

# POSTER 102 NATURALEZA QUÍMICA DEL PIGMENTO HIERRO-SÍLICE.

R. Galindo, C. Gargori, S. Cerro, A. García, J. Badenes, G. Monrós,  
Dpto. Química Inorgánica y Orgánica, Universidad Jaume I, Castellón (España)

Key words: pigmento cerámico, cristobalita, hematita, disolución sólida.

## 1. INTRODUCCIÓN.

El pigmento cerámico hierro-sílice se utiliza de forma amplia en la coloración en masa de gres porcelánico. Lahuerta (1), considera este pigmento similar al colorante natural "gres de Thiviers" se trata de una mezcla de cuarzo y goetita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) conteniendo del orden del 10% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Lahuerta observa que con la calcinación, la goetita transita a hematita y el cuarzo a cristobalita y considera que el pigmento rojo se debe a una inclusión de hematita submicrométrica en cristobalita. Monrós (3) utilizando el procesado sol-gel en medio acuoso controlan las condiciones de síntesis del material evidenciando una inclusión de hematita con tamaño de partícula del orden de 200 nm en el seno de gránulos sinterizados de partículas de sílice del mismo orden de tamaño, postulando un modelo de sinterización-crecimiento cristalino en este sistema.

En el presente trabajo se analiza el efecto del tipo de fase cristalina asociada al pigmento (cristobalita alfa/beta o cuarzo), el tamaño de cristalito (método Scherrer) o las dimensiones de la celda elemental sobre los valores  $\text{CIEL}^*a^*b^*$  de muestras de coloración en masa en gres porcelánico que se obtienen a partir de sílice coloidal o de cuarzo con adición de mineralizadores tales como  $\text{KNO}_3$  o NaF.

## 2. EXPERIMENTAL Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Se han preparado por el procedimiento tradicional cerámico mezclando cuarzo de 3  $\mu\text{m}$  de tamaño medio de partícula (Sibelco S.A), óxido de hierro (III) (Panreac S.A.) y, en su caso, fundentes ( $\text{KNO}_3$  o NaF suministrados por Panreac S.A.) en un molino de bolas en medio acetona. Asimismo, se han preparado partiendo de sílices coloidales y sales de hierro pigmentos rojos hierro-sílice (2).

Las mezclas con cuarzo se sometieron a calcinación isoterma con el fin de seguir el proceso de formación de cristobalita en los mismos. Las muestras se caracterizaron por Difracción de Rayos X, medida de parámetros reticulares mediante programa , medida de parámetros  $\text{CIEL}^*a^*b^*$  con iluminante C (muestras de gres porcelánico a las que se añaden los materiales en coloración en masa al 3%) y microscopía electrónica de barrido (SEM) con análisis con dispersión de energías de rayos x asociado (EDAX).

En la Tabla I se presenta la evolución de la intensidad de un pico representativo y resultados  $\text{CIEL}^*a^*b^*$  de las muestras con cuarzo. En la Figura 1 se presenta micrografías de las muestras indicadas con análisis EDAX asociados.

De acuerdo con estudios clásicos sobre el tema (3) la transformación de cuarzo a cristobalita se produce a través de la formación de fases amorfas y vítreas. En efecto, la adición de un fundente de bajo punto de fusión permite la cristalización de cristobalita en tratamientos isotermos a 1000°C de sólo dos horas de duración, un fundente de alto punto de fusión relativo como NaF la induce a partir de las 8 horas y sin adición de fundente la cristobalita no transforma con tratamientos de 12 horas, sin embargo se observa una cristalización incipiente en el tratamiento a 1100°C/6h. Los datos  $\text{CIEL}^*a^*b^*$  de la Tabla I indican que la coloración inducida por las muestras al gres porcelánico es independiente de la presencia de cristobalita (valores de  $a^*$  en torno a 10 en todos los casos). Es de notar que las cristalizaciones iniciales de cristobalita son de cristobalita cúbica o  $\beta$ , tratamientos térmicos posteriores indican una transformación a la forma tetragonal o  $\alpha$ . Los estudios SEM-EDAX de la Figura 1.a indican la presencia de partículas de hematita claramente diferenciadas en las muestras con cuarzo.

En las muestras coloidales el nivel de rojo de las coloraciones en masa sobre gres porcelánico son mucho más altas ( $a^*$  en torno a 17:  $L^*a^*b^*=52,8/16,8/14,1$  para COL1

y 54,2/18,7/15,8 para COL2), además la fase cristalina detectada es  $\alpha$ -cristobalita (800 cps para pico  $^{\circ}2\theta=22$ ) junto a hematita (100 cps para pico  $^{\circ}2\theta=33,2$ ) y cuarzo (50 cps para pico  $^{\circ}2\theta=21$ ). Los estudios SEM-EDAX de la Figura 1.b indican la presencia de partículas de hematita claramente diferenciadas en las muestras con cuarzo así como partículas mucho más pequeñas de tamaño coloidal, en efecto los estudios de tamaño de cristalito de la cristobalita medidos mediante el método Scherrer (4) no superan los 50 nm (49,4 y 41,2 nm respectivamente COL 1 y COL2). Los valores de tamaño de celda no indican una variación significativa y es de sentido contrario en las dos muestras analizadas ( $173,5\pm 0,1$  Å COL1 y  $174,16\pm 0,05$  Å COL2 frente a 173,39 Å de la ficha cristobalita 01-077-1317), lo que descarta el modelo de disolución sólida de hierro en sílice.

### 3. CONCLUSIONES

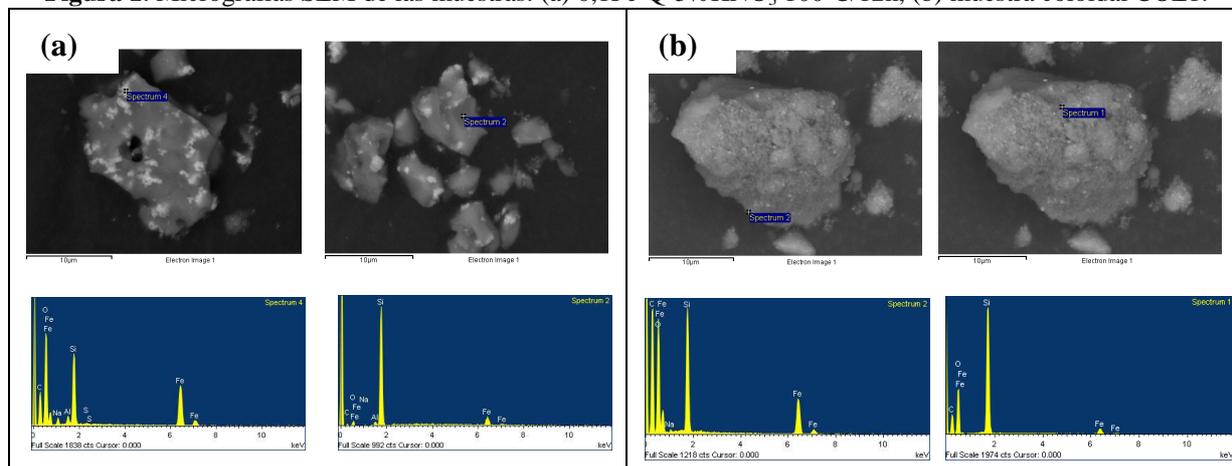
Se confirma el modelo de inclusión de hematita en sílice coloidal o vítrea para el pigmento hierro-sílice siendo el color independiente de la presencia de cristobalita en el sistema que, sin embargo, aparece siempre en el sistema con tamaño submicrométrico como producto de la transformación de la sílice coloidal.

**Tabla I.** Evolución de la intensidad de un pico representativo y resultados CIEL\*a\*b\*.

MUESTRA	1000°C/2h	1000°C/4h	1000°C/8h	1000°C/12h	1100°C/6h
0,1Fe-Q	H(300)Q(2200) 52,1/9,7/11	H(300)Q(2200) 51,9/9,6/11,2	H(300)Q(2000) 50,1/9,8/9,1	H(350)Q(2000) 48,7/10,2/9,3	C(50) H(300)Q(2500) 48)10,3/6,2
0,1Fe-Q 5%KNO <sub>3</sub>	C(250) H(250)Q(700) 47,7/9,9/7,1	C(380) H(250)Q(600) 48,1/9,7/6,8	C(400) H(300)Q(650) 49/9,7/6,8	C(370) H(210)Q(450) 49,3/9,5/6,3	C(200) H(250)Q(1100) 49,7/10/7
0,1Fe-Q 5%KNO <sub>3</sub>	H(200)Q(1500) 50,9/9/8,1	H(250)Q(1400) 47/10/7	C(50) H(300)Q(1500) 48,7/10,1/6,7	C(100) H(250)Q(1250) 52,1/9,7/11	C(200) H(250)Q(950) 47,6/10,1/6,1

FASES CRISTALINA Y PICO MEDIDO (cps): C(cristobalita,  $^{\circ}2\theta=22$ ),H(hematita,33,2),Q (cuarzo,21).

**Figura 1.** Micrografías SEM de las muestras: (a) 0,1Fe-Q-5%KNO<sub>3</sub> 100°C/12h, (b) muestra coloidal COL1.



### Referencias.

1. J. Lahuerta, Tesis Doctoral, Universitat de València, Junio 1993.
2. J. B. Vicent, M. Llusar, J. Badenes, M.A. Tena, M. Vicente y G. Monrós, Oclusión de óxidos cromóforos mediante métodos Sol-Gel: aplicación a la síntesis de rojo hematita-sílice, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 39(2000)83-94.
3. A.G. Verduch, A. G. (1958) Kinetics of cristobalite formation from silicic acid. J. of Amer. Ceram. 50c.41,427-432.
4. E. Schafner and M. Zehetbauer, Characterization of nanostructured materials by x-ray line profile analysis, Rev.Adv.Mater.Sci. 10 (2005) 28-33.