

Poster nº 26

PIGMENTOS NANOESTRUCTURADOS DE BASE RUTILO

C. Gargori, R. Galindo, J. Badenes, M.A. Tena, G. Monrós

Dpto. Química Inorgánica y Orgánica, Universitat Jaume I, España.

Palabras clave: nanopartículas, nanoestructurados, pigmento, rutilo.

1. INTRODUCCIÓN.

En la preparación tradicional de pigmentos cerámicos, las materias primas son homogeneizadas y calcinadas para obtener el sistema pigmentante, que es lavado y micronizado para evitar incompatibilidades con las matrices a colorear y optimizar el tamaño de partícula a fin de obtener el mejor rendimiento colorante: tamaños grandes producen coloraciones defectuosas, por el contrario, tamaños de partícula demasiado finos son disueltos y degradados por la matriz (1). Sin embargo, en nuevas aplicaciones del color, tales como las tintas para aplicaciones ink-jet, es necesario operar en disolución o con tamaños en la nano-escala. Sin embargo, usualmente, las nanopartículas obtenidas por procedimientos mecánicos aglomeran de forma excesiva o son disueltas por los vidriados cerámicos, precisando de una adecuada estabilización en emulsiones o suspensiones (2). En el presente trabajo se presenta una estrategia de síntesis basada en el desarrollo de nanopartículas conformando agregados nanoestructurados, bien del sistema pigmentante o bien de mezclas mesoporosas de los precursores, de tamaño adecuado para mantenerse estables frente a la acción de los vidriados en la cocción cerámica o de reaccionar durante la misma para producir de forma autogenerada la partícula pigmentante para tres sistemas pigmentantes basados en el rutilo $(AB)_xTi_{2-x}O_2$: rosa $AB=CrSb$, amarillo $AB=NiSb$ y azul-negro $AB=VW$.

2. EXPERIMENTAL.

Los pigmentos de composición optimizada (2,3) $(VW)_{0,1}Ti_{1,8}O_2$ (Sistema VW), $(NiSb)_{0,1}Ti_{1,8}O_2$ (Sistema NiSb) y $(CrSb)_{0,06}Ti_{1,88}O_2$ (Sistema CrSb) se obtuvieron por hidrólisis hiperácida de alcóxidos de titanio y posterior digestión amoniacal a pH 8. Los polvos hidrolizados se secaron en estufa a 110°C y fueron aplicados por serigrafía de 48 hilos de malla en medio dietilenglicol en una proporción vehículo:polvo=5:2 sobre un esmalte de gres porcelánico, que fue cocido a 1200°C en ciclo convencional de 54 minutos. Los polvos secos se utilizaron directamente y calcinados a 500, 1000, 1100 y 1200°C durante 1 hora fueron en la coloración al 5% en frita para cocción monoporosa.

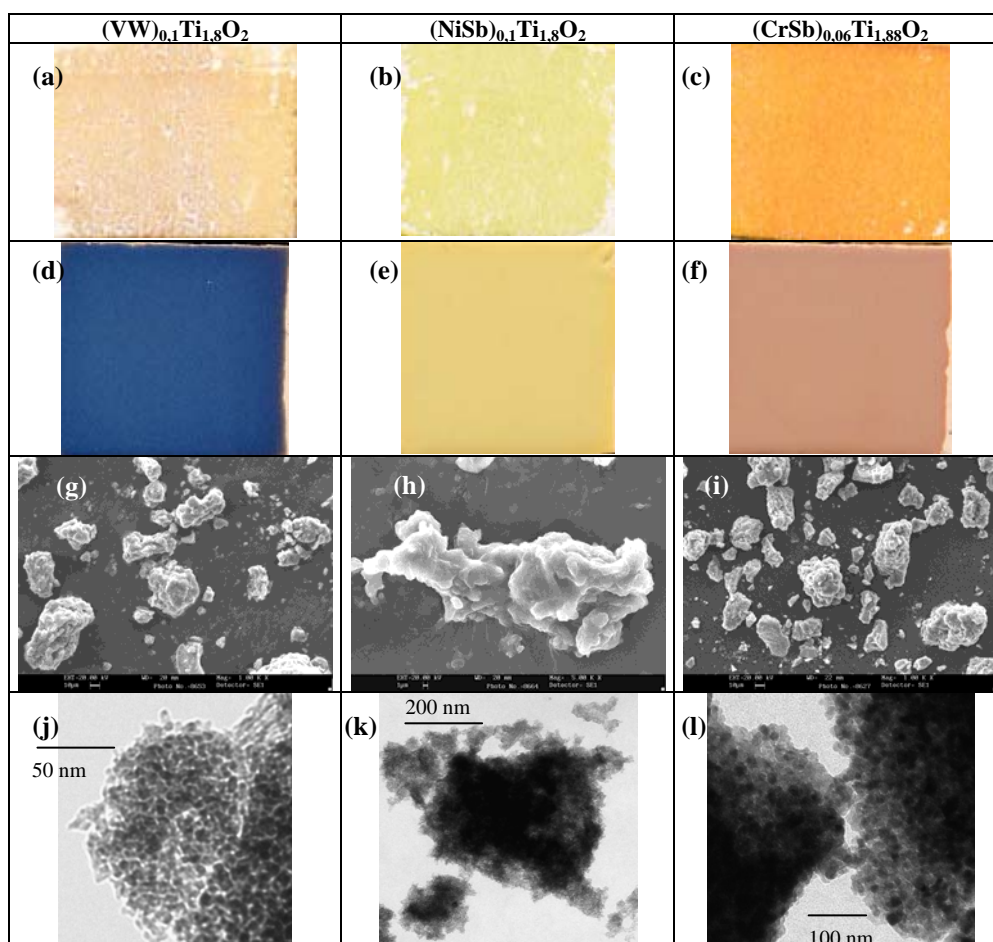
Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos x, así como por microscopía electrónica tanto de barrido (SEM) como de transmisión (TEM) con el fin de analizar las características microestructurales. Los materiales esmaltados se caracterizaron por espectroscopia UV-Vis-NIR por reflectancia difusa y medida de coordenadas colorimétricas CIE $L^*a^*b^*$.

3. DISCUSIÓN Y RESULTADOS.

Los resultados indican la obtención de polvos nanoestructurados con buenos resultados pigmentantes en autogeneración sobre ciclo de gres porcelánico: naranja ($L^*a^*b^*=74/18/41$), amarilla (83/-6/30) para los sistemas CrSb y NiSb respectivamente en el caso de VW se obtienen coloraciones rosa-amarillas (82/3/23) en vez de las azul oscuro (Fig. 1.a, b y c), Los polvos crudos y calcinados a 500, 1000, 1100 y 1200°C durante 1 hora añadidos al 5% en frita para cocción monoporosa, desarrollan coloraciones rosa (67/10/15 a 1000°C), amarilla (78/0/30 a 1100°C) y azul intenso (49/-2/13 a 1200°C) para los sistemas CrSb, NiSb y VW respectivamente (Fig. 1.d,e y f).

Los estudios de difracción de rayos x (no mostrados) indican la cristalización de anatas y de sales amónicas resultado de la digestión amoniacal en los materiales crudos. A 500°C cristalizan en todas las muestras anatasa y rutilo. A temperaturas superiores sólo se detecta rutilo. Las muestras secas presentan microagregados de partículas de tamaño entre 4-20 μm (Fig. 1.g, h y i). Las partículas integrantes de los microagregados son a su vez nanoagregados de partículas entre 3 y 10 nm tanto en los materiales secos como en los estabilizados a 500°C (Fig. j, k y l).

Figura 1. (a, b y c) Fotografía de los polvos serigráficos sobre pasta de gres porcelánico, (d,e,f) Fotografía de las muestras esmaltadas en frita monoporosa convencional de polvos cocidos a la temperatura indicada, (g,h,i) Micrografías SEM de polvos crudos secos, (j,k,l) Micrografías TEM de las muestras estabilizadas a 500°C (j y l) o muestras secas (k).



4. CONCLUSIONES.

Se han desarrollado de pigmentos de base rutilo integrados por microagregados nanoestructurados con nanoprtículas de entre 3-10 nm tanto en los materiales crudos como en los estabilizados a 500°C. Los materiales pueden utilizarse como tinta serigráfica autogenerando en la cocción del substrado coloraciones rosa, amarilla o naranja para los sistemas cromóforos V-W, Ni-Sb y Cr-Sb respectivamente. Los materiales calcinados producen pigmentos de alta intensidad relativa en las composiciones optimizadas desarrolladas de coloración azul, amarilla y naranja para los sistemas cromóforos V-W, Ni-Sb y Cr-Sb respectivamente.

Referencias.

- (1) G. Monrós, J.A. Badenes, A. García, M.A. Tena en El Color de la Cerámica, Publicaciones Universitat Jaume I, Castellón (2003).
- (2) C. Gargori, A. Chusakul, M.A. Tena, R. Galindo, G. Monrós, Self-generation of nanostructured orange rutile ceramic pigments from aquorganic coprecipattion, XIVth Internacional Sol-Gel Conference, Montpellier, 2007, p. 296.
- (3) S. Sorlí, M.A. Tena, J.A. Badenes, J. Calbo, M. Llusar, G. Monrós, Structure of $Ni_xA_{1-3x}B_{2x}O_2$ (A=Ti,Sn;B=Sb,Nb) solid solutions, J. of Europ. Ceram. Soc. 24(2004)2425-2432.