

**NUEVOS PIGMENTOS DE PEROVSKITAS
CaMO₃, M=Ti,Zr, DOPADAS CON METALES DE
TRANSICIÓN.**

C. Gargori, S. Cerro, R. Galindo, A. García, M. Llusar, G. Monrós,

Dpto. Química Inorgànica y Orgànica, Universidad Jaume I, Castellón (España)

1. INTRODUCCIÓN.

La perovskita es una estructura cristalina que debería añadirse a la clasificación DCMA de pigmentos cerámicos [1] ya que su utilización es bien conocida desde que R.A. Eppler [2] desarrolló pigmentos negros basados en la perovskita $(\text{Sr,Ca})\text{MnO}_3$ a partir de óxidos y carbonatos mezclados con mineralizadores convencionales, calcinados a 730°C durante 3 horas. Posteriormente otras perovskitas como neodimatos y titanatos se han propuesto como pigmentos cerámicos [3]. La perovskita ABO_3 es idealmente una fase cúbica, pero presenta una distorsión ortorrómbica (Grupo Espacial: Pnma). El catión A (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) ocupa idealmente el vértice del cubo y otro B (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+}) el centro, los oxígenos ocupan el centro de las caras.

En el presente trabajo se estudian nuevos pigmentos de perovskitas CaMO_3 , $\text{M}=\text{Ti,Zr}$ dopadas con metales de transición tales como hierro o cromo que actúan como agentes cromóforos en presencia de mineralizadores. Los materiales se obtuvieron por vía cerámica y mediante coprecipitación alcalina.

2. EXPERIMENTAL Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Se han preparado composiciones de CaMO_3 $\text{M}=\text{Ti, Zr}$ modificadas por introducción de metales de transición Fe y Cr substituyendo a M, se ha utilizado como agente mineralizador NH_4Cl en una proporción molar de 0,5 mol por peso fórmula y se han utilizado tanto el método tradicional cerámico (CE) a partir de carbonatos y óxidos como un método no convencional de coprecipitación alcalina (COP) partiendo de una disolución de nitratos, a la que se añade gota a gota isopropóxido de titanio o acetato de circonio y se alcaliniza a pH 8 con amoníaco, los materiales secos se calcinaron a 1000 y 1200°C sucesivamente con 3 horas de mantenimiento. Los polvos se caracterizaron por difracción de rayos x, espectroscopia UV-Vis-NIR y micrografía con lupa binocular (x40) de polvos. Las baldosas vidriadas en monoporosa convencional al 5% de los materiales calcinados, fueron evaluadas colorimétricamente con la metodología $\text{CIEL}^*\text{a}^*\text{b}^*$.

En la introducción de hierro en CaTiO_3 se observa la cristalización de la perovskita CaTiO_3 junto a pseudobrookita Fe_2TiO_5 y rutilo, al aumentar la cantidad de hierro los picos de pseudobrookita aumentan indicando que la disolución sólida de Fe en la perovskita no se produce (Fig. 2). Se obtienen coloraciones amarillas ($\text{L}^*\text{a}^*\text{b}^*=65/16/17$ en la muestra COP con 0,2 mol de Fe por peso fórmula) y rosas ($\text{L}^*\text{a}^*\text{b}^*=59/11/13$ para COP con 1 mol de hierro por peso fórmula) (Fig. 1). La sustitución de Ti por Cr en CaTiO_3 produce coloraciones rojo-rosa con poco Cr ($\text{L}^*\text{a}^*\text{b}^*=46/14/2$ para la muestra COP con 0,025 mol de cromo por peso fórmula) y azuladas en alta proporción de Cr ($\text{L}^*\text{a}^*\text{b}^*=45/3/-3$ para la muestra COP con 0,2 mol de cromo por peso fórmula a 1200°C) (Fig. 1). Sin embargo en ambos casos la difracción del polvo sólo presenta picos de perovskita indicando una solubilidad completa del cromo (banda a 600 nm de Cr(IV) en espectro UV-Vis-NIR de Fig. 2).

En la sustitución de Zr por Fe en CaZrO_3 , junto a la perovskita aparecen picos de difracción asociados a los polimorfos de circona monoclinica y la metaestable cúbica (en mayor proporción en las muestras COP). Aunque los polvos son rosa (más intensos en las muestras COP, $L^*a^*b^*=50/7/15$ en la muestra COP con 0,2 mol de Fe por peso fórmula a 1200°C) no producen color en el esmalte en monoporosa o colores amarillos suaves, que evidencian la disolución de hierro en el vidriado. Asimismo, en el caso de la sustitución de Zr por Cr en CaZrO_3 , cristaliza perovskita junto a circona monoclinica y cúbica (en mayor proporción en las muestras COP). De la misma manera los polvos presentan coloraciones rojo-rosa tanto en muestras CE como COP ($L^*a^*b^*=40/10/9$ y $L^*a^*b^*=41/9/10$ para muestras CE y COP respectivamente calcinadas a 1200°C) (Fig.1), indicando la obtención de la disolución sólida de cromo en la red de perovskita (banda a 600 nm de Cr(IV) en espectro UV-Vis-NIR de Fig. 2), sin embargo en el esmaltado la coloración es verde asociado al cromo en disolución.

3. CONCLUSIONES

Se han estudiado nuevos pigmentos de perovskitas CaMO_3 , $M=\text{Ti,Zr}$ dopadas con metales de transición tales como hierro o cromo que actúan como agentes cromóforos en presencia de NH_4Cl como mineralizador. Los materiales se obtuvieron tanto por vía cerámica como mediante coprecipitación alcalina. En el caso de los titanatos dependiendo del cromóforo y su concentración se obtienen pigmentos amarillos, marrones-rojos y azulados en vidriados de monoporosa. En el caso de los circonatos, la estabilidad es inferior y aunque la coloración del polvo es similar al de los titanatos homólogos, la coloración en vidriados sólo permite obtener amarillos suaves y verdes de baja intensidad asociados a hierro y cromo respectivamente disueltos en el vidriado.

Fe-CaTiO₃ COP 0,2molFe/fórmula $L^*a^*b^*=62/9/18$	Cr-CaTiO₃ COP 0,025molCr/fórmula $L^*a^*b^*=41,5/4,3/2,3$	Cr-CaTiO₃ CE 0,2molCr/fórmula $L^*a^*b^*=50,0/11,2/11,4$	Fe-ZrTiO₅ COP 1 molFe/fórmula $L^*a^*b^*=43,5/2,8/0,2$	Cr-CaZrO₃ COP 0,5molCr/fórmula $L^*a^*b^*=43,5/2,8/0,2$
$L^*a^*b^*=65/16/17$	$L^*a^*b^*=46/14/2$	$L^*a^*b^*=49,4/2,9/-2,2$	$L^*a^*b^*=56,6/9,8/18,8$	$L^*a^*b^*=71,3/-2,5/14,4$

Figura 1. Fotografías en lupa binocular ($\times 40$) de los polvos y de baldosas esmaltadas con los pigmentos indicados calcinados a $1200^\circ\text{C}/3\text{h}$ con indicación de los valores $L^*a^*b^*$

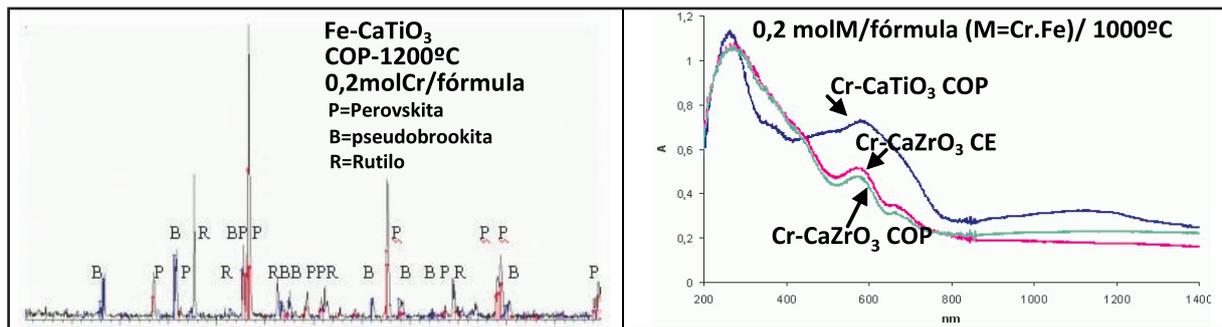


Figura 2. Difracción de rayos x y espectros UV-Vis-NIR de las muestras indicadas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de Fundación Bancaja-UJI (Proyecto P1-1B2010-09) y del Ministerio de Educación (Proyecto MEC 05I403).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] DCMA Classification and Chemical Description of de Mixed Metal Oxide Inorganic Coloured Pigments, 2n ed. "Metal oxides and ceramic colours subcommittee, Dry Color Manufacturer´s Assn.", Washington D.C., 1982.
- [2] R.A. Eppler, Black pigments free of heavy metals, US Patent 06/357959, 1983
- [3] G. Monrós, M. Llusar, A. García, C. Gargori, R. Galindo, Development of new ceramic dyes, Advances in Science and Technology 68(2010)182-193.