

Obtención de pigmentos cerámicos de perovskita CaTiO_3 dopada con cromo y vanadio por descomposición metal-orgánica (MOD)

C. GARGORI, R. GALINDO, S. CERRO, M. LLUSAR, A. GARCÍA, J. BADENES, G. MONRÓS.

Dpto. de Química Inorgánica y Orgánica, Universidad Jaume I, Avda, Sos Baynat s/n, 12071 Castellón (España).

En el trabajo se presenta la utilización de una ruta de descomposición metal-orgánica MOD (Metal Organic Decomposition), basada en la formación de quelatos por adición de un ácido policarboxílico (oxálico y cítrico) a una disolución de sales metálicas (usualmente nitratos), en la síntesis de pigmentos cerámicos de perovskita CaTiO_3 dopada con cromo y vanadio. La síntesis MOD permite el desarrollo de tintas cerámicas tipo emulsión a partir de los materiales crudos, de tintas tipo dispersión con los materiales carbonizados nanoestructurados en DEG, así como pigmentos estables en vidriados cuando los tamaños de partícula presentan tamaños y grados de cristalización suficientes. En la perovskita de CaTiO_3 modificada con un 20% de vanadio en la posición del Ti, las tintas con materiales carbonizados dispersados rinden coloraciones naranja adecuadas y la calcinación a 1000°C produce pigmentos naranja estables frente a los vidriados. Las muestras con acomplejación molar 1,5 con policarboxilatos destacan por sus capacidades pigmentantes. En el caso de la perovskita de CaTiO_3 modificada con un 1% de cromo en la posición del Ti, se obtienen tintas por dispersión de los materiales carbonizados que producen coloraciones rosa adecuadas, los materiales carbonizados a 500°C presentan la cristalización de calcita con picos intensos en oxalatos y materiales amorfos con cítrico, por lo que presentan baja capacidad pigmentante en vidriados. La calcinación a 1000°C produce rosas estables frente a los vidriados. Las muestras con acomplejación molar 0,25 con policarboxilatos destacan por su capacidad pigmentante.

Palabras clave: pigmento cerámico, perovskita, tinta cerámica, descomposición metalorgánica.

Ceramic pigments based on chromium and vanadium doped CaTiO_3 perovskite obtained by Metal Organic Decomposition (MOD).

The Metal Organic Decomposition (MOD) route based on the chelation of a solution of metallic salts (usually nitrates) by polycarboxylic acid (oxalic and citric), applied to the synthesis of ceramic pigments based on chromium and vanadium doped CaTiO_3 perovskite, is presented in this paper. MOD synthesis allows preparing ceramic inks using the raw emulsified materials directly or the nanostructured charried powders at 500°C dispersed in DEG, and also stable ceramic pigments in glazes when the particle size and crystallization are sufficiently. In the CaTiO_3 perovskite 20% molar modified with vanadium in the Ti position, ceramic inks using charried powders produce adequate orange shades and the fired powders at 1000°C produce adequate orange colours in glazes. Samples of 1.5 molar addition of polycarboxylic acids show the best pigmenting properties. In the case of CaTiO_3 perovskite 1% molar modified with chromium in the Ti position, ceramic inks using charried powders produce adequate pink shades and the fired powders at 1000°C produce adequate pink colours in glazes. Samples of 0.25 molar addition of polycarboxylic acids show the best pigmenting properties.

Key words: ceramic pigment, perovskite, ceramic ink, metal organic decomposition.

1. INTRODUCCIÓN.

En la bibliografía aparece una gran diversidad de métodos que permiten obtener formas nanoparticuladas de pigmentos cerámicos, casi siempre basadas en metodologías sol-gel, coprecipitación y polioles (1-6), en general, se trata de materiales previamente calcinados con el fin de utilizar directamente de entrada la fase pigmentante.

La quelación conjunta de los diferentes cationes de la composición, basada en la formación de quelatos por adición de un ácido policarboxílico a una disolución de sales solubles de los metales, permite la obtención de un material de alta homogeneidad química después del secado, evitando la lenta etapa de difusión catiónica de los procesos vía estado

sólido (cerámica). Sin embargo, dependiendo de cada sistema analizado, la diferente afinidad y estabilidad de los quelatos de los diferentes cationes pueden producir la segregación de algunos cationes y estabilizar fases intermedias que dificultan la reacción final.

Se utilizan alternativamente ácido oxálico y ácido cítrico en proporción molar $r=(\text{suma cationes inorgánicos}/\text{ácido acomplejante})$ desde 0,25 hasta 2. El sistema oxálico/oxalato $\text{HOCCOOH}/(\text{OCCOO})^2$ es un agente quelante bidentado que produce complejos muy estables con hierro (III) o platino (II) (7) y también es un agente precipitante formando oxalatos insolubles con iones divalentes tales como

el calcio (responsable de los depósitos de cataratas y piedras de riñón), magnesio o hierro (II). Por otro lado, el sistema cítrico/citrato $H_3(C_3H_5O(COO)_3)/(C_3H_5O(COO)_3^{3-})$ actúa como suave agente polidentado, utilizado como secuestro alternativo a los polifosfatos en detergentes (8). La síntesis por quelación permite obtener polvos estabilizados muy finos (nanoestructurados), fácilmente dispersables que pueden ser utilizados como tintas serigráficas o para aplicación inkjet (1).

Los autores han descrito y caracterizado recientemente dos nuevos pigmentos basados en perovskita de titanio-calcio dopada con cromo (rojo-rosa) (9) y con vanadio (naranja) (10). El primero está basado en la disolución sólida de cromo (IV) en $CaTiO_3$. Al ser caracterizado en esmalte en monoporosa (1080°C), la mejor coloración se obtiene con 0,015 mol/mol de cromo y calcinación a 1.100°C (el esmalte al 5% produce coloraciones con parámetros CIEL*a*b* 59.3/12.5/9.5).

En esta comunicación se presenta la utilización de una ruta de descomposición metal-orgánica MOD (Metal Organic Decomposition) aplicada a la síntesis de pigmentos cerámicos rosas y naranja de base perovskita $CaTiO_3$ dopados con cromo y vanadio respectivamente, comparadas con la síntesis convencional cerámica y la coprecipitación amoniacal de

los mismos precursores. La ruta MOD, está basada en la formación de quelatos policarboxilato-metal, entre un ácido policarboxílico añadido a una disolución de sales solubles de los metales (usualmente nitratos). Prescinde de etapas de condensación por adición de un poliol de la ruta Pechini (6) y evita o minimiza los procesos de recristalización de la coprecipitación amoniacal de mezcla de sales solubles (preferentemente nitratos), que se utiliza como referencia, así como respecto de la llamada "ruta nitrato" de secado de una disolución acuosa de nitratos de los cationes precursores. El objetivo es utilizar la ruta MOD en la producción de tintas capaces de generar in-situ el pigmento durante la calcinación del vidriado así como en la síntesis de los pigmentos calcinados.

2. EXPERIMENTAL.

Las muestras se prepararon por tres tipos de metodología:

- MOD ruta metalorgánica cuyo diagrama de flujo experimental así como precursores utilizados se indica en la Figura 1. Las muestra con oxálico se designan OX y las con ácido cítrico se referencian CIT junto con la concentración molar añadida y la temperatura, así la muestra CIT 0,25 1000 indica que es la muestra MOD con ácido cítrico añadido en una proporción (cítrico:suma de cationes)=0,25 y calcinada a 1000°C/3h.

- CO ruta de coprecipitación amoniacal CO, similar a la anterior pero sin adición de agente quelante (x=0).

- CE ruta cerámica CE a partir de anatasa, carbonato de calcio y óxido de cromo Cr_2O_3 o de metavanadato de amonio NH_4VO_3 suministrados por PANREAC S.A. (calidad para análisis). En este caso los precursores se homogeneizan en molino de bolas en medio acetona, los polvos obtenidos al evaporar al aire la suspensión se calcinaron a la temperatura de 1000°C/3h en horno eléctrico.

Se prepararon las siguientes muestras en polvo y aplicaciones serigráficas que en el caso de la ruta MOD se indican en la Figura 1 en negrita:

- Muestras (I): aplicación directa como tinta de la emulsión obtenida como tinta cerámica por serigrafía (48hilos/cm) sobre soporte cerámico esmaltado con vidriado de monoporosa sin cocer.

- Muestras (II): aplicación como tinta en serigrafía 48 h/cm obtenida con polvo estabilizado mediante un tratamiento de carbonización o charring (6) a 500°C/1h dispersado en dietilenglicol (DEG) en proporción másica (polvo seco:DEG)=2:5.

- Muestras (III): aplicación por la técnica Doctor Blade de esmalte conteniendo un 5% en peso de los polvos calcinados a 500°C, en vidriado convencional de monococción cerámica monoporosa de composición en el sistema CaO-ZnO-SiO₂ que madura a 1080°C.

- Muestras (IV): aplicación en esmalte como en III pero utilizando los polvos calcinados a 1000°C/3h (ver Figura 1).

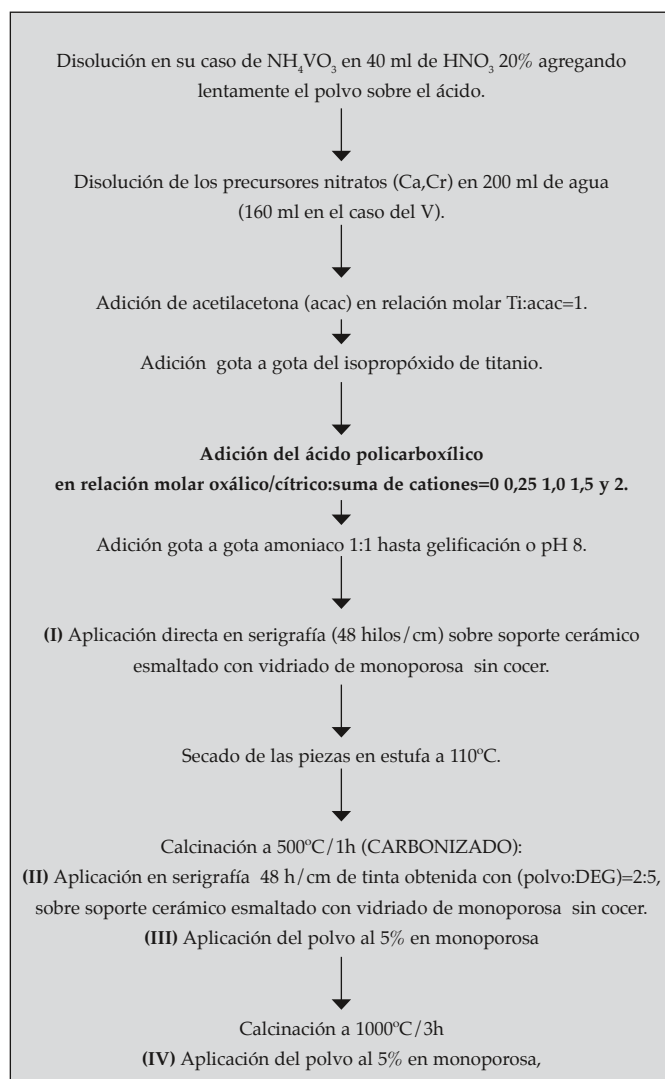


Figura 1. Diagramas de flujo de la preparación de polvos MOD.

Los materiales se han caracterizado mediante las siguientes técnicas:

a) DRX (Difracción de Rayos X) realizada en un difractor Siemens D5000 con radiación Cu K_α en el intervalo $20^\circ\text{-}70^\circ$ 2θ con velocidad de barrido de $0.05^\circ/2\theta/\text{s}$, con 10 s por etapa de detección y a 40 kV y 20 mA. El tamaño de cristalito de las fases con cristalización incipiente, se midió utilizando el método de Scherrer mediante la ecuación 1:

$$D = \frac{K\lambda}{B_{1/2} \cos \Theta_B} \quad (\text{ec. 1})$$

Donde D es el tamaño de grano promedio, Θ_B es el ángulo de Bragg, λ es la longitud de onda de rayos x utilizada y K es una constante dependiente de la geometría de la celda elemental cuyo valor típico oscila entre 0,85 y 0,99. $B_{1/2}$ es la anchura del pico de difracción considerado medida a media altura corregida por la anchura de referencia para cuarzo en las mismas condiciones de difracción (11).

b) Baldosas cerámicas esmaltadas y coloreadas al 5% en peso de pigmento, mediante una frita de monoporosa, cuya composición queda dentro del sistema CaO-ZnO-SiO_2 que madura a 1.080°C . Tanto los polvos como las muestras esmaltadas se evaluaron colorimétricamente mediante los parámetros CIE $L^*a^*b^*$ utilizando iluminante D65. En este método L^* mide la claridad (100=blanco, 0=negro) y a^* y b^* miden el croma ($-a^*$ =verde,

$+a^*$ =rojo, $-b^*$ =azul, $+b^*$ =amarillo) (12).

c) Espectroscopia UV-Vis-NIR de los polvos y de las muestras esmaltadas descritas anteriormente, medidas en un equipo Lambda 2000 suministrado por Perkin Elmer mediante la técnica de reflectancia difusa.

d) Microscopia electrónica de barrido MEB, en un microscopio electrónico LEO-440i., dotado con un detector de energías dispersivas de rayos-X (EDX).

e) Microscopia electrónica de transmisión (MET), en un microscopio electrónico Hitachi H600 100 kV que permite obtener plantillas de difracción de electrones en área seleccionada (SADP).

f) Superficie específica B.E.T. (13) obtenida mediante un equipo Gemini V dotado de sistema de desorción de gas Flow Prep 060 suministrado por Micromeritics.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Pigmentos naranja-rojos de V-CaTiO_3 .

En la Tabla I se presentan los resultados de las medidas colorimétricas CIE- $L^*a^*b^*$ de las diferentes aplicaciones de las muestras. En general se obtienen tintas que producen intensidades de color aceptables con las tintas por dispersión

Tabla I. PARÁMETROS CIE $L^*a^*b^*$ DE LAS MUESTRAS.

Muestra	CE	CO	x=0,25	x=1	x=1,5	x=2
V-CaTiO₃						
Oxálico						
Serigrafía directa (I)		88,0,9/14,5	89,9/-0,6/7,3	92/-1,9/11,6	91,6/-1,1/6,2	94,4/-3/12,5
Serigrafía polvo 500°C (II)		78,8/5,8/25,2	87,2/0,7/15,7	89,7/0,9/14,6	84,7/2/22,8	87,6/3/24,6
500°C/1h (III)		77,4/5,1/23,5	76,5/4,4/19,1	78,4/5,3/21,5	74,8/5/18,9	77,7/5/21,5
1000°C/3h(IV)	66,1/7,6/21,3	57,3/13,5/18,2	62,3/11,2/17,7	61/11,2/16	59,4/13,5/20,5	60,3/14,2/20,3
Cítrico						
Serigrafía directa (I)		88,0,9/14,5	89,8/-0,8/5,5	90,5/-0,9/2,6	87,1/-0,8/2,9	88,8/-0,6/2,4
Serigrafía polvo 500°C (II)		78,8/5,8/25,2	84,3/2/19,6	85,9/4,2/27,8	82,1/3,9/23,6	89/2,1/21,2
500°C/1h (III)		77,4/5,1/23,5	74,4/5,6/21,4	78,9/4,7/25	66,4/6,6/12,1	69,3/5,9/15,2
1000°C/3h(IV)	66,1/7,6/21,3	57,3/13,5/18,2	59,5/12,3/17,3	59,3/11/14,9	57,5/14/18,9	57,8/12,2/14,7
Cr-CaTiO₃						
Oxálico						
Serigrafía polvo 500°C(II)		69,7/12,5/11,4	74,3/9,4/10,7	78/9,4/14,6	77,6/6,9/10	80/5,7/9,3
500°C/1h (III)		73,7/10,1/12,7	72,1/8,9/16,2	79/5,7/19,1	78,2/8,1/15,8	77,8/7/19,2
1000°C/3h(IV)	69,4/12,7/18	62,6/10,9/12,8	62,2/10,6/12,6	73,6/9,3/16,7	66,3/11,6/14,5	72,6/10,3/15,7
Cítrico						
Serigrafía(II)		67,7/12,5/11,4	71,9/12,1/12,8	75,7/11/17,6	76,6/7,7/13,5	75,8/8,7/12,6
500°C/1h(III)		73,7/10,1/12,7	71,7/14,5/15	77,8/7,9/21	77,4/8,4/18,3	77,2/8,4/18,6
1000°C/3h(IV)	69,4/12,7/18	62,6/10,9/12,8	64,2/12,3/11,1	70,3/9,6/18,8	67,1/11,4/16,2	70,2/11/14,7

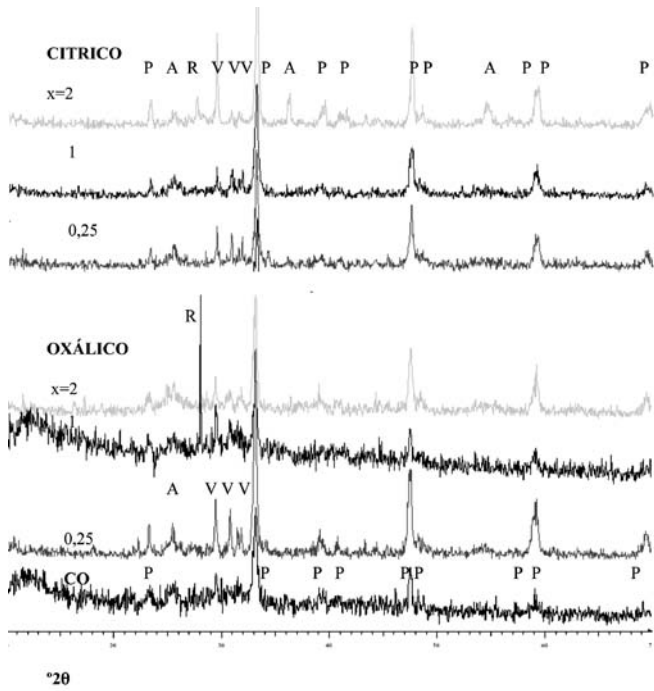


Figura 2. DRX de las muestras V-CaTiO₃ calcinadas a 500°C/1h: P (perovskita CaTiO₃), V (pirovanadato de calcio CaV₂O₇), A (Anatasa TiO₂), R (rutilo TiO₂).

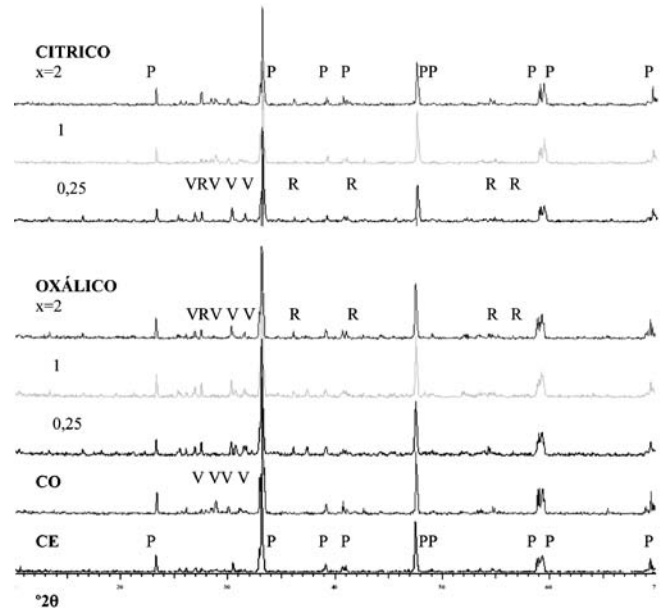


Figura 3. DRX de las muestras V-CaTiO₃ calcinadas a 1000°C/3h: P (perovskita CaTiO₃), V (pirovanadato de calcio CaV₂O₇), R (rutilo TiO₂).

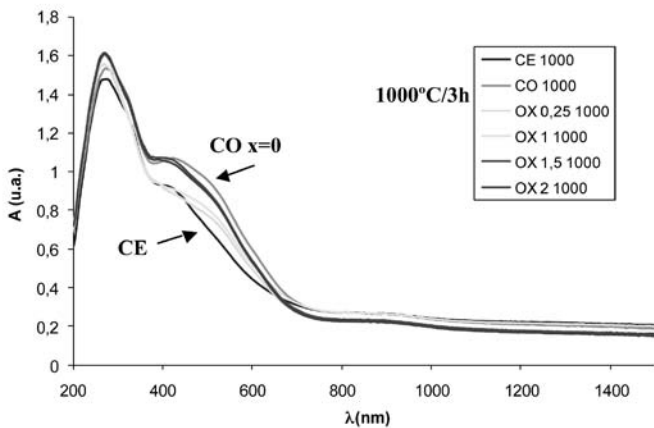
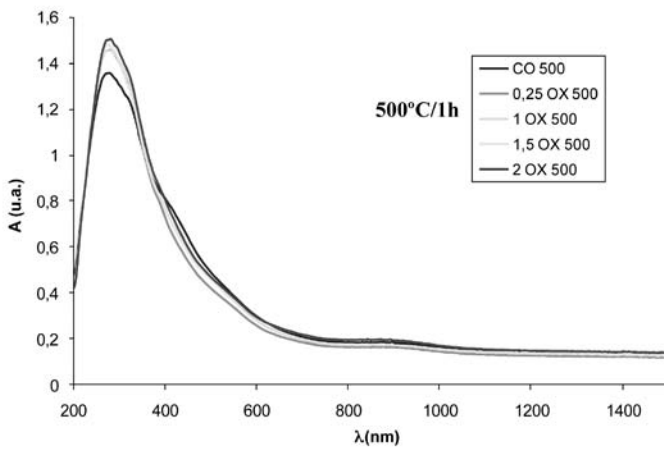


Figura 4. Espectros UV-Vis-NIR de las muestras V-CaTiO₃-OXÁLICO.

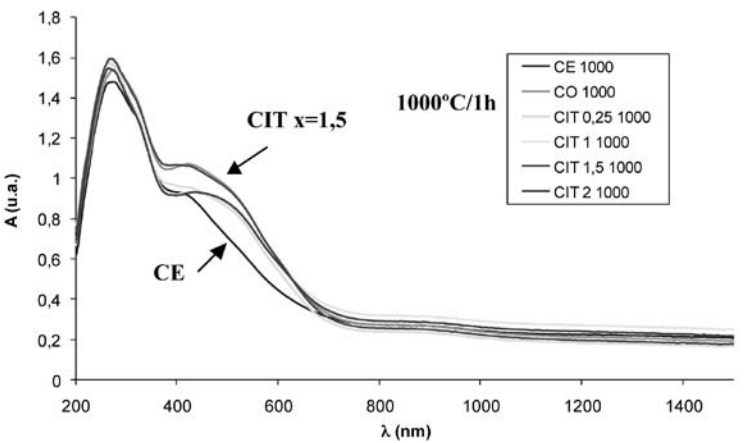
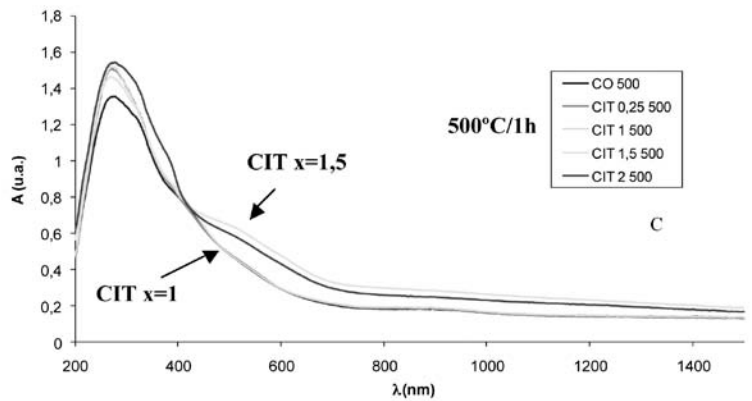


Figura 5. Espectros UV-Vis-NIR de las muestras V-CaTiO₃-CÍTRICO

tipo II ($L^*a^*b^*= 78,8/5,8/25,2$, $84,7/2/22,8$ y $82,1/3,9/23,6$ para CO a 500°C , OX 1,5 500 y CIT 1,5 500 respectivamente) y no tanto en el caso de las aplicaciones directas I ($L^*a^*b^*= 88/0,9/14,5$ muestra CO). La disminución de intensidad en estas se debe más a la baja concentración de sólidos que por falta de reactividad. Se obtienen coloraciones naranja con aplicaciones en esmalte III de polvo calcinado a $500^\circ\text{C}/1\text{h}$ ($L^*a^*b^*=66,4/6,6/12,1$ para la muestra CIT 1,5 500) y mucho más intensas con aplicaciones en esmalte IV de polvo calcinado a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ ($L^*a^*b^*=57,5/14/18,9$ para la muestra CIT 1,5 1000). Las coloraciones naranja óptimas se obtienen con las muestra MOD $x=1,5$ con ambos carboxilatos (OX 1,5 1000 y CIT 1,5 1000), aunque los resultados son similares a CO.

En la Figura 2 se presenta la DRX de los polvos V-CaTiO₃ calcinados a $500^\circ\text{C}/1\text{h}$ y en la Figura 3 calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$. En los polvos a 500°C se detecta la cristalización de la perovskita CaTiO₃ con picos anchos y poco intensos. El método de Scherrer indica tamaños medios de 150 nm para CO y aumenta más en los oxalatos (300 nm para $x=0,25$, 370 nm para $x=1$ y 460 nm para $x=2$) que en cítrico (300 nm para $x=0,25$ y 230 nm para $x=1$ y también $x=2$). Junto a la perovskita se detectan fases residuales de pirovanadato de calcio CaV₂O₇ y de anatasa-rutilo. En los polvos calcinados a 1000°C el

esquema de difracción es similar en todos los casos, con picos más intensos y agudos de perovskita (todos con tamaño de cristalito Scherrer superior a los 900 nm).

En la Figura 4 se presentan los espectros UV-Vis-NIR de las muestras MOD V-CaTiO₃ con oxálico y en la Figura 5 con cítrico. Se observan 2 bandas anchas centradas en 320 nm y 420 nm asociadas a las transferencias de carga $\text{Ti}^{4+}-\text{O}^-$ y $\text{V}^{5+}-\text{O}^-$ respectivamente. La transferencia $\text{V}^{5+}-\text{O}^-$ (420 nm) es la responsable del color naranja. La banda es más intensa en las muestras CO y OX 2 1000°C en el caso de óxálico y CIT $x=1,5$ calcinada a 1000°C en el caso del cítrico, indicando una mayor extensión en la entrada de vanadio en la red. La absorción fundamental de $\text{V}^{5+}-\text{O}^-$ en V₂O₅ (SG Pmmn) se encuentra a 530 nm (14) con V⁵⁺ en coordinación bipirámide trigonal distorsionada (IC=V). En la disolución sólida Ca(V_xTi_{1-x})O₃ el V⁵⁺ presenta coordinación octaédrica y el aumento del campo cristalino de los oxígenos sobre el metal desplaza la absorción a 420 nm.

En la Figura 6 se presenta la microscopía MEB de muestras representativas y en la Figura 7 la microscopía MET y difracción de electrones asociada. En los polvos calcinados a 1000°C se observan agregados de partículas entre 5-20 μm , las

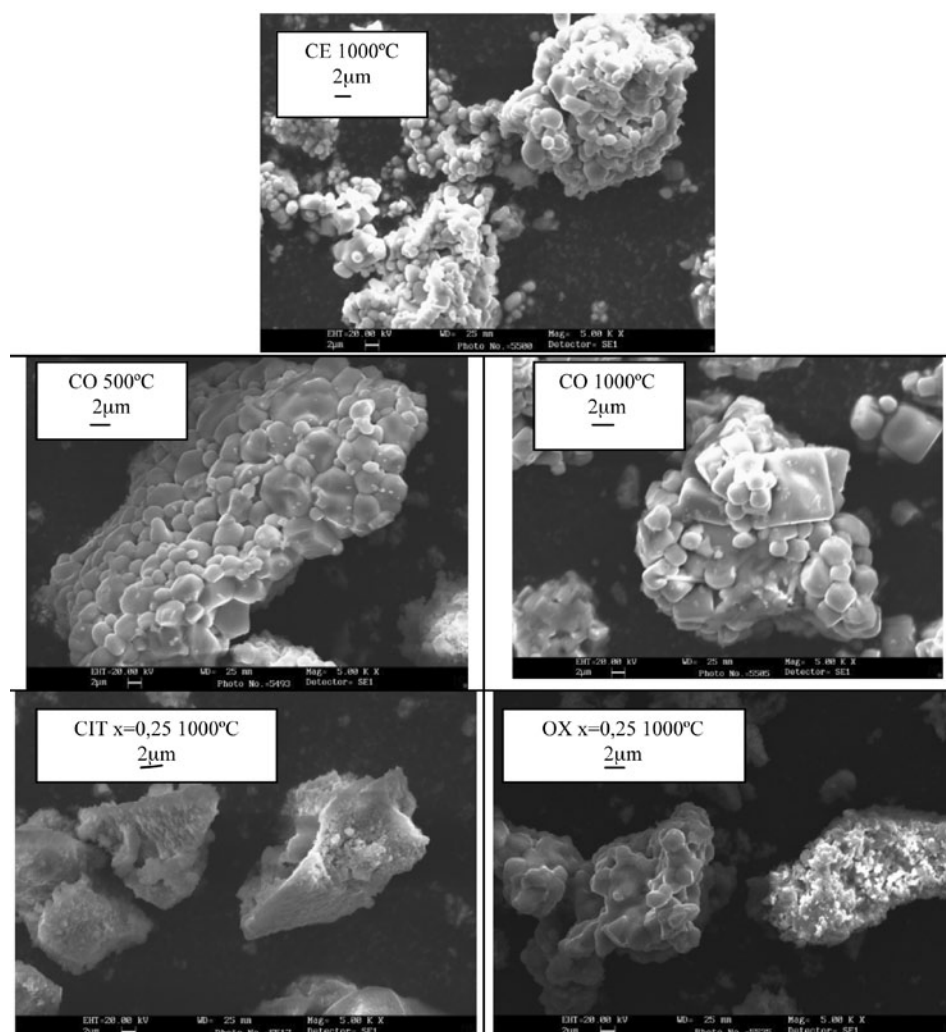


Figura 6. Microscopía MEB de las muestras V-CaTiO₃ indicadas.

partículas son relativamente pequeñas en las muestras MOD oxalatos y citratos; el método de Scherrer indica tamaño de cristalito en torno a 500 nm. La muestra CO presenta, en cambio, partículas ortorrómbicas muy bien cristalizadas. El material cerámico CE calcinado presenta partículas en sinterización de 1 μm de tamaño medio. Los materiales carbonizados a 500°C para las tintas dispersables tipo II presentan particulado nanoestructurado de perovskita, como indica la difracción de electrones del material (Fig. 7), con tamaños de nanopartícula similares en los carboxilatos.

En la Tabla II se presentan los parámetros reticulares y superficie específica de muestras representativas. Las medidas de parámetros de celda unidad de $\text{Ca}(\text{V}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, $x=0,2$ indica

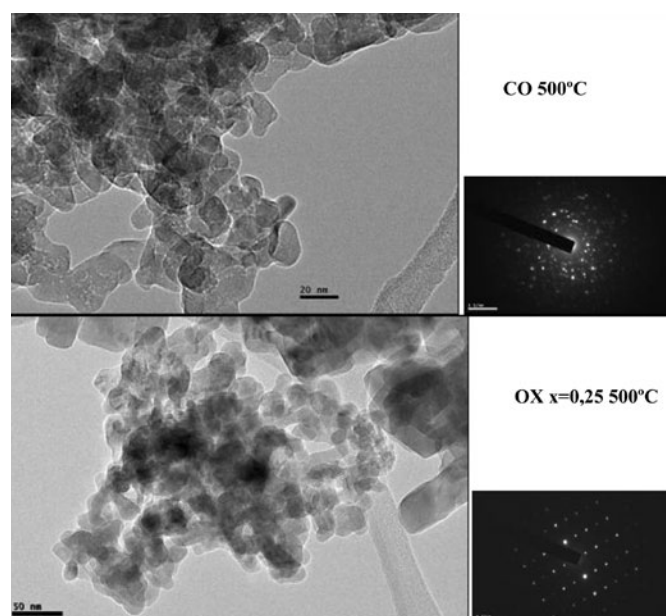


Figura 7. Microscopía TEM y difracción de electrones asociada en las muestras V-CaTiO_3 indicadas.

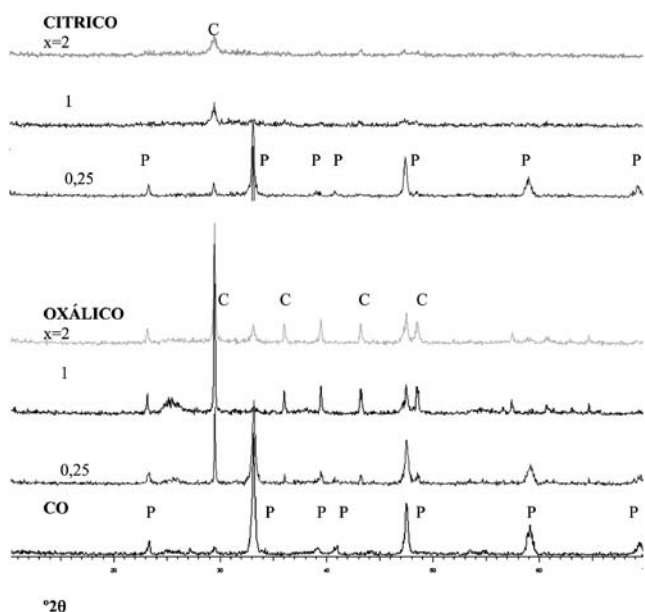


Figura 8. DRX de las muestras Cr-CaTiO_3 calcinadas a 500°C/1h: P (perovskita CaTiO_3), C (calcita CaCO_3)

que la entrada de vanadio disminuye el parámetro c y el volumen de celda unidad de acuerdo con la literatura (15): el Ti^{4+} es sustituido por V^{5+} al entrar en la perovskita CaTiO_3 ya que el radio de V^{5+} (0,54 Å de radio efectivo para IC= VI) (16) es más parecido al de Ti^{4+} (0,605 Å para IC= VI) que Ca^{2+} (1,00 y 1,34 Å para IC=VI y XII respectivamente). Sin embargo, la entrada de V^{5+} en la posición de Ti^{4+} en la estructura perovskita CaTiO_3 , debe asociarse con la eliminación de una vacante de oxígeno con el fin de preservar la electroneutralidad del retículo, lo que limita la disolución sólida a la cantidad de estos defectos presentes en la estructura. Los carboxilatos inducirían bases más defectuosas, con mayor concentración de vacantes oxígeno, y por tanto mayor extensión de entrada de vanadio en la red con aumento del poder pigmentante. La superficie específica es relativamente baja en los materiales calcinados a 1000°C aunque mayor en las muestras MOD de acuerdo con la microestructura anteriormente discutida, que indica una cristalización más desarrollada en la muestra CO sin carboxilatos. Los materiales carbonizados a 500°C presentan valores relativamente altos de superficie específica, superando los 25 m^2/g .

3.2. Pigmentos rosa de Cr-CaTiO_3 .

En la Tabla I se presentan los resultados de las medidas colorimétricas CIE- $L^*a^*b^*$ de las diferentes aplicaciones de las muestras Cr-CaTiO_3 . Se obtienen coloraciones de intensidad aceptable (en torno a $L^*=70$ y $a^*=12$) con las tintas obtenidas por aplicaciones tipo II de dispersión del polvo carbonizado en dietilenglicol ($L^*a^*b^*=69,7/12,5/11,4$, $74,3/9,4/10,7$ y $71,9/12,1/12,8$ para muestras CO, OX 0,25 500 y CIT 0,25 500 respectivamente). Mejoran las coloraciones rosa (a^* aumenta a valores en torno a 14) en aplicaciones en esmalte tipo III del polvo carbonizado ($L^*a^*b^*=71,7/14,5/15$ en muestra CIT 0,25 500). Por último, se intensifican las coloraciones (L^* en torno a 65) en las aplicaciones en esmalte tipo IV con polvo calcinado

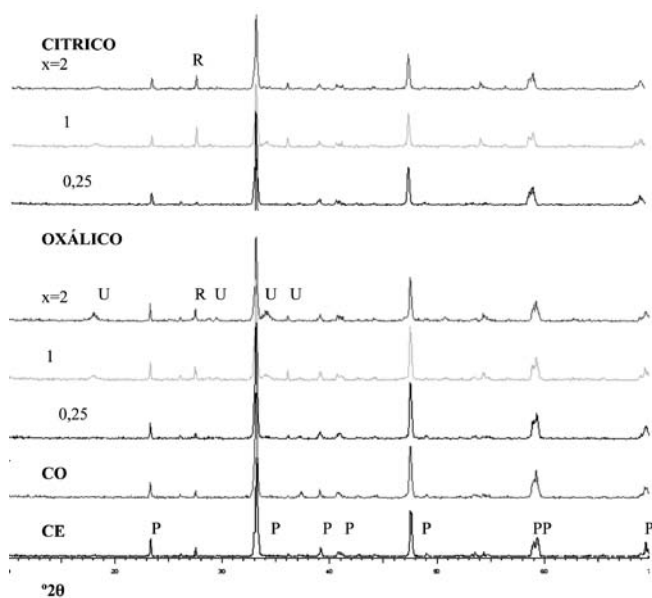


Figura 9. DRX de las muestras Cr-CaTiO_3 calcinadas a 1000°C/3h: P (perovskita CaTiO_3), R (rutilo TiO_2), U (no identificado).

a 1000°C ($L^*a^*b^*=64,2/12,3/11,1$ en muestra CIT 0,25 1000). Los valores óptimos se obtienen con las muestras MOD $x=0,25$ aunque son similares a la muestra coprecipitada sin adición de policarboxilatos CO.

En la Figura 8 se presenta la DRX de las muestras Cr- CaTiO_3 calcinadas a $500^\circ\text{C}/1\text{h}$ y en la Figura 9 calcinadas a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$.

En los polvos carbonizados a 500°C con valores de acomplejación molar $x < 0,5$ se detecta perovskita CaTiO_3 con picos anchos y de baja intensidad: el método de Scherrer indica tamaños medios de 370 nm para CO y disminuye ligeramente en OX 0,25 500 (263 nm) y aumenta en cítrico (370 nm para CIT 0,25 500). En las muestras MOD se detecta la cristalización intensa de calcita CaCO_3 en el caso de los oxalatos y muy débil en los citratos. Para valores de acomplejación molar $x > 0,5$ no se detecta la cristalización de perovskita en las muestras, presentando una intensa cristalización de calcita en oxálico y un aspecto amorfo con un pico débil y ancho asociado a calcita en cítrico (Fig. 8).

Los polvos calcinados a 1000°C presentan, en todos los casos, fases residuales de rutilo y picos muy débiles no identificados en las muestras MOD con oxalatos que aumentan ligeramente su intensidad con x (Fig. 9).

En la Figura 10 se presentan los espectros UV-Vis-NIR de las muestras Cr- CaTiO_3 MOD con oxálico y en la Figura 11 con cítrico. Se observa una banda de transferencia de carga a 270 nm muy intensa en el ultravioleta, bandas intensas a 390

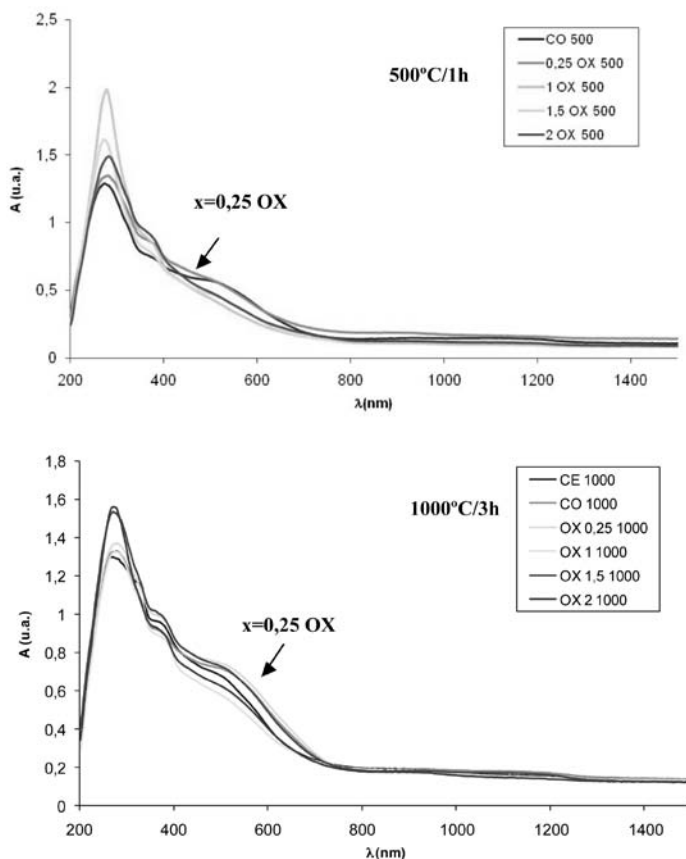


Figura 10. Espectros UV-Vis-NIR de las muestras Cr- CaTiO_3 -OXÁLICO.

TABLA II. PARÁMETROS RETICULARES Y SUPERFICIE ESPECÍFICA DE LAS MUESTRAS INDICADAS.

MUESTRA	BET (m^2/g)	Parámetros reticulares CaTiO_3 (SG Pnma)			
		a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
Patrón (Ficha 22-0153)		5,4450	7,64360	5,38120	223,78
V-CaTiO_3					
CE 1000°C	0,58(2)	5,441(3)	7,644(4)	5,370(6)	223,34
CO 1000°C	0,476(6)	5,434(3)	7,642(4)	5,382(6)	223,49
OX 0,25 500°C	27,64(5)				
OX 0,25 1000°C	3,26(1)				
CIT 0,25 1000°C	1,58(1)				
Cr-CaTiO_3					
CE 1000°C	5,02(2)	5,442(3)	7,642(2)	5,375(5)	223,53
CO 500°C	21,78(5)				
CO 1000°C	4,412(6)	5,433(5)	7,644(4)	5,383(7)	223,43
OX 0,25 1000°C	5,63(2)				
CIT 0,25 1000°C	4,25(2)				

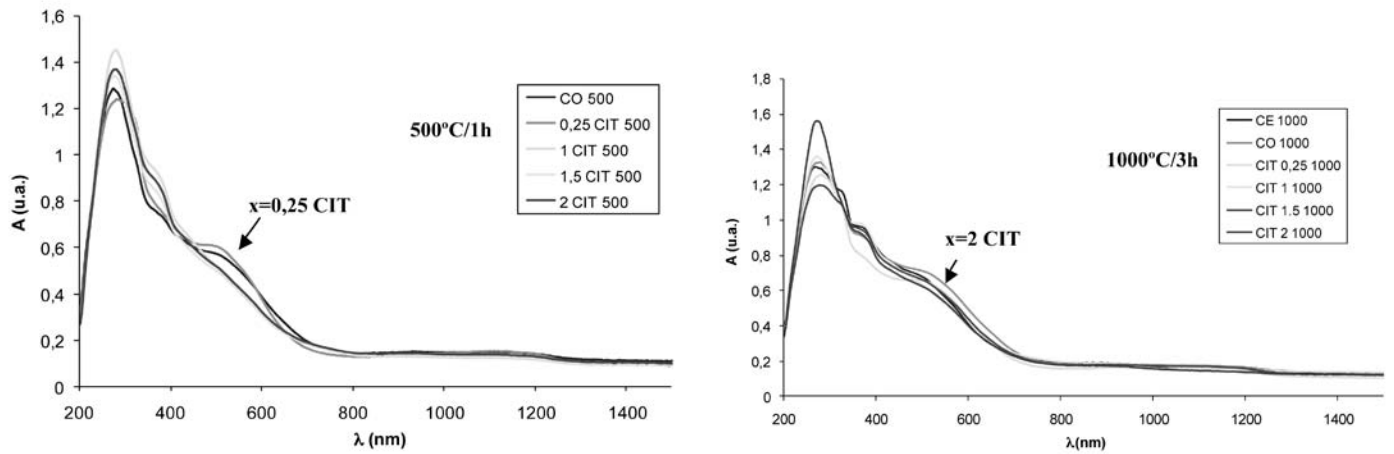


Figura 11. Espectros UV-Vis-NIR de las muestras Cr-CaTiO₃-CíTRICO.

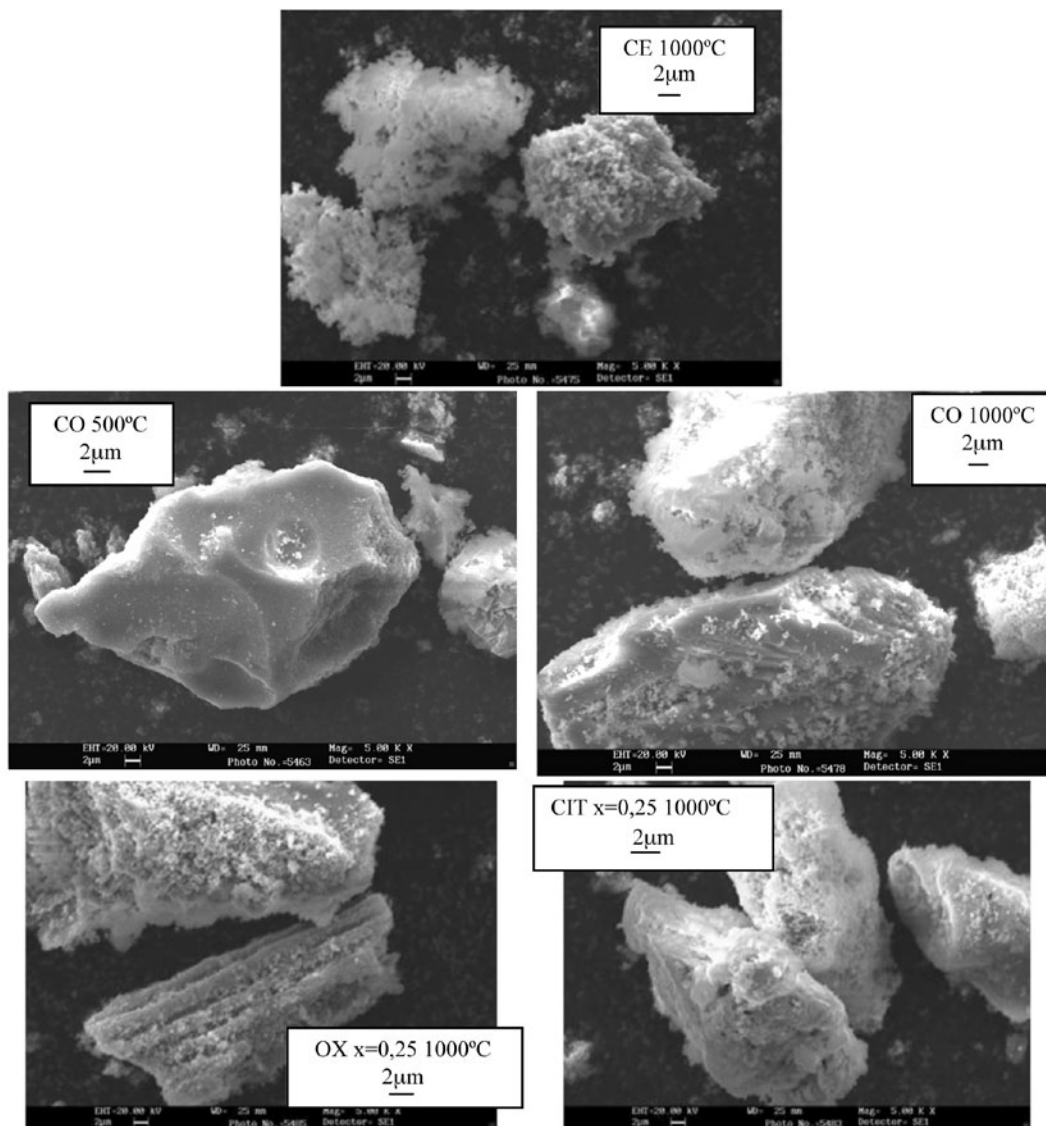
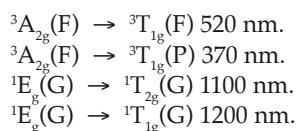


Figura 12. Microscopía MEB de las muestras indicadas

y 520 nm en el visible y bandas débiles a 1000 y 1200 nm en el infrarrojo. Estas bandas se asocian a Cr^{4+} en coordinación octaédrica (17-21):



El aspecto general de los espectros indica una intensidad de las bandas de absorción ligeramente superior en el caso de las muestras CO y MOD $x=0,25$, siendo esta última la de mayor intensidad de la banda de 520 nm, que indica una mayor estabilización de Cr^{4+} y por tanto una mejor capacidad pigmentante observada en las medidas $\text{CIEL}^*a^*b^*$.

En la Figura 12 se presenta la microscopía MEB de muestras representativas y en la Figura 13 la microscopía MET y difracción de electrones asociada. En los polvos CO y MOD se observan agregados de partículas entre 15-30 μm , de aspecto monolítico a 500°C. En las muestras calcinadas a 1000°C crecen partículas de tamaño inferior a 1 μm tapizando la superficie del material. El material cerámico presenta agregados esponjosos de tamaño inferior a los de CO y MOD (entre 10-20 μm), en los que pueden observarse partículas submicrométricas. Los materiales carbonizados a 500°C, utilizados en la preparación de las tintas dispersables tipo II, presentan particulado nanoestructurado de perovskita (como indica la difracción de electrones), con tamaños de nanopartícula inferiores en las muestras MOD con policarboxilatos (Fig. 13).

En la Tabla II se presentan los parámetros reticulares y superficie específica de muestras representativas. Las medidas de parámetros de celda unidad de $\text{Ca}(\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ $x=0,01$ sólo se hace perceptible una ligera contracción de red (parámetro

c en CE y a en CO) lo que está de acuerdo con la entrada preferente de $\text{Cr}^{4+}(\text{IC}=\text{VI})=0,55\text{\AA}$ por $\text{Ti}^{4+}(\text{IC}=\text{VI})=0,605\text{\AA}$ frente a $\text{Cr}^{3+}(\text{IC}=\text{VI})=0,615\text{\AA}$ (radios Shannon (16)). La superficie específica es relativamente alta, de acuerdo con la microestructura esponjosa observada en estos materiales. Los materiales carbonizados presentan valores relativamente altos de superficie específica, superando los 20 m^2/g .

4. CONCLUSIONES.

La preparación mediante síntesis MOD permite el desarrollo de tintas tipo emulsión a partir de los materiales crudos (aplicaciones tipo I), de tintas de dispersión con los materiales tratados a 500°C (tratamiento de carbonización o charring) (aplicaciones tipo II), así como pigmentos calcinados estables en vidriados cuando los tamaños de partícula presentan tamaños y grados de cristalización suficientes tras ser calcinados a 500°C o 1000°C.

En el caso de la perovskita de CaTiO_3 modificada con un 20% de vanadio en la posición del Ti, se obtienen emulsiones del tipo I de relativa capacidad pigmentante considerando la baja concentración de sólidos en la misma ($L^*a^*b^*=88/0,9/14,5$ muestra CO), al ser depositadas por serigrafía (48 hilos/cm) sobre un esmalte crudo de bicocción (1050°C). Los materiales calcinados a 500°C dispersados rinden coloraciones naranja. Aplicados como pigmentos calcinados al 5% en un vidriado de monoporosa (1080°C) los materiales a 500°C presentan perovskita de baja cristalinidad cuya resistencia a los vidriados es baja, produciendo coloraciones de intensidad moderada ($L^*a^*b^*=78,8/5,8/25,2$, $84,7/2/22,8$ y $82,1/3,9/23,6$ para CO a 500°C, OX 1,5 500 y CIT 1,5 500 respectivamente). La calcinación a 1000°C produce pigmentos naranja estables frente a los vidriados ($L^*a^*b^*=57,5/14/18,9$ para la muestra CIT 1,5 1000). Las muestras con acomplejación molar $x=1,5$ con policarboxilatos destacan por sus capacidades pigmentantes.

En el caso de la perovskita de CaTiO_3 modificada con un 1% de cromo en la posición del Ti, se obtienen tintas por dispersiones de los materiales calcinados a 500°C (aplicación tipo II) que rinden coloraciones rosa ($L^*a^*b^*=69,7/12,5/11,4$, $74,3/9,4/10,7$ y $71,9/12,1/12,8$ para muestras CO, OX 0,25 500 y CIT 0,25 500 respectivamente), aplicadas por serigrafía sobre esmalte de bicocción (1050°C). En la aplicación como pigmentos calcinados los materiales calcinados a 500°C o no cristalizan o presentan cristalizaciones de perovskita de baja cristalinidad detectándose la cristalización de calcita con picos intensos en oxalatos y materiales amorfos con cítrico, por lo que presentan baja capacidad pigmentante en vidriados de monoporosa ($L^*a^*b^*=71,7/14,5/15$ en muestra CIT 0,25 500). La calcinación a 1000°C produce rosas estables frente a los vidriados ($L^*a^*b^*=64,2/12,3/11,1$ en muestra CIT 0,25 1000). Las muestras con acomplejación molar $x=0,25$ con policarboxilatos destacan por sus capacidades pigmentantes.

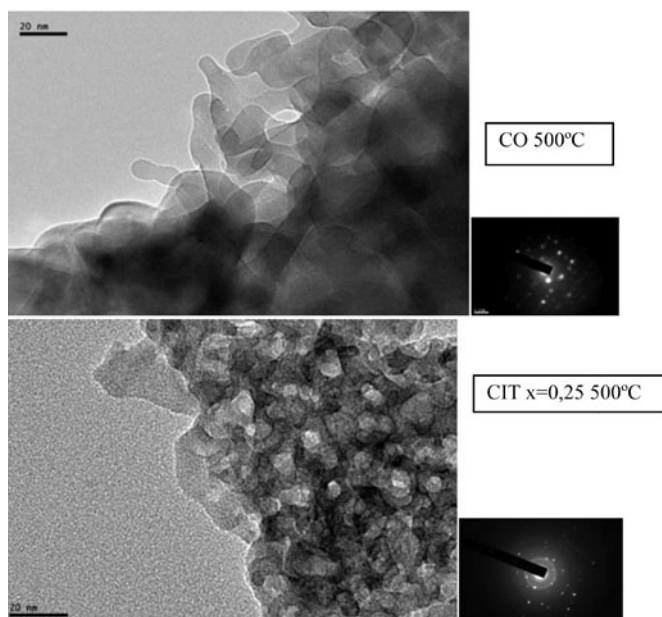


Figura 13. Microscopía MET y difracción de electrones asociada en las muestras indicadas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de la investigación a la FUNDACION CAJA CASTELLÓN-UJI (proyecto P1-1B2010-09).

REFERENCIAS.

- G. Monrós, J.A. Badenes, A. García, M.A. Tena, El color de la Cerámica. Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica, pp. 146-179. ed. Universitat Jaume I, 2003, ISBN 84-8021-449-X.
- G. Monrós, J. Carda, M. A. Tena, P. Escribano, J. Alarcón, Unconventional Methods of obtaining Ceramic Pigments from Gels, Tile and Brick International 6 39-40 (1990).
- S.G. Doh, E.B. Kim, B.H. Lee, J.H. Oh, "Characteristics and synthesis of Cu-Ni ferrite nanopowders by coprecipitation method with ultrasound irradiation ", J. of Magnetism and Magnetic Materials 272 2238-2240 (2004).
- A. García, M. Llusar, J. Badenes, M.A. Tena, G. Monrós, Encapsulation of hematite in zircon by microemulsion and Sol-Gel methods, J. of Sol-Gel and Tech. 27(3) 267-276 (2003).
- E. López- Navarrete, A.R. González- Elipe, M. Ocaña, Non-conventional synthesis of Cr-doped SnO₂ pigments. Ceramics International, 29 385-392 (2006).
- 50 B. Keppler, Tumour-inhibiting platinum (II) oxalate complexes, European Patent Application number PCT/EP2003/006323, 2003.
- T.M. Field, J.L. McCourt, W.A. McBryde, Composition and Stability of Iron and Copper Citrate Complexes in Aqueous Solution, Can. J. Chem. 52 3119-3124 (1974).
- R. Riedel, I-Wei Chen, Vol 1. Structures (eds.), Wiley-VCH, ISBN 978-3-527-31155-2, 2008.
- C. Gargori, R. Galindo, M. Llusar, S. Cerro, A. García, G. Monrós, Chromium-calcium titanate red ceramic pigment., Advances in Science and Technology, 68 208-212 (2010).
- C. Gargori, S. Cerro, R. Galindo, A. García, M. Llusar, J. Badenes, G. Monrós, New vanadium doped calcium titanate ceramic pigment, Ceramics International, Ceramics International 37 3665-70 (2011).
- E. Schafner, M. Zehetbauer, Characterization of nanostructured materials by x-ray line profile analysis, Rev. Adv. Mater. Sci. 10 28-33 (2005).
- CIE Comission International de l'Eclairage, Recommendations on Uniform Color Spaces, Color Difference Equations, Psychometrics Color Terms. Supplement n° 2 of CIE Pub. N° 15 (E1-1.31) 1971, Bureau Central de la CIE, Paris (1978).
- S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers., J. Am. Chem. Soc., 60 309-319 (1938).
- C.V. Ramana, B.S. Naidu, O.M. Hussain, R. Pinto, Low-temperature growth of vanadium pentoxide thin films produced by pulsed laser ablation, J. Phys. D: Appl. Phys. 34(7) L35-L38 (2001).
- Meng-Han Lin, Ming-Chi Wu, Chen-Hsi Lin, Tseung-Yuen Tseng, Effects of Vanadium Doping on Resistive Switching Characteristics and Mechanisms of SrZrO₃-Based Memory Films, IEEE Transactions on Electron Devices, 57(8) 1801-1808 (2010).
- R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Effective Ion Radii in Oxides and Fluorides, Acta. Cryst. 8 925-945 (1969).
- F. Matteucci, C. Lepri Neto, M. Dondi, G. Cruciani, G. Baldi, A.O. Boschi, Colour development of red perovskite pigment Y(Al,Cr)O₃ in various ceramic applications, Advances in Applied Ceramics, 105(2) 99-106 (2006).
- G. Pfaff, Synthesis of Calcium Titanate Powders by Sol-Gel Process, Chem. Mater. 6 58-62 (1994).
- R. Galindo, C. Gargori, M. Llusar, A. García, J. Badenes, G. Monrós, Ecopigmentos cerámicos verdes y amarillos de Pr₂Mo₂O₉ dopados con calcio obtenidos en presencia de mineralizadores y por coprecipitación química. Bol. Soc. Esp. Ceram V., 29 5219-228 (2011)
- S. Mestre. M.D. Palacios, P. Agut, Síntesis de un pigmento rojo a partir de nanopartículas de oro, Bol. Soc. Esp. Ceram V., 51(2) 75-82 (2012)
- G. Monrós, H. Pinto, J. Badenes, M. Llusar, M.A. Tena, Chromium(IV) stabilisation in new ceramic matrices by coprecipitation method: application as ceramic pigments, Z. Anorg. Allg. Chem. 631 2131-2135 (2005).

Recibido: 20/01/2012
 Aceptado: 16/11/2012

