los sitios tetraédricos disponibles en la red de ZnO-zincita, siendo M y M' cationes metálicos de la 1° serie de transición (Co(II), Ni(II), Mn(II) y Cu(II)), que sustituyen al Zn(II), formando una solución sólida por reacción en estado sólido.

Estos materiales, al ser incorporados al 5% en peso, generan en esmaltes cerámicos el pigmento de willemita dopada, en su seno, durante el ciclo térmico a partir de los 800°C . Una de las principales ventajas de estos óxidos dopados es la formación *in situ* del color de la willemita $(M_xZn_{1-x})_2SiO_4$ o $((MM')_xZn_{1-x})_2SiO_4$, por reacción con los grupos silicatos presentes en la fritada del esmalte. Esta incorporación se ve

facilitada por la conservación de la ocupación del sitio cristalino tetraédrico durante la reacción, como se ha informado anteriormente para el sistema Co-ZnO (Lavati y col., 2008).

4. 1 Materiales desarrollados

Los materiales pigmentantes precursores, de composición $M_xZn_{1-x}O$ y $(MM')_xZn_{1-x}O$, siendo $M(II)/M'(II) = Co(II), Ni(II), Mn(II)$ y $Cu(II)$, con x hasta 0.2, se obtuvieron por reacción en estado sólido, según la metodología descrita en el Capítulo 2-sección 2.1. La mezcla de reactivos en polvo, en relación estequiométrica, se homogeneizó en un mortero de ágata y fue calcinada a $1000^\circ C$ en mufla eléctrica, con moliendas intermedias durante 2 horas. La velocidad de calentamiento fue de $10^\circ C/min$ y las reacciones se llevaron a cabo al aire.

La composición nominal y colores originales de las muestras en polvo, se detallan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Formulaciones y fotografías de los materiales $M_xZn_{1-x}O$ y $(MM')_xZn_{1-x}O$.


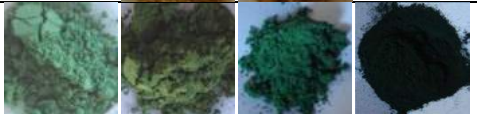

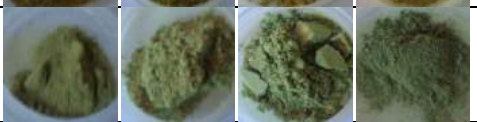












Materiales	Fotos			
$Mn_xZn_{1-x}O$ ($x=0.02, 0.05$)				
$Co_xZn_{1-x}O$ ($x=0.02, 0.05, 0.1, 0.2$)				
$Ni_xZn_{1-x}O$ ($x=0.02, 0.05, 0.1, 0.2$)				
$Cu_xZn_{1-x}O$ ($x=0.01, 0.05, 0.1, 0.2$)				
$(Mn_{0.01}Co_{0.01})Zn_{0.98}O$				
$(Mn_{0.025}Co_{0.025})Zn_{0.95}O$				

Tabla 4.1. (Continuación) Formulaciones y fotografías de los materiales $M_xZn_{1-x}O$ y $(MM')_xZn_{1-x}O$.

Materiales	Fotos
$(Mn_{0.01}Ni_{0.01})Zn_{0.98}O$	
$(Mn_{0.015}Ni_{0.015})Zn_{0.97}O$	
$(Mn_{0.025}Ni_{0.025})Zn_{0.95}O$	
$(Mn_{0.15}Ni_{0.05})Zn_{0.8}O$	
$(Co_{0.01}Ni_{0.01})Zn_{0.98}O$	
$(Co_{0.015}Ni_{0.015})Zn_{0.97}O$	
$(Co_{0.025}Ni_{0.025})Zn_{0.95}O$	
$(Cu_{0.01}Co_{0.01})Zn_{0.98}O$	
$(Cu_{0.01}Mn_{0.01})Zn_{0.98}O$	
$(Cu_{0.01}Ni_{0.01})Zn_{0.98}O$	

4. 2 Evolución térmica de la formación de los materiales $M_xZn_{1-x}O$ y $(MM')_xZn_{1-x}O$

Se realizó el estudio térmico gravimétrico (TG) y térmico diferencial (ATD) de dos muestras representativas, correspondiente a la formación de las soluciones sólidas. La velocidad de calentamiento durante el ensayo se mantuvo a $10^{\circ}C/min$, en el rango de temperatura de $25^{\circ}C$ a $1100^{\circ}C$.

Por un lado, se analizó la formación de $Co_{0.2}Zn_{0.8}O$, como representativo de los materiales del tipo $M_xZn_{1-x}O$ (Figura 4.1). En la curva ATD, considerando que los materiales de partida son $CoCO_3$ y

ZnO, se destaca la presencia de tres procesos endotérmicos (El-Shobaky y col., 1996).

Al inicio del proceso térmico, se encuentra un pico endotérmico con mínimo a los 171°C. El mismo, se corresponde con la pérdida de agua molecular y superficial que contiene la muestra de partida, acompañada de su respectiva pérdida de masa (2.4%).

A los 240°C, con un mínimo en 280.5°C, se observa el comienzo de la descomposición endotérmica de carbonato de cobalto y formación de la espinela de cobalto Co_3O_4 , como se confirmó por FTIR, en un estudio detallado de estos materiales (Gayo & Lavat, 2012). Dicho proceso es acompañado de una gran pérdida de peso (11%).

Por último, se destaca la transición endotérmica alrededor de los ~920°C, debida a la reacción de descomposición de Co_3O_4 en CoO y desprendimiento de O_2 (Rasouli y col., 2009). Por tal motivo, existe una pequeña pérdida de peso a partir de esta temperatura.

Finalmente, la solución sólida Co-ZnO se forma inmediatamente a partir de CoO y ZnO , por difusión de los iones, a elevada temperatura (>920°C), y luego no se manifiestan variaciones térmicas apreciables.

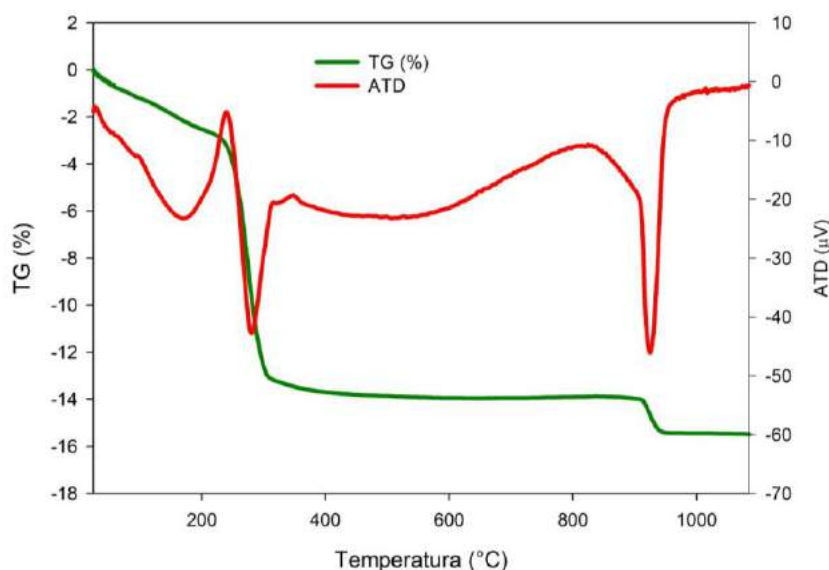


Fig. 4.1. Evolución térmica de la formación del material $Co_{0.2}Zn_{0.8}O$ representativo de la serie $M_xZn_{1-x}O$.

Por otro lado, el TG-ATD del material $(CoMn)_{0.2}Zn_{0.8}O$, representativo de la formación de los óxidos mixtos del tipo $(MM')_xZn_{1-x}O$ (Figura 4.2), demuestra los mismos procesos térmicos que el sistema anterior. Sin embargo la intensidad de los picos es menor, ya que al ser un óxido mixto, se encuentra afectado por las transiciones térmicas de ambos dopantes. Por lo cual, se observa una reacción claramente exotérmica, con máximo ~327°C, correspondiente a la descomposición del acetato de manganeso $(Mn(CH_3COO)_2)$, utilizado como reactivo de partida, (Peiteado y col., 2007), acompañada de la notable pérdida de masa del 6.3%.

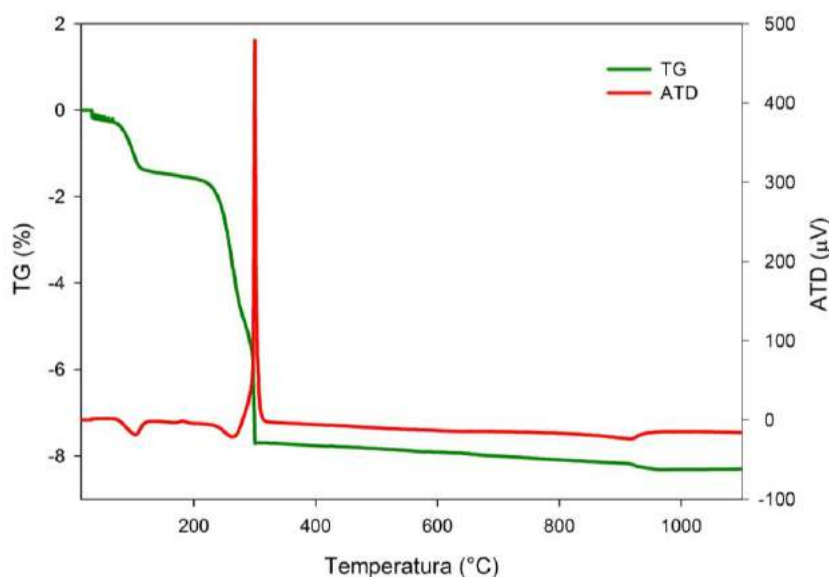


Fig. 4.2. Evolución térmica de la formación del material $(CoMn)_{0.2}Zn_{0.8}O$ representativo de la serie $(MM')_xZn_{1-x}O$.

De este análisis resulta, que la formación de estos materiales se produce a través de una serie de transformaciones. Las etapas previas a la formación de la solución sólida, propiamente dicha, están determinadas por las descomposiciones y transformaciones que dependen directamente de los reactivos de partida utilizados y finalmente a temperaturas mayores a $920^{\circ}C$ el proceso es netamente difusivo. En algunos casos, puede efectuarse el transporte de masa en fase gaseosa a temperaturas menores de $1000^{\circ}C$ y presión atmosférica, por la vaporización parcial de algunos óxidos que al pasar a la fase gaseosa luego depositan sobre las partículas de ZnO y a partir de ahí difunden a su interior. Esto ha sido probado para el sistema Co-ZnO, en un estudio más profundo del sistema y se han reportado similares comportamientos para otros óxidos como Cr_2O_3 (Escardino y col., 2003; Mestre, 1996), CuO (López & Scarioni, 2016) y PbO, Mn_2O_7 , Sb_2O_3 , RuO_4 (Amorós y col., 1994).

4. 3 Caracterización estructural y espectroscópica por DRX y FTIR de $M_xZn_{1-x}O$ y $(MM')_xZn_{1-x}O$

Los óxidos mixtos, finalmente obtenidos como polvos finos, fueron analizados por DRX y FTIR hasta confirmar la formación de la solución sólida de zincita y culminación de la reacción.

4. 3. 1 Análisis por DRX

Se estudiaron muestras con estructura de ZnO dopadas con M/M' por análisis de difracción de Rayos X, algunos ejemplos se muestran en las Figuras 4.3. Como se puede observar, el patrón presenta las líneas de difracción pertenecientes a la zincita (ZnO), con red cristalina típica de wurtzita (ZnS).

Los difractogramas de los óxidos sintetizados pudieron ser indexados en base a la estructura hexagonal de zincita (PDF# 361451). Esto indica que la red de ZnO, incolora, no se distorsiona por la sustitución de pequeñas cantidades de Zn(II) por cromóforos M(II), para generar los colorantes, como ya fue reportado (Ekambaram, 2005; Sulcová & Trojan, 1998).

En algunos patrones de difracción, se detectaron picos de muy baja intensidad de impurezas (NiO, Co_3O_4 , CuO), lo que sugiere que en algunas formulaciones, la cantidad nominal del dopante no está completamente incorporado a la red de zincita, en los tiempos de síntesis utilizados, permaneciendo como óxidos libres. Esto a sido observado por diversos autores (Ekambaram y col., 2007; Mimani & Ghosh, 2000; Peiteado y col., 2007).

Los parámetros de la celda unidad calculados para algunos materiales representativos de esta familias de óxidos mixtos se muestran en la Tabla 4.2.

Como puede verse a partir de los valores tabulados, todos los parámetros de celda son muy similares a la referencia de zincita, con ligeros corrimientos y algunas tendencias que pueden encontrarse con el grado de dopaje. En $M_xZn_{1-x}O$, se puede observar que la variación de los parámetros a y c sigue el orden $Ni^{2+}(0.69 \text{ \AA}) < Cu^{2+}(0.71 \text{ \AA}) < Co^{2+}(0.72 \text{ \AA}) < Mn^{2+}(0.80 \text{ \AA})$ y se correlaciona aproximadamente con el incremento en el tamaño catiónico, como se expone en trabajos previos (Ekambaram, 2005; Lojkowski y col., 2009). Esto demuestra que, en los óxidos $M_xZn_{1-x}O$ existe una correlación aceptable entre los radios cristalinos de dopantes y las dimensiones de la celda.

Por otro lado, cuando se sustituye con Ni^{2+} , los parámetros de la celda tienden a disminuir ligeramente, debido al tamaño más pequeño de éste en comparación con $Zn^{2+}(0.74 \text{ \AA})$. En tanto que, cuando se sustituye con Mn^{2+} , se observa el aumento en los tamaños de celda unidad, atribuidos a que Mn^{2+} es mas grande que Zn^{2+} . Sin embargo, no es tan clara la razón por la cual, los materiales conteniendo dopantes con radios iónicos cristalinos más pequeños que Zn^{2+} , como Cu(II) y Co(II), los parámetros de red de los óxidos sustituidos son más altos que los de ZnO puro. Por otro lado, se observa que todas las composiciones $(MM')_xZn_{1-x}O$ poseen parámetros de celda superiores al ZnO sin sustituir.

En conclusión, la caracterización por DRX da soporte a la evidencia de la incorporación de cationes dopantes M/M' en estado bivalente en la red cristalina de la zincita formando así una solución sólida.

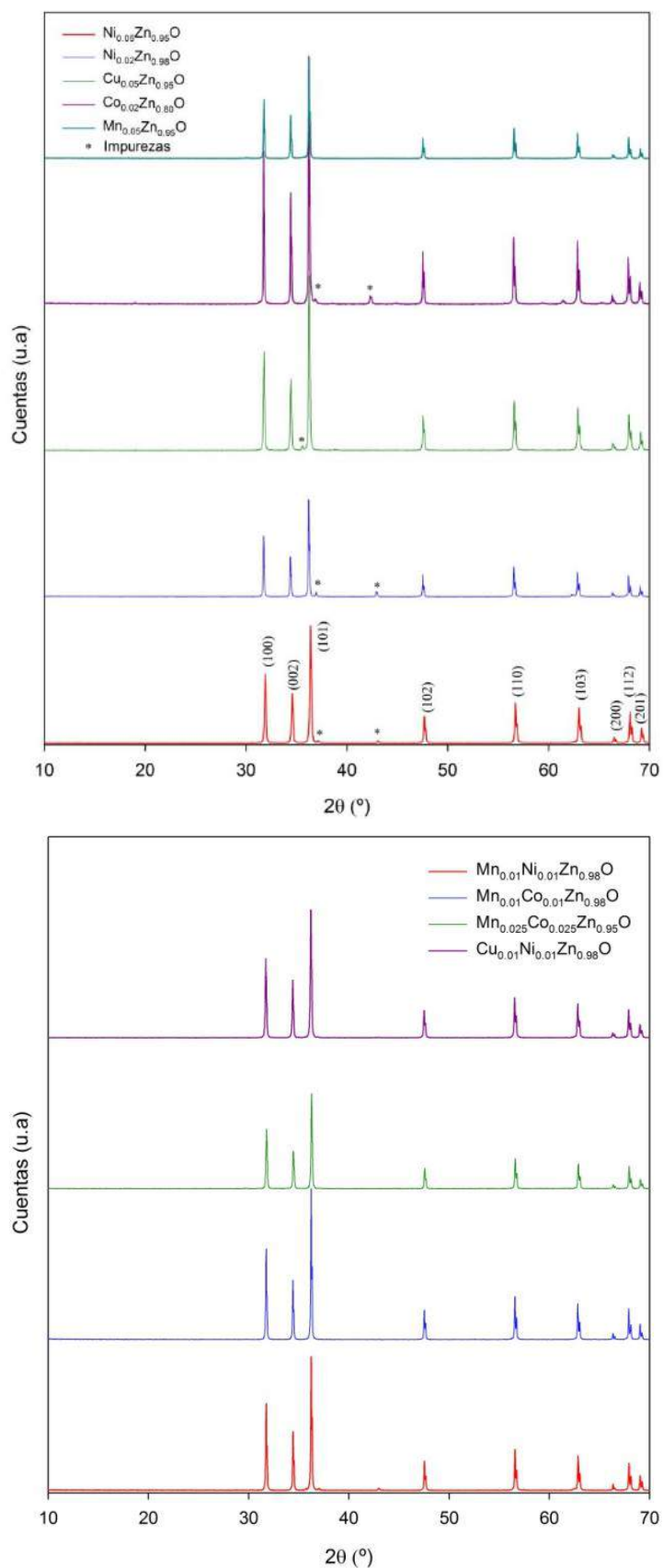


Fig.4.3. Patrones de DRX de materiales representativos con formulaciones $(M_xZn_{1-x}O$ y $(MM')_xZn_{1-x}O$, estructura de ZnO (PDF# 361451).

Las variaciones detectadas en los parámetros cristalinos, debido a la sustitución isomorfa M(II), están de acuerdo con la bibliografía (Ekambaram, 2005; Sulcová & Trojan, 1998).

Tabla 4.2. Composición nominal y parámetros de celda de los materiales $M_xZn_{1-x}O$ y $(MM')_xZn_{1-x}O$.

Materiales	a (Å)	c (Å)
ZnO	3.246(9)	5.201(7)
Ni _{0.02} Zn _{0.98} O	3.244(2)	5.191(6)
Cu _{0.05} Zn _{0.95} O	3.249(6)	5.202(8)
Co _{0.02} Zn _{0.98} O	3.250(4)	5.205(9)
Co _{0.10} Zn _{0.90} O	3.240(9)	5.183(3)
Co _{0.20} Zn _{0.80} O	3.247(0)	5.213(9)
Mn _{0.05} Zn _{0.95} O	3.250(4)	5.205(7)
(Mn _{0.01} Co _{0.01})Zn _{0.98} O	3.251(2)	5.205(9)
(Mn _{0.01} Ni _{0.01})Zn _{0.98} O	3.250(8)	5.205(5)
(Co _{0.01} Ni _{0.01})Zn _{0.98} O	3.250(8)	5.205(5)
(Cu _{0.01} Ni _{0.01})Zn _{0.98} O	3.252(6)	5.207(1)

4. 3. 2 Análisis por FTIR

Con el fin de complementar la caracterización estructural, se registraron los espectros FTIR de los materiales bajo estudio.

Algunos de los espectros infrarrojos representativos se muestran en la Figura 4. 4. Como puede verse, la única señal detectada, centrada en 440 cm^{-1} , se asigna al estiramiento antisimétrico de los enlaces Zn-O de las unidades tetraédricas ZnO_4 que forman la estructura de zincita (Hong y col., 2006; Lavat y col., 2008; Ross, 1972). No se observan bandas adicionales o significativos desplazamientos de frecuencias, lo que sugiere que los cationes cromóforos M(II), de similar tamaño y masa, ocupan el mismo sitio cristalino tetraédrico con sus vibraciones acopladas a las de ZnO. Debido al acoplamiento vibracional, son indistinguibles las unidades MO_4 y ZnO_4 . Este comportamiento espectroscópico da sustento adicional a los análisis de DRX en relación con la formación de soluciones sólidas $M_xZn_{1-x}O$ o $(MM')_xZn_{1-x}O$.

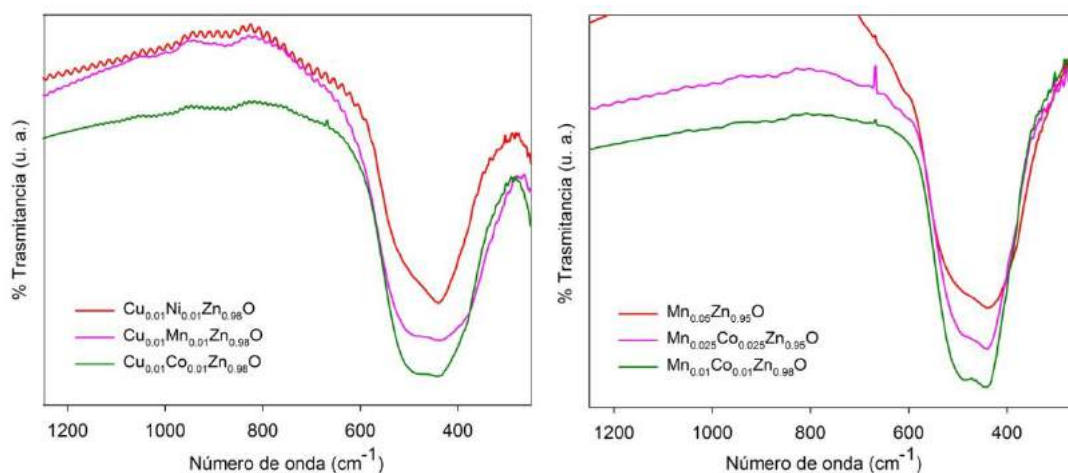


Fig. 4.4. FTIR de materiales $M_xZn_{1-x}O$ y $(MM')_xZn_{1-x}O$ representativos.

4. 4 Prueba de desarrollo de color de los materiales en esmaltes cerámicos: Caracterización colorimétrica y propiedades tecnológicas de los esmaltes

Para el estudio del desarrollo de color en esmaltes cerámicos, se realizaron cubiertas y botones vidriados, sobre placas porosas de cerámica blanca, según el procedimiento descrito en el Capítulo 2-sección 2.2, mediante la adición de 5% en peso de pigmentante (P), en esmalte fritado (FC) de monococción, que se caracteriza por un alto porcentaje de SiO_2 y por no contener ZnO , cuya composición se detalla en el Capítulo 2-sección 1.3. Posteriormente se calcinaron a $1000^\circ C$. Se tomaron muestras representativas para realizar el seguimiento por DRX de la formación in situ del pigmento con fase willemita. Finalmente, una vez asegurada su formación, se realizaron estudios por micrografías SEM microanálisis EDAX. También, se midieron las coordenadas colorimétricas $CIE L^*a^*b^*$ y se seleccionaron dos muestras para el análisis UV-Vis por reflectancia difusa, con el fin de explicar los efectos de color producidos por las transiciones electrónicas.

4. 4. 1 Formación in situ del pigmento de willemita dopada $(MM')_xZn_{2-x}SiO_4$: Caracterización de fases cristalinas formadas durante el tratamiento térmico.

La formación de la fase willemita- $ZnSiO_4$, in-situ, por reacción entre el colorante $M_xZn_{1-x}O$ o $(MM')_xZn_{1-x}O$ y el SiO_2 componente del vidrio, es particularmente interesante a fin de reducir costos de producción y nivel de toxicidad, ya que genera coloraciones muy intensas con bajo nivel de dopaje (Forés y col., 2000; Karasu & Turan, 2002).

En trabajos previos, se estudió la formación de la willemita dopada con Co a partir de soluciones sólidas $Co(II)-ZnO$, demostrándose por DRX el crecimiento de la fase cristalina en el seno del esmalte, a expensas de la disminución de la fase de zincita precursora (Lavat y col., 2008).

Los materiales sintetizados $M_xZn_{1-x}O$ y $(MM')_xZn_{1-x}O$, actúan como colorante al reaccionar con la matriz vítrea a elevada temperatura y forman el pigmento *in situ* con estructura de willemita dopada $M(II)-ZnSiO_4$, el color obtenido depende del catión bivalente que se empleó para dopar la fase precursora de zincita $M(II)-ZnO$, vidriados azules para Co, beige para Mn y verde azulada para Cu.

Si a su vez, el esmalte contiene alto porcentaje de Al_2O_3 , es posible también la formación de la fase coloreada de gahnita dopada ($M(II)-ZnAl_2O_4$) (de Souza y col., 2009; Karasu & Turan, 2002; Visinescu y col., 2010).

4. 4. 1. 1 Seguimiento por DRX de la formación *in situ* del pigmento willemita dopada $(MM')_xZn_{2-x}SiO_4$

Con el fin de explorar la interacción y formación de fases cristalinas, entre el colorante y la fritada, los esmaltes se realizaron en forma de botones, con 10% del colorante precursor y FC, con un ciclo térmico hasta $1.000^\circ C$, manteniendo, en cada una de las temperaturas estudiadas, durante 1 h y enfriamiento lento a alrededor de $2.5^\circ C/min$.

Se registraron los diagramas de la Figura 4. 5, para uno de los esmaltes representativos, durante el rango térmico de $750^\circ C$ a $850^\circ C$. Se observan sobre la banda ancha, localizada entre $2\theta=27^\circ$ y 23° , proveniente del esmalte (Lavati y col., 2008), algunos picos de difracción pertenecen al precursor pigmentante P ($(MM')_xZn_{1-x}O_2$) y los picos principales de la willemita (W), formada *in situ*.

Como se puede observar, la formación de W se detecta en $750^\circ C$ y su presencia en coexistencia con el precursor es observable a $800^\circ C$. Se detecta el crecimiento de la fase W al calentar hasta $850^\circ C$, por avance de la reacción a expensas de la disminución de los picos de difracción de P.

Al calentar hasta $1000^\circ C$ estas líneas de difracción desaparecen, lo que sugiere que las partículas se dispersan en el seno de la matriz vítrea de boro-silicato del esmalte y pierde su cristalinidad.

Basándose en los datos de DRX, se puede inferir que el desarrollo de color intenso de las cubiertas obtenidas, se atribuye principalmente a la formación cristalina de Zn_2SiO_4 dopado con $M(II)$, dentro de la matriz vítrea. Esta reacción en estado sólido está mediada por la difusión del cromóforo $M(II)$ y los cationes $Zn(II)$ desde el pigmento a la red de silicato, en el medio fundido del vidriado, ocupando el sitio cristalino de $Zn(II)$ en la willemita y manteniendo la coordinación tetraédrica.

Puede detectarse un viraje de color durante este intervalo de calentamiento, mientras se forma el vidriado. En el caso de soluciones con $Co_xZn_{1-x}O$ cambian desde el verde, en el pigmentante, al azul en el esmalte, pasando por el turquesa. Para el material $Cu_xZn_{1-x}O$ se intensifica su coloración verde azulada en el esmalte, se obtienen colores beige para $Mn_xZn_{1-x}O$ y tonos amarillentos muy claros para

$Ni_xZn_{1-x}O$. En el caso de los materiales $(MM')_xZn_{1-x}O_2$, con el dopaje simultáneo de dos cationes bivalente, da como resultado la ampliación de la paleta de tonos verdes, amarillos y marrones.

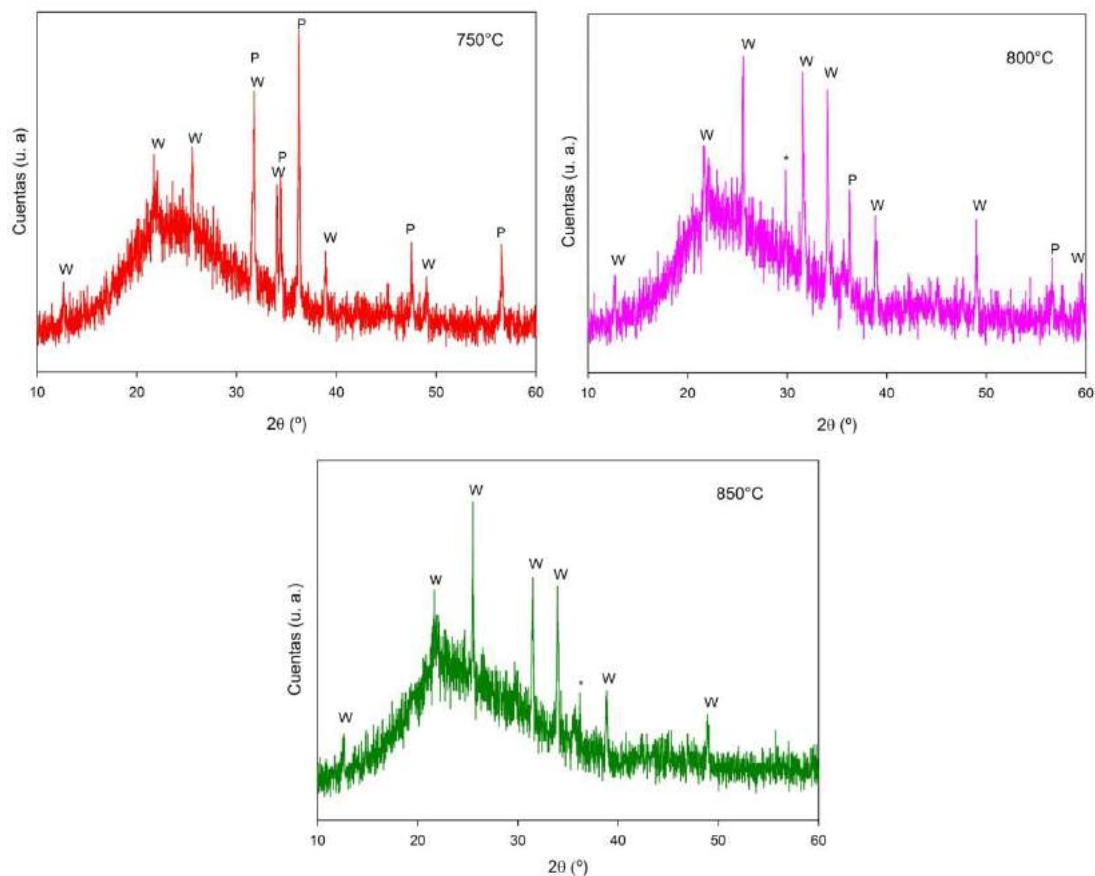


Fig. 4. 5. Patrones de DRX del esmalte conteniendo $(Mn_{0.025}Co_{0.025})Zn_{0.95}O$, a diferentes temperaturas: 750°C, 800°C y 850°C. Referencias: (W) Willemite y (P) Precursor del pigmento.

4. 4. 1. 2 Análisis por FTIR

Según el estudio de FTIR de los esmaltes, las características generales de los espectros se mantienen durante el proceso de esmaltado, como puede verse en la Figura 4.6. Estas evidencias sugieren que durante la formación de color, la zincita dopada reacciona con la sílice vítrea del esmalte, formándose el pigmento y luego éste se dispersa en el seno del retículo vítreo de boro-sílice, sin modificarse.

Se aplicó la técnica de espectroscopia IR para caracterizar los componentes vítreos presentes en cada fritada, antes de la preparación de los esmaltes correspondientes. Como se puede ver en la Figura 4. 6, la banda más fuerte centrada en el rango de $1070-1010\text{ cm}^{-1}$ se asigna al estiramiento antisimétrico del enlace Si-O, y la banda de intensidad media alrededor de $475-400\text{ cm}^{-1}$ pertenece a la deformación angular $OSiO_4$, de los grupos tetraédricos SiO_4^{4-} desordenados presentes en la SiO_2 amorfa y silicatos tridimensionales (Ross, 1972).

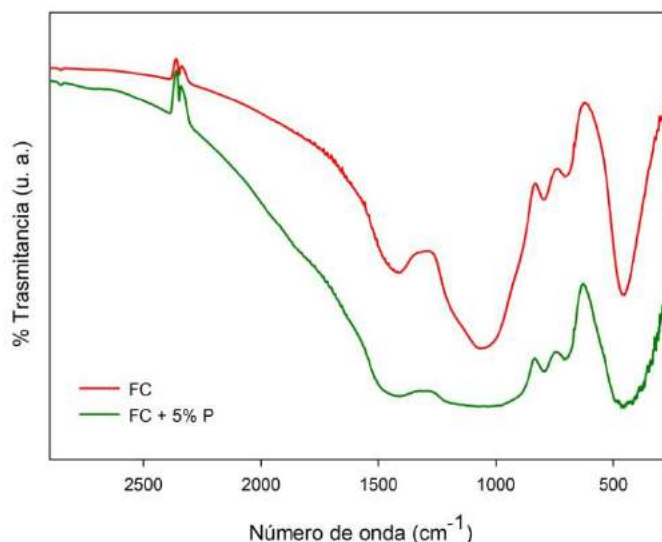


Fig. 4.6. Comparación de los espectros FTIR de FC y FC + 5% P, representativos.

Además, la banda en la región de alta energía a 1400 cm^{-1} y la absorción de intensidad media situada alrededor de 700 cm^{-1} se atribuyen a las unidades borato en estos esmaltes. La banda intensa es una característica distinguible de la cadena de aniones $(BO_2)_{n-n}$, como el metaborato de sodio y piroborato de magnesio (Hart & Smallwood, 1962). Por otra parte, cuando cada fritada se trata dentro del rango térmico $850\text{-}1000^\circ\text{C}$, se obtiene el mismo patrón espectral, lo que sugiere que la disposición estructural y composición en estos materiales se mantienen durante la cocción y después de enfriar.

4. 4. 2 Análisis de las cubiertas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM/EDAX)

Para confirmar la dispersión del pigmento en el esmalte, se tomaron micrografías SEM. Como se puede ver en la Figura 4.7, la imagen muestra una microestructura homogénea que carece de defectos en la superficie, como grietas o inhomogeneidades. Además, la exploración EDAX confirma que la composición elemental global de los esmaltes es consistente con la composición química de la muestra analizada. Por consiguiente, los datos de microscopía sugieren que los pigmentos se incorporan en la matriz amorfa y la composición se homogeneiza durante la cocción por difusión a 1000°C . De este modo se observó que el material se dispersa con facilidad en la matriz vítrea, en buen acuerdo con las evidencias difractométricas y espectroscópicas previamente expuestas.

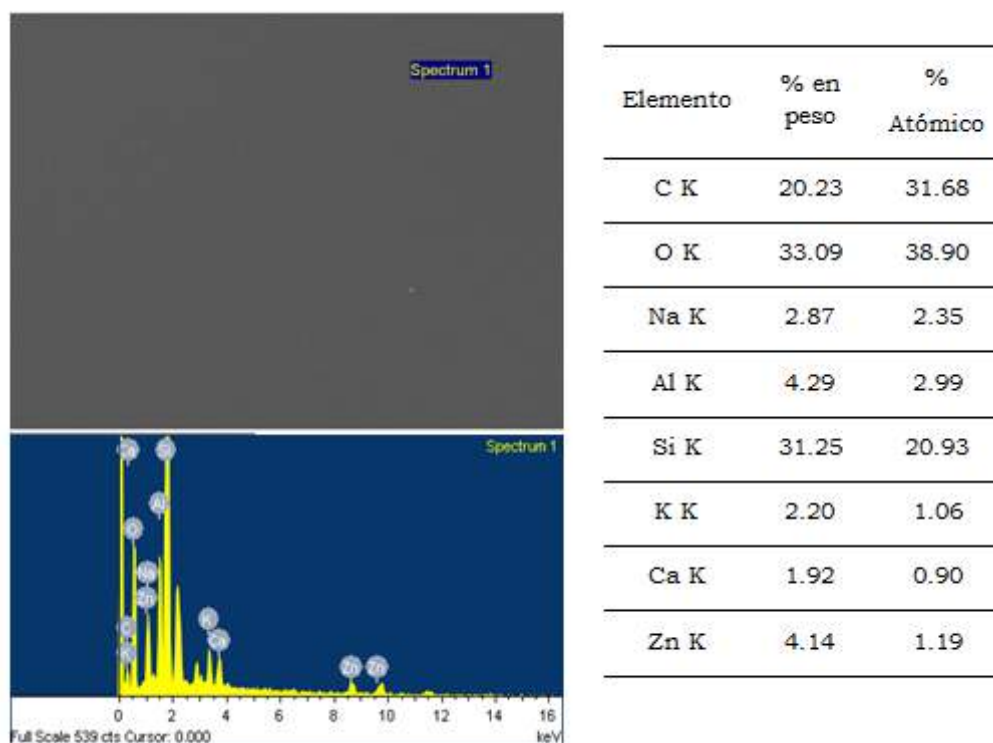


Fig. 4.7. Micrografía SEM y composición elemental según análisis EDAX del esmalte transparente con 5% en peso de $(Mn_{0.15}Ni_{0.15})Zn_{0.97}O$.

4. 4. 3 Caracterización colorimétrica de los esmaltes

Las mediciones colorimétricas se realizaron sobre las cubiertas vidriadas en placas de cerámica blanca. El color de los materiales $M_xZn_{1-x}O$ y $(MM')_xZn_{1-x}O$ cambia cuando se produce el proceso de glaseado del esmalte, porque los cromóforos M(II) se incorporan en la frita vítrea y generan la willemita coloreada por la interacción pigmentante-frita, como ya se demostró en las secciones anteriores. De esta manera, en el reajuste químico aparecen nuevas paletas de colores.


4. 4. 3. 1 Esmaltes con $M_xZn_{1-x}O$

4. 4. 3. 1. 1 Esmaltes con $Co_xZn_{1-x}O$

En cuanto a los esmaltes que contienen la solución sólida $Co_xZn_{1-x}O$, originalmente verde, en el rango de 800-1.000°C, dan lugar a una coloración azul profunda, debido a la formación *in situ* de la willemita Zn_2SiO_4 dopada con Co(II) (Lavati y col., 2008). La coloración azul muy intensa ($-b^*$) decrece con el contenido de dopante, tal como se muestra en la Tabla 4.3 y Figura 4.8, y se atribuye a la presencia del cromóforo Co(II) en un sitio tetraédrico distorsionado. Por lo que, sería más adecuado para aplicaciones cerámicas, debido a que el rendimiento del pigmentante se mejora en comparación con otros colorantes azules comúnmente usados, como la Espinela $CoAl_2O_4$ u Olivino Co_2SiO_4 (Forés y col., 2000).

La formación in situ se facilita mediante la reacción entre el $Co_xZn_{1-x}O$ y la SiO_2 de la frita, debido al mantenimiento de los sitios cristalinos del Co y Zn de simetría tetraédrica, durante la vitrificación del esmalte (Lavati y col., 2008a). Esta es una estrategia ventajosa que contribuye a mejorar la estabilidad térmica del color en el esmalte y a minimizar la cantidad de cromóforo. El poder pigmentante máximo, depende del grado de dopaje, que se encuentra limitado por la solubilidad máxima, ~20% moles de CoO , en la red de ZnO (Ma & Navrotsky, 2012; Sulcová & Trojan, 1998).

Tabla 4.3. Parámetros CIEL*a*b* de las cubiertas vidriadas, con 5% en peso de pigmentante $Co_xZn_{1-x}O$ y FC, a 1000°C.

Colorante cerámico	L^*	a^*	b^*	Foto	Ref. Gráfico
$Co_{0.02}Zn_{0.98}O$	52.27	2.00	-19.93	-	1
$Co_{0.1}Zn_{0.9}O$	28.43	12.64	-33.41	-	2
$Co_{0.2}Zn_{0.8}O$	20.32	13.54	-40.13		3

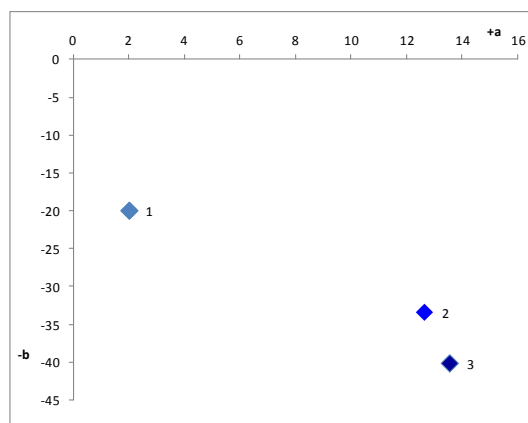






Fig. 4.8. Diagrama de coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* de los esmaltes conteniendo 5% en peso de $Co_xZn_{1-x}O$. Con ejes: $-a^*$ verde/ $+a^*$ rojo (abscisas) vs. $+b^*$ amarillo/ $-b^*$ azul (ordenadas).

4. 4. 3. 1. 2 Esmaltes con $Cu_xZn_{1-x}O$

Se estudió el comportamiento de los materiales de zincita dopadas con Cu(II) en el esmalte con FC. Se analizó el efecto del grado de sustitución de $Cu_xZn_{1-x}O$, con x hasta 0.2, en los parámetros colorimétricos CIEL*a*b*, como se puede ver en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Parámetros CIEL*a*b* de las cubiertas vidriadas, con 5% en peso de pigmentante $Cu_xZn_{1-x}O$ y FC, a 1000°C.

Colorantes cerámicos	L^*	a^*	b^*	Foto	Ref. Gráfico
$Cu_{0,01}Zn_{0,99}O$	82.52	-2.91	11.90		1
$Cu_{0,05}Zn_{0,95}O$	76.26	-11.47	6.98		2
$Cu_{0,1}Zn_{0,9}O$	71.44	-14.41	3.15		3
$Cu_{0,2}Zn_{0,8}O$	62.15	-19.15	1.88		4

Los valores CIELab aumentan gradualmente por el dopaje, lo que implica el cambio de color progresivo con el aumento de los tres parámetros, la saturación de color (disminuyendo L^*) y las cromas (disminuyendo $-a^*$ y b^*). A su vez, de acuerdo con la Figura 4.9, la fuerte disminución de los valores $-a^*$ indica el incremento de tonalidad verde y al mismo tiempo disminución del amarillo ($+b^*$).

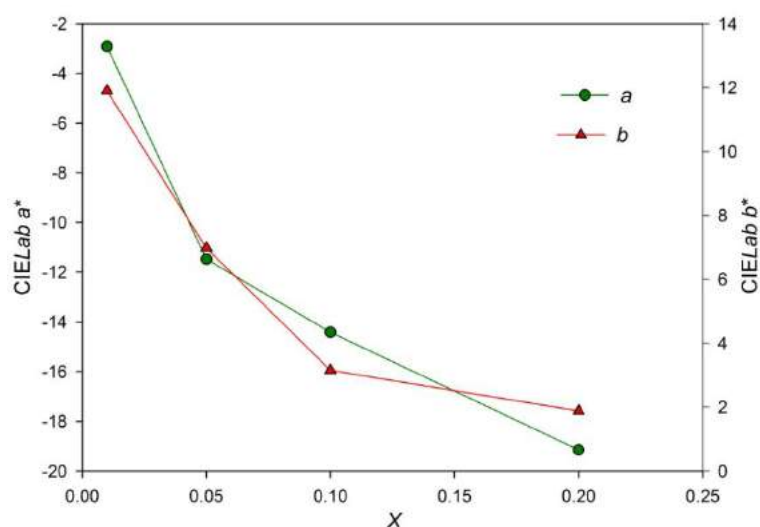


Fig. 4.9. Cambio de las coordenadas cromáticas CIEL*a*b* con el grado de sustitución x , en esmaltes conteniendo $Cu_xZn_{1-x}O$.

Todas las composiciones se encuentran en las regiones del verde y azul-verdoso del diagrama cromático CIE Lab (Figura 4. 10), cercanas al dominio de los pigmentos de Cr(III) como Cr_2O_3 . Asimismo, la fase $Cu_{0.2}Zn_{0.8}O$ está muy cerca de la región típica de los esmaltes turquesas elaborados con pigmentos comerciales $CoCr_2O_4$ (Eliziário y col., 2011).

Por último, el uso de esta familia $Cu_xZn_{1-x}O$ para lograr tonalidades verdes y azul-verdoso es una ventaja, ya que estos materiales serían sustitutos ecológicos del óxidos de cromo u óxidos mixtos de este metal. Sin embargo, a pesar de que la intensidad del color de los esmaltes (L^*) aumenta con el dopaje de Cu, es bastante menor, en comparación con los pigmentos de Cr(III) mencionados. Por lo tanto, deben ser necesarias concentraciones más altas.

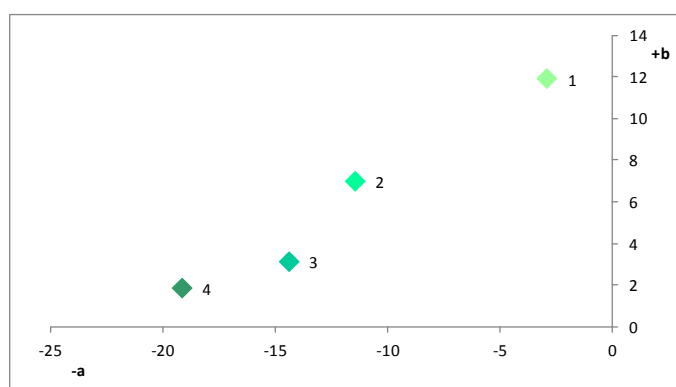


Fig. 4.10. Diagrama de coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* de los esmaltes conteniendo 5% en peso de $Cu_xZn_{1-x}O$. Con ejes: $-a^*$ verde/ $+a^*$ rojo (abscisas) vs. $+b^*$ amarillo/ $-b^*$ azul (ordenadas).

4. 4. 3. 1. 3 Esmaltes con $Ni_xZn_{1-x}O$ y $Mn_xZn_{1-x}O$

Las pruebas de coloración realizadas para los materiales conteniendo Ni(II) y Mn(II) con FC, no desarrollaron una coloración apreciable. Por lo cual, su aplicación tecnológica en este tipo de esmalte cerámico y condiciones oxidantes no fue satisfactoria.

Por ello, se estudiaron las combinaciones de cromóforos MM' ; conteniendo estos cationes.

4. 4.3.2 Esmaltes basados en la sustitución bimetálica $(MM')_xZn_{1-x}O$

4. 4. 3. 2. 1 Esmaltes con $(Cu_{0.01}M'_{0.01})Zn_{0.98}O$, con $M'=Mn, Co, Ni$

Los parámetros colorimétricos de la familia de pigmentos $(Cu_{0.01}M'_{0.01})Zn_{0.98}O$, con $M'=Mn, Co, Ni$, se muestran en la Tabla 4.5. Como se puede observar, los valores de la coordenada L^* son altos, debido a la baja sustitución, característica de los tonos claros. Por otra parte, excepto para el colorante conteniendo Co, los valores cromáticos a^* y b^* son similares a las del compuesto $Cu_{0.01}Zn_{0.99}O$, con baja

sustitución, lo que sugiere que la presencia de Cu en la combinación cromática MM' , es el responsable de las tonalidades verdes.

Particularmente, para el caso del par Cu/Ni, se consigue un esmalte verde claro similar.

Sin embargo, para la sustitución simultánea por el par Cu/Co se genera una tonalidad amarillenta, caracterizada por un valor de $+b^*$ alto y $+a^*$ bajo. Estos valores son cercanos a los que muestran los pigmentos cerámicos amarillos de referencia de vanadio zirconia, que se utilizan comúnmente cuando se requiere un amarillo puro moderado (Eppler, 1987a). Sin embargo, todos los vidriados son demasiado claros y es poca la intensidad de coloración.

Tabla 4.5. Parámetros CIEL a^*b^* de las cubiertas vidriadas, con 5% en peso de pigmentante $(Cu_{0.01}M'_{0.01})Zn_{0.98}O$ y FC, a 1000°C.





Colorantes cerámicos	L^*	a^*	b^*
$(Cu_{0.01}Co_{0.01})Zn_{0.98}O$	82.01	3.02	22.00
$(Cu_{0.01}Mn_{0.01})Zn_{0.98}O$	83.68	-0.73	12.63
$(Cu_{0.01}Ni_{0.01})Zn_{0.98}O$	83.00	-3.05	12.10

4. 4. 3. 2. 2 Esmaltes con $(MnM')_xZn_{1-x}O$, con $M'=Mn, Co, Ni$

Se investigó una serie amplia de materiales $(MnM')_xZn_{1-x}O$. Los esmaltados obtenidos muestran una amplia paleta de colores en la gama del verde cuando M' es Cu, como ya se describió anteriormente; gris azulado si M' es Co y tonos amarillo/marrón claros en el caso que M' sea Ni. Se analizó el comportamiento colorimétrico y las sustituciones variables. Como se detalla en la Tabla 4.6, los valores de CIEL ab de las muestras esmaltadas dominan la región de color amarillo y marrón (Figura 4.11), caracterizados por los valores cromáticos $+a^*/+b^*$.

Los gráficos representados en la Figura 4.12 muestran la dependencia de los parámetros CIEL ab de los esmaltes con la cantidad de dopante, que contienen igual sustitución Mn/Ni, en formulaciones $(MnNi)_xZn_{1-x}O$, para $x=0.01, 0.015, 0.025$. De acuerdo con la figura tanto los parámetros a^* y b^* aumentan gradualmente con una tendencia casi lineal con el aumento de la sustitución. Este comportamiento colorimétrico da lugar a tonos marrón-amarillento claros, bastante puros, con valores $+b^* \sim 20$ y bajos valores de $+a^*$. Además, la intensidad del color se oscurece, con disminución de L^* al aumentar x .

Tabla 4.6. Parámetros CIEL*a*b* de las cubiertas vidriadas, con 5% en peso de pigmentante $(MnM')_xZn_{1-x}O$ y FC, a 1000°C.

Colorantes cerámicos	L^*	a^*	b^*	Foto	Ref. Gráfico
$(Mn_{0.01}Cu_{0.01})Zn_{0.98}O$	83.68	-0.73	12.63	-	-
$(Mn_{0.01}Co_{0.01})Zn_{0.98}O$	73.10	1.31	0.70		1
$(Mn_{0.025}Co_{0.025})Zn_{0.95}O$	54.03	2.54	-18.35		2
$(Mn_{0.01}Ni_{0.01})Zn_{0.98}O$	82.17	3.50	19.16	-	-
$(Mn_{0.025}Ni_{0.025})Zn_{0.95}O$	74.33	7.76	22.52		3
$(Mn_{0.15}Ni_{0.05})Zn_{0.8}O$	68.73	10.11	29.99		4

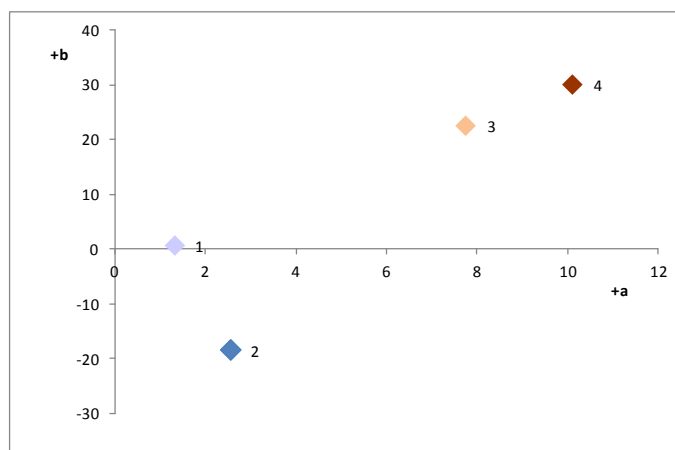


Fig. 4.11. Diagrama de coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* de los esmaltes conteniendo 5% en peso de $(MnM')_xZn_{1-x}O$. Con ejes: $-a^*$ verde/ $+a^*$ rojo (abscisas) vs. $+b^*$ amarillo/ $-b^*$ azul (ordenadas).

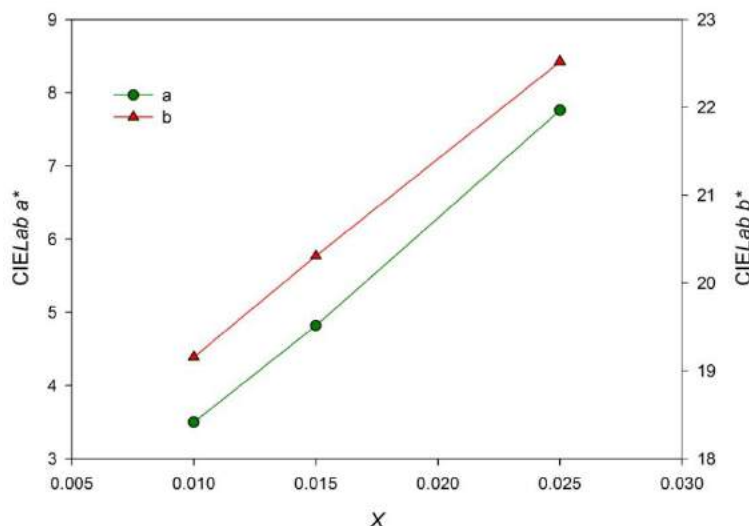


Fig. 4.12. Relación de los parámetros CIEL a^*b^* con el contenido x de Mn/Ni en el esmalte.

En el caso de los esmaltes que contienen la combinación Mn/Ni con mayor cantidad de Mn, tal como $(Mn_{0.15}Ni_{0.05})Zn_{0.8}O$, de acuerdo con los datos de la Tabla 4.6, se produce un cambio hacia los tonos marrones, el parámetro a^* , alcanza el valor $+10$ y al mismo tiempo, el valor del parámetro $+b^*$ crece hacia tonalidades amarillas. En consecuencia, este material genera tonos que son intermedios entre pigmentos cerámicos amarillos V-Zr y marrones CrFeZnAl.

Si el mismo material se prepara sin moliendas intermedias, el amarillo del esmalte se oscurece. De esta manera, el valor $+a^*$ crece más que $+b^*$ acercándose al conjunto típico de coordenadas marrones en la pequeña región cercana con $+a^* = +b^* = 10$. Esta tonalidad marrón se podría atribuir a la presencia del óxido mixto Mn_3O_4 -hausmanita, detectado por espectroscopia FTIR. Las mediciones colorimétricas sugieren que la valencia mixta del Mn se mantiene durante el esmaltado contribuyendo a oscurecer el color.

En el caso de los esmaltes que contienen menor cantidad de Mn, $(Mn_{0.05}Ni_{0.15})Zn_{0.8}O$, se produce un cambio hacia los amarillos y simultáneamente el color se aclara, alcanzando valores de $L^*a^*b^*$ próximos a los llamados "amarillos de VZr" (Eppler, 1987a). De hecho, el aumento del valor de la croma $+b^*$ es más marcada que la $+a^*$ y es el más alto en la serie MnM'.

Por otro lado, los esmaltes preparados con Mn/Co los "azules de Co" se obtienen nuevas tonalidades tendiendo a los tonos púrpura. En el menos sustituido $(Mn_{0.01}Co_{0.01})Zn_{0.98}O$ el color es pálido con parámetros $+a^*$ y $+b^*$ cerca del centro de coordenadas 0.0. Sin embargo, a medida que la cantidad de Co(II) se incrementa, se obtiene una croma azul mayor, siendo $-b^*$ más negativo.

La coloración azul es típica del cromóforo Co(II), que debido a su alto costo, principalmente se utiliza para obtener diferentes colores azules.




De hecho, en el esmalte con $(Mn_{0.025}Co_{0.025})Zn_{0.95}O$ los parámetros colorimétricos están cerca de los medidos para $Co_{0.02}Zn_{0.98}O$, en una matriz vítrea de aluminosilicato (Lavati y col., 2008).

En general, en la serie de pigmentos que contiene Mn(II), el comportamiento cromático se rige principalmente por el catión M'(II) que lo acompaña. El papel de Mn en los esmaltes parece ser un modificador de la cromática típica atribuida a M'(II): Co, Ni o Cu, lo cual contribuye a ampliar la paleta cromática, como se demuestra en los esmaltados.

4. 4. 3. 2. 3 Esmaltes con $(Ni,Co)_xZn_{1-x}O$

En el caso de los esmaltes preparados utilizando Ni/Co-ZnO los recubrimientos vidriados dan lugar a azules grisáceos. De acuerdo con los valores colorimétricos que se detallan en la Tabla 4.7, la presencia de Co(II) parece ser determinante para la cromática azul y el otro catión M'(II) contribuye a modificar la gama de azules, tal como se puede observar en las fotografías.

Tabla 4.7. Parámetros CIEL*a*b* de las cubiertas vidriadas, con 5% en peso de pigmentante $(NiCo)_xZn_{1-x}O$ y FC, a 1000°C.

Colorantes cerámicos	L*	a*	b*	Foto	Ref. Gráfico
$(Ni_{0.01}Co_{0.01})Zn_{0.98}O$	71.44	1.59	5.48		1
$(Ni_{0.015}Co_{0.015})Zn_{0.97}O$	56.99	1.02	1.22		2
$(Ni_{0.025}Co_{0.025})Zn_{0.95}O$	56.58	1.06	1.00		3

Como se puede ver en la Figura 4.13 y 4.14, se distingue una fuerte disminución de ambos parámetros a^* y b^* , muy notable en el valor de b^* , si la concentración de cationes cromóforos está por debajo de $x = 0.015$. Para un mayor grado de sustitución ambos parámetros cromáticos se mantienen casi constantes.

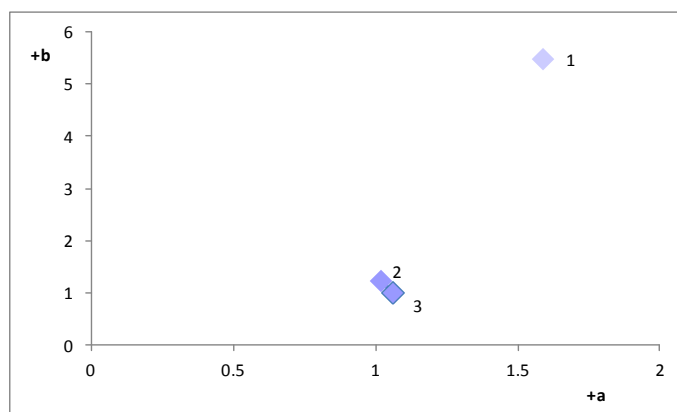


Fig. 4.13. Diagrama de coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* de los esmaltes conteniendo 5% en peso de $(NiCo)_xZn_{1-x}O$. Con ejes: $-a^*$ verde/ $+a^*$ rojo (abscisas) vs. $+b^*$ amarillo/ $-b^*$ azul (ordenadas).

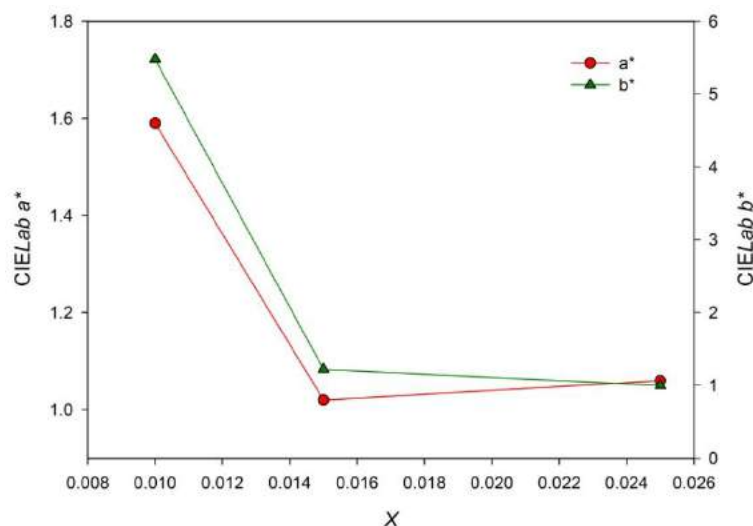


Fig. 4.14. Relación de los parámetros CIEL*a*b* con el contenido x de Ni/Co en el esmalte.

4. 4. 4 Espectro UV-Visible de los vidriados conteniendo pigmento

Con el fin de interpretar la formación de color, fueron medidos los espectros de absorción óptica, por reflectancia, de los esmaltes en polvo, conteniendo cobalto: $(Mn_{0.025}Co_{0.025})Zn_{0.95}O$ y $(Ni_{0.025}Co_{0.025})Zn_{0.95}O$. Como se puede ver en la Figura 4.15, una banda ancha cubre casi toda la región visible. Esta banda de absorción en el rango de 500-700 nm está separada del extremo de absorción. Los picos marcados alrededor de 520, 600 y 640 nm, son asignados a las transiciones electrónicas del $Co^{2+}(d^7)$, en campo cristalino de alto espín, en coordinación tetraédrica distorsionada (Deka & Joy, 2005; Ekambaram, 2005; Ekambaram y col., 2007).

Además este patrón espectral se asemeja a los espectros ópticos de pigmentos de willemita conteniendo Co, disponibles en la literatura (Ozel y col., 2010). Estas observaciones confirman sin dudas que el cobalto está en estado de oxidación bivalente, ocupando el sitio Zn(II),

de willemita, responsable de las intensas tonalidades azules observadas en los esmaltes (Lavati y col., 2008).

Sin embargo, algunas características diferentes se observan en la región de baja energía cerca del borde del espectro visible, que se atribuyen a la presencia de los cromóforos $M'(II) = Mn, Ni$, que acompañan el dopaje catiónico. Según los datos disponibles en la bibliografía el ZnO dopado con Ni(II), presenta un pico de absorción débil, superpuesto con el borde de absorción de zincita, que decae a 500 nm y en el caso de Mn(II) este absorbe fuertemente hasta 600 nm (Ekambaram, 2005; Ekambaram y col., 2007). En consecuencia, la luz visible azul por debajo de 500 nm, se transmite por el esmalte, notablemente en el caso de $(Mn_{0.025}Co_{0.025})Zn_{0.95}O$, en consistencia con la croma azul más intensa medida en este esmalte.

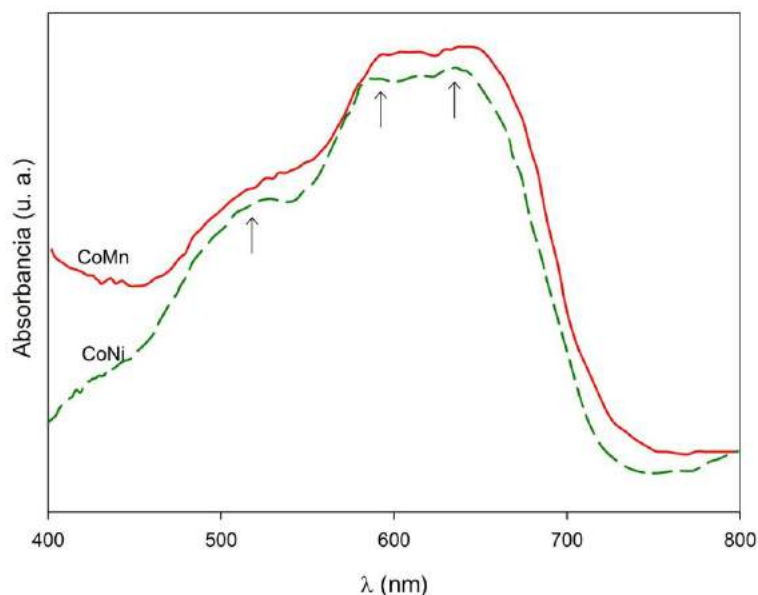


Fig. 4. 15. UV-Vis por reflectancia difusa de esmaltes con P: $(Mn_{0.025}Co_{0.025})Zn_{0.95}O$ y $(Ni_{0.025}Co_{0.025})Zn_{0.95}O$.

4. 5 Discusiones finales del capítulo

Fueron investigados diferentes sustituyentes $M(II)$ en la ZnO-wurtzita como alternativas pigmentantes. Cuando $M_xZn_{1-x}O$ o $(MM')_xZn_{1-x}O$ con $(M/M' = Mn, Co, Ni, Cu)$ son incorporados al esmalte desarrollan nuevos colores *in situ*, en la matriz del esmalte cerámico, al formarse la estructura de Zn_2SiO_4 -Willemita dopada, durante el proceso de calcinación.

Los materiales basados en zincita dopada sintetizados fueron caracterizados por análisis de difracción de rayos X y espectroscopia FTIR.

De acuerdo con la caracterización de DRX, la fase de willemita dopada con $M(II)$ se forma alrededor de $750^\circ C$ debido a la interacción pigmentante-frita. Al mismo tiempo se observa un cambio del color

original de los materiales. A temperaturas mayores, la cristalinidad de la fase coloreada formada en el esmalte se pierde.

El cambio de color de los esmaltes formados conteniendo M(II), en el sitio del Zn(II) de willemita, van desde el verde intenso al azul profundo de Co, del verde claro al verde azulado (turquesa) de Cu y de diferentes tonalidades amarillentas al amarillo pálido o marrón si se emplea Mn y Ni, respectivamente.

En el caso de los materiales $(MM')_xZn_{1-x}O$, con dopajes simultáneos de dos cationes bivalentes, resultan en una amplia gama de tonos verdes, amarillos y marrones, que cambian por el glaseado del esmalte hacia diversos matices nuevos, ampliando la paleta de colores.

La homogeneidad del recubrimiento se confirmó mediante SEM-EDAX.

La estrategia de coloración *in situ* parece ser ventajosa con el fin de mantener la estabilidad del color.

Debido a la intensa coloración y la estabilidad térmica durante el esmaltado es necesaria una pequeña cantidad de pigmentante y en consecuencia es posible minimizar la cantidad del metal de transición cromóforo utilizado.

CAPÍTULO 5

MATERIALES DE FÓRMULA LnCrTeO_6 , siendo Ln(III) un catión lantánido: Nuevos pigmentos cerámicos del tipo "verdes de cromo"

La estructura de los materiales $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ puede ser descripta como una superestructura de PbSb_2O_6 , típica de óxidos mixtos AB_2O_6 , con cationes A y B en coordinación octaédrica con el oxígeno (Kasper 1969; Lavat y col., 2010; Llanos y col. 2009; Narsinga Rao y col. 2014), formada por el apilamiento de capas mixtas de octaedros $\text{CrO}_6/\text{TeO}_6$ alternados que comparten aristas y separadas por capas de cationes Ln(III), a lo largo del eje c, como fue explicado en el Capítulo 1-sección 3.4.1

En esta conformación, el Cr(III) es el cromóforo y ocupa las posiciones octaédricas del Sb(V) junto con iones Te(VI), mientras que el catión lantánido Ln(III) se encuentra separando los poliedros en el sitio cristalino que correspondería al Pb^{2+} . Con una baja proporción de Cr(III) en la fórmula, en comparación con la cromita Cr_2O_3 , tradicionalmente utilizada. Todos los materiales son de coloración verde muy intensa, y es posible obtener una nueva paleta del tipo "verdes de cromo", al variar el catión Ln(III), con poca cantidad de pigmento.

Debido a la intensa coloración de estos materiales, a la aceptable resistencia térmica ($\sim 950^\circ\text{C}$), la minimización del contenido de Cr(III) y que los cationes Ln no son tóxicos, podría ser posible aplicarlos como nuevos pigmentos en la industria cerámica más amigables con el medio ambiente y destacar su utilidad como pigmentos verdes para decoraciones de tercer fuego ($<750^\circ\text{C}$) o fritas para soportes metálicos ($<850^\circ\text{C}$), como aceros y aluminios.


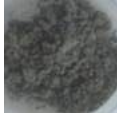





En este contexto, es relevante la investigación de óxidos mixtos que contienen baja cantidad de Cr(III), como *nuevas fuentes de pigmentos cerámicos verdes*. Por ello resultó interesante presentar en esta sección la síntesis, caracterización estructural y espectroscópica de los materiales $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ con $\text{Ln(III)} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm} \text{ e } \text{Yb}$, y luego evaluar su comportamiento tecnológico como pigmentos cerámicos. Ya que, si bien estas nuevas fases verdes; han sido estudiadas estructuralmente y por sus propiedades magnéticas y térmicas; aún no ha sido explorada y reportada su aplicación potencial como pigmentos.

5. 1 Materiales desarrollados

Los materiales se prepararon por el método cerámico tradicional a partir de mezclas en relación estequiométrica de los óxidos en polvo, según se describe en el Capítulo 2-sección 2.1. Previamente, los óxidos de la serie de lantánidos se calcinaron a 1000°C durante 2 hs, ya que son propensos a carbonatarse. Luego fueron mezclados y molidos en mortero de ágata. Se calentaron a 950 y 1000°C en crisoles de platino durante 2 horas, al aire, a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Todos los materiales son verdes, por efecto del catión Cr^{3+} en sitios octaédricos. Sin embargo, la presencia de los cationes Ln(III) , genera la ampliación de la paleta de tonos verdes al modificar el campo de ligandos. Por tal motivo, los polvos sintetizados varían desde el verde claro (La) al verde oscuro (Yb) con tonos azulados, tal como se muestra en las fotografías de la Tabla 5.1 para cada formulación.

Tabla 5.1. Formulaciones y fotografía de los materiales $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{III}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$.

Materiales LnCrTeO_6	Fotografía del material	Materiales LnCrTeO_6	Fotografía del material
LaCrTeO₆		ErCrTeO₆	
NdCrTeO₆		TmCrTeO₆	
GdCrTeO₆		YbCrTeO₆	
DyCrTeO₆			

5. 2 Evolución térmica de la formación de los materiales LnCrTeO_6

A partir de la mezcla de los óxidos precursores, se realizó el estudio térmico gravimétrico (TG) y térmico diferencial (ATD) de una de las muestras, correspondiente a la formación del pigmento GdCrTeO_6 (Figura 5.1), representativo de la serie. La velocidad de calentamiento durante el ensayo se mantuvo a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, en el rango de temperatura de 15°C a 1100°C .

En el mismo se puede observar, en la curva ATD, la presencia de varios procesos exotérmicos de formación del compuesto, dentro de los cuales uno de ellos podría deberse al cambio de estado de oxidación hexavalente de Te ($\sim 600^\circ\text{C}$) (Rao y col. 2014).

A su vez, la gráfica termogravimétrica indica un leve aumento en el peso hasta $\sim 850^\circ\text{C}$, por la ganancia de oxígeno en la estructura. Acompañado luego de una caída abrupta, por la pérdida de peso, debido a la descomposición térmica del material a partir de los $\sim 900^\circ\text{C}$. Lo cual indicaría el límite de su estabilidad térmica, encontrándose en buen acuerdo con la información reportada para los materiales LaFeTeO_6 y LaCrTeO_6 , estables hasta 826.85°C (1100K), antes de producirse la vaporización incongruente (Gupta y col. 2006).

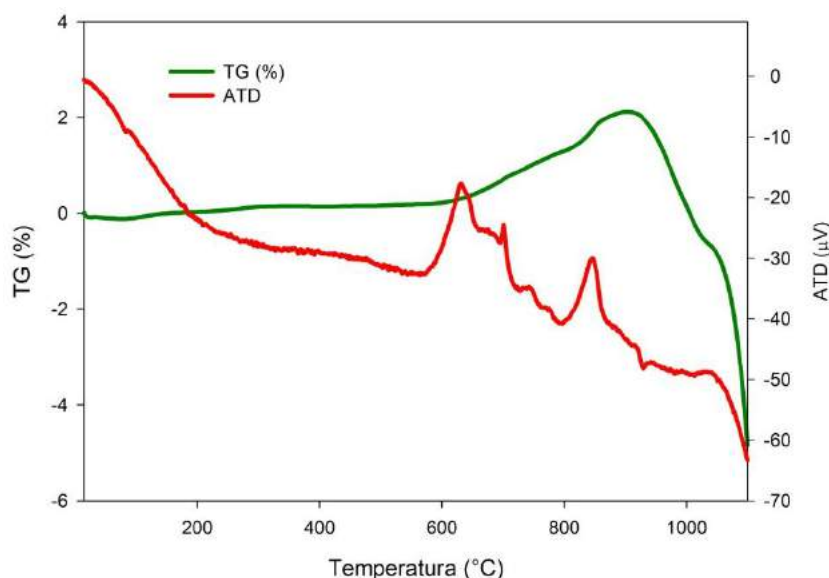


Fig. 5.1. Evolución térmica de la formación del pigmento GdCrTeO_6 representativo de la serie LnCrTeO_6 .

5. 3 Caracterización estructural y espectroscópica por DRX e FTIR de los materiales LnCrTeO_6

Los óxidos mixtos, finalmente obtenidos como polvos finos, fueron analizados por DRX y FTIR hasta confirmar la formación de las fases.

5. 3. 1 Análisis por DRX

Los patrones de DRX fueron indexados, como se muestra en la Figura 5.2, empleando como patrón de referencia la red hexagonal de PbSb_2O_6 con grupo espacial $P-3$ (N° 147) (Kasper 1969). Se confirmó la formación de esta estructura en todas las muestras. En algunos casos se encuentran señales débiles de las impurezas que conlleva la síntesis (TeO_2 y posiblemente Ln_2TeO_6 , para los cationes más pesados de la serie $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Dy}$ y Tm).

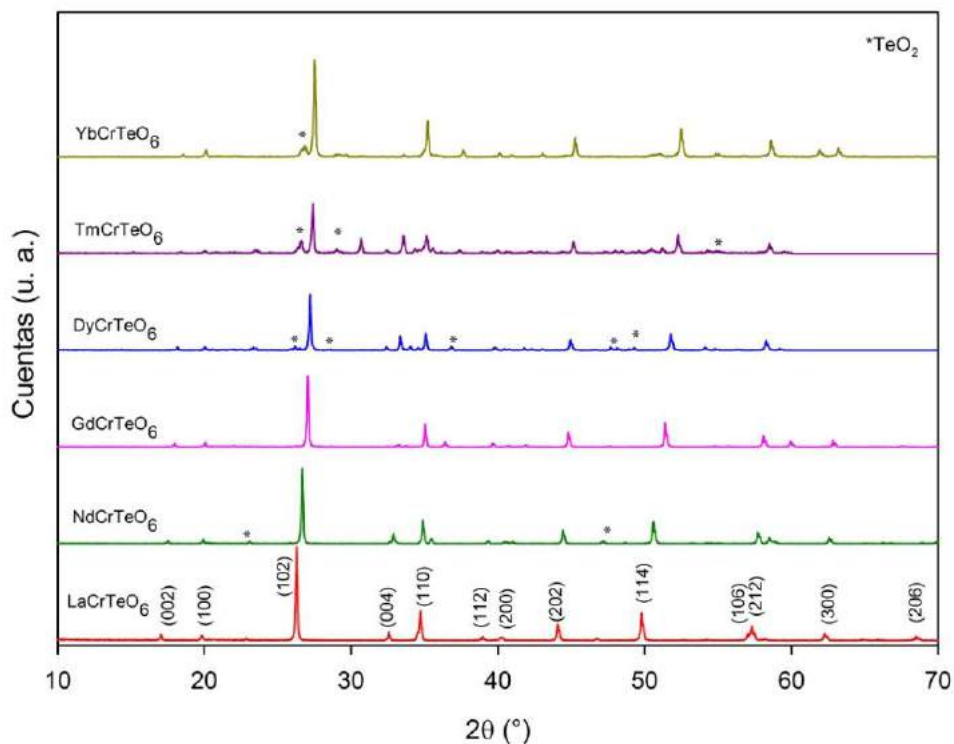


Fig. 5.2. Patrones de DRX indexados de los materiales LnCrTeO₆.

Tabla 5.2. Parámetros de la celda unidad de los materiales LnCrTeO₆.

Materiales LnCrTeO₆	Radios iónicos Ln(III) (Å)	a (Å)	c (Å)	V (Å³)
LaCrTeO ₆	1.2010	5.159(2)	10.368(6)	275.98(5)
NdCrTeO ₆	1.1350	5.140(0)	10.117(7)	267.30(5)
GdCrTeO ₆	1.0780	5.128(9)	9.877(0)	259.82(0)
DyCrTeO ₆	1.0480	5.113(9)	9.742(2)	254.77(8)
ErCrTeO ₆	1.0210	5.103(0)	9.647(0)	251.21(4)
TmCrTeO ₆	1.0090	5.101(8)	9.600(2)	249.87(7)
YbCrTeO ₆	0.9980	5.095(6)	9.540(2)	247.71(2)

Superestructura PbSb₂O₆ hexagonal,
grupo espacial $P-3$ $a=b$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, con $V=\sqrt{3}/2 \cdot a^2 \cdot c$

En la Tabla 5.2 se detallan los parámetros de celda unidad calculados y refinados para cada uno de los materiales. Se observa claramente la disminución en los parámetros y volúmenes de las celdas unitarias, casi lineal, desde LaCrTeO₆ a YbCrTeO₆, representados en la Figura 5.3. Puesto que la estructura está formada por el apilamiento de

las unidades LnO_6 y $\text{CrO}_6/\text{TeO}_6$, alternadamente a lo largo del eje c , el descenso progresivo de los tamaños de las celdas es consistente con la disminución de los radios iónicos de los cationes voluminosos Ln(III) interlaminares (Kasper 1969; Rao y col. 2014), tal como se encuentra también en otros compuestos con estructura PbSb_2O_6 (Kumada y col. 2005). Sin embargo, no se observa una disminución tan pronunciada del parámetro a , en comparación con el parámetro c , con la contracción del radio del Ln(III) .

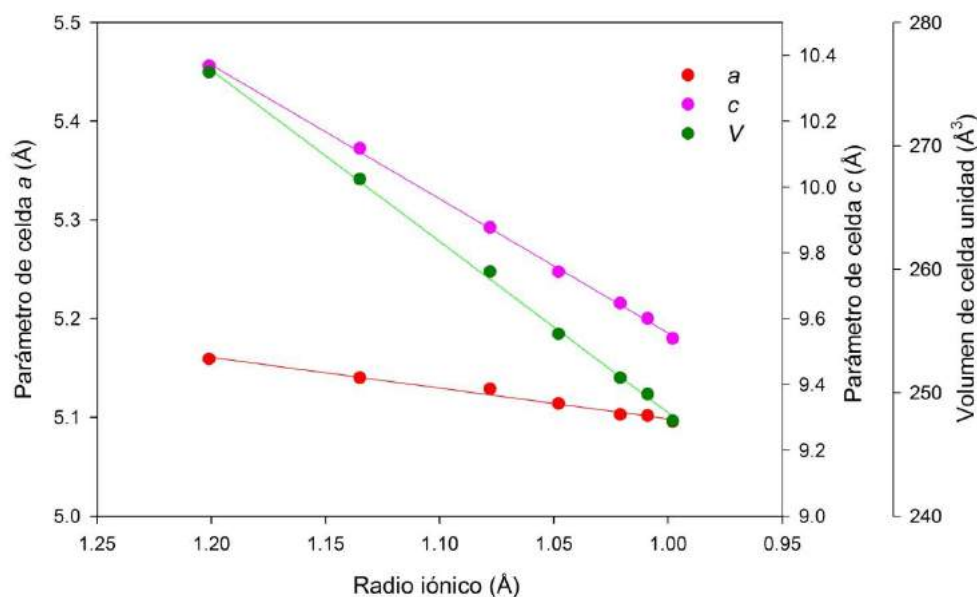


Fig. 5.3. Variación de los parámetros de celda unidad y sus volúmenes, en función del radio iónico de la serie Ln(III) .

5.3.2 Análisis por FTIR

Una vez que las fases se caracterizaron por DRX, se llevó a cabo el estudio por espectroscopia vibracional. En la Figura 5.4 se muestran los espectros IR pertenecientes a esta familia de compuestos. Se observa que son muy similares en sus características generales, muestran un intenso multiplete ancho asignado a las vibraciones relacionadas con el poliedro de coordinación TeO_6 , que involucra al catión de mayor carga, con enlaces con alto grado de covalencia Te-O (Lavati y col., 2010; Ross 1972); y también se definen dos absorciones en la región de baja energía, que pertenecen a las vibraciones de los óxidos Cr_2O_3 y Ln_2O_3 , y a los modos externos (Ross 1972).

El análisis completo de los modos de vibración de estos óxidos mixtos de telurio(VI) ya fue reportado (Lavati y col., 2010). En tanto que la asignación de los espectros IR de los compuestos LnCrTeO_6 se llevó a cabo por comparación con los compuestos originales LnFeTeO_6 . La asignación realizada se puede ver en la Tabla 5.3, debidas a los siguientes modos de vibración de los poliedros:

- ν_3 (TeO_6), estiramiento antisimétrico Te-O (F_{1u}).

- ν_2 (TeO_6), estiramiento simétrico Te-O (E_g).
- ν_4 (TeO_6), deformación antisimétrica (F_{1u}).
- ν_5 (TeO_6), deformación antisimétrica (F_{2g}).
- ν ($\text{Ln}^{\text{III}}\text{O}_6$)/($\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6$), estiramiento.
- ν (ext), modos externos (*lattice*).

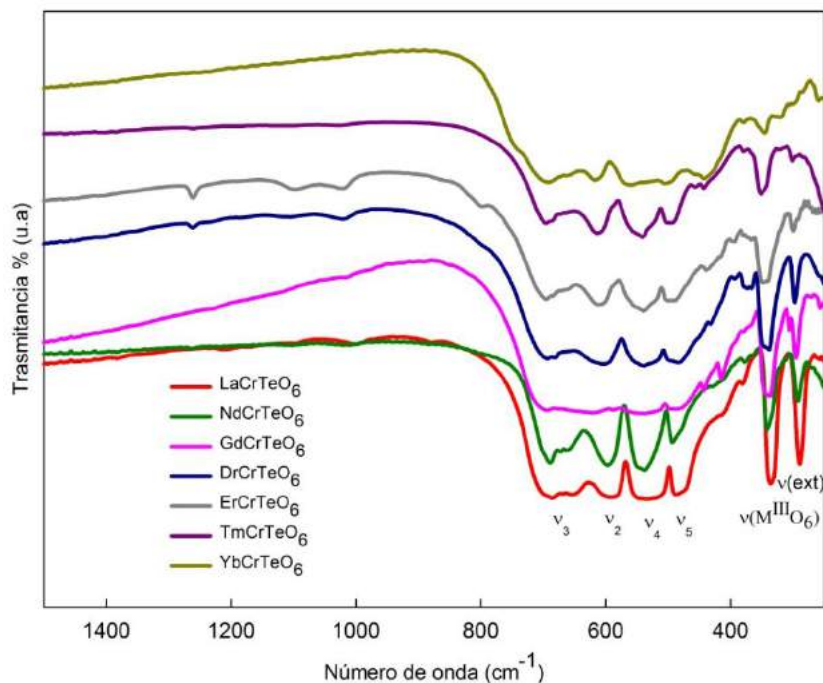


Fig. 5.4. Espectros FTIR de los materiales LnCrTeO_6 .

Tabla 5.3. Asignación aproximada de los espectros FTIR de los materiales LnCrTeO_6 (posición de la banda (en cm^{-1}))

Materiales	ν_3 (TeO_6)	ν_2 (TeO_6)	ν_4 (TeO_6)	ν_5 (TeO_6)	ν ($\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6$)
LaCrTeO₆	685 mf, 654 h	592 mf	534 mf, a	487 mf	335 f
NdCrTeO₆	689 mf, 672 h, 663 h	597 mf	538 mf	493 f	341 f
GdCrTeO₆	694 mf, 670 h	619 mf, a	539 mf, a	495 mf	349 f
DyCrTeO₆	694 mf, 681 h	604 mf, a	539 mf, a	483 f, 432 f	373 f
ErCrTeO₆	696 mf, 665 h	612 mf	540 mf, a	500 mf, 439 f	345 f
TmCrTeO₆	696 mf, 665 h	614 mf	541 mf	495 f, 456 m	351 m
YbCrTeO₆	692 mf, 680 h	617 mf	561 mf, a	506 f, 443 f	345 m

mf: muy fuerte; f: fuerte; m: media; a: ancho; h: hombro

Se observa un claro desplazamiento hacia mayores números de onda, en concordancia con la disminución de los volúmenes de la celda unidad desde La a Yb (Kumada y col. 2005). Esta tendencia ya ha sido observada en otras series de compuestos isoestructurales de este tipo e implica el refuerzo de los enlaces Te-O con la disminución de las dimensiones de la celda unidad desde La hasta Yb (Baran, Mercader, and Cascales 2004).

5. 4 Prueba de desarrollo de color de los materiales en esmaltes cerámicos

Para el estudio de desarrollo de color en esmaltes cerámicos, se realizaron cubiertas vidriadas, sobre placas porosas de cerámica blanca, según el procedimiento descrito en el Capítulo 2-sección 2.2. Mediante la adición de 5% en peso de pigmento, en diferentes esmaltes transparentes FA (de bicocción, quemadas a 850°C) y FC y FB (de monococción, obtenidos a 1000°C), cuya composición se detalla en el Capítulo 2-sección 1.3. De las cuales se tomaron algunas muestras representativas y se realizó el microanálisis EDAX y se tomaron micrografías SEM. Finalmente, midieron las coordenadas colorimétricas *CIELab*.

5. 4. 1 Caracterización colorimétrica y propiedades tecnológicas de los esmaltes

Los compuestos LnCrTeO_6 fueron probados incorporando 5% en peso a tres esmaltes diferentes. Dos de ellos son utilizados tradicionalmente en procesos de monococción FC (transparente) y FB (opaco) y uno en bicocción FA (transparente).

Se utilizó espectroscopia IR para caracterizar los componentes vítreos presentes en cada frita. En el espectro de frita A, como puede verse en la Figura 5.5a, se observa la banda más fuerte centrada en el rango de 1070-1010 cm^{-1} que puede asignarse al estiramiento antisimétrico del Si-O y la banda de media intensidad alrededor de 475-400 cm^{-1} que pertenece a modos de vibración de flexión O-Si-O, de los grupos tetraédricos desordenados SiO_4^{4-} presentes en silicatos SiO_2 amorfos y tridimensionales (Lavati y col., 2008; Okuno y col. 2005).

En el caso de la frita C, como se muestra en la Figura 5.5b, la característica principal es la presencia de bandas adicionales en la región de alta energía, localizadas a 1400 cm^{-1} , y la absorción de mediana intensidad situada alrededor de 700 cm^{-1} atribuidas a las unidades de borato en estos esmaltes. La banda intensa a 1400 cm^{-1} es una característica distinguible de la cadena de aniones del tipo $(\text{BO}_2)_n^{n-}$, presentes en el metaborato de sodio y piroborato de magnesio (Hart and Smallwood 1962; Weir and Schroeder 1964).

En tanto que, la frita B que contiene algo de ZnO y ZrO_2 en la composición, como opacificantes, los espectros son idénticos a la FC.

Para ambas fritas B y C se espera un punto de reblandecimiento alto, aptos para ser utilizados en programas de monococción, debido a la posibilidad de completar las reacciones del bizcocho cerámico, en simultáneo con el glaseado del esmalte.

Cuando cada esmalte con el pigmento incorporado, es tratado térmicamente en el rango de 850-1000 °C, se obtiene el mismo patrón espectral, lo que sugiere que la disposición estructural y la composición en estos materiales se mantienen durante la formación de color, después de la cocción y del enfriamiento.

Se registraron los diagramas de difracción de rayos X de algunos de los vidriados a temperatura máxima. No se detectaron picos de difracción sobre el "domo" localizado alrededor de $2\theta = 27^\circ$ y 23° , para FA y FC, respectivamente, debido al carácter amorfo de los materiales. A su vez, no se observaron los picos característicos pertenecientes a los pigmentos, lo que sugiere que estas partículas se dispersan en la matriz vítrea de silicato y boro-silicato. Además, no se detectaron tampoco nuevas fases cristalinas, debidas a la desvitrificación.

El aspecto general de los espectros se mantiene durante el esmaltado, como lo muestra la Figura 5.5.b. Lo que sugiere que el entramado vítreo de B y Si no se altera durante el desarrollo de color en las cubiertas con FC y FB.

Este comportamiento espectroscópico de los esmaltes está en total acuerdo con los resultados difractométricos, lo que sugiere que no se forman nuevas fases como resultado de la interacción entre el pigmento y la frita.

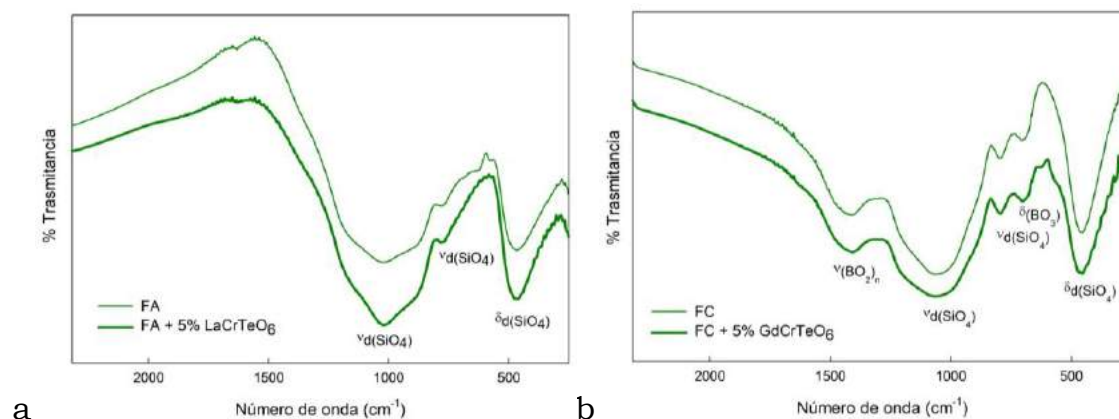


Fig. 5.5. a) Espectros FTIR del esmalte a 850°C, con FA y pigmento LaCrTeO_6 .

b) Espectros FTIR del esmaltado a 1000°C, con FC y pigmento GdCrTeO_6 .

5. 4. 2 Análisis de las cubiertas por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDAX)

La morfología de algunos esmaltes representativos fueron analizadas por SEM-EDAX y las microfotografías se muestran en las Figuras 5.6 y 5.7.

Las imágenes SEM ilustradas en estas figuras muestran una microestructura homogénea en los esmaltes obtenidos, tanto con FA como con FB.

No se observan defectos como burbujas o grietas en ninguno de los esmaltes obtenidos a temperaturas menores de 900°C.

El barrido EDAX de las muestras fue registrado con el fin de obtener una visión más detallada de la distribución atómica sobre la superficie de los vidriados. La composición elemental de ambos esmaltados es consistente con la composición química de cada mezcla pigmento (5%p/p)-frita.

De acuerdo con las evidencias espectroscópicas, imágenes SEM y mapeos EDAX, los pigmentos se incorporan en la matriz amorfa y la composición se homogeniza durante la cocción. De este modo se observó que los pigmentos están bien dispersados en la matriz vítrea.

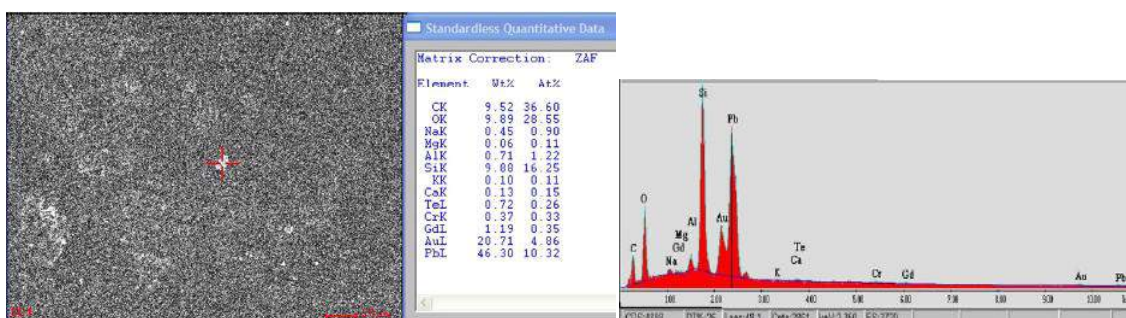


Fig. 5.6. Micrografías SEM y composición elemental del vidriado con FA y GdCrTeO₆.

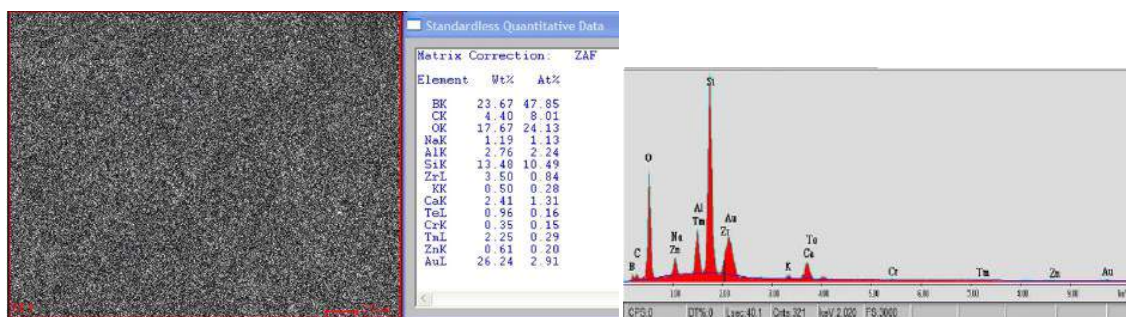





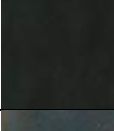

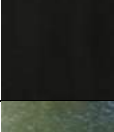






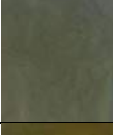
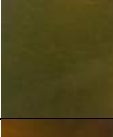
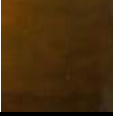
Fig. 5.7. Micrografías SEM y composición elemental del vidriado con FB y TmCrTeO₆.

5. 4. 3 Análisis sobre el desarrollo de color y medidas colorimétricas: Coordenadas Cromáticas CIEL*a*b*

Las medidas de los parámetros colorimétricos fueron hechas sobre los esmaltes transparentes y opacos, obtenidos a diferentes temperaturas de reblandecimiento del esmalte, como ya fue mencionado. Todas las muestras y los valores colorimétricos resultantes se detallan en la Tabla 5.4. Puede verse que los parámetros colorimétricos *a* y *b* se encuentran dentro del rango típico de los pigmentos basados en Cr₂O₃, con esmaltes silicoaluminosos, según el diagrama de CIELab para pigmentos de referencia (Eppler 1987a).

Tabla 5.4. Parámetros CIEL*a*b* de las cubiertas vidriadas, con 5% en peso de pigmento LnCrTeO₆, a diferentes temperaturas.

Pigmento	Matriz	T _{máx} (°C)	L*	a*	b*	Foto	Ref. Grafico
LaCrTeO ₆		850	42.26	-18.88	11.78		1
LaCrTeO ₆		1000	56.36	-2.59	28.67		1'
NdCrTeO ₆		850	42.99	-12.61	12.36		2
GdCrTeO ₆		850	29.83	-12.76	11.72		3
GdCrTeO ₆		1000	41.01	-9.98	19.94		3'
DyCrTeO ₆	C	850	43.50	-9.87	6.47		4
ErCrTeO ₆		1000	37.48	-10.67	13.92		5
TmCrTeO ₆		850	38.12	-5.88	11.21		6
YbCrTeO ₆		850	42.13	-8.91	15.87		7
YbCrTeO ₆		1000	38.69	-11.98	15.49		7'

Pigmento	Matriz	T _{máx} (°C)	L*	a*	b*	Foto	Ref. Grafico
NdCrTeO ₆		900	63.82	-11.13	14.63		8
DyCrTeO ₆	B	900	64.30	-4.68	27.99		9
TmCrTeO ₆		900	60.11	-7.63	21.42		10
ErCrTeO ₆		850	37.26	-1.18	46.48		11
YbCrTeO ₆	A	850	33.00	-3.95	47.11		12

Los colores de los pigmentos LnCrTeO_6 se oscurecen desde La a Yb. Esto indica que el catión cromóforo Cr(III) presenta un intenso desdoblamiento del campo cristalino, que aumenta con la disminución de los parámetros de red desde La a Yb. Esta característica se mantiene en las cubiertas coloreadas expuestas a alta temperatura, en particular con las fritas transparentes.

En la Tabla 5.4, se muestra que el valor de a^* es negativo, indicativo del color verde, en todos los esmaltados. Como es representado también en la Figura 5.8, las tonalidades son atribuidos, sin duda, a la incorporación de Cr(III) en la matriz de los esmaltes.

Se analizó, para el caso de los esmaltes con FC, el efecto de la temperatura de calcinación en la estabilidad de los colores para algunos materiales. Como puede verse en la Tabla 5.4, los parámetros colorimétricos $\text{CIE } L^*a^*b^*$ de los esmaltes obtenidos a 850 °C, medidos en la serie completa de los pigmentos, muestran un aumento en los valores negativos de a^* , en paralelo a la disminución de las dimensiones de la celda unidad, debido al decrecimiento de los radios cristalinos del Ln(III), desde La hacia los lantánidos más pesados. De hecho, el óxido TmCrTeO_6 muestra el valor más bajo de la croma verde. Mientras que, no se observa una tendencia general para los valores del parámetro b^* , siendo notable el valor elevado para YbCrTeO_6 . Respecto a los parámetros L^* , los valores muestran una variación moderada en toda la serie. En el caso de GdCrTeO_6 , que es el esmalte más oscuro preparado, se consigue la menor claridad, con el valor de L^* más bajo.

Los valores de $L^*a^*b^*$ se mantuvieron, en general, al exponer el esmalte a 1000°C, sin embargo no se observa una tendencia global en

la variación de la luminosidad (L^*) y aparecen defectos en los esmaltes (disolución de gases y engrosamiento de la capa de esmalte), ocasionados por la formación de burbujas por descomposición del pigmento, como sugiere el TG-ATD.

En particular, en el caso de YbCrTeO_6 el parámetro b^* se mantiene casi constante, al elevar la temperatura.

El valor de la croma verde decrece para las muestras que contienen los lantánidos livianos La y Gd tratados a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, en comparación con los esmaltes obtenidos a $850\text{ }^\circ\text{C}$.

Para el pigmento que contiene el catión más pesado Yb, se encontró un valor más negativo de a^* , cuando se elevó la temperatura, similar al pigmento con Er.

En los pigmentos YbCrTeO_6 y ErCrTeO_6 , se encuentran las tonalidades verdes más intensas conseguidos con esta familia de pigmentos, al usar la FC, debido a la baja luminosidad que muestran.

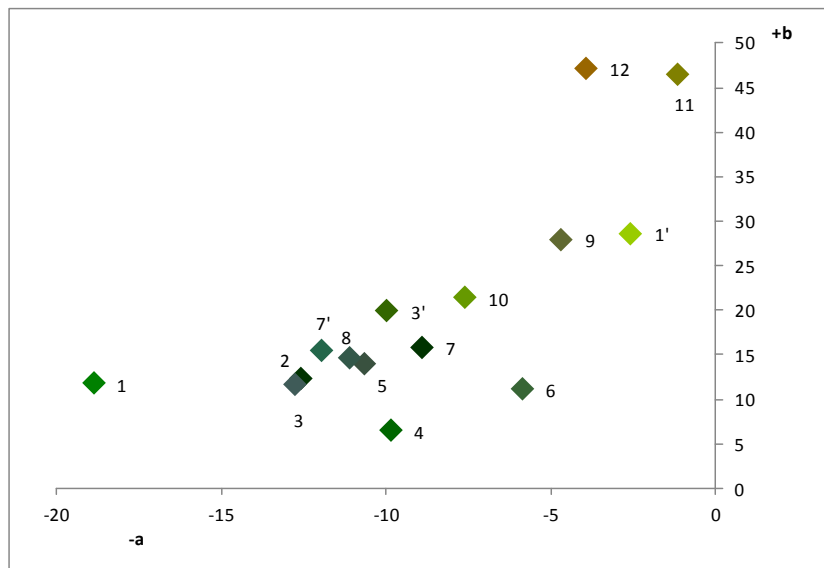


Fig. 5.8. Diagrama de coordenadas colorimétricas $\text{CIEL}^*a^*b^*$ de los esmaltes conteniendo 5% en peso de los pigmentos LnCrTeO_6 , con ejes: $-a^*$ verde/ $+a^*$ rojo (abscisas) vs. $+b^*$ amarillo/ $-b^*$ azul (ordenadas).

Se analizó también la coloración de las formulaciones preparadas con FB que contiene cierta cantidad de ZnO y ZrO_2 . Como se puede ver en la Tabla 5. 4, estos se caracterizan, por tener tonos más claros, en comparación con los esmaltes preparados utilizando la FC.

El valor de la coordenada L^* es mayor a 60, mientras que los valores cromáticos a^* y b^* son similares a los obtenidos empleando FC (especialmente a^*). Esto sugiere que el color también es estable hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ en esmaltes opacos y que se consigue una coloración verde pastel. Este comportamiento parece ser responsable de la presencia del opacificante ZrO_2 que tiende a matizar el color (Hevia y col. 2002).

Estos materiales parecen ser prometedores, ya que el color verde es estable a 900 °C, en una matriz vítrea conteniendo ZnO. Este comportamiento es ventajoso porque Cr_2O_3 , tradicionalmente utilizado como pigmento de cromo verde, es reactivo en presencia del óxido de zinc y el color se deteriora durante el tratamiento térmico.

En el caso de la matriz vítrea que contiene PbO (FA), es notable el valor alto de la coordenada $+b^*$, responsable de la componente amarilla. En esta aplicación, llevada a cabo a 850 °C, la presencia de PbO corrosivo, usado como fundente, causa la modificación del poder pigmentante. La característica más notable es el cambio de la tonalidad verde hacia un color amarillento más oscuro, con valores de L^* bajos.

5. 4. 4 Espectro UV-Visible de los vidriados conteniendo pigmentos LnCrTeO_6

Se midió por reflectancia difusa el espectro UV-Vis de los vidriados transparentes (FC) y opacos (FB), coloreados conteniendo pigmentos LnCrTeO_6 , los cuales se representan en la Figura 5.9.

Son observadas dos bandas de absorción principales centradas en aproximadamente 600 nm y en el intervalo de 400-475 nm, del espectro UV-visible. Estas bandas son asignadas a las transiciones electrónicas $\nu_1 = {}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ y $\nu_2 = {}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ del Cr^{3+} en sitios octaédricos distorsionados (L. Li y col. 2006; Z. Li y col. 2015; Monrós y col. 2003). La presencia de la región de mínima absorbancia, entre estas dos bandas, situada en 500-550 nm, demuestra que la luz visible verde es transmitida principalmente por el catión cromóforo Cr^{3+} en los vidriados, proveniente del material LnCrTeO_6 pigmentante. Lo cual, confirma que el mecanismo de coloración se debe a las transiciones d-d del catión $\text{Cr}^{3+}(\text{d}^3)$.

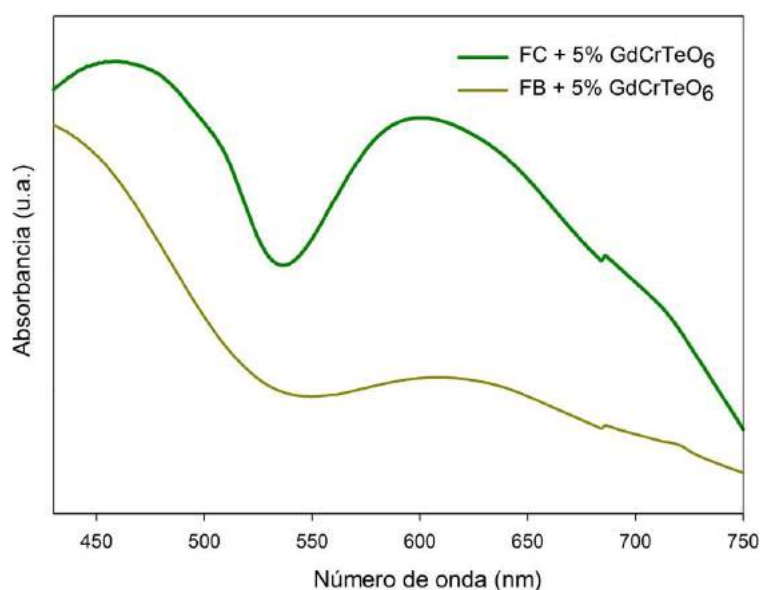


Fig. 5.9. Espectro UV-Vis por reflectancia difusa de esmaltes incorporando LnCrTeO_6 como pigmento.

5. 5 Discusiones finales del capítulo

El catión cromóforo Cr(III) presenta un intenso desdoblamiento del campo cristalino, que se incrementa con la disminución de los parámetros de red desde La a Yb. Esta característica se mantiene cuando los esmaltes coloreados son llevados a alta temperatura.

Se logra obtener una paleta de tonalidades verdes cambiando el catión Ln(III) en la red del pigmento. Los colores de los pigmentos LnCrTeO_6 se oscurecen desde La a Yb.

El desarrollo del color de los materiales LnCrTeO_6 se mantiene con cualidades tecnológicas aceptables hasta $\sim 900^\circ\text{C}$, prometedores para aplicaciones cerámicas, en particular para pigmentar esmaltes de baja temperatura (bicocción, recubrimiento de metales y tercer fuego).

En matrices opacas los colores obtenidos tienden a tonos más claros. El mantenimiento de la tonalidad verde a alta temperatura, en presencia de ZnO, es una ventaja de estos materiales.

En presencia de fritas que contienen PbO, se obtiene un tono verde amarillento oscuro, a 850°C .

Cuando los esmaltados se calcinan a temperaturas $>900^\circ\text{C}$, comienzan a observarse defectos, causados por la descomposición del material pigmentante.

Debido a la intensa coloración, en esmaltes transparentes, es necesaria una pequeña cantidad de pigmento (3-5% en peso) para obtener la coloración verde, consiguiendo un fuerte poder colorante con una mínima cantidad de cromo en la formulación.

Este estudio, permitió evaluar que estas nuevas fases verdes LnCrTeO_6 , además de sus propiedades magnéticas y térmicas, poseen propiedades ópticas aceptables como pigmentantes de baja temperatura, con la particularidad de que se minimiza la cantidad de cromo, sin alterar la intensidad de la coloración verde y se logra la modificación de la paleta coloreada al variar el catión Ln(III), en esta superestructura.

CAPÍTULO 6

RECUPERACIÓN DE UN RESIDUO INDUSTRIAL RICO EN CROMO Y SU REVALORIZACIÓN COMO PIGMENTO CERÁMICO

El crecimiento del mercado de pigmentos y la competitividad del sector cerámico constantemente impulsan el desarrollo de nuevas formulaciones con materias primas de menor costo. En este contexto, es de gran interés el reciclado de residuos industriales y subproductos naturales como materias primas alternativas, menos costosas. El procedimiento de acondicionar un residuo para reincorporarlo a la línea de producción, permite revalorizarlo y reducir su impacto al medioambiente (Castells, 2012; Doynov y col., 2016).

Por otra parte, la tecnología de solidificación/estabilización es utilizada con mayor frecuencia a nivel mundial, ya que permite reducir la movilidad y en muchos casos inmovilizar, un compuesto tóxico hacia el medio circundante. Se basa en utilizar matrices (o agentes solidificantes) que tienen la particularidad de encapsular el residuo (Cullinane Jr., y col., 1986).

En este capítulo, se propone reacondicionar un residuo proveniente de la industria metalúrgica, rico en cromo, (del cual se describe su procedencia en el Capítulo 2-sección 1. 2) para incorporarlo en matrices vítreas y porcelánicas que lo encapsulen y así estudiar su inmovilización. A su vez, por tratarse de un compuesto conteniendo un catión cromóforo con varios estados de oxidación ($\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{5+}/\text{Cr}^{6+}$), se estudia también la coloración final obtenida a causa de su incorporación en dichas matrices cerámicas. Esta práctica resulta de gran importancia, ya que los compuestos conteniendo cromo pueden producir Cr hexavalente (según el medio en donde se encuentren) el cual, es una especie altamente tóxica, clasificada como carcinógena y mutágena, como fue comentado en el Capítulo 1-sección 4.1.

A continuación, se desarrolla en una primera parte, la caracterización fisicoquímica del residuo y del producto obtenido luego del su acondicionamiento. En una segunda parte, se ensaya su aplicación directa en matrices vítreas y pasta para gres porcelánico, con el fin de estudiar su inmovilización y desarrollo de color en las mismas, por lo cual se realizan las mediciones de las coordenadas cromáticas CIE Lab y

un test de lixiviación y toxicidad de Cr(VI), según procedimientos establecidos.

Finalmente, se utiliza el residuo en remplazo de la cromita Cr_2O_3 pura, para llevar a cabo la síntesis de varios pigmentos típicos de la industria cerámica, basados en Cr(III).

6. 1 Caracterización del residuo industrial (RO)

Con el objetivo de establecer un procedimiento adecuado de acondicionamiento y purificación para su posterior aplicación, se caracterizó el residuo original (RO), proveniente de la industria metalúrgica, remanente del tratamiento de cromado de las piezas metálicas. Se realizaron sobre el mismo, una serie de determinaciones (humedad, pH en disolución acuosa, FTIR, DRX), que se describen a continuación.

El RO es un material pulverulento con pequeños granos diferenciados, de color verde y blanco, que contienen un 18% de humedad (secado a 110°C en estufa hasta peso constante). La pérdida por calcinación a 550°C es de 41.37%, mientras que la PPC a 1000°C durante 5 h es 46.82%, indicando que, la mayor cantidad de masa se pierde por humedad y a los 550°C , probablemente por eliminación de materia orgánica y sustancias volátiles. Por otra parte, el agua de lavado (AL) es ligeramente ácida con $\text{pH}=6$.

6. 1. 1 Análisis por DRX

El residuo original (RO) se sometió a un proceso de purificación (detallado en el Capítulo 2 - sección 1.2.1), para obtener el residuo lavado y seco (RL), hasta lograr finalmente el residuo acondicionado (RA), apto para ser utilizado en las aplicaciones posteriores. Además, se recuperó el material cristalizado del agua de lavado (AL). El aspecto de cada material se demuestra en la fotografía de la Figura 6.1.

Se estudiaron comparativamente los difractogramas del RO y del AL, como se muestra en la Figura 6.2. Se observa que, en el RO, no se encuentran indicios de fases cristalinas que demuestren la presencia de compuestos conteniendo cromo. Sin embargo, está presente como fase principal la thenardita Na_2SO_4 (sulfato de sodio), NaCl (cloruro de sodio) y sales varias de difícil identificación como impurezas.

El sólido cristalizado a partir del agua de lavado (AL), también fue analizado e identificado principalmente como Na_2SO_4 (thenardita) y NaCl (cloruro de sodio) en menor proporción, y otros componentes minoritarios.

Se demuestra que los componentes mayoritarios son sales solubles que forman parte de la formulación de la solución de galvanizado, por cromado, de piezas metálicas, y posterior tratamiento con sulfito.

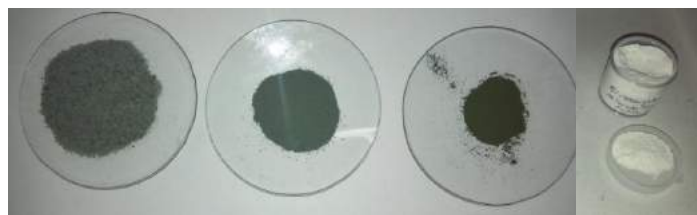


Fig. 6. 1. Fotografía del residuo original (RO), el residuo lavado (RL), posteriormente calcinado (RA) y el cristalizado a partir del agua de lavado (AL) (de izquierda a derecha).

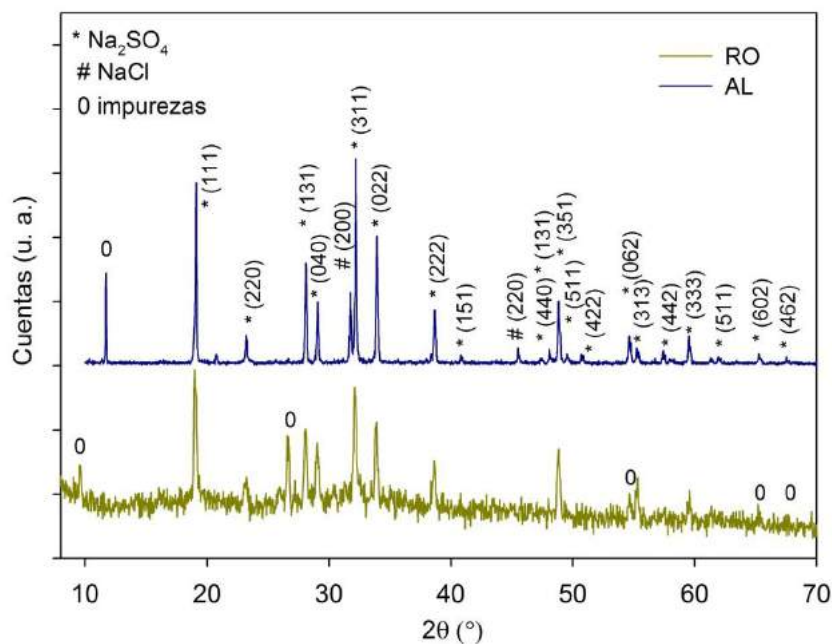


Fig. 6.2. DRX del residuo original rico en cromo (RO) y del cristalizado del agua de lavado del mismo (AL).

6. 1. 2 Análisis por espectroscopia FTIR

El estudio espectroscópico por FTIR realizado a los materiales RO y AL (Figura 6.3) muestra las siguientes bandas:

Entre $3550-3200\text{ cm}^{-1}$ (*1), corresponde a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de grupos OH del agua superficial.

En el rango $2900-2800\text{ cm}^{-1}$ (*2), señales débiles que pueden ser atribuidas al estiramientos de enlaces C-H alifáticos. También en 2112 cm^{-1} (*3), en la región de absorción de $\text{C}\equiv\text{C}$ y $\text{C}\equiv\text{N}$, posiblemente asociada a los aditivos orgánicos.

El grupo de bandas en $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ (*4), se debe a la flexión simétrica de HOH, de las moléculas de H_2O .

Se observan también dos bandas muy intensas, una centrada en 1123 cm^{-1} (*5), causada por la tensión asimétrica de grupos $\text{SO}_4^{2-}(\nu_3)$, que a su vez podría estar solapando vibraciones de carbonatos y la otra banda a los 615 cm^{-1} (*6) debido a la flexión asimétrica (ν_4) del SO_4^{2-} , indicando la presencia de sulfatos (Periasamy y col., 2009), lo cual

muestra concordancia con el análisis de DRX, por la existencia de la fase de Na_2SO_4 (thenardita), y pudo ser corroborada por la coincidencia con el espectro de referencia, como se muestra en la Figura 6.3.

Finalmente, la banda ancha en 528 cm^{-1} (*7), en el espectro de RO, podría asignarse a la vibración de enlaces metal-oxígeno (M-O), pudiendo ser tensiones Cr-O, dando un leve indicio de la presencia de este metal de transición.

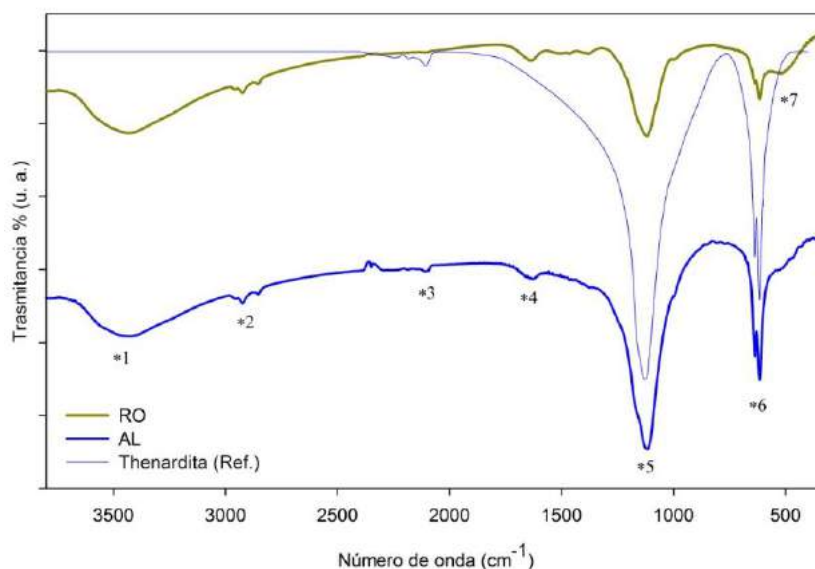


Fig. 6.3. Comparación de los espectros IR de RO, AL y Na_2SO_4 (thenardita).

6. 2 Caracterización del residuo acondicionado (RA)

Luego de acondicionar el residuo, lo que implicó las operaciones de lavado, secado y calcinado, se caracterizó el material obtenido (RA) mediante las técnicas TG-ATD, DRX, FTIR y SEM-EDAX, con el objetivo de determinar su aptitud fisicoquímica para poder utilizarlo como remplazo de Cr_2O_3 . A continuación se describen cada uno de los resultados de caracterización obtenidos.

6. 2. 1 Evolución térmica mediante TG-ATD

Se realizó un análisis de la evolución térmica del residuo lavado (RL), cuyo resultado de muestra en la Figura 6. 4.

En la curva de análisis termogravimétrica se distingue una gran pérdida de masa inicial (38.96%), la cual es asignada al proceso de eliminación de agua absorbida y grupos oxidrilos, las posteriores pérdidas de peso en menor proporción pueden deberse a la descomposición de carbonatos (Arii y col., 2000) y eventualmente a otros compuestos, como sulfuros, contenidos en la muestra.

Del termograma se desprenden también dos procesos exotérmicos, el primero, acompañado por el escalón termogravimétrico de la mayor pérdida de masa, con un máximo a la temperatura de 333°C, es atribuido a la cristalización de cromita Cr_2O_3 a partir de cromo amorfo precursor, como se demuestra en trabajos previos de síntesis de nanopartículas a partir de sales crómicas amorfas, donde la temperatura de transición ronda entre los 300-310°C (Arii y col., 2000; Hou y col., 1995) o bien ésta puede variar desde 110 °C a 500°C dependiendo del método de síntesis, condiciones de trabajo y precursores empleados (Li y col., 2006; El-Sheikh y col., 2009; Pei y col., 2009; Pei & Zhang, 2008). El segundo pico exotérmico, menos acusado, podría deberse a la descomposición de los materiales, que liberan principalmente CO_2 y vapor de H_2O , que acompañan la pérdida de peso observada y el proceso de cristalización (Arii y col., 2000).

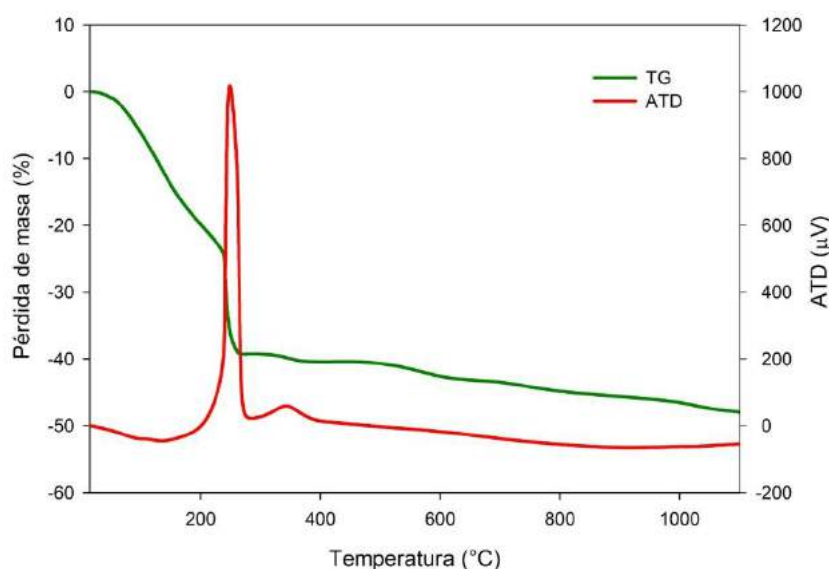


Fig. 6.4. Evolución del comportamiento térmico del RL (TG-ATD)

6. 2. 2 Análisis por DRX

Como se puede observar en el difractograma de la Figura 6.5, el residuo lavado (RL), previo a su calcinación no presenta señales de difracción, lo cual es indicativo de un material amorfo o de muy baja cristalinidad. Sin embargo, el difractograma de RA tratado térmicamente durante 3 horas a 1000°C, presenta picos de baja intensidad, pero apreciable cristalinidad, identificándose como fase principal el compuesto Cr_2O_3 -eskolaita (PDF # 381479) y un mínimo porcentaje de impurezas, que no pudieron ser identificadas, sin ambigüedad.

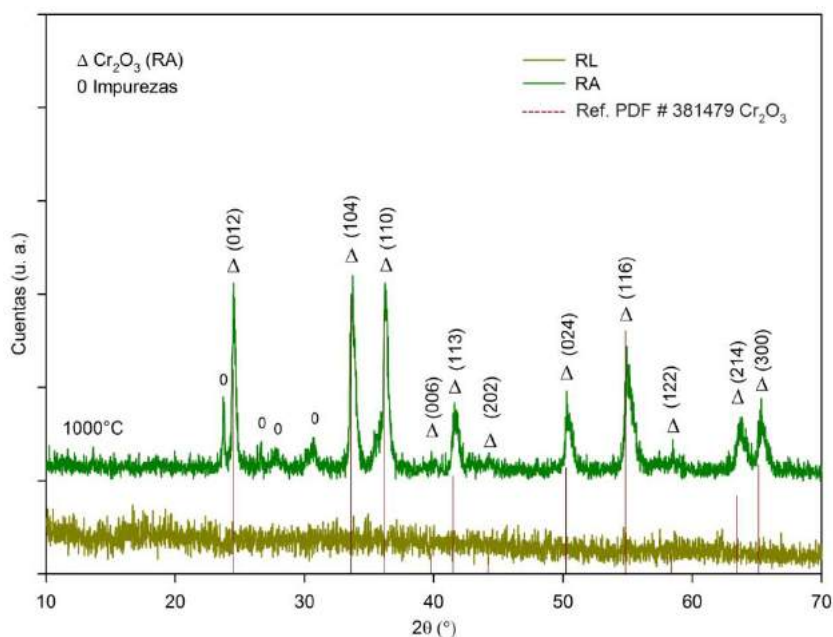


Fig. 6.5. Comparación de los difractogramas obtenidos para RL, RA y patrón de Cr_2O_3 (PDF# 381479).

Se realizó el refinamiento de los parámetros de celda de la fase principal como se demuestra en la Tabla 6.1. Los valores calculados se comparan con los del material puro, encontrándose que no hay cambios significativos en las dimensiones de la celda unidad. Este resultado demuestra que el óxido de cromo, recuperado del residuo, luego del tratamiento descrito, es esencialmente Cr_2O_3 con mínimas impurezas.

Tabla 6.1. Parámetros refinados de la celda unidad del RA y su comparación con Cr_2O_3 p. a.

Material	Parámetros de celda refinados	
	<i>a</i>	<i>c</i>
RA (Cr_2O_3)	4.95(2)	13.58(1)
Ref. Cr_2O_3 (PDF# 381479)	4.958	13.590

Estructura de corindón hexagonal compacta, grupo espacial R-3c
 $a=b$; $\alpha=\beta=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$

6. 2. 3 Análisis por espectroscopia FTIR

El estudio espectroscópico realizado a los materiales se puede observar en la Figura 6.6. La evolución de los espectros, muestra el predominio de las bandas asociadas a SO_4^{2-} en RO ($\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 600\text{ cm}^{-1}$) y su disminución luego del lavado (*2), en RL. Precisamente, en este material (RL) aparece una nueva banda ancha en la región de baja energía ($\sim 600\text{ cm}^{-1}$, *3), poco definida, debido a la naturaleza amorfa del

material. Esta región de absorción evoluciona en el RA, hacia dos bandas bien definidas, un doblete muy intenso, con señales en 635 y 577 cm^{-1} (*4) y otro doblete débil y algo menos definido en ~400 y 360 cm^{-1} (*5). Este patrón coincide con el espectro medido de la cromita Cr_2O_3 p. a., y también con los espectros FTIR del óxido de Cr(III) reportados en la bibliografía (Gibot & Vidal, 2010; Mahmoud, 2014).

Las vibraciones de más altas frecuencias se asignan a los modos de estiramiento Cr-O en los octaedros CrO_6 condensados, algo distorsionados, que forman la estructura tipo corindón, en tanto que el doblete en la zona de baja energía, corresponde a los modos de deformación del mismo poliedro (Ross, 1972).

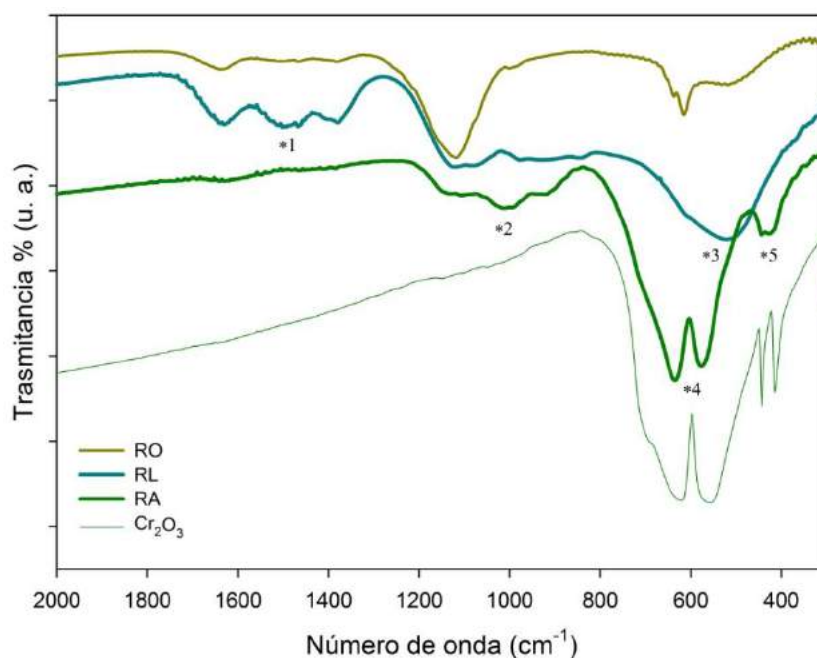


Fig.6.6. Comparación de los espectros IR de los materiales RO, RL, RA y Cr_2O_3 p. a.

6. 2. 4 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido- SEM/EDX

Se tomaron micrografías y se realizó el análisis elemental EDAX en varias regiones de la muestra RA, metalizadas con oro. En las imágenes de la Figura 6.7.a, se puede observar claramente que el material está formado por micropartículas cristalinas de Cr_2O_3 ($<< 2 \mu\text{m}$). A su vez, éstas partículas forman aglomerados de mayor tamaño (Figura 6.7.b).

Según el análisis EDAX promedio (Tabla 6. 2), el residuo RA es rico en cromo y oxígeno, compatible con la presencia mayoritaria de Cr_2O_3 , de acuerdo a los resultados de DRX y FTIR. Se detecta también, un alto porcentaje de carbono, el cual podría provenir de los restos de aceite u otros componentes orgánicos del mecanizado, que luego de la calcinación se han mantenido en las cenizas. A su vez, como es común encontrar en residuos provenientes de las industrias metalúrgicas, se detectan trazas de otros metales (Cu, Al y Fe).

Tabla 6. 2. Composición química del RA por análisis EDAX.

	Elementos químicos								
	C	O	Al	Si	S	Ca	Cr	Fe	Cu
% en peso	16.13	29.56	6.42	0.53	-	1.17	41.05	1.83	3.32
% atómico	30.86	42.47	5.46	0.43	-	0.67	18.15	0.75	1.20

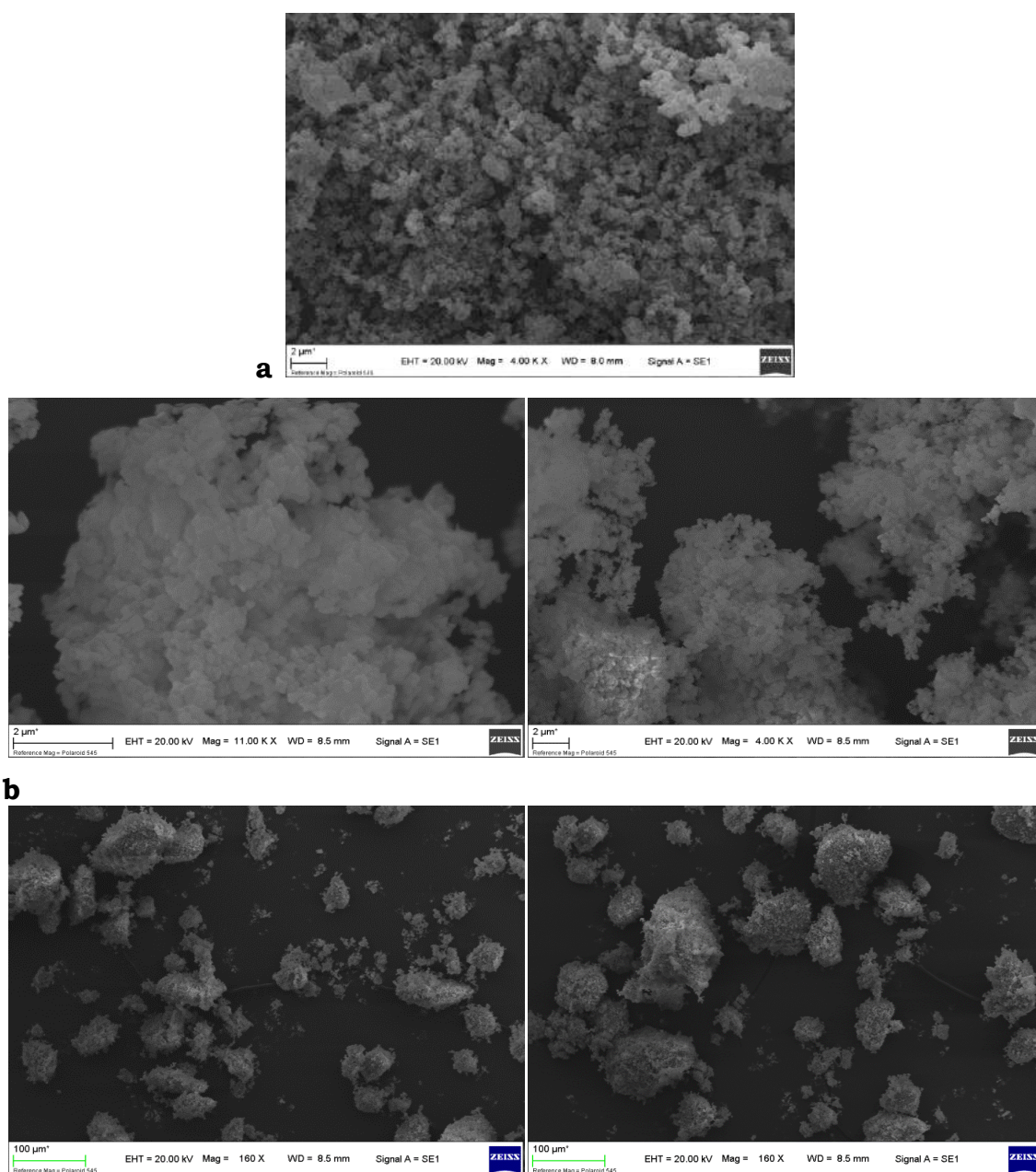


Fig. 6.7. Micrografías SEM del RA a diferentes aumentos. a) Partículas de Cr_2O_3 (Mag= 4.00KX-11.00KX) b) Aglomerados de partículas (Mag= 160X).

A partir de la forma de los picos anchos del difractograma, el análisis térmico, en análisis FTIR, en conjunto con las micrografías y análisis EDAX, de RA, se confirma la obtención de un material formado por micropartículas de Cr_2O_3 que comienzan a cristalizar del material amorfo (RL) a partir del tratamiento térmico a los $\sim 333^\circ\text{C}$. Lo cual indica que el acondicionamiento realizado, permite obtener un material caracterizado como Cr_2O_3 de adecuada pureza.

6. 3 APLICACIÓN EN CERÁMICA DEL RESIDUO ACONDICIONADO (RA)

A continuación se describen los ensayos de aplicación del residuo RA, con el fin de reducir el impacto ambiental, al inmovilizarlo y estabilizarlo. A su vez, al reinsertarlo nuevamente en un proceso productivo como materia prima, se lo revaloriza, por tener potencialidad como colorante y como precursor de pigmentos cerámicos en remplazo del Cr_2O_3 puro (p. a.). Dicho cromóforo se sigue prefiriendo en la industria cerámica emergente, a pesar de los problemas medioambientales que generan algunos iones de esta especie (Cr^{6+}), que no se producirían en las condiciones de procesamiento y estabilización adecuadas.

Se aplicó la tecnología de solidificación/inmovilización de materiales peligrosos en matrices cerámicas al incorporarlo en esmaltes cerámicos transparentes y en pasta porcelánica; evaluando también su poder colorante, comparado con el compuesto Cr_2O_3 (reactivo analítico BDH) y en el caso de la pasta se estudiaron también otras propiedades tecnológicas.

Se realizaron los ensayos de lixiviación y toxicidad de Cr(VI) con el fin de corroborar la estabilidad e inmovilización del compuesto recuperado.

Finalmente, se utilizó en la síntesis de varias formulaciones de pigmentos cerámicos típicos de la industria cerámica basados en Cr(III) , como sustituyente de cromita Cr_2O_3 pura.

6. 3. 1 Aplicación del residuo (RA) como colorante cerámico

Como ya fue mencionado, el material RA presenta Cr_2O_3 -eskolaita como fase cristalina principal, la cual, al incorporarlas en matrices cerámicas, actúa como colorante, ya que reacciona con las mismas dando lugar a la formación de compuestos que transmiten color verde.

El Cr_2O_3 , interacciona con esmaltes conteniendo sílice (SiO_2) y calcio, formando fases verdes intensas, pudiéndose lograr un color similar al pigmento “verde victoria” de composición $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ con estructura de granate (Della y col., 2008).

Por otro lado, en pastas ricas en alúmina (Al_2O_3), puede formar la solución sólida de corindón verde, $\text{Cr}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 2$), sustituyendo al catión Al^{3+} , ocupando dos tercios de los sitios octaédricos (Costa y col., 2007; Li y col., 2006; Martos y col., 2007; Muñoz y col., 2004).

Al introducir el pigmento verde Cr_2O_3 , se observa en muestras con Zn, la aparición de un color verde amarronado, consecuencia de la formación de la espinela ZnCr_2O_4 (Monrós y col., 2003).

El Cr_2O_3 en vidriados plúmbicos, reacciona formando el compuesto PbCrO_4 , aumentando la componente amarilla en los esmaltes ($+b^*$) y a su vez en presencia de otros metales (Ej. K, Sn, Fe) puede virar hacia tonos anaranjados y rojos ($+a^*$) (Lyubenova, 2009).

El óxido de cromo (III), se encuentra sometido al campo cristalino octaédrico de los iones óxido, y en estas condiciones, presenta dos bandas de absorción en el rango del visible a 445 nm (azul) y a 600 nm (amarilla), debido a las transiciones ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ y ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ respectivamente. Estas transiciones son características del catión Cr^{3+} hexa-coordinado y son la causa de la tonalidad verde en el colorante, el esmalte y la pasta (Li y col., 2006; Li y col., 2015; Monrós y col., 2003).

A continuación se detallan los resultados obtenidos al incorporar el colorante RA en cada una de dichas matrices cerámicas.

6. 3. 1. 1 Incorporación directa del residuo en esmaltes cerámicos. Ensayo de coloración de esmaltes y medidas colorimétricas: Coordenadas cromáticas CIEL*a*b*

Se prepararon los esmaltados para el test de coloración según el procedimiento descrito en el Capítulo 2- sección 2.2, incorporando 5 % en peso de RA en esmaltes fritados y micronizados transparentes (FC, MD y FA cuyas composiciones se describe en el Capítulo 2- sección 1.3).

Los resultados de los parámetros *CIELab*, se muestran en la Tabla 6.3. Se observa que los esmaltes de monococción (1 y 2) son verdes, con valores negativos de la croma a ($-a^*$), y con tonos amarillos ($+b^*$), típicos del Cr(III) en coordinación octaédrica. Al comparar los valores de las cubiertas obtenidas con RA y el colorante puro (1' y 2'), se distingue que, en este último, la componente a^* es más negativa y hay un leve aumento en la luminosidad (L^*) y la componente amarilla ($+b^*$), es decir que son verdes más claros que los obtenidos con el RA.

A su vez, al aplicarlo en esmaltes de bicocción (FA) con alto contenido de plomo (3), el color se encuentra en el cuadrante anaranjado ($+a^*$ y $+b^*$), con elevada componente amarilla ($+b^*$). Éste no tiene demasiada variación con la referencia (3'), sin embargo el valor de a^* se duplica.

La gran intensidad de color de todos los esmaltados, obtenidos indica un alto poder colorante del Cr_2O_3 proveniente de RA.

Los resultados obtenidos para los esmaltes conteniendo RA muestran concordancia con los parámetros colorimétricos reportados para el pigmento Cr_2O_3 comercial, en estos entornos vítreos (Eppler, 1987a).

Tabla 6.3. Valores de parámetros CIEL*a*b* medidos en los esmaltes conteniendo 5% en peso de RA y Cr₂O₃ p. a.

Material	Matriz	Parámetros colorimétricos CIELab			Foto	Ref. gráfico
		L*	a*	b*		
RA (Cr ₂ O ₃)	FC	25.83	-2.35	14.68		1
Cr ₂ O ₃ p. a. BDH	FC	37.40	-17.36	19.17		1'
RA (Cr ₂ O ₃)	MD	28.13	-4.39	16.31		2
Cr ₂ O ₃ p. a. BDH	MD	34.09	-17.74	19.92		2'
RA (Cr ₂ O ₃)	FA	25.88	6.07	27.13		3
Cr ₂ O ₃ p. a. BDH	FA	29.70	13.46	33.64		3'

La ubicación y comparación de cada uno de los esmaltes, se muestran, a modo ilustrativo, en el diagrama de coordenadas CIELab de la Figura 6.8.

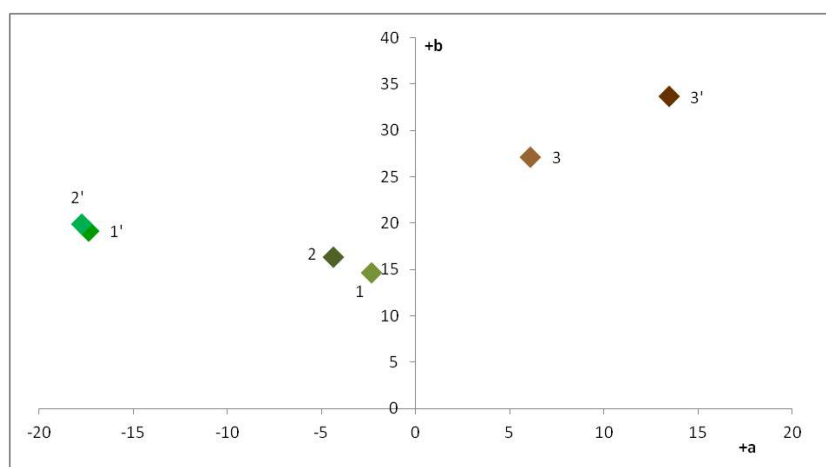


Fig. 6.8. Diagrama de coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* de esmaltes conteniendo 5% en peso de RA y Cr₂O₃ p. a., con ejes: -a* verde/ +a* rojo (abscisas) vs. +b* amarillo/-b* azul (ordenadas).

6. 3. 1. 2 Incorporación directa del residuo (RA) en pasta para gres porcelánico

Ocluir e inmovilizar un residuo industrial que podría llegar a generar un agente carcinógeno, causar problemas respiratorios, ente otros efectos, es una práctica que se ha comenzado a utilizar con mayor frecuencia y es de gran importancia, para reducir el impacto medioambiental. Es más relevante aún, si no modifica las propiedades tecnológicas (mecánicas y fisicoquímicas) y mejora la estética otorgándole color a la pieza.

El gres porcelánico es uno de los productos técnicamente más importante y competitivo de la industria cerámica actual, a nivel mundial. Si consideramos la producción promedio de una fábrica de revestimiento de gres porcelánico (9000 ton/mes) y que se incorpora un 5% en peso del residuo, esto implica quitar de circulación 450 ton/mes de material potencialmente contaminante, sin el tratamiento adecuado.

Por este motivo, resultó de gran importancia estudiar la incorporación directa del RA en una pasta cerámica formulada para la producción de gres porcelánico y evaluar sus propiedades y cambios producidos respecto a la pasta blanca (color, coeficiente de dilatación, fases cristalinas formadas, porosidad, densidad aparente y módulo de elasticidad).





Para realizar dichos estudios, se prepararon mezclas incorporando 5 y 10 % en peso del RA a la pasta cerámica blanca utilizada comúnmente para en la fabricación de gres porcelánico (descrita en el Capítulo 2-sección 1.4 y 2.2.2), y se conformaron discos de ~3 cm de diámetro, por prensado, y probetas de aproximadamente 5 x 5 x 50 mm³ de dimensión, por colada en molde de yeso (asumiendo que el grado de compactación en ambos casos es semejante). Ambos, discos y probetas secas, posteriormente se calcinaron a 1200°C durante 1 h, tal como se explicó en el Capítulo 2-sección 1.4.

6. 3. 1. 2. 1 Ensayo de coloración y medidas CIEL*a*b*

Se midieron los parámetros CIELab que se muestran en la Tabla 6.4, para la pasta calcinada sin contenido de colorante (0), con 5% en peso de colorante Cr₂O₃ (p. a. BDH) (1') y con 5 y 10% en peso de RA (1) y (2) respectivamente.

En la Figura 6.9, se encuentra el diagrama de coordenadas colorimétricas para el conjunto de las medidas. En las tres muestras coloreadas 1, 2 y 1' se midió un valor negativo de a^* , con bajo valor absoluto, indicando la coloración verde grisácea, tal como se puede observar en las fotografías, a su vez existe un aporte de la componente amarilla $+b^*$ en todos los discos. Los parámetros medidos para la pasta blanca sin colorante (0) concuerdan con el color de la pieza ($+a^*$ y $+b^*$) y alto valor de L^* , con un leve tono amarillento, por lo cual, al incorporar el RA la coloración adquirida es notable.

Tabla 6.4. Parámetros CIEL*a*b* de las muestras de gres porcelánico calcinadas a 1200°C.

Material	Matriz	Parámetros colorimétricos CIELab			Foto	Ref. gráfico
		L*	a*	b*		
RA (Cr ₂ O ₃) 5%	Pasta para gres porcelánico	35.94	-2.42	11.62		1
RA (Cr ₂ O ₃) 10%		30.69	-2.15	10.67		2
Cr ₂ O ₃ p. a. BDH 5%		31.88	-0.38	13.19		1'
0% de colorante		74.95	1.27	12.03		0

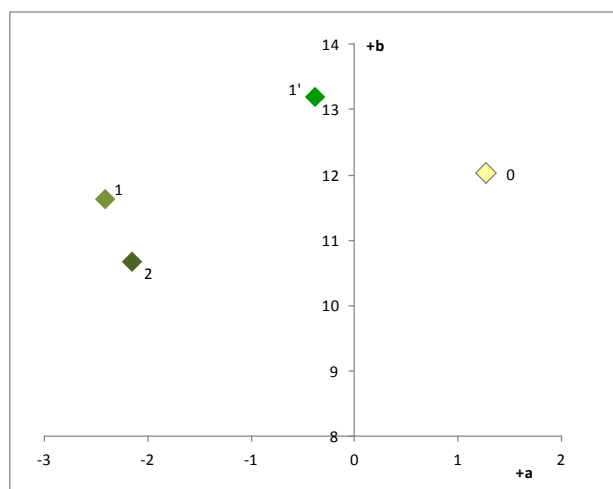


Fig. 6.9. Diagrama de coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* de las muestras de gres porcelánico calcinadas a 1200°C. Con ejes: -a* verde/ +a* rojo (abscisas) vs. +b* amarillo/-b* azul (ordenadas).

6. 3. 1. 2. 2 Estudio de la evolución térmica de las fases cristalinas durante el ciclo de cocción y su análisis por DRX y FTIR

Para analizar los cambios fisicoquímicos que se producen durante el ciclo térmico, al incorporar RA a la pasta cerámica, se utilizó una serie de técnicas complementarias entre sí, que permitieron describir dicho comportamiento. Cabe aclarar, que si bien el contenido para colorear la

pasta es del 5% en peso, para estos análisis se utilizó 10% en peso, con el fin de poder detectar cambios apreciables con las diferentes técnicas aplicadas. A continuación se detallan los resultados obtenidos para cada una de estas.

6. 3. 1. 2. 2. 1 Evolución térmica mediante TG-ATD

Se realizó el análisis termogravimétrico del material incorporando 10% en peso de RA y sin RA, a fines comparativos, como se demuestra en la Figura 6.10. Del mismo se observa que, los termogramas son coincidentes y las curvas termodiferenciales son similares entre sí, demostrando el comportamiento típico para una arcilla illítico-caolinítica con cuarzo (Barba y col., 2002) y no se observan accidentes térmicos significativos por efectos del contenido de RA.

Las transformaciones energéticas que se distinguen son las siguientes y corresponden a las etapas relevantes del ciclo de cocción del gres en la industria, que dan lugar a las fases que lo componen (Barba y col., 2002):

A temperatura menores de 200°C, se produce la desorción del agua libre, acompañada por la pérdida de masa correspondiente (~1% para estos materiales). La presencia de arcilla illítica, explica el pico endotérmico al inicio del termograma.

Entre 200-500°C, se produce la oxidación gradual de la materia orgánica, pudiendo ser esta la causa del efecto exotérmico observado para el caso del material conteniendo RA, ya que éste puede contener aún restos de material carbonoso.

Entre 450-650°C, comienza la deshidroxilación de los materiales arcillosos. Esta reacción produce un pico endotérmico para la caolinita a 478°C en la pasta cerámica sin RA y a 479°C para la pasta conteniendo RA. Mientras que, el pico endotérmico a 540°C, que corresponde a la illita, no es detectado. El análisis gravimétrico, muestra que la pérdida de masa es gradual (~3%) formándose vapor de agua. Durante esta transformación, se produce una destrucción parcial de la estructura cristalina de la caolinita, y se forma una fase amorfa y metaestable denominada metacaolín. Para el caso de la illita, no se pierde cristalinidad por la deshidroxilación.

A los 573°C se encuentra el cambio alotrópico $\alpha \rightarrow \beta$ del cuarzo, siendo esta una transformación endotérmica.

Al continuar el calentamiento, el material con RA, manifiesta un cambio en la pendiente, del cual no está clara su asociación con algún tipo de proceso. Mientras que para la pasta se produce una transformación gradual exotérmica esperable, por la descomposición de la caolinita, con máximo entre 960-980°C. La naturaleza de las fases desarrolladas en esta reacción, no está totalmente esclarecida, y tiene lugar la formación de la espinela de sílice-alúmina (con una

composición aproximada $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), de mullita ortorrómbica y dos fases amorfas, una de aluminosilicato y otra de sílice.

A su vez, se produce la consolidación de la estructura de la illita, causando el efecto endotérmico $\sim 900^\circ C$, donde tienen lugar varias reacciones. El pequeño pico exotérmico, encima de los $900^\circ C$, se debe a la formación de la ferro-espínela, con una composición probable $(Mg,Fe)(Al,Fe)_2O_4$, que puede ser observada por DRX.

Finalmente, a partir de los $1050^\circ C$, comienza la fusión y formación de mullita a partir de los productos de descomposición de la illita y caolinita. Este proceso es acompañado de la contracción brusca de la pieza, debida a la sinterización.

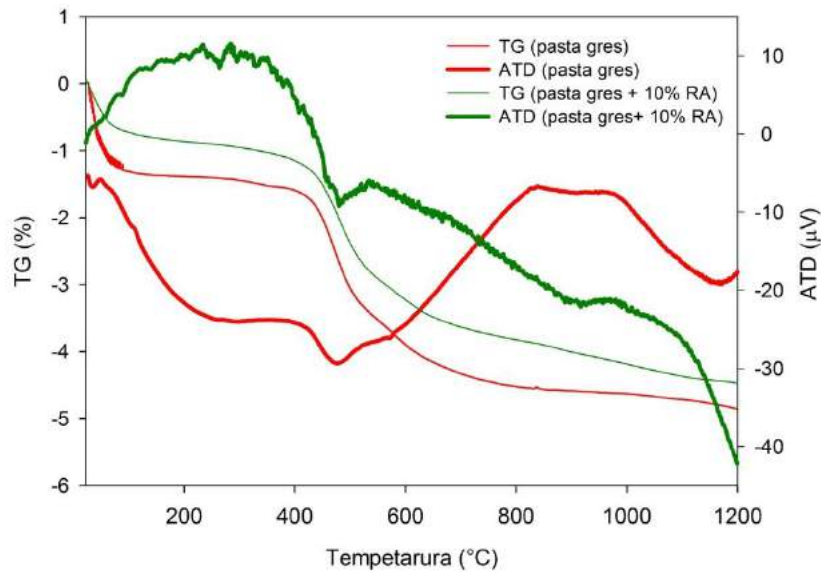


Fig. 6. 10. TG-ATD de la pasta cerámica para gres con y sin contenido de RA.

6. 3. 1. 2. 2 Análisis por DRX

Se efectuó, el análisis por DRX para identificar la formación de fases cristalinas durante el ciclo térmico para ambas pastas cerámicas (con y sin contenido de RA). Cabe mencionar, que este estudio, para la pasta cerámica sin RA, ya fue reportado previo a esta tesis (Lavati y col., 2007).

Los difractogramas de ambos materiales se muestran en la Figura 6.11. Donde, en forma general, no se observan cambios cristalinos apreciables por la incorporación de RA. Si bien la cantidad de RA es baja para ser detectada mediante esta técnica, es posible realizar su seguimiento principalmente por tres picos de difracción de la fase Cr_2O_3 (P) (d : 3.631 Å, 2.665 y 1.435 Å). Al inicio del ciclo térmico, esta fase (P), se encuentra solapada con las difracciones correspondientes al cuarzo (Q) y feldespato albita (F). Sin embargo, a medida que avanzan las reacciones por efecto de la temperatura, estos picos se mantienen, lo cual indica la persistencia de la fase cristalina Cr_2O_3 (P), proveniente de RA, luego de la sinterización de la pieza y formación de fases amorfas. O bien, también podría ser posible termodinámicamente, la formación de

la solución sólida completa $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ de color verde (Muñoz y col., 2004), al reaccionar RA con Al_2O_3 proveniente de la descomposición de la illita, con un leve desplazamiento de los picos cristalinos.

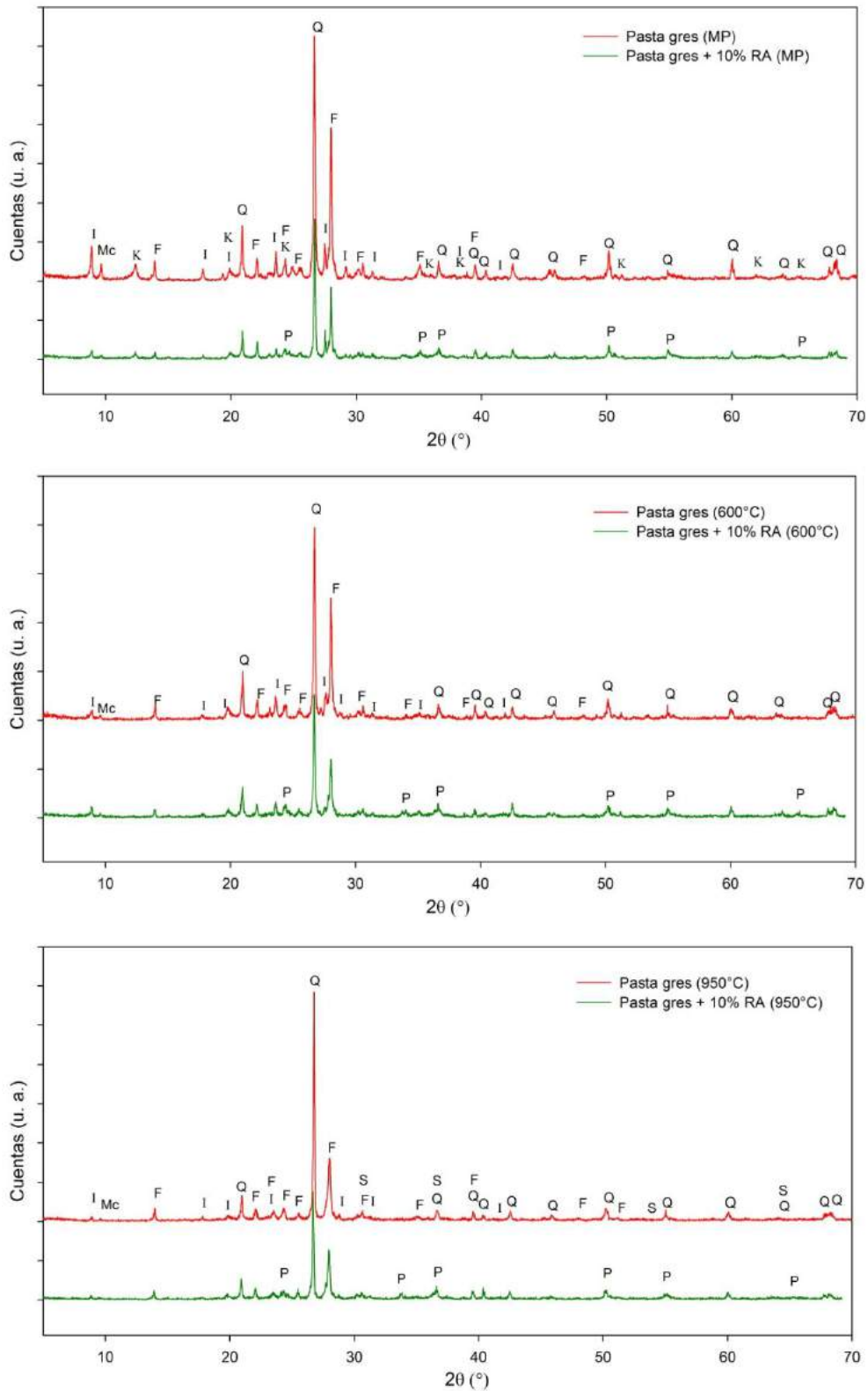


Fig. 6. 11. Seguimiento por DRX de la pasta cerámica para gres con y sin contenido de RA (P), en el rango térmico de 25°C a 1200°C (Continúa en la pág. siguiente). Donde I: illita, Mc: muscovita, F: feldespato albita, Q: cuarzo, S: espinela, K: caolinita y M: mullita.

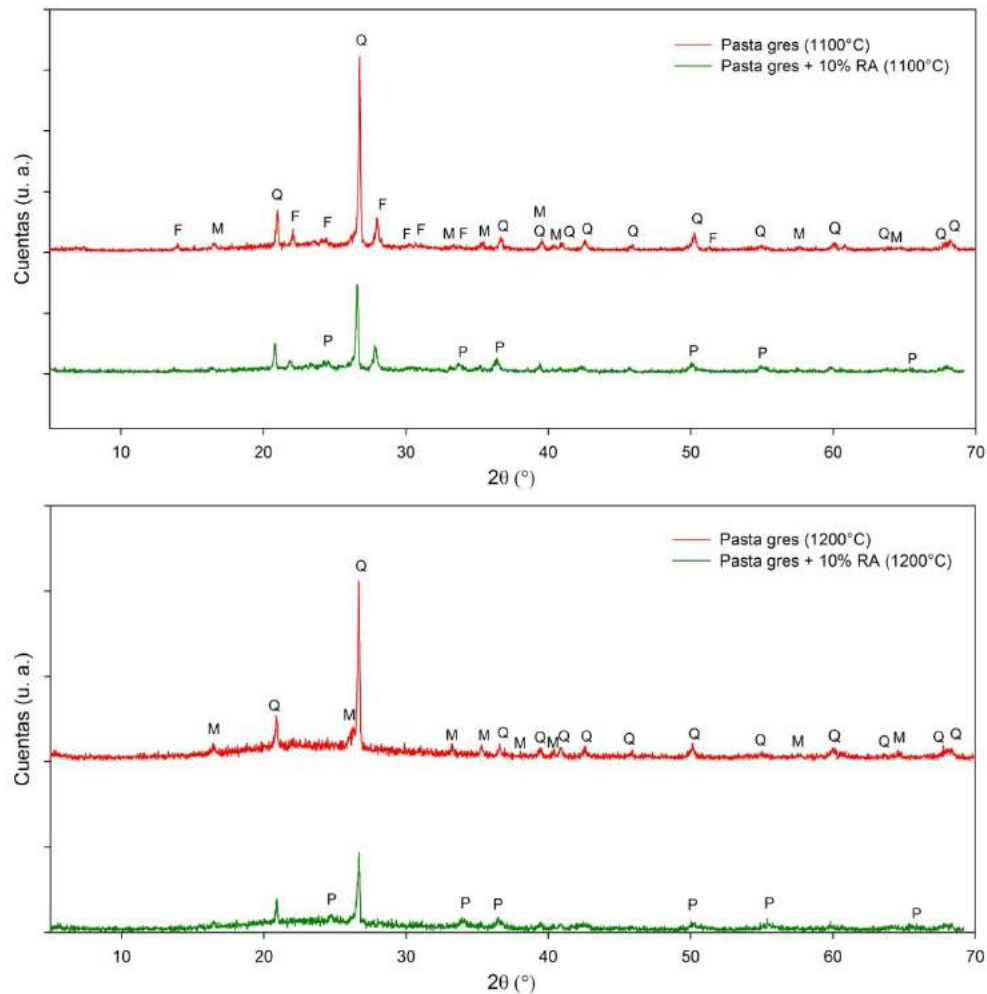


Fig. 6. 11. (Continuación) Seguimiento por DRX de la pasta cerámica para gres con y sin contenido de RA (P), en el rango térmico de 25°C a 1200°C. Donde I: illita, Mc: muscovita, F: feldespato albita, Q: cuarzo, S: espinela, K: caolinita y M: mullita.

Respecto a la evolución térmica de las fases cristalinas, se puede observar que la pasta está formada por illita (I), muscovita (Mc), caolinita (K), feldespato sódico (albita) (F) y cuarzo (Q), componentes de la materia prima; además de Cr_2O_3 (P) en la pasta con RA.

Los cambios que se producen se corresponden con los observados en el análisis termogravimético y el análisis FTIR, que se describe en la siguiente sección.

Al elevar la temperatura, a partir de los 450°C comienza la deshidroxilación de la caolinita e illita. Con las siguientes diferencias: la caolinita forma una fase amorfa metaestable, como se detalló anteriormente; sin embargo la illita que todavía no comenzó a descomponerse, aún mantiene su cristalinidad hasta temperaturas >950°C, tal como se observa en los difractogramas a 600°C y 950°C.

Como ya se mencionó, a 950°C se puede detectar la presencia de la espinela $(\text{Mg,Fe})(\text{Al,Fe})_2\text{O}_4$ (S) producto de la descomposición de la illita, como fue indicado anteriormente.

En los difractogramas medidos a 1100°C, ya no se encuentran difracciones correspondientes a la illita, en cambio, se observa la formación de mullita (M). Por otra parte, la presencia de la banda ancha en el background centrada en 2Θ : 22°, indica la formación de la fase amorfa vítrea por inicio de fusión del feldespato (F).

Finalmente, a 1200°C, solo se encuentran los picos de difracción que corresponden al cuarzo (Q), la cromita (P) perteneciente a RA, que permanecen constantes durante todo el ciclo térmico; y la mullita formada a partir de las arcillas mencionadas, acompañados de la fase amorfa fundida.

Cabe destacar, que cuando se utilizan arcillas caoliníticas para fabricar productos cerámicos, la presencia de mullita en el producto final indica que ha sido calcinada de manera adecuada. La mullita es dura, químicamente resistente y su estructura cristalina alargada proporciona una gran resistencia mecánica (Barba y col., 2002).

6. 3. 1. 2. 2. 3 Análisis por FTIR

El estudio por FTIR del comportamiento de esta pasta cerámica para gres porcelánico, también ha sido reportada anteriormente (Lavat y col., 2007). En este instancia entonces, se realiza el análisis IR comparativo, al adicionar a dicha pasta 10% en peso de RA y evaluar si se producen cambios durante el ciclo térmico (ver Figura 6.12).

En general no se observan cambios apreciables en las transformaciones producidas, por efecto de la adición de RA. Durante todo el ciclo térmico es posible observar, claramente el doblete de bandas pertenecientes a la cromita, proveniente de RA, que se ubican en $\sim 635\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 577\text{ cm}^{-1}$. Se puede apreciar, que la intensidad de estas bandas va disminuyendo a medida que aumenta la temperatura, esto sugiere que las partículas de RA se dispersan en la matriz vítrea finalmente formada.

Por otra parte, de las señales en el IR, que se encuentran en estos espectros y han sido reportadas anteriormente, cabe mencionar las siguientes:

Al iniciar el ciclo térmico, la presencia de caolinita se distingue fácilmente por las señales entre 3700 y 3620 cm^{-1} , asignados al estiramiento de enlaces OH.

Por otra parte, las intensas frecuencias de estiramiento de Si-O y Si-O-Al situadas entre 1115 - 1008 cm^{-1} , son consistentes con el patrón espectral de caolinita, así como el doblete en 937 - 912 cm^{-1} , atribuido a la libración de los enlaces Al-OH. Las bandas pertenecientes al cuarzo, feldespatos y otras arcillas se solapan en la misma región.

El Illita, se diferencia por la absorción en $\sim 3620\text{ cm}^{-1}$, debido al estiramiento de OH, acompañado por la señal en 3400 cm^{-1} .

El cuarzo se identifica por la banda aguda a 800 y 781 cm^{-1} . A su vez, en la región de baja energía, $< 500\text{ cm}^{-1}$, se acoplan las vibraciones

que pertenecen a la deformación de los poliedros SiO_4 y AlO_6 . Solamente, la señal a 535 cm^{-1} , que pertenece al caolín, se encuentra separada.

Se detectan bandas adicionales, asignadas al feldespato albita, aunque muy débiles, a $763, 747, 724$ y 649 cm^{-1} .

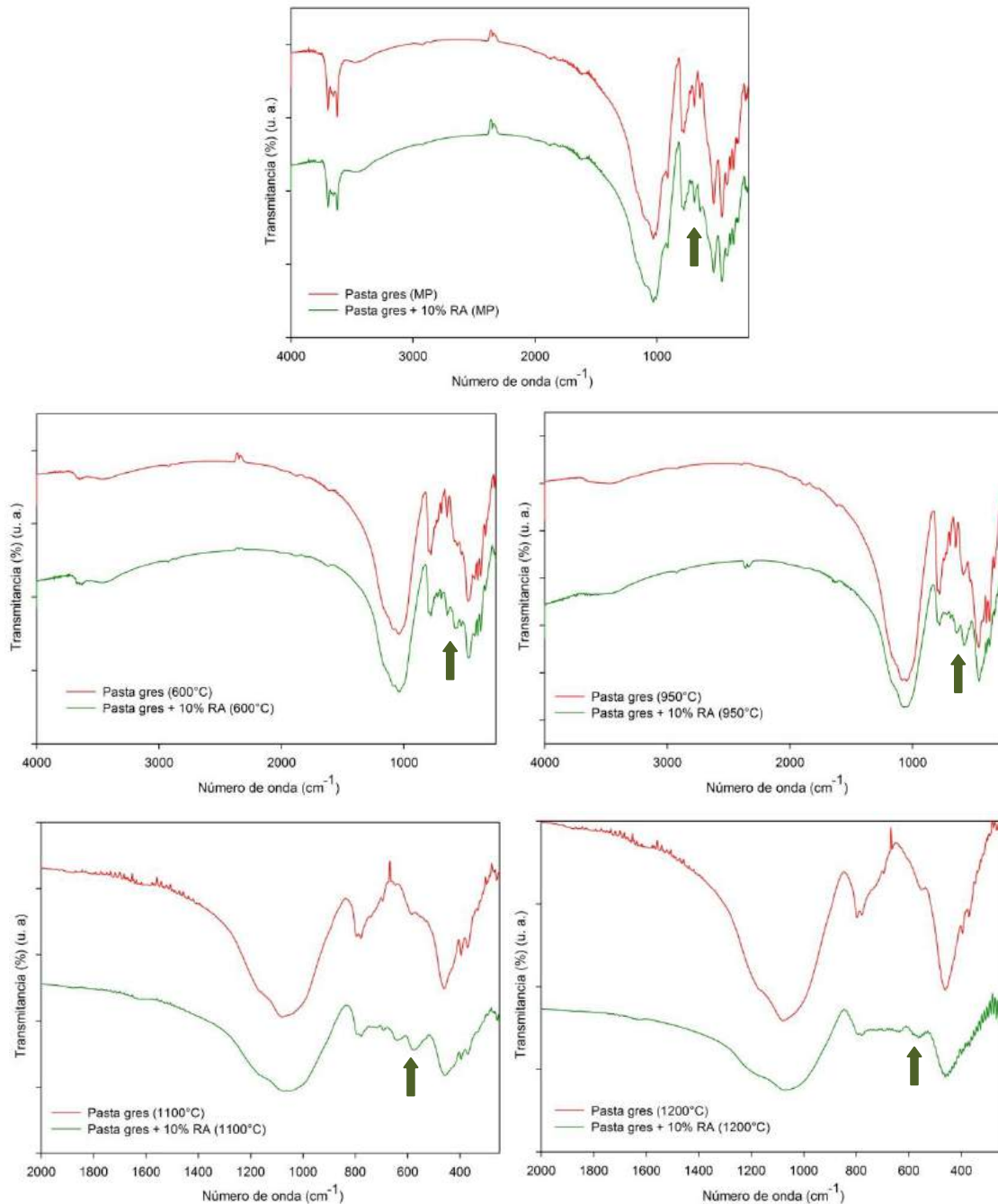


Fig. 6. 12. Seguimiento por FTIR de la pasta cerámica para gres con y sin contenido de RA, en el rango térmico de 25°C a 1200°C .

Durante la cocción de los materiales, las bandas a $3700\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ desaparecen, debido a la deshidroxilación de la caolinita. Por otra parte, la banda más intensa centrada en 1000 cm^{-1} se desplaza ligeramente hacia mayor número de onda, esto refleja el aumento de los enlaces Si-O-Si, Al-O-Al, junto con la formación de nuevas uniones Si-O-Al. Mientras que, el modo de vibración característico de Al-OH a $937\text{-}912\text{ cm}^{-1}$ desaparece. La pérdida de resolución en la región de $900\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ se debe a la aglomeración de aluminosilicatos en estado amorfo.

A 950°C , no se detectan ninguna de las bandas típicas de las arcilla, y las bandas de feldespato todavía permanecen en el espectro. Las absorciones asociadas al tetraedro AlO_4 condensado, en el rango de $850\text{-}750\text{ cm}^{-1}$, no son observables.

En 1100°C no se detectan cambios significativos en los espectros.

Después del tratamiento térmico a 1200°C las bandas a 585 y 530 cm^{-1} del poliedro AlO_6 de la espinela, son indistinguibles solapándose con una amplia absorción centrada alrededor de 553 cm^{-1} asignable a los octaedros AlO_6 presentes en la mullita. Las bandas de feldespato a esta temperatura, no son detectadas.

La homogeneidad que muestran los botones gresificados, de las fotografías en la Tabla 6.4, sugiere que las partículas de Cr_2O_3 de RA, se dispersan en la matriz vítrea que rodean a los granos de Q y M.

6. 3. 1. 2. 3 Estudio del efecto en las propiedades físicas de interés

Con el fin de tener una visión más completa del efecto producido por la incorporación de RA, se realizaron una serie de ensayos físicos (densidad aparente, porosidad aparente, coeficiente de dilatación lineal, contracción lineal y módulo de elasticidad), a probetas rectangulares calcinadas durante 2 hs a 1200°C en horno mufla, siguiendo la metodología descrita en el Capítulo 2-sección 1.4 y 2.3.8.

Estas propiedades, dependen de diferentes variables: las materias primas utilizadas, el conformado de la pieza, la granulometría, el ciclo de calentamiento, entre otras. Se puede encontrar discrepancias al modificarse alguna de ellas. Por tal motivo, se procedió a procesar los materiales siguiendo el mismo procedimiento a efectos de comparar los resultados.

En la Tabla 6.5, se resumen los valores obtenidos para ambas muestras. Se puede observar, que los resultados no presentan gran discrepancia entre sí y que las propiedades térmicas y mecánicas evaluadas se encuentran dentro de los rangos establecidos para estos materiales cerámicos. Aunque las probetas coloreadas resultan algo más porosas (livianas), en consecuencia, son menos rígidas que el gres procelánico sin RA, por lo que también la absorción de agua será mayor. Sin embargo, muestran un coeficiente de dilatación y

contracción lineal similares a los obtenidos para la pasta sin RA, luego del ciclo térmico, lo que sugiere una buena estabilidad dimensional.

Finalmente, a partir de los resultados obtenidos de todos los análisis fisicoquímicos y ensayos físicos, se puede asegurar que, la incorporación de RA en esta pasta cerámica, no conlleva a modificaciones significativas en las transformaciones térmicas producidas y en las propiedades físicas medidas. Por lo que, sería recomendable su aplicabilidad y que a su vez se logra una pieza cerámica de color verde, estéticamente mejorada.

Tabla. 6.5. Resultados de propiedades físicas medidas a probetas de gres porcelánico, con y sin contenido de RA, calcinadas a 1200°C

Material	Densidad aparente (kg/L)	Porosidad aparente (%)	Coefficiente de dilatación $\alpha \cdot 10^{-7} (^{\circ}\text{C}^{-1})$	Contracción lineal (%)	Módulo de elasticidad E (GPa)
Pasta cerámica a 1200°C	2.21	3.3	78.5	15.5	58.30 \pm 3.62
Pasta cerámica + 5% en peso de RA a 1200°C	2.09	4.5	78.3	10.5	27.61 \pm 2.35

6. 3. 1. 3 Ensayos de lixiviación y toxicidad de cromo(VI)

Como ya fue expresado anteriormente, el Cr(VI) es una especie altamente tóxica, clasificada como carcinógena y mutágena por su reducción a estados hipervalentes de cromo, tales como Cr(V) y Cr(IV) por diferentes agentes biológicos de forma selectiva, pudiendo estar implicadas en mecanismos de inducción del cáncer por cromo. Por tal motivo, es importante estudiar la estabilidad de posibles precursores del mismo, como los materiales conteniendo Cr(III) (Abreu & Toffoli, 2009; Eliziário y col., 2011).

El RA que fue incorporado en los esmaltes y pasta, podría desestabilizarse, reaccionar y convertirse en cromo hexavalente. Por ello, se debe corroborar que el colorante permanece como tal en la matriz.

Con el fin de corroborar la inmovilización del Cr³⁺ del RA incorporado directamente y la estabilidad de su estado de oxidación trivalente, se procedió a realizar un test de toxicidad según el Procedimiento de Extracción (EP) (1310B Method, 2004), como establece el Decreto 2020/2007 de la ley N° 2214/06, y posteriormente la cuantificación de Cr(VI) por el método espectrofotométrico con difenilcarbazida (NORMA IRAM 38-404 parte II, 1989), tal como se describen en el Capítulo 2-sección 3.5.

El ensayo se realizó en medio ácido (pH=5), como estipula el procedimiento, en condiciones extremas con agitación durante 24 horas de extracción a 25 °C, simulando las condiciones de un relleno sanitario en el cual podrían depositarse estos desechos.

Para la etapa de extracción se prepararon cinco muestras, tal como se detallan en la Tabla 6.6. Una correspondiente al RA, dos para el residuo incorporado a los esmaltes y dos para el incorporado en la pasta.

Luego, los líquidos lixiviados fueron filtrados y centrifugados para separar totalmente la fase líquida.

Finalmente se procedió a realizar la técnica analítica de determinación de Cr(VI) en solución acuosa, por el método espectrofotométrico con difenilcarbazida, utilizando un espectrofotómetro UV-visible para la cuantificación del analito en cuestión.

Inicialmente, se preparó la curva de calibración, de la Figura 6.13, con las diluciones conteniendo el patrón de Cr⁶⁺ y adicionando una serie de reactivos específicos, según indica la Norma mencionada y como se describe detalladamente en el Capítulo 2-sección 3.5.2. Se obtuvo una muy buena correlación de los datos (R²=0.9911).

Posteriormente, se procedió entonces a tomar una alícuota de cada una de las muestras líquidas lixiviadas y de igual manera que para las soluciones de la curva de calibración, se incorporaron los reactivos necesarios para el desarrollo de color de la difenilcarbazida, según la técnica. Luego se determinó la absorbancia, en un espectrofotómetro UV-visible, de tres alícuotas de cada solución, cuyos promedios se detallan en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6. Detalle de las muestras con RA y resultados obtenidos en el ensayo de lixiviación y determinación de cromo hexavalente.

Muestras	Descripción de la muestra ensayada	Masa (g)	Absorbancia medida promedio	Contenido de Cr(VI) ppm (µg/cm ³)
M1	RA (Cr ₂ O ₃)	0.5	0.054	0.007
M2	RA (Cr ₂ O ₃) 5% + FC (Botón a 1000°C)	1.4	0.063	0.009
M3	RA (Cr ₂ O ₃) 5% + FC (Botón a 1000°C)	1.4	0.09	0.012
Ma	RA (Cr ₂ O ₃) 5% + Pasta gres (1200° C -pastilla prensada)	6.4	0.080	0.011
Mb	RA (Cr ₂ O ₃) 5% + Pasta gres (1200° C -pastilla prensada)	5	0.043	0.006

Condiciones experimentales: solución pH=5, ácido acético, 24 hs de agitación, a 25°C

Finalmente, a partir de la ecuación de la curva de calibración realizada, se calculó la cantidad de cromo(VI) contenido en cada una de las muestras. Los resultados fueron favorables, ya que, el límite permitido en aguas residuales es de 5.0 ppm (“Decreto Nacional 2020/2007 de la ley N° 2214/06,” 2007) y en todas las determinaciones las cantidades encontradas fueron muy inferiores (ver Tabla 6.6). Estos resultados confirman que el estado de oxidación 3+ del material obtenido (RA) es estable y que incluido en las matrices cerámicas fue inmovilizado sin generar especies de cromo indeseadas, aún en condiciones de acidez y agitación permanente. Por lo tanto, la incorporación directa de este residuo en este tipo de cerámicos resultó ser una aplicación tecnológica adecuada para ocluir del medio ambiente un material potencialmente contaminante, a su vez mejorar la estética de la pieza otorgándole coloración.

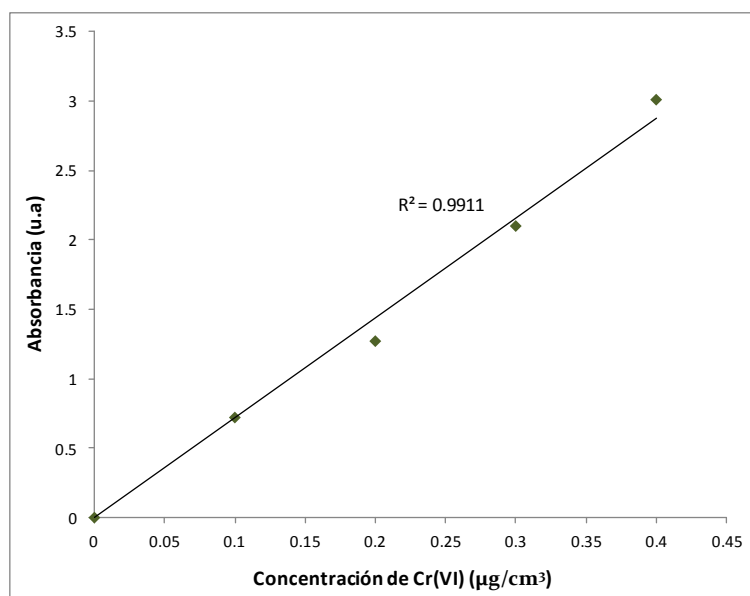


Fig. 6.13. Curva de calibración de Cr(VI) por el método de difenilcarbazida.

6. 3. 2 APLICACIÓN DEL RESIDUO EN LAS FORMULACIONES DE PIGMENTOS CERÁMICOS EN REMPLAZO DE LA CROMITA Cr_2O_3

Se prepararon diferentes formulaciones de pigmentos a partir de óxidos y carbonatos de los cationes metálicos para cada compuesto, detalladas en la Tabla 6.7 en proporción estequiométrica, utilizando el método cerámico tradicional para la síntesis y empleando el compuesto RA en remplazo de la cromita pura.

Las materias primas se homogeneizaron en un mortero de ágata y se calcinaron en crisoles de platino en un horno mufla eléctrica hasta 1000°C, con moliendas intermedias, y a temperaturas mayores se utilizó un horno tubular formando pastillas prensadas. Se calcinó a 15°C/min durante el tiempo y temperatura final requerida, según referencia bibliográfica y el control por DRX y FTIR, para completar la reacción y obtener la solución sólida de los pigmentos, como se detalla

en la Tabla 6.7. Todas las reacciones se llevaron a cabo en presencia de aire. Para mayor detalle de la síntesis, ver Capítulo 2-sección 2.1.

Tabla 6. 7. Pigmentos desarrollados utilizando RA como reactivo.

Materiales desarrollados con RA	Clasificación DCMA	Estructura tipo	Temperatura de síntesis (°C)	Foto
RA: Cr ₂ O ₃	-	Corindón	1000 3 h	
E: CoCr ₂ O ₄	13-30-3	Espinela	1000 4h	
Rut-1: (Cr/Sb) _{0,03} Ti _{0,97} O ₂	11-17-6	Rutilo	1100 2 h	
Rut-2: Cr _{0.04} Ti _{0.96} O ₂	11-17-6	Rutilo	1200 3 h	
Gan-1: ZnAl _{1,8} Cr _{0,2} O ₄	13-32-5	Espinela (Gahnita)	1450 3 h 2% min	
Gan-2: ZnAl _{1,6} Cr _{0,4} O ₄	13-32-5	Espinela (Gahnita)	1450 2h 2% min	
My: CaCr _{0,055} Sn _{0,945} SiO ₅	12-25-5	Esfena (Malayaita)	1400 10 h 3% min	
Cas-1: Cr _{0,005} Sn _{0,995} O ₂	11-23-4	Casiterita	1400 5 h 2% min	
Cas-2: Cr _{0,03} Sn _{0,97} O ₂	11-23-4	Casiterita	1400 5 h 2% min	
Cas-3: Cr _{0,08} Sn _{0,92} O ₂	11-23-4	Casiterita	1400 8h	
Cas-4: Cr _{0,03} Ti _{0,02} Sn _{0,95} O ₂	11-23-4	Casiterita	1400 5 h 2% min	

Para caracterizar la formación del pigmento deseado, se utilizaron dos técnicas de análisis: DRX y espectroscopia FTIR.

Posteriormente se realizaron las pruebas de esmaltado de todos los pigmentos, obtenidos en forma de polvo fino. Se midieron los parámetros colorimétricos CIE*Lab* de las cubiertas vidriadas, incorporando un 5% en peso del pigmento, con un colorímetro Superchroma (Braive Instruments). Se compararon los valores obtenidos con los materiales de referencia reportados, o bien, en algunos casos, se preparó el pigmento a partir del reactivo puro Cr₂O₃ p.a. (BDH) en las mismas condiciones de síntesis.

A continuación, se detallan los resultados de las síntesis, caracterización y test de color en esmaltes cerámicos transparentes para cada uno de estos pigmentos.

6. 3. 2. 1 Espinela CoCrO₄: Síntesis, caracterización y color en esmaltes

El pigmento con estructura de espinela CoCr₂O₄, cuya clasificación DCMA es 13-30-3, es uno de los materiales más utilizados para colorear piezas cerámicas, por su intensidad de coloración verde-azulada con baja cantidad de pigmento, bajas temperaturas de síntesis (~1000°C) y alta estabilidad térmica, cuyos cromóforos son el Co(II) en posición tetraédrica y el Cr(III) octaédricamente coordinado (Eliziário y col., 2011; Maczka y col., 2013). Por tales motivos fue de interés incursionar en el estudio del comportamiento de RA en la síntesis de este compuesto.

Se prepararon dos materiales con formulación CoCr₂O₄. Por un lado a partir de RA y el segundo utilizando Cr₂O₃ (BDH 99%) para comparar posteriormente los resultados de coloración utilizando los mismos esmaltes cerámicos, ya que se encuentran variaciones en los datos bibliográficos. Siguiendo la metodología de síntesis descrita en el Capítulo 2-sección 2.1, se llevó a cabo a partir de la mezcla de óxidos y se calcinó durante 4 horas a 1000°C. Luego los polvos fueron molturados hasta obtener una granulometría fina y se realizaron los siguientes ensayos de caracterización y prueba de coloración en esmaltes.

6. 3. 2. 1. 1 Análisis por DRX

Para caracterizar la fase cristalina de CoCr₂O₄ (*E*) luego de la calcinación y corroborar la formación del pigmento, se realizó el análisis por DRX en el rango de 2 θ : 10-70°.

El difractograma medido, se muestra en la Figura 6.14, y se comparó con el patrón de referencia, coincidiendo *E* con la fase de espinela cúbica CoCr₂O₄ (PDF# 221084). Se encontró un bajo contenido de impurezas provenientes del RA. Por otro lado, no hay picos que indiquen material sin reaccionar.

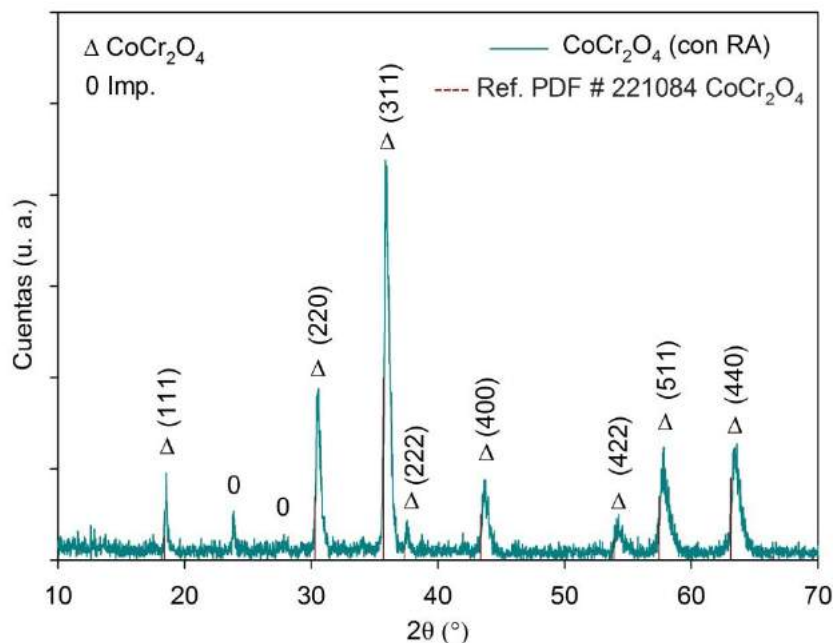


Fig. 6.14. Análisis DRX de la cromita de cobalto incorporando RA (*E*) y su comparación con el patrón de referencia (PDF# 221084).

Se realizó el refinamiento de los parámetros de la celda cúbica, detallando los valores en la Tabla 6. 8, y se observa que no existe una variación significativa en el parámetro *a*, comparado con el patrón de referencia, aunque su valor es algo menor.

Tabla 6. 8 Parámetros refinados de la celda unidad de *E*: CoCr₂O₄ y comparación con la referencia.

Material	Parámetro de celda
	<i>a</i>
CoCr ₂ O ₄	8.29(5)
Ref.: CoCr ₂ O ₄ (PDF# 221084)	8.329
Estructura de espinela cúbica, grupo espacial Fd-3m, a=b=c; α=β=γ=90°	

6. 3. 2. 1. 2 Análisis por espectroscopia FTIR

Se midió el espectro IR de la muestra *E*, luego del ciclo de calcinación, el cual se muestra en la Figura 6.15. Se manifiesta la presencia de bandas características de la cromita CoCr₂O₄, entre 750 y 400 cm⁻¹, como se encuentra en la bibliografía (Eliziário y col., 2011; Jasaitis y col., 2011; Ptak y col., 2013). Las bandas ubicadas a mayor frecuencia localizadas en 633 cm⁻¹ (1*) y 530 cm⁻¹ (2*), son asignadas principalmente a los estiramientos de los enlaces Cr-O, en tanto que el

modo en 397 cm^{-1} (que se encuentra fuera del rango de esta medida), corresponde a los enlaces de Co(II) y Cr(III) (Ptak y col., 2013). Debido a la pequeña diferencia en la carga de los cationes (III-II), es esperable cierto acoplamiento entre las vibraciones de los poliedros que conforman la estructura de la espinela normal (Maczka y col., 2013; Ross, 1972) y al hecho que también se ha reportado este material con cierto grado de inversión (Jasaitis y col., 2011).

Ambas técnicas de caracterización, permiten asegurar que el pigmento *E* formó una fase única, sin la presencia de las fases precursoras.

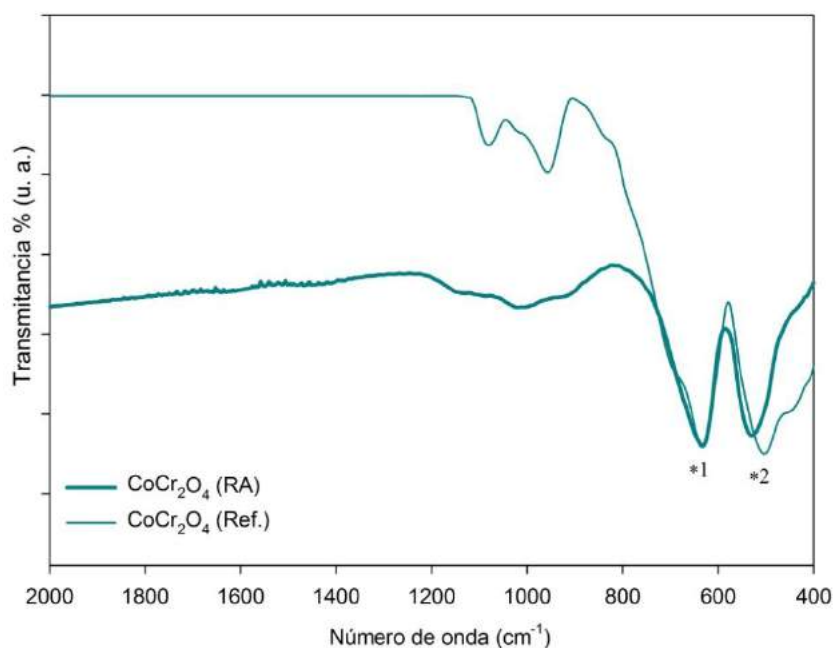


Fig. 6.15 Espectro IR de la cromita de cobalto incorporando RA (*E*) y su comparación con la referencia.

6. 3. 2. 1. 3 Ensayo de coloración de esmaltes y medición de parámetros colorimétricos $\text{CIE}L^*a^*b^*$

Se prepararon los esmaltes conteniendo un 5% en peso del pigmento. Se probaron en una frita transparente (FC) y en un micronizado transparente (MD) calcinados a 1000°C y 1100°C respectivamente.





Se midieron los parámetros $\text{CIE}Lab$ de las cubiertas vidriadas luego del ciclo de calentamiento a $15^\circ\text{C}/\text{min}$, con retención de 15 minutos en la temperatura de maduración del esmalte.

Los valores obtenidos se detallan en la Tabla 6.9 siguiente y se muestran graficados en el diagrama de coordenadas a^*/b^* de la Figura 6.16.

Todos los esmaltes tienen componente negativa de a^* y b^* , manifestando colores verdes con tonos azulados y se ubican en el cuadrante típico de la tonalidad turquesa del pigmento comercial

(Eliziário y col., 2011; Eppler, 1987a). El color del esmalte 2, es similar a los esmaltes 1' y 2' realizados con Cr₂O₃ (p. a. BDH).

Tabla 6. 9. Parámetros colorimétricos CIEL*a*b* de esmaltes con %5 en peso de CoCr₂O₄ y comparación con la referencia.

Material	Matriz	Parámetros colorimétricos CIELab			Foto	Ref. gráfico
		L*	a*	b*		
CoCr ₂ O ₄	FC	13.76	-9.06	-1.09		1
CoCr ₂ O ₄ (con Cr ₂ O ₃ BDH)	FC	31.75	-19.28	-11.60		1'
CoCr ₂ O ₄	MD	20.07	-17.68	-7.87		2
CoCr ₂ O ₄ (con Cr ₂ O ₃ BDH)	MD	25.42	-26.40	-11.29		2'
Ref. (Eliziário y col., 2011)	Frita trasparente	28.35	-4.66	-3.83	-	3'

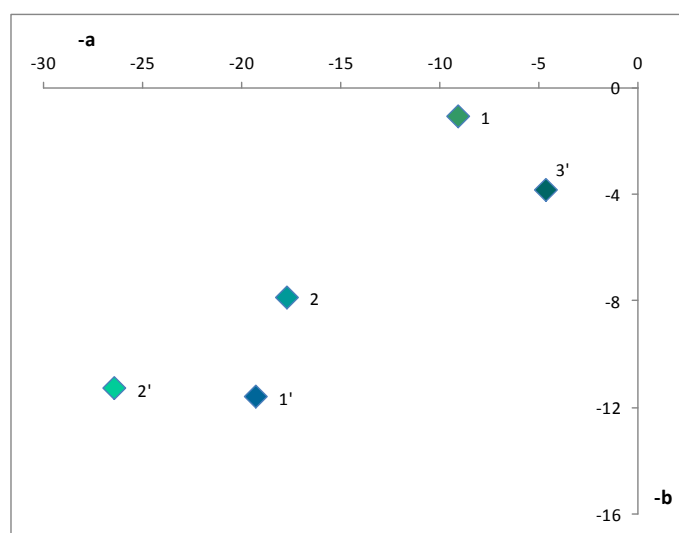


Fig. 6. 16. Diagrama de coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* de los esmaltes conteniendo 5% en peso de CoCr₂O₄. Con ejes: -a* verde/+a* rojo (abscisas) vs. +b* amarillo/-b* azul (ordenadas).

6. 3. 2. 1. 4 Espectro UV-Visible del pigmento CoCr_2O_4

El espectro UV-Vis por reflectancia difusa del pigmento comercial CoCr_2O_4 fue reportado por varios autores (Costa y col., 2008; Eliziário y col., 2011; Maczka y col., 2013; Mindru y col., 2014), registrado en el intervalo de 200-2000 nm, se expone en la Figura 6.17 a diferentes temperaturas de síntesis por el método hidrotérmal. En el mismo, se muestran las bandas características de los iones $\text{Co(II)}(d^7)$ en una configuración tetraédrica y los de iones $\text{Cr(III)}(d^3)$ en posición octaédrica.

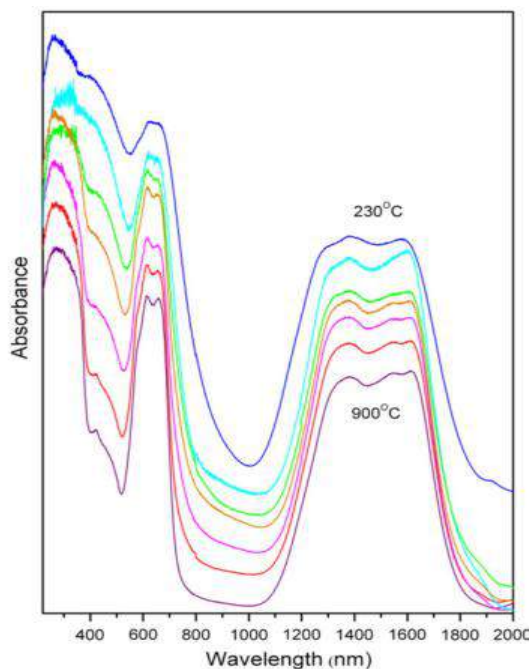


Fig. 6. 17. Espectro UV-Vis por reflectancia difusa del pigmento CoCr_2O_4 , a diferentes temperaturas de síntesis hidrotérmal (Maczka y col., 2013).

En dicho espectro, se identificó una banda de alta energía entre 200 y 350 nm, debida a la transferencia de carga, probablemente superpuesta a la transición ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ de Cr(III) en coordinación octaédrica.

Se observó una segunda banda de gran amplitud y baja intensidad entre 400 y 500 nm, relacionada con la absorción del azul, debida a la transición permitida de spin de los átomos de $\text{Cr(III)}(d^3)$ octaédricamente coordinados, ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, a 430 nm y ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$, a 470 nm, así como la absorción de los átomos de Co(II) octaédricamente coordinados.

La absorción en 630 nm (660 nm) se descompone en tres bandas, siendo característica de la presencia de iones $\text{Co(II)}(d^7)$ en el campo de ligando tetraédrico. Estas bandas se asignaron a transiciones ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^4T_1(4P)$, normalmente observadas entre 550 y 670 nm. Probablemente en este rango se produjeron superposiciones con transiciones del Cr^{3+} , ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ y ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ a 580 y 660 nm, respectivamente. Como consecuencia de estas transiciones, se produce

una mayor transmisión en la región verde, confirmada por los valores altamente negativos de a^* y bajos valores negativos de b^* .

Además, las señales que aparecen en el rango de 1300-1620 nm se deben a transiciones ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^4T_1(4F)$ de Co(II), que probablemente se forman por solapamiento de cuatro bandas.

La causa de las transiciones mencionadas anteriormente, es el color que podemos apreciar en el pigmento, el cual se mantiene al dispersarse en la matriz vítrea.

6. 3. 2. 2 Rutilo $(Cr/Sb)_{0.03}Ti_{0.97}O_2$ y $Cr_{0.04}Ti_{0.96}O_2$: Síntesis, caracterización y color en esmalte

Se prepararon dos pigmentos con estructura tetragonal de rutilo. La temperatura de transición de las fases anatasa \rightarrow rutilo depende del tipo y cantidad de cationes cromóforos que se incorporen como dopantes en la red (Hajjaji y col., 2010; Matteucci y col., 2006a, 2006b; Zou, 2013). Al dopar con cationes cromóforos esta red, es posible obtener compuestos de color amarillo, ocre, naranjas, marrones, entre otros, por lo que resulta de gran interés incursionar en el comportamiento del RA en esta estructura cristalina.

Con el fin de comparar los resultados, se sintetizó por un lado, el compuesto $(Cr/Sb)_{0.03}Ti_{0.97}O_2$ (*Rut-1*), con dos cationes dopantes, siendo el Cr^{3+} el cromóforo y el Sb^{5+} el contraión, que permite la electroneutralidad de la red, calcinado hasta $1000^\circ C$. El mismo ya había sido estudiado en el Capítulo 3 y reportado anteriormente (Matteucci y col., 2006a, 2006b; Zeng y col., 2015). Por otro lado, se preparó el compuesto $Cr_{0.04}Ti_{0.96}O_2$ (*Rut-2*) calcinado a $1200^\circ C$, incorporando un solo catión dopante y cromóforo (Hajjaji y col., 2012). Se siguió la metodología descrita en el Capítulo 2-sección 2.1.

6. 3. 2. 2. 1 Análisis por DRX

Para caracterizar la fase cristalina de *Rut-1* y *Rut-2* y corroborar la formación del pigmento, se realizó el análisis por DRX en el rango de 2θ : $10-70^\circ$.

El difractograma medido, que se muestra en la Figura 6.18, se comparó con el patrón de referencia (obtenido a partir de óxidos puros), coincidiendo en ambos pigmentos con la fase de rutilo tetragonal TiO_2 (PDF# 211276); a su vez, no se encontraron impurezas ni material sin reaccionar.

Luego, se realizó el refinamiento de los parámetros de la celda tetragonal (se muestran los valores en la Tabla 6.10). Se observa que no existe ninguna variación en los parámetros a y c de la celda unidad, al compararse con las referencias. Lo cual significa que no existen modificaciones significativas de los parámetros de celda, que comprometan su estabilidad, siendo ésta totalmente estable.

En el caso del Rut-2, dopado solo con cromo, no se encuentra ninguna influencia en las dimensiones de la celda; lo que sugiere que la red se mantiene eléctricamente compensada luego de la sustitución, debido a un mecanismo de vacancias que la red permite o por la presencia simultánea de $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{5+}$.

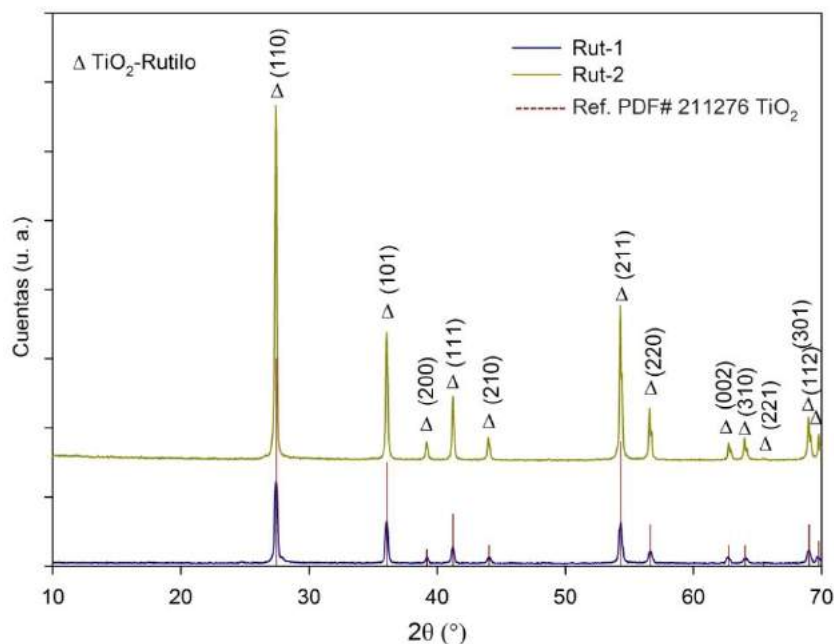


Fig. 6.18. Análisis DRX de pigmentos de rutilo incorporando RA y su comparación con el patrón de referencia (PDF# 211276).

Tabla 6.10. Parámetros refinados de la celda unidad de pigmentos de rutilo Rut-1 y Rut-2 y su comparación con la referencia.

Material	Parámetros de celda	
	<i>a</i>	<i>c</i>
Rut-1: $(\text{Cr}/\text{Sb})_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_2$	4.59(7)	2.96(2)
Ref. Cap. 3: $(\text{Cr}/\text{Sb})_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_2$	4.595(1)	2.996(0)
Rut-2: $\text{Cr}_{0.04}\text{Ti}_{0.96}\text{O}_2$	4.59(4)	2.95(5)
Ref.: TiO_2 (PDF# 211276)	4.593	2.959

Estructura de rutilo tetragonal,
grupo espacial $P4_2/mnm$, $a=b$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

6. 3. 2. 2. 2 Análisis por espectroscopia FTIR

Se midieron los espectros IR de las muestras de pigmentos con estructura de rutilo, luego del ciclo de calcinación, el cual se muestra en la Figura 6.19.

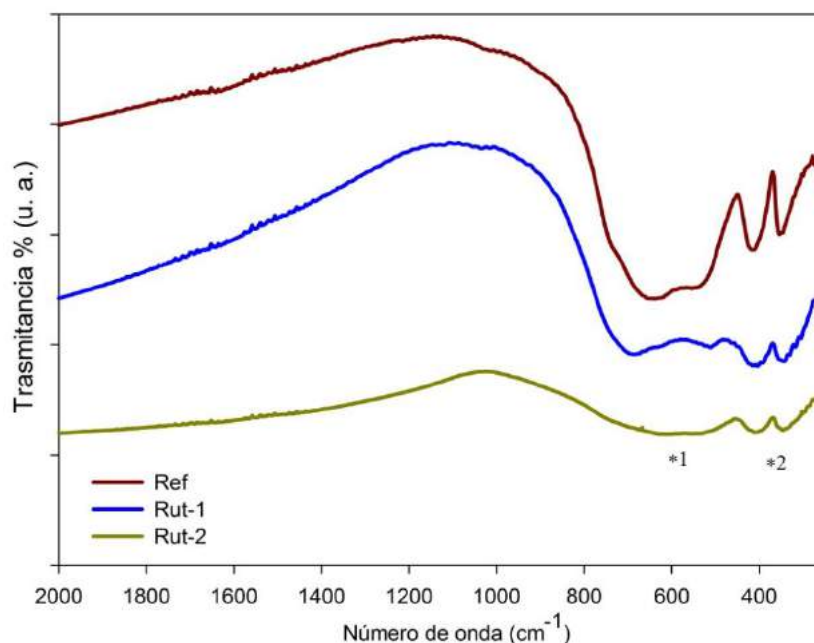


Fig. 6.19. Espectro IR de los pigmentos con estructura de rutilo y su comparación con la referencia (Capítulo 3).





El patrón espectral fue asignado, de acuerdo con los datos de IR reportados por (Ocaña & Serna, 1991), en comparación con los pigmentos Rut-1 y Rut-2 y se encuentran en buena concordancia.

De acuerdo a consideraciones de la teoría de grupos se esperan cuatro modos normales activos en IR ($1 A_{2u} + 3 E_u$), que corresponden a las cuatro regiones características para el TiO_2 -rutilo: 680 cm^{-1} (ν_1), 610 cm^{-1} (ν_2), 425 cm^{-1} (ν_3) y 350 cm^{-1} (ν_4) (Mc Devitt & Baun, 1964). Estas absorciones están presentes en los espectros de la Figura 6.19, ya que las vibraciones asociadas al octaedro TiO_6 dominan el patrón espectral, por el bajo grado de sustitución de Ti(IV), por Cr(III-V) y Sb(V). Teniendo en cuenta que la estructura de rutilo está formada por cadenas de octaedros TiO_6 ligeramente distorsionados (4 Ti-O ecuatoriales < 2 Ti-O apicales) que comparten vértices a lo largo del eje c, las bandas a mayor energía (*1), ubicadas en 688 y 670 cm^{-1} para Rut-1 y Rut-2 respectivamente, se asignan a los estiramientos de estos enlaces, respectivamente y las bandas $\sim 405\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 340\text{ cm}^{-1}$ (*2), pertenecen a los modos de deformación de estos poliedros, acoplados a los mismos modos de vibración para los enlaces donde el Ti(IV) se encuentra sustituido (Ocaña & Serna, 1991).

6. 3. 2. 2. 3 Ensayo de coloración de esmaltes y medición de parámetros colorimétricos CIEL*a*b*

De acuerdo con los valores $L^*a^*b^*$, de los esmaltes ensayados con FA, FC y MD, los revestimientos pertenecen a la región colorimétrica del amarillo, ocre y marrón, como se observa en las fotografías y datos de la Tabla 6.11, caracterizados por los valores cromáticos $+a^*/+b^*$.

Tabla 6.11. Parámetros colorimétricos CIEL*a*b* de las cubiertas esmaltadas con 5% en peso de pigmentos con estructura de rutilo y comparación con las referencias.

Material	Matriz	Parámetros colorimétricos CIELab			Foto	Ref. gráfico
		L^*	a^*	b^*		
Rut-1 (Cr/Sb) _{0.03} Ti _{0.97} O ₂	FC	44.02	16.77	30.33		1
Ref. Capítulo 2	FC	60.71	12.54	36.99	-	1'
Rut-1 (Cr/Sb) _{0.03} Ti _{0.97} O ₂	FA	32.92	4.76	27.17		2
Rut-2 Cr _{0.04} Ti _{0.96} O ₂	FC	52.15	29.98	55.32		3
Rut-2 Cr _{0.04} Ti _{0.96} O ₂	FA	36.14	9.81	37.14		4
Ref. (Gargori y col., 2010)	Frita transparente	76	12	26	-	1''

Como se puede apreciar en la gráfica de la Figura 6.20, con los pigmentos desarrollados se cubre gran parte del cuadrante $+a^*/+b^*$, destacando que, son colores de gran interés debido a que comercialmente existe una paleta muy acotada, cuyas formulaciones incluyen elementos de gran toxicidad, como lo son cadmio y plomo, o bien son demasiado costosos.

Con el pigmento Rut-2 se obtuvo un esmalte con alto valor de la croma amarilla ($+b^*$) para el esmalte (3), en buen acuerdo a datos reportados informados (Ishida y col., 1990; Zou, 2013) para el compuesto puro y para el compuesto a partir de residuos galvánicos (Hajjaji y col., 2012), y con un tono más grisáceo al incorporarlo en una frita de bicocción (4), al igual que para el compuesto Rut-1 (2). Por otra parte, se consiguió un esmalte de coloración marrón-rojiza (menor valor

de $+b^*$ y alto valor de $+a^*$), al probar éste último con la Frita C (1), cercano a la referencia (1'') (Gargori y col., 2010).

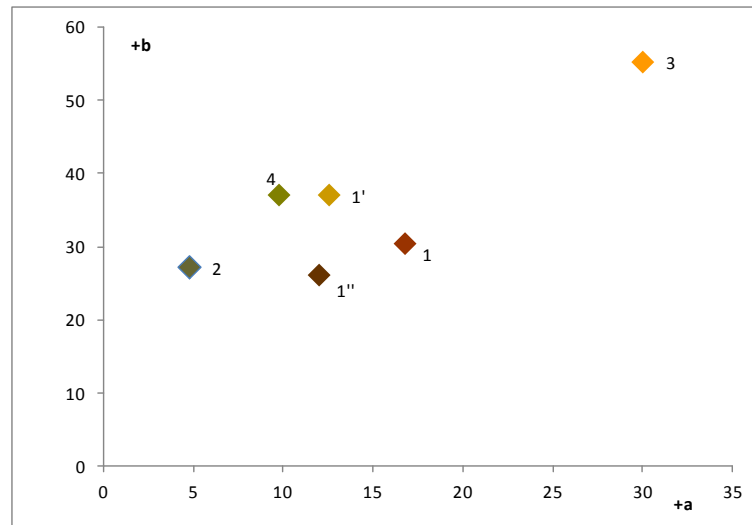


Fig. 6.20. Diagrama de coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* de los esmaltes conteniendo 5% en peso de pigmentos con estructura de rutilo. Con ejes: $-a^*$ verde/ $+a^*$ rojo (abscisas) vs. $+b^*$ amarillo/ $-b^*$ azul (ordenadas).

6. 3. 2. 2. 4 Espectro UV-Visible de los pigmentos con estructura de rutilo

Los colores de estos pigmentos se deben a dos factores: la transferencia de carga metal-ligando de $Ti^{4+} \leftrightarrow O^=$ y al efecto de campo cristalino de los metales cromóforos de transición en coordinación octaédrica, como se demuestra en el espectro UV-Vis por reflectancia difusa de la Figura. 6.21, extraído de bibliografía, realizadas a diferentes temperaturas de síntesis y grado de sustitución.

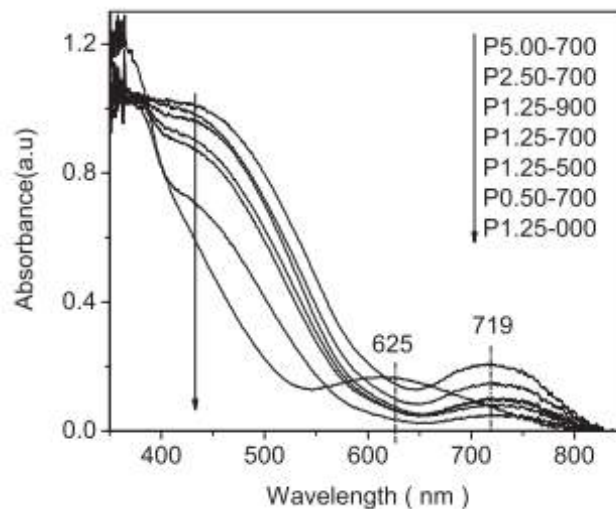


Fig. 6.21. Espectro UV-Vis por reflectancia difusa de pigmentos con estructura de rutilo dopado con Cr, realizadas a diferentes temperaturas de síntesis y grado de sustitución (Zou, 2013).

Para pigmentos Cr-TiO₂ la banda de absorción entre 420 nm y 570 nm es atribuida a la banda de transferencia de carga del Cr(III)→Ti(IV) o a transiciones prohibidas del Cr(III) en coordinación octaédrica (Gargori y col., 2010). El pico de baja intensidad situado en 719 nm se debe a las transiciones prohibidas de spin del Cr(III). Estas dos bandas de absorción parecen estar claramente correlacionadas con la cantidad de Cr en la fase rutilo, y con la temperatura de calcinación que tiene influencia sobre los espectros obtenidos (Gargori y col., 2010; Zou, 2013).

6. 3. 2. 3 Gahnita ZnAl_{1.8}Cr_{0.2}O₄ y ZnAl_{1.6}Cr_{0.4}O₄: Síntesis, caracterización y color en esmalte

Otra de las estructuras pigmentantes de interés, es la espinela ZnAl₂O₄, llamada gahnita, como se describe en el Capítulo 1-sección 3.4.4. Al incorporar en esta red un catión trivalente, en este caso Cr³⁺, reemplaza las posiciones octaédricas de los iones Al³⁺ y el compuesto pasa a ser coloreado. Con bajas sustituciones del Al³⁺, se obtienen tonalidades rosas (Martos y col., 2007), correspondiente al grupo XIII de la clasificación DCMA.

Se prepararon dos formulaciones, con diferentes grados de sustitución Gan-1 (x=0.2) y Gan-2 (x=0.4), utilizando el residuo, con el fin de estudiar la formación del pigmento y el efecto de incrementar la cantidad de cromóforo. Se siguió la metodología descrita en el Capítulo 2-sección 2.1, a través del método cerámico, y fueron sintetizados a 1450°C con los óxidos correspondientes y 2% de ácido bórico (H₃BO₃) como mineralizador. Cabe aclarar que no es necesario su lavado posterior, ya que es uno de los componentes del esmalte y aumenta el brillo del vidriado. Los compuestos y sus resultados ya han sido reportados anteriormente (Martos y col., 2007), con los cuales fueron comparados.

6. 3. 2. 3. 1 Análisis por DRX

Para corroborar la formación de fase única de gahnita, se realizó el análisis por DRX en el rango de 2 Θ : 10-70°. Los difractogramas medidos se muestran en la Figura 6.22, comparados con el patrón de referencia (PDF# 050669), donde se detalla la identificación de todos los picos pertenecientes a la estructura deseada. Por otra parte, no se encontraron impurezas ni material sin reaccionar.

Posteriormente, se realizó el refinamiento del parámetro *a* de la celda cubica, cuyos valores se detallan en la Tabla 6.12. De donde se desprende que existe un aumento de “*a*” con la cantidad de Cr incorporado. Es decir, que a mayor grado de dopaje, crece el tamaño de la celda unidad. Esta tendencia se corresponde con los radios iónicos de Shannon y Prewitt reportados para Al³⁺ (0.675 Å) y el Cr³⁺ (0.755 Å) en coordinación octaédrica. Una dependencia similar se encontró en la referencia bibliográfica utilizada. El cambio de volumen y distorsión de

la red original, debido a la sustitución isomórfica, genera el cambio de coloración observado.

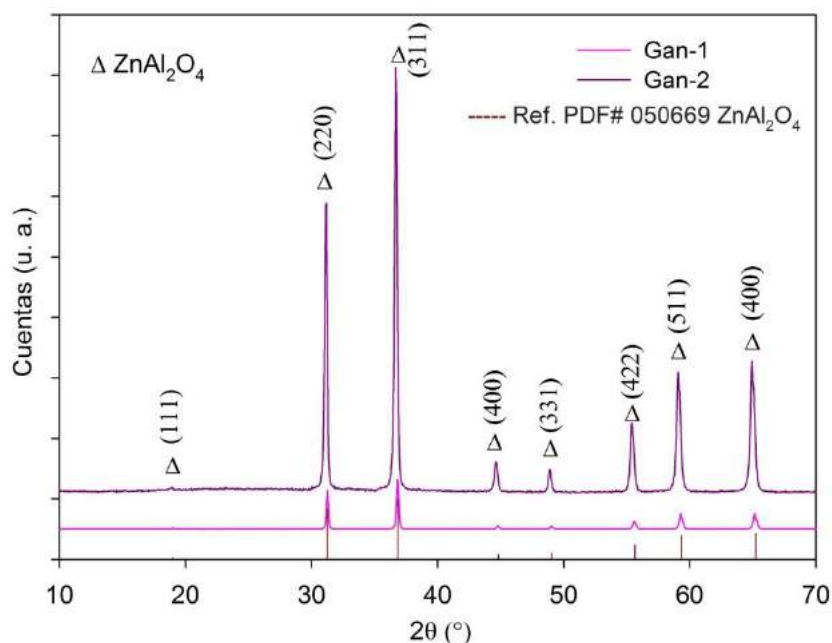


Fig. 6.22. Análisis DRX de pigmentos con estructura de espinela $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ incorporando RA y su comparación con el patrón de referencia (PDF# 050669).

Tabla 6.12. Parámetros refinados de la celda unidad de pigmentos de con estructura de espinela $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ incorporando RA y su comparación con la referencia.

Material	Parámetros de celda
	<i>a</i>
Gan-1: $ZnAl_{1.8}Cr_{0.2}O_4$	8.09(6)
Gan-2: $ZnAl_{1.6}Cr_{0.4}O_4$	8.12(0)
Ref.: $ZnAl_2O_4$ (PDF# 050669)	8.084
Estructura de espinela cúbica- <i>gahnita</i> , grupo espacial $Fd-3m$, $a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	

6. 3. 2. 3. 2 Análisis por espectroscopia FTIR

Los espectros FTIR que corresponden a los compuestos Gan-1 y Gan-2, se muestran en la Figura 6.23, tienen concordancia con datos de la bibliografía para $ZnAl_2O_4$ (Ross, 1972; Santos y col., 2015). Para aluminatos con estructura de espinela II-III, la banda intensa ubicada en $\sim 670\text{ cm}^{-1}$ (I^*), se asigna a las vibraciones de estiramiento Al-O (Cr-O) de los octaedros AlO_6^{3-} “condensados”, en virtud de la estructura de espinela normal, la frecuencia es algo más alta que en los octaedros “aislados” (Tarte, 1967).

La siguiente banda centrada en $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ (2^*), se asocia a las deformaciones O-Al-O (O-Cr-O) del mismo poliedro; en tanto que los estiramientos de los enlaces Zn-O de los tetraedros ZnO_4^{6-} , que componen la estructura, se atribuyen a la absorción de baja frecuencia 490 cm^{-1} (3^*). Debe remarcarse que los modos vibracionales en espinelas II-III, no deben considerarse como vibraciones “independientes”, sino más bien en frecuencias de vibración “promedio” (Santos y col., 2015).

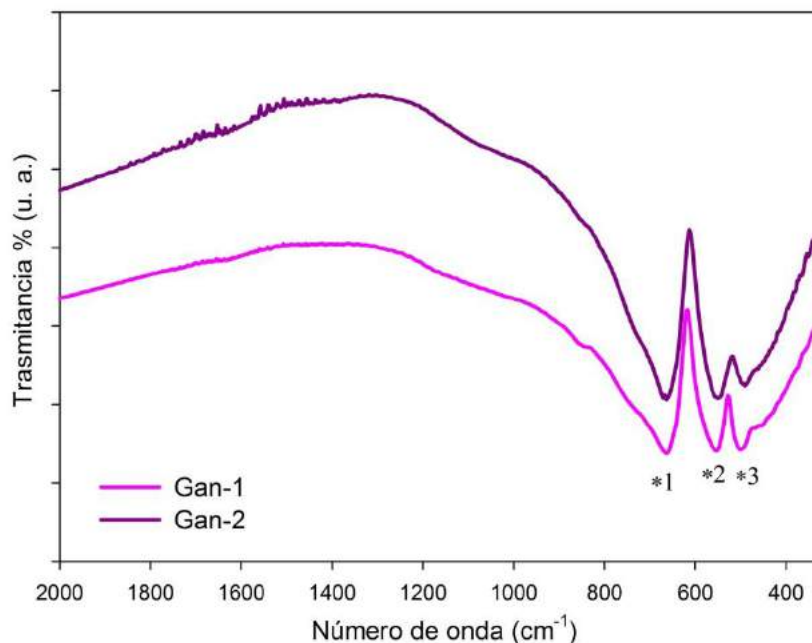


Fig. 6.23. Espectro IR de los pigmentos $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$.


6. 3. 2. 3. 3 Ensayo de coloración de esmaltes y medición de parámetros colorimétricos CIEL*a*b*

Se midieron los parámetros CIELab de las cubiertas vidriadas luego del ciclo de calentamiento. Los valores obtenidos para el pigmento Gan-2 con la frita C y los datos bibliográficos, se detallan en la Tabla 6.13 y se muestran a continuación en el diagrama de coordenada a^*/b^* de la Figura 6.24.

Cabe mencionar que los esmaltados utilizando el compuesto Gan-1 no desarrollaron coloración apreciable, al igual que Gan-2 con la frita A y el micronizado D, debido a su bajo grado de dopaje o por su disolución en el vidriado.

El color obtenido en el vidriado es rosado ($+a^*$ y $+b^*$) y de elevada luminosidad (L), con componentes cromáticas mayores que la referencia, principalmente en la croma amarilla ($+b^*$).

Tabla 6.13. Parámetros colorimétricos CIEL*a*b* de los esmaltes con 5% en peso del pigmento ZnAl_{1,6}Cr_{0,4}O₄ y su comparación con la referencia.

Material	Matriz	Parámetros colorimétricos CIELab			Foto	Ref. gráfico
		L*	a*	b*		
Gan-2: ZnAl _{1,6} Cr _{0,4} O ₄	FC	63.20	18.45	21.67		1
Ref. (Martos y col., 2007)	Frita Trasparente	65	15	4	-	1'

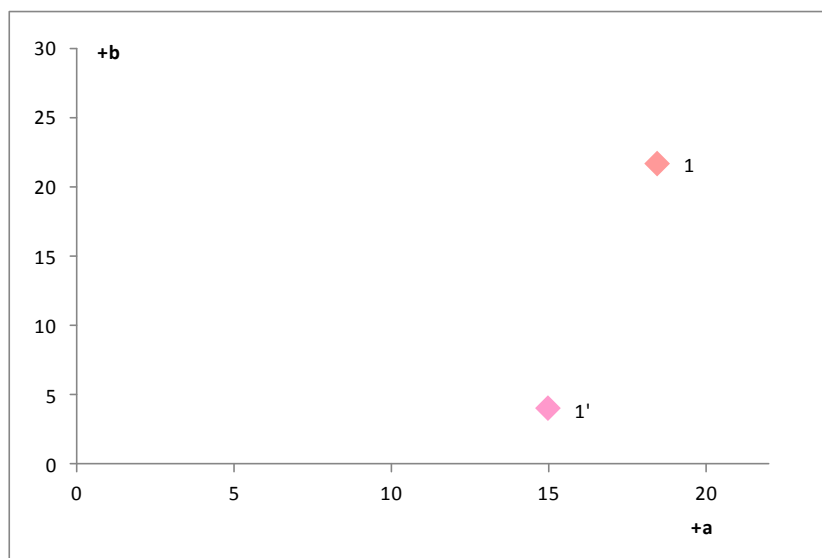


Fig. 6.24. Diagrama de coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* del esmalto conteniendo 5% en peso de pigmento Gan-2 y la referencia. Con ejes: -a* verde/+a* rojo (abscisas) vs. +b* amarillo/-b* azul (ordenadas).

6. 3. 2. 3. 4 Espectro UV-Visible de los pigmentos ZnAl_{2-x}Cr_xO₄

El espectro UV-Vis por reflectancia difusa, de la Figura 6.25 representativo de estos materiales, se extrajo de la literatura (Martos y col., 2007). La teoría del campo del ligando para un ion Cr(III), en un ambiente octaédrico, predice la existencia de tres bandas de absorción. Por medio de la deconvolución gaussiana se determinó que están localizadas en 542, 431 y 391 nm y que pueden estar relacionadas con las transiciones electrónicas d-d del Cr(III).

Las dos primeras transiciones permitidas por el espín electrónico, $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(F)$ y $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}(F)$, corresponden a energías de luz visible. Existe una tercera transición permitida por el espín de $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ cuya energía corresponde a la luz ultravioleta y no afecta al color.

Dependiendo del campo de ligando creado por los iones óxidos, la posición de estas bandas puede ser modificada, dando como resultado una variación en la coloración observada. En el Cr_2O_3 puro, las bandas en el visible aparecen a 580 nm y 405 nm. Este desplazamiento, hacia menores longitudes de onda respecto del sistema Cr_2O_3 , puede atribuirse a un aumento de la intensidad del campo del ligando debido a la estabilización producida por la sustitución de Al(III) por Cr(III) en la estructura de espinela, acompañada por la disminución de las distancias Cr-O y por lo tanto, el campo cristalino alrededor de los iones Cr(III) es de mayor intensidad. En el espectro, el tono rosado se asocia con la absorción centrada a 542 nm, lo que explica la existencia de esta coloración (Lazãu et al, 2007; Martos y col., 2007).

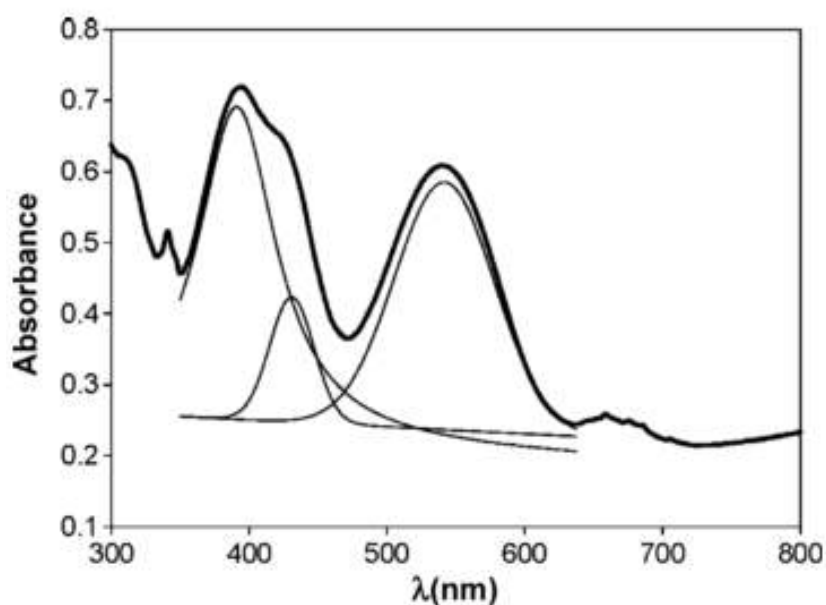


Fig. 6.25. Espectro UV-Vis por reflectancia difusa de Gahnita dopada con Cr^{3+} (Martos y col., 2007).

6. 3. 2. 4 Malayaita- $\text{CaCr}_{0.055}\text{Sn}_{0.945}\text{SiO}_5$: Síntesis, caracterización y color en esmalte

En la industria cerámica es de interés el desarrollo de pigmentos rojos, ya que los existentes presentan problemas relacionados con baja estabilidad térmica, toxicidad, potencial cromático insuficiente y alto costo productivo. La esfena de cromo, comúnmente llamada malayaita, es un pigmento comercial (DCMA 12-25-5) muy utilizado por su coloración peculiar e intensa rosa-magenta con baja cantidad de dopante y por su alta estabilidad térmica a elevadas temperaturas ($T > 1500^\circ\text{C}$) (Lyubenova, 2009).

Sin embargo, el proceso de síntesis cerámica de este tipo de pigmentos conlleva dificultades: elevadas temperaturas de síntesis (>1450 °C), varios ciclos extensos de cocción y homogeneización, uso de mineralizantes (que muchos de ellos generan sales como productos residuales contaminantes, que hay que eliminar por lavado), baja estabilidad en el vidriado por presentar fases secundarias que opacifican luego el esmalte. Por tal motivo ha sido estudiado por diversos autores (Cruciani y col., 2009; Escardino y col., 2002; Harisanov y col., 2003) y elaborado utilizando diferentes métodos y condiciones de síntesis (Cordoncillo y col., 1998; Lee & Lee, 2009; López-Navarrete & Ocaña, 2002; Lyubenova y col., 2006).

Durante el proceso de formación del pigmento, el cromo ocupa por sustitución, tanto las posiciones octaédrica del estaño ($\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$), como también los sitios tetraédricos del silicio (cambiando a Cr^{4+}) (Lyubenova, 2009).

Se han demostrado resultados favorables al incorporar desechos de la industria metalúrgica en la estructura de la esfena (Costa y col., 2008; Costa y col., 2007; Hajjaji y col., 2012; Taylor y col., 2010). Por ser un pigmento de gran particularidad, resultó interesante abordar el estudio del pigmento utilizando Cr^{3+} como cromóforo, proveniente del RA disponible, evaluar su comportamiento y desarrollo de color.

Se prepararon dos pigmentos, por el método cerámico; uno utilizando RA y el otro con Cr_2O_3 p. a. (BDH 99%), incorporando 3% en peso de mineralizador (H_3BO_3). Se logró obtener el pigmento de formulación $\text{CaCr}_{0.055}\text{Sn}_{0.945}\text{SiO}_5$, luego de 10 horas de permanencia, en horno tubular, a 1400°C, al aire.

A continuación se detallan los resultados de la caracterización por DRX e IR y se analiza la aplicabilidad tecnológica de estos pigmentos mediante su introducción en esmaltes transparentes.

6. 3. 2. 4. 1 Análisis por DRX

El patrón de difracción de rayos X medido entre 2Θ : 10° y 70° (ver Figura 6.26), demostró la presencia de malayaita monoclinica (ref. 96-900-6652), como fase cristalina principal y un bajo contenido de casiterita (SnO_2), como fase secundaria, comúnmente encontrada en estos materiales (Cordoncillo y col., 1998).

Se puede apreciar en la Figura 6.26, que el difractograma de ambos materiales concuerda con el patrón de referencia, y se detallan en la misma, los índices de Miller de planos cristalinos encontrados para esta estructura.

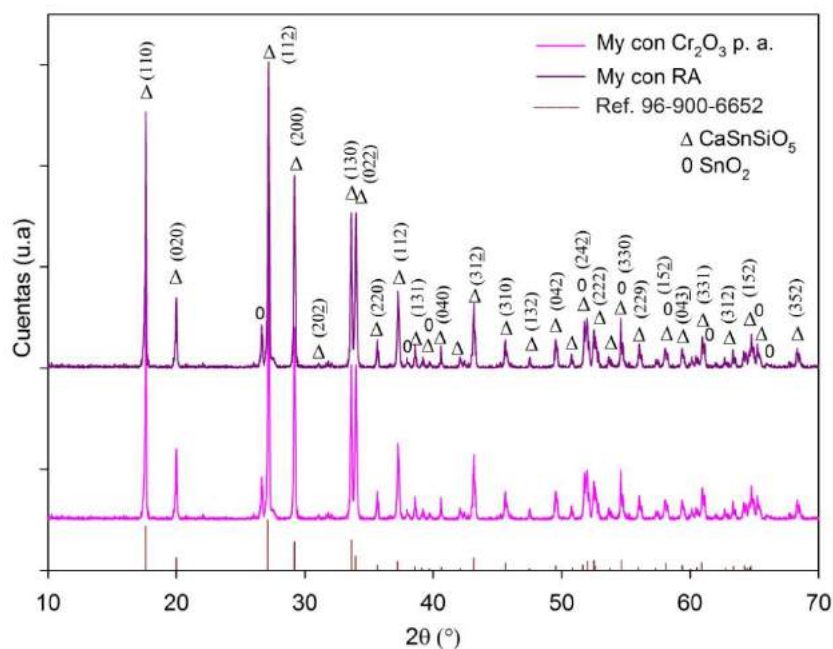


Fig. 6.26. Análisis DRX de pigmentos con estructura de malayaita, incorporando RA y su comparación con el pigmento obtenido a partir de Cr_2O_3 p. a y el patrón de referencia (96-900-6652).

6. 3. 2. 4. 2 Análisis por espectroscopia FTIR

Se midieron los espectros de infrarrojo para ambos materiales, tal como se demuestra en la Figura 6. 27, existe una total coincidencia en las vibraciones observadas y con el patrón espectral informado en la bibliografía para este compuesto (Lee & Lee, 2009; Zhang y col., 1999).

El material es una red compleja, conformada por tetraedros aislados de SiO_4 y grupos octaédricos de SnO_6 , que comparten vértice, formando cadenas a lo largo del eje a . El catión calcio se encuentra hepta-coordinado con oxígeno, formando el poliedro CaO_7 (Harisanov y col., 2003), ver con mayor detalle en el Capítulo 1-sección 3.4.3. En base a la información estructural, es posible asignar las vibraciones espectrales.

El espectro de la malayaita es complejo y ha sido motivo de estudio de varios autores (Lee & Lee, 2009; Zhang y col., 1999). Si se compara con el patrón espectral de silicatos relacionados, se encuentra similitud con el espectro de olivinos (Lin, 2001). El multiplete ancho centrado en 905 cm^{-1} (1^*), es asignable a los estiramientos Si-O de tetraedros SiO_4^{4-} (terminales y puente). En tanto que, los modos defomacionales del mismo poliedro se ubicarían en la zona $500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, seguramente solapado con vibraciones del resto de los poliedros (Lin, 2001).

Los modos de vibración de los octaedros $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{O}_6$, de igual carga pero mayor masa, deben ubicarse a menor frecuencia que los grupos silicato. Por comparación con óxidos mixtos, conteniendo el grupo SnO_6 , se asignan al estiramiento asimétrico y a las deformaciones de este poliedro las bandas de la región entre $600\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ (2^*),

respectivamente; todas las bandas debajo de 400 cm^{-1} se deberían esencialmente a movimientos deformacionales de varios grupos vibracionales (SnO_6 , CaO_7).

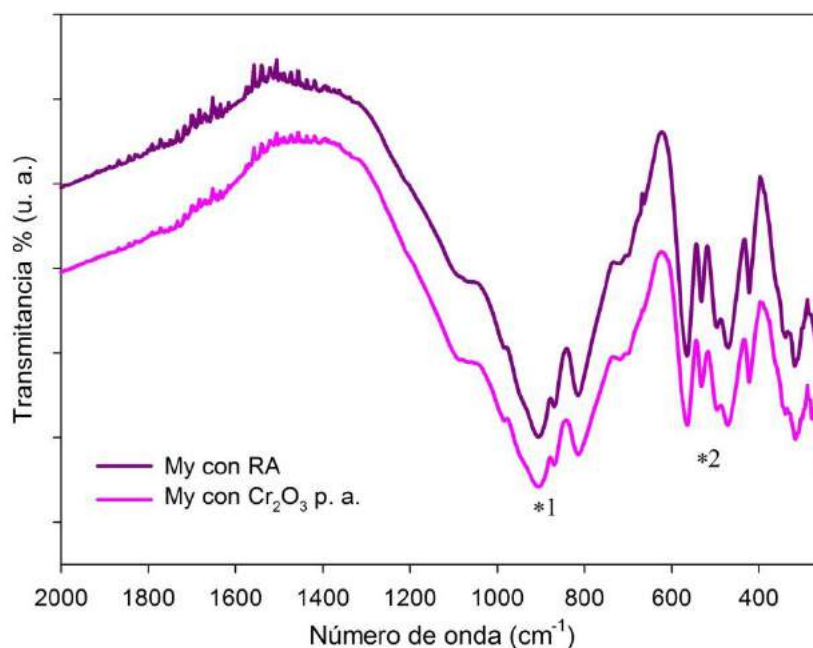


Fig. 6.27. Espectros IR de la malayaita con RA y Cr_2O_3 p. a.

6. 3. 2. 4. 3 Ensayo de coloración de esmaltes y medición de parámetros colorimétricos $\text{CIEL}^*a^*b^*$



Los pigmentos se han introducido en vidriados industriales con el objetivo de evaluar su estabilidad y potencialidad de desarrollar color.

Los colores logrados, como se muestra en la Tabla 6.14 y Figura 6.28, son similares a los obtenidos por otros autores utilizando restos de residuos galvánicos o reactivos puros (Costa y col., 2008; Hajjaji y col., 2012). Exhiben tonalidades dentro de la paleta cromática rosa-magenta y tienen parámetros colorimétricos muy semejantes, coordenadas rojas ($+a^*$) altas y coordenada amarilla ($+b^*$) baja.

Los vidriados no presentan defectos y desarrollan intensa coloración. Se ha demostrado en trabajos previos, que las componentes cromáticas aumentan con el tiempo de retención en el horno (Harisanov y col., 2003). Además, al elevar la temperatura de síntesis, se muestra un incremento en la absorción de las bandas UV- visible (Lee & Lee, 2009).

Los resultados obtenidos demuestran que ha sido exitosa la aplicación tecnológica de los pigmentos, mostrando una buena estabilidad físico-química en vidriados transparentes, sin la necesidad de adicionar estabilizadores del color.

Tabla 6.14. Parámetros colorimétricos CIEL*a*b* de esmaltados con 5% en peso del pigmento de malayaita dopada con cromo y comparación con la referencia.

Material	Matriz	Parámetros colorimétricos CIELab			Foto	Ref. gráfico
		L*	a*	b*		
My: CaCr _{0.055} Sn _{0.945} SiO ₅	FC	33.94	22.05	4.44		1
My: CaCr _{0.055} Sn _{0.945} SiO ₅ (con Cr ₂ O ₃ p. a.)	FC	31.29	22.37	4.81		1'
Ref. (Lyubenova y col., 2006)	Esmalte Trasparente	50.25	26.26	6.35	-	1''

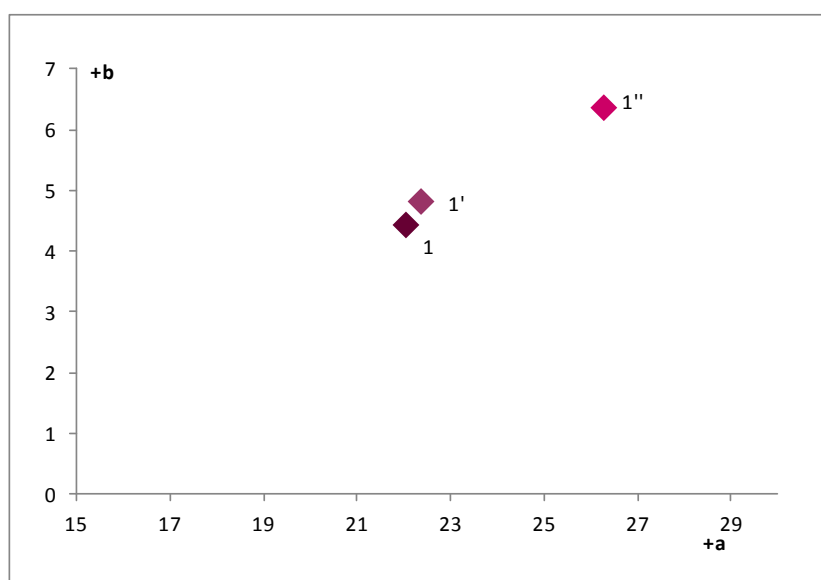


Fig. 6.28. Diagrama de coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* de los esmaltes conteniendo 5% del pigmento malayaita dopada con cromo y la referencia. Con ejes: -a* verde/+a* rojo (abscisas) vs. +b* amarillo/-b* azul (ordenadas).

6. 3. 2. 4. 4 Espectro UV-Visible del pigmento con estructura de malayaita CaSnSiO₅ dopada con Cromo

Los espectros de reflectancia difusa que permiten explicar el color de este material, se extrajeron de bibliografía (Lyubenova, 2009) para pigmentos con estructura de malayaita, con cantidades diferentes de cromo cercanas a la estudiada (M1-M8) y mismo método de síntesis cerámico (a) y para esmaltes cerámicos transparentes conteniendo dicho pigmento (b).

Como se puede observar en la Figura 6.29, todos los pigmentos y esmaltados presentan bandas de absorción semejantes, diferenciándose solo en las intensidades. En términos generales, se pueden dividir en tres regiones que presentan un máximo de absorción y cuya posterior interpretación es compleja: (1) bandas intensas, centradas ~ 500 nm en la región visible del espectro; (2) dos pequeñas bandas de absorción situadas a 700 y 760 nm, en la región roja del espectro visible; (3) señales débiles a 900 nm y una banda ancha a 1200 nm en la región infrarroja del espectro. La última es asignada a Cr(IV)_t en sitios de SiO_4^{4-} y sería responsable de la tonalidad rosada del pigmento.

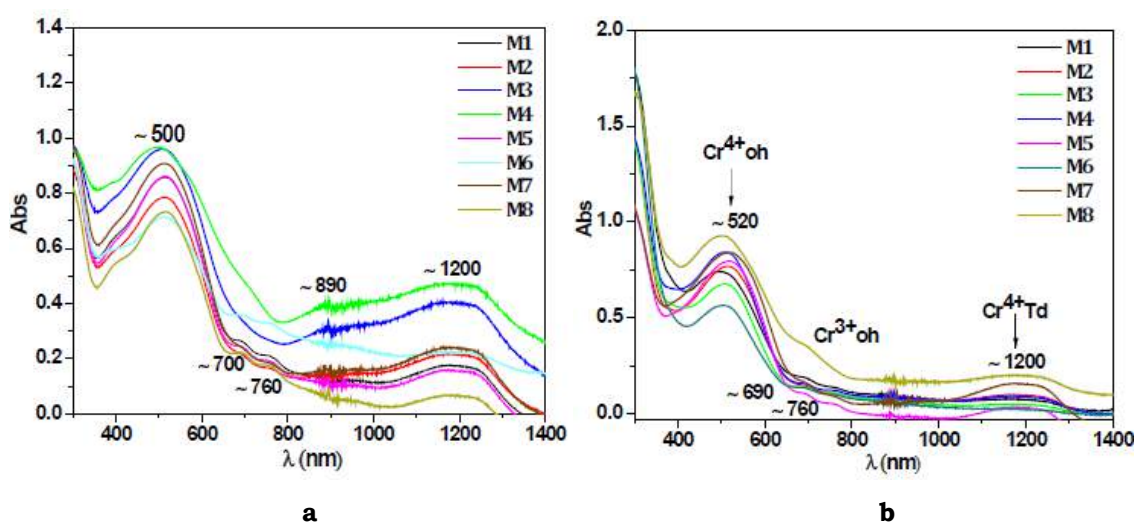


Fig. 6.29. Espectro UV-Vis por reflectancia difusa: a) pigmentos de malayaita dopada con diferentes cantidades de Cr (M1-M8) y b) esmaltes coloreados con los pigmentos (Lyubenova, 2009).

Una visión más detallada resulta de la deconvolución del espectro que dio un total de 13 bandas de absorción, las cuales fueron asignadas a diferentes transiciones electrónicas presentadas en la Tabla 6.15.

Las bandas de absorción observadas para las muestras obtenidas mediante el método cerámico indican la presencia de tres especies del cromóforo: Cr^{3+} y Cr^{4+} localizados en posiciones octaédricas y el Cr^{4+} , situado en un entorno tetraédrico.

Los autores señalan que la presencia de Cr^{3+} es debido a la coexistencia de casiterita impurificada con este catión (Cruciani y col., 2009; Lopez-Navarrete y col., 2003; Lyubenova, 2009).

Tabla 6.15. Especies del cromóforo presentes en la matriz de la malayaíta sintetizada y las transiciones electrónicas detectadas.

Cromóforo	Transiciones electrónicas	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)
Cr ³⁺ (octaédrico)	$^4A_{2g}(^4F) \rightarrow ^2E_g(^2G)$	900	11000
	$^4A_{2g}(^4F) \rightarrow ^2T_{1g}(^2G)$	760	13000
	$^4A_{2g}(^4F) \rightarrow ^4T_{2g}(^4F)$	600	17000
	$^4A_{2g}(^4F) \rightarrow ^4T_{1g}(^4F)$	430	23000
Cr ⁴⁺ (octaédrico)	$^3T_{1g}(^3F) \rightarrow ^3T_{2g}(^3F)$	520	19200
	$^3T_{1g}(^3F) \rightarrow ^3T_{1g}(^3P)$	380	26000
	$^3T_{1g}(^3F) \rightarrow ^3E_g(^1D)$	1250	8000
	$^3T_{1g}(^3F) \rightarrow ^3T_{2g}(^1D)$	1250	8000
Cr ⁴⁺ (tetraédrico)	$^3A_{2g}(^3F) \rightarrow ^3T_{2g}(^3F)$	1120, 970	8900, 10300
	$^3A_{2g}(^3F) \rightarrow ^3T_{1g}(^3F)$	690	14500
	$^3A_{2g}(^3F) \rightarrow ^3T_{1g}(^3P)$	476	21000
	$^3A_{2g}(^3F) \rightarrow ^1A_{1g}(^1G)$	900	11000
	$^3A_{2g}(^3F) \rightarrow ^1T_{2g}(^1G)$	625	16000

6. 3. 2. 5 Casiterita-Cr_xSn_{1-x}O₂: Síntesis, caracterización y color en esmalte

La casiterita SnO₂, es blanca y se utiliza muchas veces como opacificante de esmaltes cerámicos, aunque tiene un costo elevado. Sin embargo, al ser dopada con cromo forma soluciones sólidas (Sn,Cr)O₂ y su coloración cambia a tonalidades violeta. Estos materiales han sido muy estudiados (Castro y col., 2012; Costa y col., 2007; Hajjaji y col., 2012; Tena y col., 2007) obteniendo resultados interesantes en cuanto a la coloración final en los vidriados. Por lo que resultó de interés probar la formación de estos pigmentos utilizando el compuesto RA y su comportamiento frente a los esmaltes disponibles.

Se prepararon materiales (Cr_{0.005}Sn_{0.995}O₂, Cr_{0.03}Sn_{0.97}O₂ y Cr_{0.08}Sn_{0.92}O₂), con tres grados de sustitución diferentes del Sn⁴⁺ ocupados por el cromo, en estados Cr³⁺ y Cr⁴⁺, la presencia de ambos es necesaria para obtener coloraciones violetas (Tena y col., 2007) y un material isomorfo conteniendo a su vez titanio (Cr_{0.03}Ti_{0.02}Sn_{0.95}O₂) a modo de poder estudiar luego la correlación con la intensidad de color en la cubierta vidriada.

Se sintetizaron a partir del método cerámico, como en los pigmentos anteriores, a partir de la mezcla de SnO₂ p. a., RA y conteniendo en algunos casos, 2% en peso de ácido bórico como mineralizador, como se detalla en la Tabla 6.7 inicial. Se logró obtener la fase cristalina de casiterita a 1400°C, en horno tubular, durante 5 horas.

Finalmente se caracterizaron todos los materiales con DRX y FTIR y se incorporaron en los esmaltes en un 5% en peso, con el fin de evaluar el desarrollo de coloración en los vidriados.

6. 3. 2. 5. 1 Análisis por DRX

Se realizó el análisis por DRX en el rango de 2θ : 10-70° para todos los materiales, como se demuestran en la Figura 6. 30, en comparación con el patrón de referencia SnO₂ (PDF# 411445). En el mismo, se detallan los índices de Miller para los planos cristalinos de la fase de casiterita, única fase encontrada en todos los materiales, sin observarse impurezas cristalinas, lo cual indica que el cromóforo se encuentra totalmente incorporado en la red. Esto explica también el cambio de coloración observado en el material luego de su calcinación.

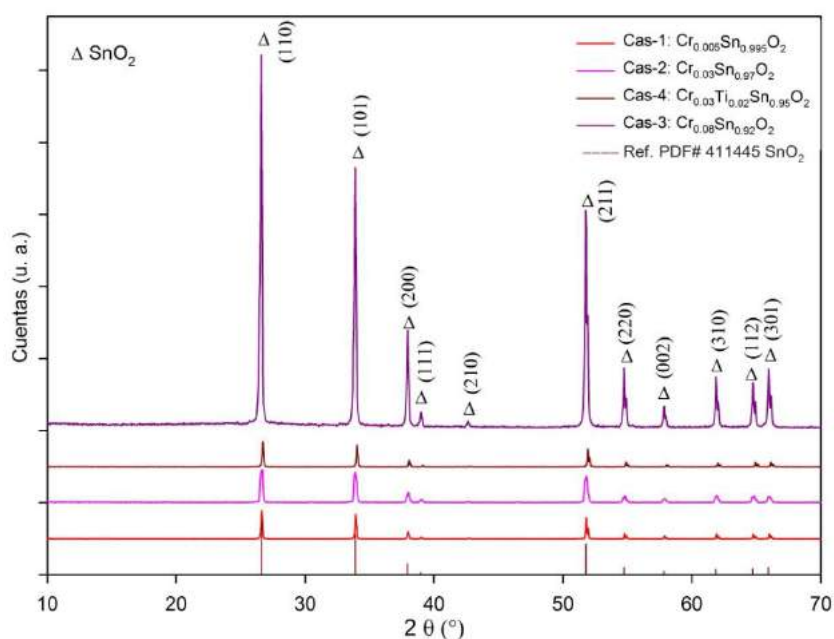


Fig. 6.30. Análisis DRX de pigmentos con estructura de casiterita incorporando RA y su comparación con el patrón de referencia SnO₂ (PDF# 411445).

Tabla 6.16. Parámetros refinados de la celda unidad de pigmentos con estructura de casiterita incorporando RA y su comparación con la referencia.

Material	Parámetros de celda	
	<i>a</i>	<i>c</i>
Cas-1: Cr _{0.005} Sn _{0.995} O ₂	4.73(4)	3.18(5)
Cas-2: Cr _{0.03} Sn _{0.97} O ₂	4.74(1)	3.18(4)
Cas-3: Cr _{0.08} Sn _{0.92} O ₂	4.73(8)	3.18(7)
Cas-4: Cr _{0.03} Ti _{0.02} Sn _{0.95} O ₂	4.72(6)	3.17(7)
Ref.: SnO ₂ (PDF# 411445)	4.738	3.187

Estructura de casiterita tetragonal,
grupo espacial P4₂/mnm, a=b; α=β=γ=90°

Luego, se realizó el refinamiento de los parámetros de la celda unidad tetragonal perteneciente a la red tipo TiO_2 -rutilo (se muestran los valores en la Tabla 6.16). Del cual se deduce que no existe modificación apreciable en los parámetros de red de las fases sustituidas, al compararse con la referencia de SnO_2 puro, los diferentes grados de sustitución realizados. No obstante, la celda conteniendo Ti(IV) es menos voluminosa, en concordancia con el radio iónico $\text{Ti(IV)} < \text{Sn(IV)}$.

6. 3. 2. 5. 2 Análisis por espectroscopia FTIR

El estudio de los materiales por espectroscopia infrarroja, cuyos espectros se exponen en la Figura 6.31, se corresponde con la bibliografía para el SnO_2 -casiterita puro (Ristić y col., 2002; Zhang y col., 1998).

La casiterita, es isoestructural con el rutilo, por lo tanto la interpretación del espectro IR es similar a la analizada para este material. Como se explicó anteriormente, aparecen cuatro modos normales de vibración asociadas a los octaedros SnO_6 que forman la estructura considerablemente condensada, ya que comparten aristas (Amorós y col., 1994). Debido a la mayor masa de Sn en comparación con Ti, las bandas en la casiterita aparecen desplazadas a menores frecuencias que en el rutilo (Ross, 1972). Precisamente la variabilidad en los espectros IR de TiO_2 y SnO_2 ha sido estudiada con luz polarizada, siendo útil con fines de identificación (Ocaña & Serna, 1991).

Se observa en todos los espectros, una banda ancha e intensa, desde aproximadamente 900 a 400 cm^{-1} , con un mínimo de transmitancia alrededor de 670 cm^{-1} (*1), ubicada en 619 cm^{-1} para el compuesto puro (648 cm^{-1} se encuentra informado en la bibliografía) y un hombro alrededor de 450 cm^{-1} (*2) para los compuestos conteniendo cromo y a 539 cm^{-1} para el compuesto puro (reportado a 555 cm^{-1}), estas vibraciones son atribuidas a los estiramientos de mayor energía Sn-O y Cr-O de los octaedros SnO_6 y CrO_6 . La segunda banda observada (*3), es más estrecha y se encuentra ~330 cm^{-1} y a 303 cm^{-1} para el SnO_2 sin dopante, cercano al valor reportado en la referencia (321 cm^{-1}), perteneciendo a las deformaciones de menor energía de los enlaces O-Sn-O y O-Cr-O (Ristić y col., 2002; Zhang y col., 1998).

Cabe destacar que, la incorporación del cromóforo en la estructura, genera el corrimiento en las bandas de absorción IR hacia mayores valores de frecuencias en las fases sustituidas, esto podría deberse al efecto del campo cristalino al incorporar Cr.

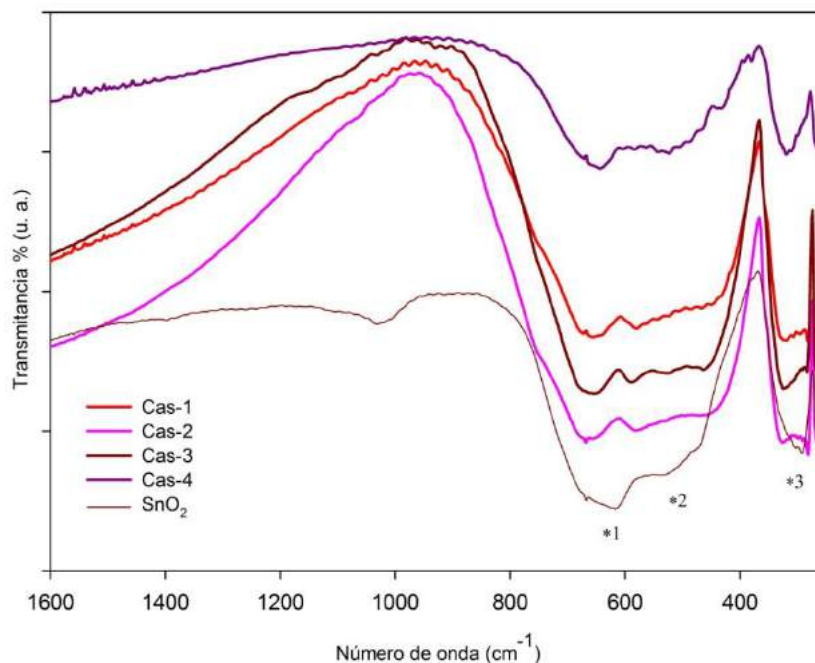


Fig. 6.31. Espectro IR de los pigmentos con estructura de casiterita incorporando RA y su comparación con SnO₂ puro.

6. 3. 2. 5. 3 Ensayo de coloración de esmaltes y medición de parámetros colorimétricos CIEL*a*b*

En cuando al estudio de coloración de esmaltes, se observó que, si bien los materiales obtenidos son de color violeta, como se informado en las referencias (Castro y col., 2012; Costa y col., 2007; Tena y col., 2007), sus coloraciones no se mantuvieron en el ensayo con las fritas transparentes disponibles. El color se desvanece o es de muy baja intensidad, pudiendo suceder que el material se disuelve en el vidrio, o bien, se desestabiliza en las matrices vítreas utilizadas y esto provoca un efecto opacificante, típico del SnO₂ (Hevia y col., 2002).

6. 4 Discusiones finales del capítulo

El estudio realizado permitió encontrar un adecuado acondicionamiento del residuo, apto para posteriores aplicaciones.

Se logró caracterizar el material RA como micropartículas de Cr₂O₃, con las técnicas de análisis utilizadas, encontrando concordancia en los resultados.

Se logró inmovilizar eficazmente el residuo en las matrices cerámicas, ya que los resultados de lixiviación dieron cantidades ínfimas del catión hexavalente en solución y a su vez se logró la coloración verde de los esmaltes y gres, al igual de lo que sucede utilizando la cromita de mayor pureza.

La aplicación directa del residuo en la pasta para gres porcelánico demuestra que, además de lograr la coloración verde intenso de la pieza, no se modifican significativamente, las transformaciones fisicoquímicas durante el ciclo de cocción en el horno y las propiedades físicas evaluadas.

Fue posible sintetizar y caracterizar una serie de varios pigmentos, relevantes para la industria cerámica, de diferentes coloraciones reutilizando el RA.

Los esmaltes obtenidos presentan cualidades tecnológicas y de coloración similar a las obtenidas con los pigmentos comerciales y reactivos puros.

La presencia de pequeñas cantidades de otros metales cromóforos modificaron la tonalidad de los esmaltes, contribuyendo a ampliar la paleta típica del pigmento.

La mayoría de los pigmentos preparados tienen un alto poder pigmentante, ya que se observan colores intensos en todos los esmaltados, con baja cantidad de material.

Se consiguieron coloraciones de tres cuadrantes del diagrama de coordenadas *CIELab*, ampliando la paleta de colores que abarca desde los verdes-azulados, amarillos-ocres, marrones y rosas-rojos.

Por lo tanto, el residuo acondicionado permite ser utilizado en remplazo del Cr_2O_3 en la formulación de diferentes pigmentos.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES FINALES DESARROLLOS FUTUROS CONTRIBUCIONES

7. 1 CONCLUSIONES FINALES

A partir de los estudios realizados en el presente trabajo de tesis se arribó a las siguientes conclusiones finales:

- Se logró realizar la síntesis de una gran variedad de pigmentos cerámicos, abordando diferentes problemáticas concretas en cada caso: colores “difíciles” de la paleta amarillos-ocres-marrones, desarrollando pigmentos cerámicos basados en la estructura de rutilo; la formación de pigmentos “in-situ” de mayor resistencia térmica, al formarse la fase willemita dopada en el seno del esmalte, debido a la interacción entre el pigmentante y la sílice proveniente de la fritada; nuevos pigmentos verdes minimizando el contenido de cromo, proponiendo novedosos materiales estructurales y finalmente, la purificación y reutilización de un residuo industrial, al incorporarlo en formulaciones de pigmentos cerámicos típicos.
- Se obtuvo favorablemente el desarrollo de pigmentos con criterios sustentables, ya que fue posible: minimizar la cantidad de cationes cromóforos, considerados tóxicos, en las formulaciones; desarrollar algunas variantes de pigmentos, que son más amigables con el ambiente, por utilizar reactivos menos tóxicos; desarrollar formulaciones que conllevan menores temperaturas de síntesis, en consecuencia, su fabricación reduciría los costos energéticos; a su vez, todas las formulaciones se llevaron a cabo por el método cerámico, sin necesidad de una etapa de lavado posterior de sales solubles, a pesar de utilizar, en algunas pocas formulaciones, un reactivo mineralizador, es decir que, no se generarían efluentes acuosos y difíciles de depurar; además, la mayoría de las formulaciones no contienen carbonatos como materia prima, lo cual se estaría evitando emisiones de CO₂, que es considerado un gas de efecto invernadero y por último, se evaluó la posibilidad de reincorporar un residuo industrial, potencialmente peligroso, al ciclo productivo y se obtuvo un resultado satisfactorio.
- Se logró obtener pigmentos de colores que abarcan los cuatro cuadrantes del sistema colorimétrico CIEL*a*b*, con resultados favorables al ser probados en los diferentes esmaltes cerámicos disponibles. La mayoría de los pigmentos desarrollados, tienen

coordinadas cromáticas en esmaltes cercanas a las de los pigmentos comerciales, que utilizan en la industria cerámica.

- La síntesis cerámica tradicional, resultó un método sencillo y adecuado para el desarrollo de todos los pigmentos sintetizados en esta tesis.
- La metodología implementada en el esmaltado y medición de color en los vidriados, fue práctica y suficiente, para estudiar el desarrollo de color de los pigmentos en los esmaltes cerámicos disponibles. Logrando determinar la capacidad de coloración de los pigmentos sintetizados.
- Las técnicas de caracterización utilizadas, permitieron llevar a cabo el seguimiento de las reacciones de formación de los pigmentos, establecer la temperatura máxima de síntesis y la obtención de una fase cristalina pura. También las técnicas de análisis implementadas, permitieron detectar impurezas en los materiales y observar el comportamiento térmico de los mismos.
- Los ensayos físicos realizados permitieron determinar algunas propiedades físicas y mecánicas de los materiales porcelánicos estudiados y establecer las variaciones que se producen al incorporar RA a la pasta.
- Se logró establecer un método adecuado de purificación del residuo estudiado (RO). Lo que permitió su posterior aplicación como pigmentante de matrices vítreas y porcelánicas; y a su vez, como materia prima en formulaciones de casi una decena de pigmentos cerámicos tradicionales en remplazo de la cromita pura Cr_2O_3 , obteniéndose resultados altamente satisfactorios en todos los casos.
- Los ensayos de lixiviación y determinación de Cr(VI) demuestran que las matrices cerámicas utilizadas, son útiles para encapsular y estabilizar adecuadamente el residuo acondicionado (RA). Lo cual permite que ésta sea una alternativa de gran interés para reducir el impacto ambiental que producen los efluentes y barros de desecho, conteniendo cromo, de la industria metalúrgica.

7.2 DESARROLLOS FUTUROS

Debido a que el estudio y desarrollo de pigmentos cerámicos tiene diferentes aristas y presenta un constante desafío, que están estrechamente relacionadas con las exigencias establecidas por el sector industrial cerámico, el impacto medioambiental, las nuevas técnicas de esmaltado y la minimización de los costos de producción; motiva el interés de continuar con investigaciones y desarrollos que impliquen:

- El estudio y síntesis de pigmentos a partir de diferentes tipos de residuos industriales que contengan los llamados “metales pesados”, que actuarían como cromóforos: residuos galvánicos, de cromados, de curtiembres, desechos electrónicos, soluciones utilizadas en el control de tratamientos de efluentes, residuos refractarios, entre otros.
- Estudios cinéticos de las reacciones de formación de los pigmentos.
- El diseño optimizado y versátil, del equipamiento a escala piloto para la fabricación de diferentes tipos de pigmentos cerámicos. Así como también, el diseño del sistema de control en cada etapa del proceso.
- Estandarización del sistema de molienda y esmaltado, que permitan establecer relaciones entre diferentes variables del proceso, que influyen en la intensidad del color finalmente obtenido en el esmalte vítreo (granulomería de materias primas, granulometría del producto final (pigmento), tiempo de molienda, espesor de la capa del esmalte, ciclo térmico, parámetros colorimétricos CIEL*a*b*, entre otros).
- Estudiar la implementación de los pigmentos desarrollados en esta tesis, que fueron sintetizados a partir del método cerámico, como posibles colorantes de tintas inkjet (Güngör y col., 2015). Para ello, es necesario incorporar una etapa de micronizado y estudiar su comportamiento reológico en diferentes vehículos y aditivos orgánicos y/o acuosos, utilizados industrialmente. Ya que, la impresión digital es la nueva tendencia de esmaltado y decoración cerámica.

7. 3 CONTRIBUCIONES

■ Artículos publicados en revistas científicas

- E. Lavat, G. X. Gayo; “*New Environmental Friendly Yellow Ceramic Pigments of the Type (Fe^{III}MV)TiO₂*”, J. Chem. Eng. 8 (2014) 1026-1035, doi: 10.17265/1934-7375/2014.11.003, ed. David Publishing.
- X. G. Gayo y A. Lavat; “*In situ formation of coloured M(II)-doped Zn₂SiO₄-willemite in ceramic glazes (M=Mn, Co, Ni, Cu)*”, Ceramics International (40) N° 8, parte A, septiembre 2014, pp. 11.947-11.955, ed. Elsevier
- X. G. Gayo, F. Troncoso y A. Lavat (2014), “*Application of LnCrTeO₆ oxides as new ceramic pigments of the type “green chromium”*”, Ceramics International (40) N° 1, parte A, enero 2014, pp. 611-617, ed. Elsevier.

- X. G. Gayo y A. Lavat (2017), “*Synthesis of chromium-containing ceramic pigments from chromium recovered from a galvanizing sludge*”, manuscrito preparado para ser enviado, en breve, a la revista Waste Management.

■ **Trabajos completos publicados en actas de Congresos**

- G. X. Gayo, y A. E. Lavat, “*Esmaltes cerámicos con pigmentos (M/M')TiO₂-rutilo*”, XI Congreso Internacional de la Industria Cerámica, del Vidrio, Refractario y Suministros ATACER 2013”, ISBN 978-950-658-334-7, Olavarría- Argentina, 16 al 19 de octubre de 2013. Con *exposición oral*.
- G. X. Gayo y A. E. Lavat, “*Seguimiento de la Reacción de Formación del Pigmento Co_{0.20}Zn_{0.80}O Mediante FTIR*”, I Congreso Argentino de Ingeniería (CADI 2012), ISBN 978-987-1312-46-7, Mar del Plata- Argentina, 8 al 10 de agosto de 2012. Con *exposición oral*.

■ **Contribuciones en Congresos y Jornadas durante el transcurso de la tesis doctoral**

- Griselda X. Gayo, y Araceli E. Lavat, “*Reutilización de Residuo de Cromo en pigmentos cerámicos*”, 16° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales. Simposio Materiales y Tecnologías para la Industria Metalmeccánica y Aeroespacial, UTN- Facultad Regional Córdoba, Córdoba- Argentina, 22 al 25 de noviembre de 2016. *Póster*.
- Griselda X. Gayo, y Araceli E. Lavat, “*Estudio colorimétrico de pigmentos cerámicos utilizando residuos de la industria*”, 1° Jornada Nacional de Investigación Cerámica, ATAC-CABA-Argentina, 23 y 24 de abril de 2015. *Póster*.
- G. X. Gayo, y A. E. Lavat, “*Aplicación de residuos de la industria metalmeccánica en la síntesis de pigmentos Cerámicos*”, XXX Congreso Argentino de Química, CABA-Argentina, 22 al 24 de octubre de 2014. *Posters*.
- G. X. Gayo, y A. E. Lavat, “*Formación in-situ de willemite coloreada por dopaje con M(II)= Mn, Co, Ni, Cu en esmaltes cerámicos*”, 4ta Jornada de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, La Plata- Argentina, 20 y 21 de octubre de 2014. *Posters*.
- G. X. Gayo, F. Troncoso y A. E. Lavat, “*Aplicación de los óxidos Mixtos LnCrTeO₆ como nuevos pigmentos cerámicos del tipo “verdes de cromo”*”, XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Rosario-Argentina, 9 al 12 de abril de 2013. *Posters*.

- G. X. Gayo y A. E. Lavat, “*Pigmentos cerámicos bimetálicos basados en la red de TiO₂- Rutilo*”, XXIX Congreso Argentino de Química, Mar del Plata-Argentina, 3 al 5 de octubre de 2012. *Posters*.

■ **Contribuciones en Congresos y Jornadas previos al desarrollo de la tesis doctoral**

- E. Lavat, M. C. Grasselli, J. Tasca, G. X. Gayo, E. Giuliadori, “*Estudios recientes en el marco del proyecto sobre síntesis y caracterización de materiales inorgánicos*”, Jornadas AEIQO 2010 Facultad de Ingeniería UNCPBA, Olavarría- Argentina. *Posters*.
- G. X. Gayo, J. E. Tasca, A. Lavat, “*Los esmaltes cerámicos: desde la química de coordinación a la formación de color en materiales vítreos*”, XXVIII Congreso Argentino de Química, UNLa, Lanús-Argentina, 13 al 16 de septiembre de 2010. *Posters*.
- G. X. Gayo, A. Lavat, “*Aplicación de óxidos Ln₂BaM^{III}O₅ como nuevos pigmentos cerámicos*”, XXVIII Congreso Argentino de Química, UNLa, Lanús-Argentina, 13 al 16 de septiembre de 2010. *Posters*.
- J. E. Tasca, G. X. Gayo, N. Fernández, A. E. Lavat, “*Formación de color en sistemas M_xO_y-ZnO: Aplicaciones técnicas de los pigmentos*”, XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Salta-Argentina, 18 al 12 de mayo de 2009. *Posters*.
- G. X. Gayo, A. Lavat, “*Síntesis de pigmentos cerámicos para la Industria: Cómo generar diversas paletas de colores por sustitución de cationes coloreados*”, XIII Congreso Nacional de Estudiantes de Ingeniería Química”, San Luis-Argentina, 6 al 10 de octubre del 2008. RES. N° 685/08– D. *Con exposición oral*.
- G. X. Gayo, L. Pellizari Basterrica, A. Lavat; “*Nuevos pigmentos cerámicos del tipo “verdes de cromo”*”, XXVII Congreso Argentino de Química, Tucumán-Argentina, 17 al 19 de septiembre de 2008. *Posters*.

CAPÍTULO 8**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Abreu, M. A., & Toffoli, S. M. (2009). Characterization of a chromium-rich tannery waste and its potential use in ceramics. *Ceram. Int.*, 35(6), 2225–2234.
- Adams, R. (2007). The inorganic pigments industry worldwide. Mater. Tech. Publication S Ltd UK, 1–2.
- Aguiar Ramos Jr., R. de, Scalvi, L. V. de A. & Siu Li, M. (2014). Temperaturas de Transições de fase e Fotoluminescência de TiO₂. In XXVI Congresso de Iniciação Científica.
- Ahmed, I. S., Dessouki, H. A., & Ali, A. A. (2011). Synthesis and characterization of Ni_xMg_{1-x}Al₂O₄ nano ceramic pigments via a combustion route. *Polyhedron*, 30, 584–591.
- Amaresh, R., Pathak, M., & Suresh, A. K. (2014). Kinetics of Solid–Solid Reactions: Influence of the Number of Contact Points. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53(29), 11659–11667.
- Amorós, J. L., Barba, A., & Beltrán, V. (1994). Estructuras cristalinas de los silicatos y óxidos de las materias primas cerámicas. Castellón-España: ITC Instituto de Tecnología Cerámica.
- Andreola, F., Barbieri, L., Bondioli, F., Cannio, M., Ferrari, A. M., & Lancellotti, I. (2008). Synthesis of chromium containing pigments from chromium galvanic sludges. *J. Hazard. Mater.*, 156(1–3), 466–471.
- Ararat-ibarguen, C. E., Montenegro, A., Rodríguez-Páez, J. E., & Aragón Uresta, J. (2007). Efecto de la naturaleza del precursor sobre las características de las nanopartículas de SnO₂ sintetizadas. *Quim. Nova.*, 30(7), 1578–1583.
- Arii, T., Sawada, Y., Iizumi, K., Kudaka, K., & Seki, S. (2000). TG-DTA-MS of chromium(III) formate. *Thermochim. Acta*, 352–353, 53–60.
- Ballarini, N., Catani, R., Cavani, F., Cornaro, U., Ghisletti, D., Millini, R., Stocchi, B., & Trifirò, F. (2001). New catalysts based on rutile-type Cr/Sb and Cr/V/Sb mixed oxides for the ammoxidation of propane to acrylonitrile. In *Studies in Surface Science and Catalysis*. (J.J. Spivey, E. Iglesias & T.H. Fleisch, Ed.). Elsevier Science B.V. 135–140.
- Baran, E.J., R.C. Mercader, and C. Cascales. (2004). “Vibrational and ⁵⁷Fe-Mössbauer Spectra of LaFeGe₂O₇ and NdFeGe₂O₇.” *J. Phys. Chem. Solids* 65: 1913–15.
- Barba, A., Beltrán, V., Felú, C., García, J., Ginés, F., Sánchez, E., & Sanz, V. (2002). Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas. Castellón-España: ITC Instituto de Tecnología Cerámica.
- Batista Labrincha, J. A., Peixoto Marques Ribeiro, M. J., & Cordeiro da Costa, M. G. (2010). Process for the production of mixed-metal-oxide inorganic pigments from industrial wastes. Patente: US 2010/0316560 A1.

- Bernardo, E., Scarinci, G., Bertuzzi, P., Ercole, P., & Ramon, L. (2010). Recycling of waste glasses into partially crystallized glass foams. *J. Porous. Mater.*, 17, 359–365.
- Berry, F. J., Costantini, N., & Smart, L. E. (2002). Synthesis of chromium-containing pigments from chromium recovered from leather waste. *Waste Manag.*, 22, 761–772.
- Blasse, G., & De Pauw, A. D. M. (1970). Compounds with lead antimonate structure. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 2533–2537.
- Brown, M. E. (1988). *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. London: Chapman and Hall.
- Buassi-Monroy, O. S., Luhrs, C. C., Chávez-Chávez, A., & Michel, C. R. (2004). Synthesis of crystalline YCoO_3 perovskite via sol-gel method. *Mater. Lett.*, 58, 716–718.
- Calbo Paús, J. (2003). Desarrollo de ecopigmentos negros de espinela dopada alternativos a los ferritos tradicionales mediante presión y procesados sol-gel (Tesis Doctoral). Castellón de la Plana-España: Universidad Jaume I.
- Callister, W. D. (2002). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales*. Reverté S. A.
- Candeia, R. A., Souza, M. A. F., Bernardi, M. I. B., Maestrelli, S. C., Santos, I. M. G., Souza, A. G., & Longo, E. (2007). Monoferrite BaFe_2O_4 applied as ceramic pigment. *Ceram. Int.*, 33, 521–525.
- Carty, W. M., & Senapati, U. (1998). , Porcelain—raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. *J. Am Ceram. Soc.*, 81, 3–20.
- Castells, X. E. (2012). Valoración de residuos procedentes de grandes industrias. Díaz de Santos.
- Castro, R. H. R., Rufner, J., Hidalgo, P., Gouvea, D., Coaquira, J. A. H., & Benthem, K. van. (2012). Surface Segregation in Chromium-Doped Nanocrystalline Tin Dioxide Pigments. *J. Am Ceram. Soc.*, 95(1), 170–176.
- Cavalcante, P. M. T., Dondi, M., Guarini, G., Raimondo, M., & Baldi, G. (2009). Color performance of ceramic nano-pigments. *Dyes Pigm.*, 80, 226–232.
- Chang, R. (1977). *Principios básicos de espectroscopia*. Madrid: AC.
- Chatterjee, S., Bhattacharyya, K., Ayyub, P., & Tyagi, A. K. (2010). Photocatalytic properties of one-dimensional nanostructured titanates. *J. Phys. Chem. C*, 114, 9424–9430.
- Choi, S.-N., & Lee, B.-H. (2009). Synthesis of $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ System Pigments with CrCl_3 . *J. Korean Ceram. Soc.*, 46(4), 372–378.
- Colombo, P., Brusatin, G., Bernardo, E., & Scarinci, G. (2003). Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 7, 225–239.
- Cordoncillo, E., Rio, F., Carda, J., Llusar, M., & Escribano, P. (1998). Influence of Some Mineralizers in the Synthesis of Sphene-Pink Pigments. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 1115–1120.

- Costa, G., Della, V. P., Ribeiro, M. J., Oliveira, A. P. N., Monrós, G., & Labrincha, J. A. (2008). Synthesis of black ceramic pigments from secondary raw materials. *Dyes Pigm.*, 77(1), 137–144.
- Costa, G., Ribeiro, M. J., Labrincha, J. A., Dondi, M., Matteucci, F., & Cruciani, G. (2008). Malayaite ceramic pigments prepared with galvanic sludge. *Dyes Pigm.*, 78(2), 157–164.
- Costa, G., Ribeiro, M. J., Trindade, T., & Labrincha, J. A. (2007). Development of waste-based ceramic pigments. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 46(1), 7–13.
- Cruciani, G., Dondi, M., Ardit, M., Stoyanova, T., Carda, J. B., Matteucci, F., & Costa, A. L. (2009). Malayaite ceramic pigments: A combined optical spectroscopy and neutron/ X-ray diffraction study. *Mater. Res. Bull.*, 44, 1778–1785.
- Cullinane Jr., M. J., Jones, L. W., & Malone, P. G. (1986). *Handbook for Stabilization/Solidification of Hazardous Wastes*. (U.S. Environmental Protection Agency, Ed.). Cincinnati, Ohio.
- Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001). *Elements of X-Ray Diffraction*. New Jersey: 3rd Ed. Prentice Hall.
- DCMA. (1982). *Classification and Chemical Description of the Mixed Metal Oxide Inorganic Colored Pigments, Metal Oxides and Ceramics Colors Subcommittee*. Washington DC: 2a ed Dry Color Manufacturer's Ass.
- de Oliveira, A. L. M., Ferreira, J. M., Silva, M. R. S., Braga, G. S., Soledade, L. E. B., Maria Aldeiza, M. A. M., Paskocimas, C. A., Lima, S. J. G., Longo, E., Gouveia de Souza, A., Garcia dos Santos, I. M. (2008). Yellow $Zn_xNi_{1-x}WO_4$ pigments obtained using a polymeric precursor method. *Dyes Pigm.*, 77, 210–216.
- de Souza, L. K. C., Zamian, J. R., da Rocha Filho, G. N., Soledade, L. E. B., dos Santos, I. M. G., Souza, A. G., Scheller, T., Angélica, R. S., da Costa, C. E. F. (2009). Blue pigments based on $Co_xZn_{1-x}Al_2O_4$ spinels synthesized by the polymeric precursor method. *Dyes Pigm.*, 81(3), 187–192.
- Decker, C. T. (1992). Effects of Grinding on Pigment Strength in Ceramic Glazes. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 13, 100–108.
- Decreto 2020/2007 de la ley No 2214/06. (2007). *Boletín Oficial de La Ciudad Autónoma de Buenos Aires N° 2831 (Argentina)*.
- Deka, S., & Joy, P. A. (2005). Electronic structure and ferromagnetism of polycrystalline $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.15$). *Solid State Commun.*, 134, 665–669.
- Della, V. P., Junkes, J. A., Renato, C., & Hotza, D. (2008). Síntese do pigmento cerâmico Verde Vitória ($Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$) a partir de $CaCO_3$, Cr_2O_3 e SiO_2 . *Quim. Nova*, 31(5), 1004–1007.
- Doménech, A., Torres, F. J., Sola, E. R. de, & Alarcón, J. (2006). Electrochemical Detection of High Oxidation States of Chromium(IV and V) in Chromium-Doped Cassiterite and Tin-Sphene Ceramic Pigmenting Systems. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3, 638–648.
- Dondi, M., Matteucci, F., & Cruciani, G. (2006). Zirconium titanate ceramic pigments: Crystal structure, optical spectroscopy and technological properties. *J. Solid State Chem.*, 179, 233–246.

- Doynov, M., Dimitrov, T., & Kozhukharov, S. (2016). Alternative technological approach for synthesis of ceramic pigments by waste materials recycling. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 55, 63–70.
- Duncan, D. R. (1940). The colour of pigment mixtures. *Proc. Phys. Soc.*, 52, 390–401.
- Ekambaram, S. (2005). Combustion synthesis and characterization of new class of ZnO-based ceramic pigments. *J. Alloys and Compd.*, 390, L4–L6.
- Ekambaram, S., Iikubo, Y., & Kudo, A. (2007). Combustion synthesis and photocatalytic properties of transition metal-incorporated ZnO. *J. Alloys and Compd.*, 433, 237–240.
- Eliziário, S. A., Andrade, J. M. De, Lima, S. J. G., Paskocimas, C. A., Soledade, L. E. B., Hammer, P., Longo, E., Souza, A. G., Santos, I. M. G. (2011). Black and green pigments based on chromium – cobalt spinels. *Mater. Chem. Phys.*, 129, 619–624.
- El-Sheikh, S.M., Mohamed, R. M., & Fouad, O. A. (2009). Synthesis and structure screening of nanostructured chromium oxide powders, *J. Alloys and Compd.*, 482, 302–307.
- El-Shobaky, G. A., Ahmad, A. S., Al-Noaimi, A. N., & El-Shobaky, H. G. (1996). Thermal decomposition of basic cobalt and copper carbonates: thermal stability of the produced oxides as influenced by gamma-irradiation. *J. therm. Anal. Calorim.*, 46(6), 1801–1808.
- Eppler, R. A. (1987a). Selecting Ceramic Pigments. *Ceram. Bull.*, 66, 1600–1604.
- Eppler, R. A. (1987b). Selecting Ceramic Pigments. *Ceram Eng Sci Proc*, 8, 1139–1149.
- Escardino, A., Mestre, S., Barba, A., & Beltran, V. (2003). Kinetic Study of Black Fe₂O₃-Cr₂O₃ Pigment Synthesis: I, Influence of Synthesis Time and Temperature. *J. Am. Ceram. Soc.*, 86(6), 945–950.
- Escardino, A., Mestre, S., Barba, A., Monzó, M., Jodar, P., & Díaz, L. (2002). Estabilidad del pigmento rosa (Cr)CaSnSiO₅. Interacción con los materiales cerámicos. In *Qualicer 2002* (pp. 271–282). Castellón de la Plana-España.
- Esteves, D., Hajjaji, W., Seabra, M. P., & Labrincha, J. A. (2010). Use of industrial wastes in the formulation of olivine green pigments. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30, 3079–3085.
- Filipek, E., & Dąbrowska, G. (2012). New solid solution Fe_{1-x}Cr_xVSbO₆ with rutile-type structure. *J. Alloys and Compd.*, 523, 102–107.
- Fink, R. W. (1974). *Handbook of Spectroscopy*. (J. W. Robinson, Ed.). Cleveland: CRC Press.
- Forés, A., Llusar, M., Badenes, J. A., Calvo, J., Tena, M. A., & Monrós, G. (2000). Cobalt minimization in willemite (Co_xZn_{2-x}SiO₄) ceramic pigments. *Green Chem.*, 2, 93–100.
- Furukawa, S., Masui, T., & Imanaka, N. (2008). New environment-friendly yellow pigments based on CeO₂-ZrO₂ solid solutions. *J. Alloys and Compd.*, 451, 640–643.
- Galindo, R., Gargori, C., Fas, N., Llusar, M., Monrós, G. (2015). New chromium doped powellite (Cr–CaMoO₄) yellow ceramic pigment. *Ceram. Int.*, 41(5) Part A, 6364–6372.

- García, A., Galindo, R., Gargori, C., Cerro, S., Llusar, M., Monrós, G. (2013). Ceramic pigments based on chromium doped alkaline earth titanates. *Ceram. Int.*, 39(4), 4125–4132.
- Gargori, C., Cerro, S., Galindo, R., & Monrós, G. (2010). In situ synthesis of orange rutile ceramic pigments by non-conventional methods. *Ceram. Int.*, 36, 23–31.
- Gargori, C., Galindo, R., Cerro, S., García, A., Llusar, M., & Monrós, G. (2010). Synthesis of a new $\text{Ca}_x\text{Y}_{2-x}\text{V}_x\text{Sn}_{2-x}\text{O}_7$ yellow pigment. *Phys. Procedia*, 8, 84–87.
- Gayo, X. G., & Lavat, A. E. (2012). Seguimiento de la Reacción de Formación del Pigmento $\text{Co}_{0.20}\text{Zn}_{0.80}\text{O}$ Mediante FTIR. In Artículo completo en actas de Congreso CADI 2012.
- Gibot, P., & Vidal, L. (2010). Original synthesis of chromium (III) oxide nanoparticles. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30, 911–915.
- Gomes Vieira, F. T., Silva Melo, D., Guedes de Lima, S. J., Longo, E., Paskocimas, C. A., Silva Júnior, W., Garcia dos Santos, I. M. (2009). The influence of temperature on the color of $\text{TiO}_2\text{:Cr}$ pigments. *Mater. Res. Bull.*, 44, 1086–1092.
- Granados, N. B. (2014). Síntesis de pigmentos cerámicos a partir de cromitas de estructura tipo espinela por el método no convencional de pirólisis de aerosol con llama con alimentación líquida (Tesis doctoral). Medellín-Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- Güngör G. L., Kara, A., Blossi, M., Gardini, D., Guarini, G., Zanelli, Ch., Dondi, M. (2015). Micronizing ceramic pigments for inkjet printing: Part I. Grindability and particle size distribution. *Ceram. Int.*, 41(5) Part A, 6498–6506.
- Gupta, Neeraj K. et al. 2006. “X-Ray and Thermal Investigations of LaFeTeO_6 and LaCrTeO_6 Compounds.” *J. Alloys and Compd.* 417: 300–303.
- Hajjaji, W., Costa, G., Zanelli, C., Ribeiro, M. J., Seabra, M. P., Dondi, M., & Labrincha, J. A. (2012). An overview of using solid wastes for pigment industry. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32(4), 753–764.
- Hajjaji, W., Seabra, M. P., & Labrincha, J. A. (2011). Evaluation of metal-ions containing sludges in the preparation of black inorganic pigments. *J. Hazard. Mater.*, 185(2–3), 619–625.
- Hajjaji, W., Zanelli, C., Seabra, M. P., Dondi, M., & Labrincha, J. A. (2010). Cr-doped titanite pigment based on industrial rejects. *Chem. Eng. J.*, 158(2), 167–172.
- Hajjaji, W., Zanelli, C., Seabra, M. P., Dondi, M., & Labrincha, J. A. (2011). Cr-doped perovskite and rutile pigments derived from industrial by-products. *Chem. Eng. J.*, 171, 1178–1184.
- Hanaor, D. A. H., & Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.*, 46, 855–874.
- Harisanov, V., Pavlov, R. S., Marinova, I. T., Kozhukharov, V., & Carda, J. B. (2003). Influence of crystallinity on chromatic parameters of enamels coloured with malayaite pink pigments. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 429–435.
- Hart, P. B., & Smallwood, S. E. F. (1962). An Examination of the Infra-Red Spectra of Borate Anions. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1047–1056.

- Hevia, R. et al. 2002. Introducción a Los Esmaltes Cerámicos. ed. Alicia Durán. CYTED.
- Hevia, R. (2006). Materias primas no convencionales en cerámica. *Cerámica y Cristal*, 138, 50–67.
- Hevia, R., Centritto, N., Novaes de Oliveira, P. A., Bernardín, A. M., & Durán, A. (2002). Introducción a los esmaltes cerámicos. (Alicia Durán, Ed.). CYTED.
- Higgins, J., & Ribbe. P. H (1977). The structure of Malayaite CaSnOSiO_4 , a tin analog of Titanite. *Am. Mineral*, 62, 801–806.
- Hong, R., Pan, T., Qian, J., & Li, H. (2006). Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. *Chem. Eng. J.*, 119, 71–81.
- Hou, B., Ji, X., Li, J., Shen, B., & Qiad, Y. (1995). ESR study on nanocrystalline and amorphous Cr_2O_3 . *Nanostruct Mater.*, 5(5), 599–605.
- Houabes, M., & Metz, R. (2007). Rare earth oxides effects on both the threshold voltage and energy absorption capability of ZnO varistors. *Ceram. Int.*, 33, 1191–1197.
- Hund, F. (1973). Mixed phases of sphene structure. Patente: US3753754 A.
- Ishida, S., Hayashi, M., Fujimura, Y., & Fujiyoshi, K. (1990). Spectroscopic Study of the Chemical State and Coloration of Chromium in Rutile. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(11), 3351–3355.
- Italian Ceramic Society. (2003). Colour, pigment and coloring in ceramic. Modena: SALA.
- Jansen, M., & Letschert, H. P. (2000). Inorganic Yellow-Red Pigments without Toxic Metals. *Nature*, 404, 980–982.
- Jasaitis, D., Beganskienė, A., Senvaitienė, J., Kareiva, A., Ramanauskas, R., Juškėnas, R., & Selskis, A. (2011). Sol-gel synthesis and characterization of cobalt chromium spinel CoCr_2O_4 . *CHEMIJA*, 22(2), 125–130.
- Jejad, F. M., Sasghshahi, S., Bakhtiari, L. (2011). Advantages of nano pigments over micro pigments in obtaining larger spectra of colours in CMYK system. *T. Indian Ceram. Soc.*, 70(2), 93–99.
- Jenkins, R. (1976). *An Introduction to X Ray Spectrometry*. New York: Heyden.
- Jenkins, R., & Snyder, R. L. (1996). *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*. New York: John Wiley & Sons.
- Karasu, B., & Turan, S. (2001). Effect of cobalt oxide and copper oxide additions to zinc-containing Soft Porcelain Glazes. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 80(9), 41–45.
- Karasu, B., & Turan, S. (2002). Effects of cobalt, copper, manganese and titanium oxide additions on the microstructures of zinc containing soft porcelain glazes. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 1447–1455.
- Kasper, H. M. (1969). LnCrTeO_6 -A new series of compounds based on the PbSb_2O_6 structure. *Mat. Res. Bull.*, 4, 33–38.

- Khaksar, M., Amini, M., & Boghaei, D. M. (2015). Efficient and green oxidative degradation of methylene blue using Mn-doped ZnO nanoparticles ($Zn_{1-x}Mn_xO$). *J. Exp. Nanosci.*, 1–13.
- Klug, H. P., & Alexander, L. E. (1974). *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. New York: 2nd Ed. John Wiley & Sons.
- Krsmanović, R. M., Antić, Z., Mitrić, M., Dramićanin, M. D., & Brik, M. G. (2011). Structural, spectroscopic and crystal field analyses of Ni^{2+} and Co^{2+} doped Zn_2SiO_4 powders. *Appl. Phys. A-Mater.*, 104, 483–492.
- Kumada, N., Takei, T., Kinomura, N., Wang, H., Zhang, X., & Yan, H. (2005). Crystal structures of $CdTi_2O_4(OH)_2$ and $LaTiSbO_6$. *Mat. Res. Bull.*, 40, 1166–1171.
- Kumada, Nobuhiro et al. (2005). “Crystal Structures of $CdTi_2O_4(OH)_2$ and $LaTiSbO_6$.” *Mat. Res. Bull.* 40: 1166–71.
- Kumar Kar, J., Stevens, R., Bowen, C. R. (2008). Processing and characterization of various mixed oxides and perovskite based pigments for high temperature ceramic colouring application. *J. Alloys and Compd.*, 461, 77–84.
- Lavat, A. E., Grasselli, C., & Tasca, J. E. (2007). Phase changes of ceramic whiteware slip-casting bodies studied by XRD and FTIR. *Ceram. Int.*, 33, 1111–1117.
- Lavat, A. E., Mercader, R. C., & Baran, E. J. (2010). Crystallographic and spectroscopic characterization of $LnFeTeO_6$ ($Ln=La, Pr, Nd, Sm$) materials. *J. Alloys and Compd.*, 508, 24–27.
- Lavat, A. E., Trezza, M. A., & Poggi, M. (2009). Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture. *Waste Manag.*, 29(5), 1666–1674.
- Lavat, A. E., Wagner, C. C., & Tasca, J. E. (2008). Interaction of Co-ZnO pigments with ceramic frits: A combined study by XRD, FTIR and UV-visible. *Ceram. Int.*, 34(8), 2147–2153.
- Lavat, A., & Wagner, C. (2004). Síntesis y caracterización de pigmentos inorgánicos preparados a partir de residuos de curtiembres. *Memorias XXV Congreso Argentino de Química*.
- Lavat, Araceli E., Roberto C. Mercader, and Enrique J. Baran. (2010). “Crystallographic and Spectroscopic Characterization of $LnFeTeO_6$ ($Ln=La, Pr, Nd, Sm$) Materials.” *J. Alloys and Compd.* 508: 24–27.
- Lázaro, C., Ramón Trilles, V., Gómez, F., Allepuz, S., Fraga, D., & Carda, J. B. (2012). Incorporación de residuos derivados de la fabricación cerámica y del vidrio reciclado en el proceso cerámico integral. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 51(2), 139–144.
- Lazău, R. I., Păcurariu, C., Becherescu, D., & Ianoș, R. (2007). Ceramic pigments with chromium content from leather wastes. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27(2–3), 1899–1903.
- Lee, H., & Lee, B. (2009). Synthesis of Sphene ($CaSnSiO_5$)-Pink Pigments with $CrCl_3$. *J. Korean Ceram. Soc.*, 46(4), 405–412.
- Leite, A., Costa, G., Hajjaji, W., Ribeiro, M. J., Seabra, M. P., & Labrincha, J. A. (2009). Blue cobalt doped-hibonite pigments prepared from industrial sludges: Formulation and characterization. *Dyes Pigm.*, 81(3), 211–217.

- Li, L., Yan, Z. F., Lu, G. Q., & Zhu, Z. H. (2006). Synthesis and Structure Characterization of Chromium Oxide Prepared by Solid Thermal Decomposition Reaction. *J. Phys. Chem. B*, 110, 178–183.
- Li, Z., Du, Y., Chen, Z., Sun, D., & Zhu, C. (2015). Synthesis and characterization of cobalt doped green ceramic pigment from tannery sludge. *Ceram. Int.*, 41, 12693–12699.
- Lin, C.-C. (2001). Vibrational Spectroscopic Study of the System α -Co₂SiO₄- α -Ni₂SiO₄. *J. Solid State Chem.*, 157(1), 102–109.
- Llanos, J., Castillo, R., Barrionuevo, D., Espinoza, D., & Conejeros, S. (2009). The family of Ln₂TeO₆ compounds (Ln = Y, La, Sm and Gd): Characterization and synthesis by the Pechini sol-gel process. *J. Alloys and Compd.*, 485, 565–568.
- Llanos, Jaime et al. 2009. "The Family of Ln₂TeO₆ Compounds (Ln = Y, La, Sm and Gd): Characterization and Synthesis by the Pechini Sol-Gel Process." *J. Alloys and Compd.* 485: 565–68.
- Llugar, M., Forés, A., Badenes, J. A., Calbo, J., Tena, M. A., & Monrós, G. (2001). Colour analysis of some cobalt-based blue pigments. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 1121–1130.
- Llugar, M., Royo, V., Badenes, J. A., Tena, M. A., & Monrós, G. (2009). Nanocomposite Fe₂O₃-SiO₂ inclusion pigments from post-functionalized mesoporous silicas. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29, 3319–3332.
- Lojkowski, W., Gedanken, A., Grzanka, E., Opalinska, A., Strachowski, T., Pielaszek, R., Tomaszewska-Grzeda, A., Yatsunencko, S., Godlewski, M., Matysiak, H., Kurzydłowski, K. J. (2009). Solvothermal synthesis of nanocrystalline zinc oxide doped with Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ and Cr³⁺ ions. *J. Nanopart. Res.*, 11, 1991–2002.
- López, Y. & Sacarioni, L. (2016). Optical and electrical properties of CuO films. *Rev. Ing. UC.*, 23(3), 290–296.
- López-Navarrete, E., & Ocaña, M. (2002). A simple procedure for the preparation of Cr-doped tin sphene pigments in the absence of fluxes. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 353–359.
- Lopez-Navarrete, E., Caballero, A., Orera, V. M., Lázaro, F. J., & M. Ocaña. (2003). Oxidation state and localization of chromium ions in Cr-doped cassiterite and Cr-doped malayaite. *Acta Mater.*, 51, 2371–2381.
- Lozano, R. D. (1978). *El Color y su Medición*. Buenos Aires: Americalee S.R.L.
- Lozano, V. S., Yañez, M. J., & Morales, A. (2014). *Principios y práctica de la microscopía electrónica*. Bahía Blanca: Viviana Sorrivas de Lozano.
- Luna, M. Y. F., Pérez, M. V., Villavicencio, M. B., Mier, M. V., & Morillas, A. V. (2006). Reuso de residuos de la industria metal-mecánica para el tratamiento de efluentes que contienen contaminantes reducibles. *AIDIS Ing. y Cs. Amb.*, 1(1).
- Lyubenova, T. S. (2009). *Síntesis no convencional y caracterización de pigmentos cerámicos basados en cromo (Tesis Doctoral)*. Castellón de la Plana: Universidad Jaume I.
- Lyubenova, T. S., Ocaña, M., & Carda, J. (2008). Brown ceramic pigments based on chromium(III)-doped titanite obtained by spray pyrolysis. *Dyes Pigm.*, 79(3), 265–269.

- Lyubenova, T., Pedra, J. M., Primo, V., & Carda, J. B. (2006). Síntesis de pigmentos cerámicos con estructura de esfena mediante liofilización. In *Qualicer 2006* (pp. 49–54). Castellón de la Plana-España.
- Ma, C., & Navrotsky, A. (2012). Thermodynamics of the CoO-ZnO system at bulk and nanoscale. *Chemistry of Materials*, 24(12), 2311–2315.
- Maczka, M., Ptak, M., Kurnatowska, M., & Hanuza, J. (2013). Synthesis, phonon and optical properties of nanosized CoCr_2O_4 . *Mater. Chem. Phys.*, 138, 682–688.
- Mahmoud, H. R. (2014). Highly dispersed Cr_2O_3 - ZrO_2 binary oxide nanomaterials as novel catalysts for ethanol conversion. *J. Mol. Catal. A - Chem.*, 392, 216–222.
- Marinova, Y., Hohemberger, J. M., Cordoncillo, E., Escribano, P., & Carda, J. B. (2003). Study of solid solutions, with perovskite structure, for application in the field of the ceramic pigmentse. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 213–220.
- Mármol, I., Ballester, P., Cerro, S., Monrós, G., Morales, J., & Sánchez, L. (2010). Use of granite sludge wastes for the production of coloured cement-based mortars. *Cem. Concr. Compos.*, 32(8), 617–622.
- Martos, M., Martínez, M., Cordoncillo, E., & Escribano, P. (2007). Towards more ecological ceramic pigments: Study of the influence of glass composition on the colour stability of a pink chromium-doped ceramic pigment. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27(16), 4561–4567.
- Matteucci, F., Cruciani, G., Dondi, M., & Raimondo, M. (2006a). The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments: Part 1. Crystal structure and phase transformations. *Ceram. Int.*, 32, 385–392.
- Matteucci, F., Cruciani, G., Dondi, M., & Raimondo, M. (2006b). The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments: Part 2. Colour and technological properties. *Ceram. Int.*, 32, 393–405.
- Matteucci, F., Cruciani, G., Dondi, M., Gasparotto, G., & Tobaldi, D. M. (2007). Crystal structure, optical properties and colouring performance of karrooite MgTi_2O_5 ceramic pigments. *J. Solid State Chem.*, 180, 3196–3210.
- Mc Devitt, N. T., & Baun, W. L. (1964). Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region (700-240 cm^{-1}). *Spectrochim. Acta*, 20, 799–808.
- Mehrer, H. (2007). *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Springer Science & Business Media.
- Mestre, S. (1996). Síntesis de compuestos del sistema Cromo-Hierro: estudio cinético y colorimétrico (Tesis Doctoral). Castellón de la Plana-España: Universidad Jaume I.
- 1310B Method. (2004). Extraction procedure (ep) toxicity test method and structural integrity test, *Noviembre* (Revisión 2).
- Mimani, T., & Ghosh, S. (2000). Combustion Synthesis of Cobalt pigments: Blue and pink. *Curr. Sci.*, 78(10), 892–896.
- Mindru, I., Gingasu, D., Marinescu, G., Patron, L., Calderon-moreno, J. M., Bartha, C., Andronescu, C., Crisan, A. (2014). Cobalt chromite obtained by thermal decomposition of oxalate coordination compounds. *Ceram. Int.*, 40(9), 15249–15258.

- Moezzi, A., McDonagh, A. M., & Cortie, M. B. (2012). Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chem. Eng. J.*, 185–186, 1–22.
- Monrós, G., García, A., Bandenes, J. A., & Tena, M. Á. (2003). El color de la cerámica: Nuevos mecanismo en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica. Castellón de la Plana: Universidad Jaume I.
- Muñoz, R., Fornós, R., Bellmunt, Y., Beltrán, H., Barrio, A., & Cordoncillo, E. (2002). Environmental problem of chromium-containing ceramic pigments : optimisation of their synthesis. In *Qualicer 2002* (pp. 159–174).
- Muñoz, R., Masó, N., Julián, B., Márquez, F., Beltrán, H., Escribano, P., & Cordoncillo, E. (2004). Environmental study of Cr₂O₃-Al₂O₃ green ceramic pigment synthesis. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24(7), 2087–2094.
- Murdock, S. H., Wise, T. D., Eppler, R. A. (1989). The Effect of Pigment Particle Size on Glaze Color. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 10, 55–64.
- Naga, S. M., Farag, I. S. A., & Ibrahim, D. M. (1995). Chromium-zircon pigment. *Ceram. Int.*, 21(1), 51–57.
- Nassau, K. (1983). *The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color*. New York: John Wiley & Sons Inc.
- Nebort-Díaz, I., Marchal, M., Irún, M., & Carda, J. B. (2000). Nuevas tecnologías para el sector cerámico. Universidad Jaume I.
- NORMA IRAM 38-404 parte II. (1989). Toxicología Elementos Tóxicos o Indeseables: Método para la determinación del cromo hexavalente por la técnica espectrofotométrica con difenilcarbazida.
- Norton, F. H. (1983). *Cerámica Fina: Tecnología y Aplicaciones*. Omega S.A.
- Ocaña, M., & Serna, J. C. (1991). Variations of the infrared powder spectra of TiO₂ and SnO₂ (rutile) with polarization. *Spectrochim. Acta*, 47A(6), 765–774.
- Okuno, M., Zotov, N., Schmücker, M., & Schneider, H. (2005). Structure of SiO₂-Al₂O₃ glasses: Combined X-ray diffraction, IR and Raman studies. *J. Non-Cryst. Solids*, 351(12–13), 1032–1038.
- Ozel, E., Turan, S., Semra, Ç., & Ergun, O. N. (2006). Production of brown and black pigments by using flotation waste from copper slag. *Waste Manage. Res.*, 24, 125–133.
- Ozel, E., Unluturk, G., & Turan, S. (2006). Production of brown pigments for porcelain insulator applications. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, 735–740.
- Ozel, E., Yurdakul, H., Turan, S., Ardit, M., Cruciani, G., & Dondi, M. (2010). Co-doped willemite ceramic pigments: Technological behaviour, crystal structure and optical properties. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30, 3319–3329.
- Panigatti, M. C., Begliardo, H., Sota, J. D., & Bogleione, R. (2006). Uso de residuos industriales con cromo en la construcción: informe de avance. In *PROCQMA*. San Rafael-Mendoza: Universidad Tecnológica Nacional. ISBN 9504200567.
- Panigatti, M. C., Begliardo, H., Sota, J. D., Bogleione, R., Griffa, C., & Cassina, D. (2008). Incorporación de residuos industriales con cromo en matrices cementicias. In *III Congreso internacional – 17a Reunión Técnica de la AATH*. ISBN 978-987-21660-3-8.

- Pei, Z., & Zhang, Y. (2008). A novel method to prepare Cr₂O₃ nanoparticles, *Mater. Lett.*, 62, 504–506.
- Pei, Z., Xu, H., & Zhang, Y. (2009). Preparation of Cr₂O₃ nanoparticles via C₂H₅OH hydrothermal reduction, *J. Alloys and Compd.*, 468, 2007–2010.
- Peiteado, M., Caballero, A. C., & Makovec, D. (2007). Phase evolution of Zn_{1-x}Mn_xO system synthesized via oxalate precursors. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 3915–3918.
- Periasamy, A., Muruganand, S., & Palaniswamy, M. (2009). Vibrational studies of Na₂SO₄, K₂SO₄, NaHSO₄ and KHSO₄ crystals. *Rasayan J. Chem.*, 2(4), 981–989.
- Ptak, M., Maczka, M., Hermanowicz, K., Pikul, A., & Hanuza, J. (2013). Particle size effects on the magnetic and phonon properties of multiferroic CoCr₂O₄. *J. Solid State Chem.*, 199, 295–304.
- Qi, Z., Li, A., Su, F., Zhou, S., Liu, Y., & Zhao, Z. (2003). X-ray diffraction analysis of Zn_{0.85}Co_{0.15}O powder and thin films. *Mat. Res. Bull.*, 38, 1791–1796.
- Raidongia, K., & Rao, C. N. R. (2008). Study of the transformations of elemental nanowires to nanotubes of metal oxides and chalcogenides through the Kirkendall effect. *J. Phys. Chem. C*, 112, 13366–13371.
- Rao, C. N. R., & Gopalakrishnan, J. (1986). *New directions in solid state chemistry. Structure, synthesis, properties, reactivity and materials design.* Cambridge: Press Syndicate of the University of Cambridge.
- Rao, G. N., Sankar, R., Muthuselvam, I. P., & Chou, F. C. (2014). Magnetic and thermal property studies of RCrTeO₆ (R=trivalent lanthanides) with layered honeycomb sublattices. *J. Magn. Magn. Mater.*, 370, 13–17.
- Rasouli, S., Moeen, S. J., & Arabi, A. M. (2009). Synthesis of Wurtzite Nano-crystalline ZnO-CoO Pigment by High Energy Milling. *Prog. Color Colorants Coat.*, 2, 45–51.
- Rasouli, S., Valefi, M., Moeen, S. J., & Arabi, A. M. (2011). Microwave-assisted gel combustion synthesis of ZnO-Co nano-pigments. *J. Ceram. Process. Res.*, 12(4), 450–455.
- Rica, C., Guillermo, L., Esquivel, R., Tecnológico, I., & Rica, D. C. (2009). Informe final: desarrollo de la tecnología de inmovilización: estabilización/solidificación de desechos peligrosos. *Tecnología en Macha*, 22(2), 79–90.
- Ristić, M., Ivanda, M., Popović, S., & Musić, S. (2002). Dependence of nanocrystalline SnO₂ particle size on synthesis route. *J. Non-Cryst. Solids*, 303, 270–280.
- Roebben, G., Duan, R. G., Sciti, D., & Van der Biest, O. (2002). Assessment of the high temperature elastic and damping properties of silicon nitrides and carbides with the impulse excitation technique. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22(14), 2501–2509.
- Ross, S.D. (1972). *Inorganic Infrared and Raman Spectra.* London: McGraw-Hill.
- Sánchez, E., García-ten, J., Sanz, V., Moreno, A. (2010). Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution. *Ceram. Int.*, 36, 831–845.
- Santos, P. T. A., Silva, A. S., Silva, F. N., & Costa, A. C. F. M. (2015). Avaliação catalítica dos espinélios ZnAl₂O₄ e ZnAl_{1.9}Eu_{0.1}O₄ na transesterificação metílica do óleo de soja. *Cerâmica*, 61, 110–117.

- Sikalidis, C., & Zaspalis, V. (2007). Utilization of Mn-Fe solid wastes from electrolytic MnO₂ production in the manufacture of ceramic building products. *Con. Build. Mat.*, 21, 1061–1068.
- Smart, L., & Moore, E. (1995). *Química del estado sólido*. EE.UU.: Addison-Wesley Iberoamericana, S. A.
- Sulcová, P., & Trojan, M. (1998). New green pigments; ZnO-CoO. *Dyes Pigm.*, 4, 83–86.
- Tamhankar, S. S., & Doraiswamy, L. K. (1979). Analysis of solid-solid reactions: A review. *AIChE J*, 25(4), 561–582.
- Tarte, P. (1967). Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO₄ tetrahedra and AlO₆ octahedra. *Spectrochim. Acta*, 23A, 2127–2143.
- Taylor, P., Zhang, L., Pi, Z., Yang, C., Tian, X., Zhang, S., Zhang, L., Pi, Z., Yang, C., Tian, X., Tian, X. (2010). Synthesis of Chromium-Doped Malayaite Pigments from Wastewater Containing Low Chromium (VI) Synthesis of Chromium-Doped Malayaite Pigments from Wastewater Containing Low Chromium (VI). *J Air Waste Manag Assoc*, 60(Octube), 37–41.
- Tena, M. A., Meseguer, S., Gargori, C., For, A., Badenes, J. A., & Monr, G. (2007). Study of Cr-SnO₂ ceramic pigment and of Ti/Sn ratio on formation and coloration of these materials. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 215–221.
- Trezza, M. A., & Scian, A. N. (2007). Waste with chrome in the Portland cement clinker production. *J. Hazard. Mater.*, 147, 188–196.
- van Gelder, A. (2004). *Tecnología Cerámica Aplicada (Tomo I y II) (SACMI y AT)*. Castellón de la Plana-España: Faenza Editrice Ibérica (Traducción).
- Vicent, M. L. (1998). *Optimización medioambiental de la síntesis de pigmentos cerámicos: aplicación de métodos sol-gel (Tesis Doctoral)*. Castellón de la Plana-España: Universidad de Jaume I.
- Visinescu, D., Paraschiv, C., Ianculescu, A., Jurca, B., Vasile, B., & Carp, O. (2010). The environmentally benign synthesis of nanosized CoxZn1-xAl2O4 blue pigments. *Dyes Pigm.*, 87, 125–131.
- Watson, E. B., & Baxter, E. F. (2007). Diffusion in solid-Earth systems. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 253, 307–327.
- Weir, C. E., & Schroeder, R. A. (1964). Infrared spectra of the crystalline inorganic borates. *J. Res. Nat. Bureau. Stand.- A. Phys. Chemistry*, 68A(5), 465.
- Wendlandt, W. W. (1986). *Thermal Analysis (3ra ed.)*. Toronto: John Wiley & Sons.
- Wendlandt, W. W., & Hecht, H. G. (1966). *Reflectance spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons.
- Werner, P. E. (1969). FORTRAN Program for Least-Squares Refinement of Crystal Structure Cell Dimensions. *Ark. Kemi.*, 31, 513–516.
- Xanthopoulou, G. G. (1998). Self-propagating SHS of Inorganic Pigments. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 77, 87–96.

- Yagnentkovsky, N. (2011). Aplicación de técnicas de biorremediación para el tratamiento de residuos industriales con alto contenido de metales pesados (Tesis Doctoral). La Plata: Universidad Nacional de La Plata.
- Yang, Z., Choi, D., Kerisit, S., Rosso, K. M., Wang, D., Zhang, J., Graff, G. Liu, J. (2009). Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanites and titanium oxides: A review. *J. Power Sources*, 192, 588–598.
- Zaychuk, A. & Iovleva, J. (2013). The study of ceramic pigment of spinel type with the use of slag of aluminothermal production of ferrotitanium. *Ch&ChT*, 7(2), 217-225.
- Zeng, M., Xu, H., & Huang, X.-H. (2015). Study on the Synthesis and Electrochemical Properties of Cr-Sb Co-doped TiO₂. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10, 9877–9884.
- Zhang, H., Liu, Y., Zhu, K., Siu, G., Xiong, Y., & Xiong, C. (1998). Fourier transform infrared characterization of nanometre SnO₂. *J. Phys. Condens. Matter*, 10, 11121–11127.
- Zhang, M., Meyer, H.-W., Groat, L. A., Bismayer, U., Salje, E. K. H., & G. Adiwidjaja. (1999). An infrared spectroscopic and single-crystal X-ray study of malayaite, CaSnSiO₅. *Phys. Chem. Minerals*, 26, 546–553.
- Zou, J. (2013). Low temperature preparation of Cr-doped rutile pigments with good colour properties. *Dyes Pigm.*, 97(1), 71–76.

Páginas Web:

- 1) <https://www.textoscientificos.com/quimica/alumina/dislocaciones-reticulo-corindon> (último ingreso febrero 2017).
- 2) <https://sites.google.com/site/forodehoraciocastellini/fisicoquimica/apuntes-de-clase-1/estructuras/al2o3-corindon> (último ingreso febrero 2017).
- 3) http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/quimica-de-los-materiales/Material-de-clase/tema-6.-materiales-metalicos-ceramicos-y-polimeros-ii/skinless_view (último ingreso febrero 2017).
- 4) http://www.mim-us.es/estructuras_cristalinas/espinela.html (último ingreso febrero 2017).
- 5) <http://www.cricyt.edu.ar/enciclopedia/terminos/Efluentes.htm> (último ingreso febrero 2017).
- 6) <http://www4.inti.gov.ar/GD/Carrera/citec-055.htm> (último ingreso febrero 2017).