

SÍNTESIS DE PIGMENTOS BASADOS EN EL SISTEMA $ZrO_2-SiO_2-V_2O_5$ MEDIANTE SILICATO DE ZIRCONIO

HONGQUAN ZHANG*‡, LIRONG WANG‡, QIMIN ZHANG‡

Los pigmentos basados en el sistema ZrO_2-SiO_2 poseen las propiedades físicas requeridas para ser usados como colorantes de materiales vidriados. Estos pigmentos destacan por tener una buena estabilidad térmica y química, propiedad que facilita la obtención de muchos colores compuestos mediante su combinación con otros pigmentos. Los pigmentos del sistema ZrO_2-SiO_2 también se comportan como una emulsión de alta calidad en la producción de cerámica; sin requerir colorantes estabilizadores, pueden producir un color brillante al vidriado. A partir de 1948, fecha en que el pigmento azul de zirconio-vanadio se diseñó por vez primera, se han desarrollado muchos otros pigmentos basados en este sistema, por ejemplo, el pigmento amarillo de zirconio-vanadio, el amarillo de zirconio-praseodimio y el rojo de zirconio-hierro. Estos pigmentos se han venido empleando ampliamente tanto en el campo de la construcción y la sanidad como en los esmaltes para la cerámica de uso cotidiano.¹⁻³

Los pigmentos basados en este sistema generalmente se sintetizan a 1000-1150°C de temperatura a partir de una mezcla de ZrO_2 y SiO_2 con el colorante y con el agente mineralizador.⁴ Sin embargo, debido al alto precio del ZrO_2 y del SiO_2 , y a las altas temperaturas que requiere su síntesis, se ha estado tratando de producir estos pigmentos directamente a partir del mineral natural de silicato de zirconio ($ZrSiO_4$) a fin de encontrar un método menos costoso. En este artículo se presentan resultados exitosos de la síntesis de estos pigmentos mediante métodos de resolución con base en un sencillo tratamiento químico.

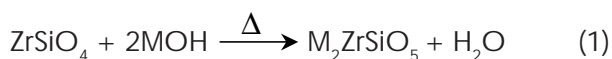
Experimento y método

Materias primas

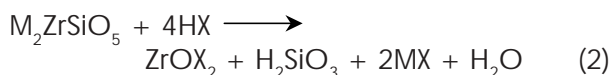
En la presente investigación se empleó el mineral de $ZrSiO_4$ en forma de partículas, con un tamaño inferior al de la malla 325 y con un mínimo 65% de dióxido de zirconio. Se emplearon como agentes alcalinos carbonato de sodio (Na_2CO_3), hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de potasio (KOH). Como agentes ácidos se usaron el ácido clorhídrico (HCl) y el ácido fluorhídrico (HF). El óxido vanádico (V_2O_5) se usó como colorante, y el fluoruro de sodio (NaF) se usó como mineralizador.

Proceso de síntesis

Se efectuó una descomposición del mineral de $ZrSiO_4$, mediante los agentes alcalinos a una temperatura de 800-1150°C, de acuerdo con la siguiente reacción:



donde M es la parte catiónica del agente alcalino. Posteriormente se efectuó la reacción de neutralización con los agentes ácidos:



donde X se refiere a los elementos halógenos. Se ajustó el valor de pH de la solución en un intervalo

*Instituto de Diseño, Universidad Tecnológica de la Mixteca, Oaxaca, México

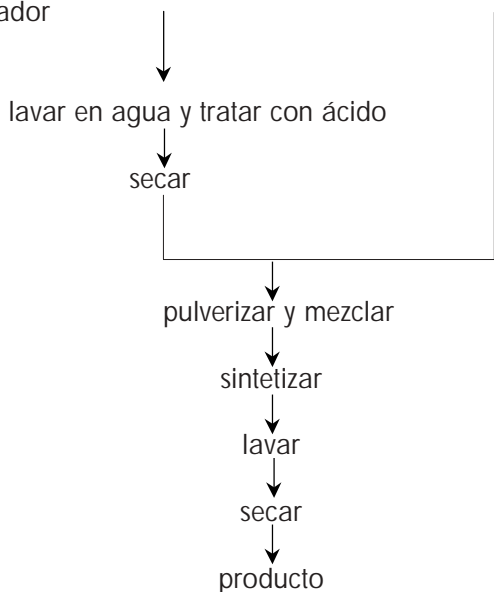
‡ Universidad Tecnológica de Wuhan, Hubei 430070, P.R. China

de entre 6 y 7. Finalmente se mezclaron los productos de la reacción (2) con los colorantes y con el mineralizador para obtener el pigmento de zirconio-vanadio, una vez que se le dio un tratamiento térmico de 800 a 850°C durante dos horas.

El proceso técnico y la composición de la mezcla obtenida se detallan a continuación:

Proceso técnico:

Descomposición del $ZrSiO_4$ Colorante y mineralizador



Las composiciones obtenidas a partir de la mezcla fueron: material compuesto de $ZrSiO_4$, 87-95%; mineralizador, 2-5%; y colorante, 3-8%.

Resultados y discusión

Descomposición del material mineral de $ZrSiO_4$

El $ZrSiO_4$ posee una estructura cristalina tetragonal, $I4_1/amd$, muy estable. Esta estructura suele descomponerse siguiendo alguno de estos tres métodos: por alta temperatura, por plasma y por tratamiento químico.⁵⁻⁷

A 1540°C las partículas del cristal de $ZrSiO_4$ empiezan a descomponerse y su retículo es destruido, pero cuando desciende la temperatura, $ZrSiO_4$ vuelve a reconstruirse.^{5,6} Debido a que la valencia de la mayoría de los iones colorantes es convertible, es difícil sintetizar pigmentos estables a alta temperatura. Se sabe que los mineralizadores suelen descomponerse y volatilizarse a alta temperatura;⁴ por este motivo no resulta económico sintetizar pigmentos a partir de materiales que sólo pueden ser

descompuestos a alta temperatura. Por otra parte, los equipos empleados para descomponer materiales minerales por plasma también son muy costosos.

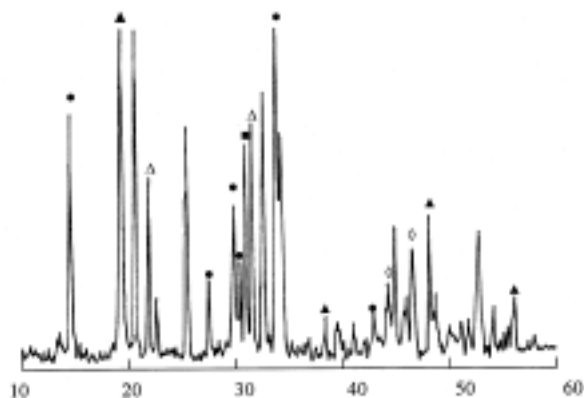


Fig.1. Patrón de Difracción de rayos X a 800°C por 1.5 horas, empleando NaOH e KOH en una razón 1:1. ●: Na_2SiO_5 ; ▲: K_2ZrSiO_5 ; ■: K_2SiO_5 ; Δ: Na_2ZrSiO_5 ; ◇: $K_4Zr_{11}O_{24}$, Sin marca: Composiciones desconocidas

El método químico, con el proceso de descomposición alcalina, ha parecido ser el más adecuado y económico para el objeto de esta investigación. Los resultados de la descomposición serán los productos intermedios que se necesitan para sintetizar los pigmentos.

Teóricamente, el $ZrSiO_4$ puede reaccionar con una base y dar M_2ZrSiO_5 de acuerdo con la reacción 1; y como se aprecia en la reacción 2, los productos se neutralizan con sustancias ácidas para obtener compuestos que contienen zirconio y silicio, los cuales poseen actividades altas. Estas sales halógenas se pueden usar como mineralizador en la síntesis del pigmento.² Al añadir ciertas cantidades de óxido colorante a los compuestos obtenidos, $ZrOX_2$ y H_2SiO_3 , ocurre una transformación de estos para producir $ZrSiO_4$, con la influencia del mineralizador, mientras los iones colorantes se incorporan al retículo de $ZrSiO_4$, para formar el pigmento de cerámica.

En este trabajo hemos empleado los agentes alcalinos Na_2CO_3 , NaOH y KOH para descomponer el $ZrSiO_4$. Sin embargo, ya se ha probado que es difícil descomponer completamente el $ZrSiO_4$, si únicamente se emplean estos agentes a baja temperatura. En el proceso de la investigación también

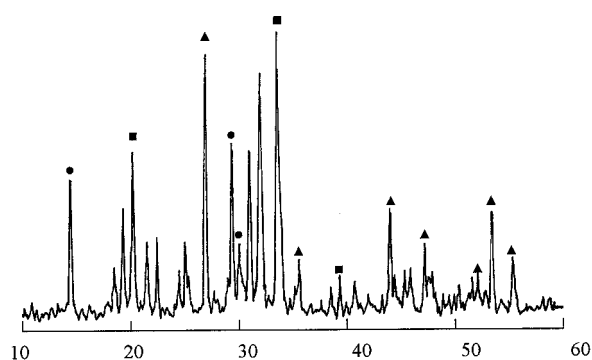


Fig.2. Patrón de Difracción de rayos X a 1050°C por 2 horas, empleando el Na_2CO_3 . ●: Na_2SiO_5 , ▲: ZrSiO_4 , ■: Na_4SiO_4 , Sin marca: Composiciones desconocidas de fase

se encontró que el uso del NaOH como único agente alcalino produjo una masa dura dentro de los materiales descompuestos, tal masa habría de afectar negativamente el proceso de síntesis. Como se observa en las figuras 1 y 2, el ZrSiO_4 , se descompuso completamente a 800°C, en 1.5 horas una vez que NaOH y KOH –en una razón 1:1– se mezclaron con ZrSiO_4 . El empleo único del Na_2CO_3 descompone parcialmente al ZrSiO_4 , aun bajo tratamiento térmico a 1050°C de temperatura y durante dos horas.

Por tanto, el empleo de la mezcla de NaOH y de KOH, en una proporción de 1:1, resultó ser la mezcla más adecuada, pues con ésta se formaron compuestos de M_2ZrSiO_5 , M_2ZrO_3 , M_2SiO_5 , poca cantidad de la fase de vidrio básico, y compuestos desconocidos sin ZrSiO_4 , los que a su vez podrían proveer las composiciones necesarias para sintetizar el pigmento.

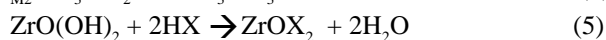
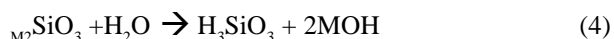
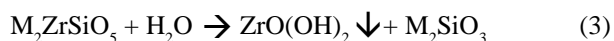
Influencia y efecto del tratamiento químico en el tono del pigmento

La descomposición del ZrSiO_4 produjo compuestos intermedios del ZrO_2 y del SiO_2 , además de algunos elementos alcalinos. Todos estos fueron sometidos a una reacción de neutralización para obtener los compuestos de zirconio y de silicio deseados. En este reporte se utilizaron HCl y HF en la reacción de neutralización.

De acuerdo con la reacción 2, se pueden obtener diferentes sales al ser empleados diferentes tipos de ácidos en la neutralización. Se calcula que la cantidad de sal formada fue del orden de 25-35%, a partir de esta reacción. Se ha verificado que

el contenido adecuado del mineralizador debe oscilar entre 5 y 10% para la síntesis de pigmentos. Aunque estas sales halógenas se pueden utilizar como agentes mineralizadores, si la cantidad es excesiva pueden formar una fase líquida eutéctica con iones colorantes, cuyo efecto sería bloquear el paso de los iones colorantes al interior del retículo de ZrSiO_4 , lo que a su vez afectaría la intensidad del matiz, además de que se derretiría el ZrSiO_4 . Por esta razón, se ha adoptado un proceso de lavado, inmediatamente neutralizado para disminuir la cantidad necesaria del ácido y evitar así la formación excesiva de sal.

Se ha probado que el efecto de la sal de sodio como agente mineralizador para la formación de pigmento es mejor que la sal de potasio. Sin embargo, se podría aprovechar la alta solubilidad de la sal de potasio para disminuir de modo preferencial la cantidad de iones de potasio. Cabe mencionar, por otra parte, que durante el proceso de lavado ocurrieron las siguientes transformaciones:



El M_2SiO_3 es una sal de base fuerte y de ácido débil que al lavarse puede mantenerse en un equilibrio de ionización, causando una pérdida parcial de silicio. Además, debido a que el ácido fluorhídrico puede reaccionar con el silicio en los compuestos, dando lugar a un producto volátil, el SiF_4 , si la concentración de HF es alta, o si la cantidad de HF es grande, esta condición puede causar un cambio en la proporción $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$. Por tanto, en este trabajo se sugiere el empleo de una mezcla de HF y HCl para disminuir la pérdida de silicio en los compuestos; también se ha podido conseguir una cantidad adecuada y un porcentaje razonable de NaF y NaCl, mediante un ajuste en la proporción de HF y HCl.

Cuando los compuestos obtenidos han sido tratados con HF y HCl en razón del porcentaje volumétrico de 1:1.5, y si se añade 6% de V_2O_5 y 2-5% de NaF a la mezcla neutralizada, se podría sintetizar el pigmento azul a una temperatura de 800-850°C. Por tanto, si se agregara una cantidad adecuada de SiO_2 para mantener la razón teórica de $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, el tono aún podría ser mejorado. El proceso resultó ser económico en comparación con los procesos tradicionales mediante calentamiento de

mezclas de ZrO_2 y SiO_2 a $1000-1150^\circ C$ de temperatura.⁴

Influencia de la razón de ZrO_2/SiO_2

Teóricamente, la razón molar de ZrO_2/SiO_2 es 1:1 en el $ZrSiO_4$, y la intensidad del colorante es proporcional a la cantidad del $ZrSiO_4$ coloreado. Manteniendo constante la razón del mineralizador con el colorante, si la razón molar de ZrO_2/SiO_2 entre los materiales descompuestos está conforme a la proporción teórica, la intensidad del colorante será más fuerte. Se ha descubierto que el tono de los pigmentos obtenidos de compuestos ricos en ZrO_2 es débil, lo que supone que hay una relación del ZrO_2 que no reacciona con los iones colorantes.⁴ Debido a la pérdida de silicio en los compuestos durante el tratamiento químico, los pigmentos presentan colores en una gama que va desde el azul claro hasta el amarillo. Al añadir un poco de SiO_2 y al hacer que la cantidad de SiO_2 sea un poco más que la del ZrO_2 , la intensidad del pigmento azul es mejorada en la misma condición.

Se ha observado que durante el proceso de síntesis, cuando interviene el óxido alcalino, éste podría formar el compuesto eutéctico Na_2SiO_3 , que a su vez reduciría la cantidad de SiO_2 necesaria para reaccionar y formar el $ZrSiO_4$. En este caso causaría un exceso de ZrO_2 , cuya influencia afectaría la coloración de los pigmentos y la cantidad de $ZrSiO_4$ correspondiente. Es preferible, por tanto, añadir una cantidad adecuada de SiO_2 para obtener pigmentos de mejor calidad.

Influencia de la temperatura y el tiempo

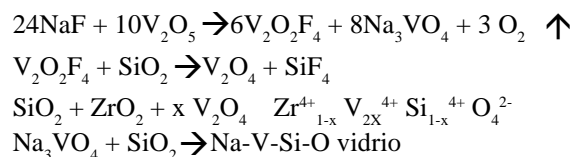
Se ha mostrado que cuando la temperatura utilizada en la síntesis es alta, se reduce la intensidad del color en el pigmento. Este evento se relaciona con la cantidad de iones colorantes ingresados en el retículo del $ZrSiO_4$. Para poder producir diferentes pigmentos se requieren, desde luego, diferentes temperaturas de síntesis. Si se aumenta la cantidad del agente mineralizador, también se deberían disminuir la temperatura y la duración del proceso. Debido a que contienen algunas sales sobrantes, que se formaron por el tratamiento de neutralización dentro de los compuestos obtenidos, se ha observado que existe un equilibrio dinámico dentro la síntesis y la resolución de $ZrSiO_4$ en los procesos de síntesis.

Cuando la temperatura es alta o cuando se prolonga el tiempo del proceso, aumenta la posibilidad de que ocurra una descomposición del $ZrSiO_4$ y de los iones colorantes.

Influencias del ambiente sintetizado y NaF

La preparación de este pigmento, azul de vanadio con estructura de silicato de zirconio, se realiza mediante el método cerámico de reacción en estado sólido, formando el color azul de zirconio-vanadio por medio de iones de vanadio con valencia +4.⁹ El vanadio es un elemento de transición que posee varias valencias, desde +2 hasta +5, por tanto, la existencia de los iones de vanadio se relaciona íntimamente con el ambiente de la síntesis: si los iones de V^{+4} se fusionan en una solución sólida con $ZrSiO_4$, formando $V-ZrSiO_4$, se presentará el color azul. En consecuencia, el pigmento de zirconio-vanadio se puede sintetizar en un ambiente neutral o en un ambiente de reducción débil. Si el $ZrSiO_4$ contiene mayor número de iones V^{+5} , el color se presentará en verde. Si, por el contrario, la atmósfera es fuertemente reductiva, los iones presentes serán V^{+3} , y se verá aparecer el pigmento en color gris.^{4,8}

Debido a que el vanadio dentro el óxido de V_2O_5 se puede reducir en V^{+4} en condiciones alcalinas, se puede seleccionar el NaF, que se comporta como otro mineralizador; con ello se logra, en primera instancia, disminuir la temperatura de formación de $ZrSiO_4$ de $1675^\circ C$ a $800-1000^\circ C$; y en segunda instancia, también se logra promover la conversión de los iones de V^{+5} en V^{+4} . La función del mineralizador a la sinterización del pigmento se expresa de la siguiente forma:⁸



En virtud de estas reacciones, el mineralizador NaF tendría efectos importantes en la reducción del V^{+5} al V^{+4} . El $V_2O_4F_4$, por otro lado, podría reaccionar con el SiO_2 para formar SiF_4 ; éste se puede eliminar en forma gaseosa. El Na_3VO_4 podría reaccionar con SiO_2 para formar un compuesto no cristalino que sería eliminado mediante el lavado.

Conclusiones

A) El pigmento basado en el sistema ZrO_2 - SiO_2 ha sido obtenido exitosamente con un mineral de silicato de zirconio, a una temperatura de 800-850°C. Esta investigación ofrece un proceso que permite realizar esta síntesis a baja temperatura. B) Para descomponer el mineral de $ZrSiO_4$, el tratamiento químico es uno de los más adecuados y razonables. Cuando se mezclan el NaOH y el KOH en la proporción de 1:1, el $ZrSiO_4$ logra descomponerse completamente a 800°C de temperatura, durante una hora y media, para formar los compuestos M_2ZrSiO_5 , M_2ZrO_3 , M_2SiO_5 ; y una poca cantidad del vidrio básico, además de otros compuestos desconocidos que no contienen $ZrSiO_4$. C) Debido a la pérdida de SiO_2 en los materiales descompuestos durante el tratamiento químico y el proceso de lavado, la proporción ZrO_2/SiO_2 se desvía del valor teórico y termina por afectar la coloración del $ZrSiO_4$. Cuando se añade la cantidad adecuada de SiO_2 , un 6% de V_2O_5 y un 2-5% de NaF, a los compuestos que han sido neutralizados con HF y HCl, en una relación volumétrica 1:1.5, se puede sintetizar el pigmento azul a 800-850°C de temperatura y al mismo tiempo se puede obtener una mayor calidad en el color. D) El ambiente de la síntesis y el tipo de agente mineralizador empleado afectan la valencia de los iones colorantes. El pigmento de zirconio-vanadio se puede sintetizar en un ambiente neutro o débilmente reductor.

Agradecimiento

Se agradece el apoyo recibido del Departamento de Ciencia y Tecnología de la Universidad Tecnológica de Wuhan de la República Popular de China. Y se agradece al Dr. Manuel Herrera Zaldívar y al ingeniero Jian Lixuan su generosa cooperación y su muy valiosa ayuda.

Resumen

El pigmento basado en el sistema óxido de zirconio-óxido de silicio (ZrO_2 - SiO_2) es de una clase importante que se utiliza ampliamente en la preparación de cerámicas vidriadas y en la producción de esmaltes cerámicos. En este artículo se expone una nueva tecnología de síntesis, mediante la cual se ha obtenido el pigmento azul de zirconio-vanadio, a partir de un mineral de silicato de zirconio ($ZrSiO_4$).

Se discute acerca de los factores que influyen en la tonalidad del pigmento. La investigación descrita en este reporte ofrece una alternativa que permite realizar síntesis de pigmentos a baja temperatura.

Palabras clave: Pigmento de cerámica, Material mineral, Silicato de zirconio, Mecanismo de síntesis.

Abstract

Pigment based on the zirconium-silicon dioxide (ZrO_2 - SiO_2) system is one of the important ceramic pigments which is utilized extensively in ceramic color glazes and enamels. In this article, a novel synthetic technology is presented by which a zirconium-vanadium blue pigment was obtained using a zirconium ($ZrSiO_4$) mineral material. In addition, the factors that have influence on the pigment's tone are discussed. This investigation provides an alternative synthetic process at low temperatures.

Keywords: Ceramic pigment, Mineral material, Zirconium, Synthetic mechanism.

Referencias

1. Wolf E. Matthes, *Vidriados Cerámicos*, Ediciones Omega, S. A., Barcelona, España 1990.
2. Jiaju Li, Tecnología de cerámica para uso diario, Editor de Universidad Tecnológica de Wuhan, Wuhan, China, 1997.
3. Yan Hao, Li Fen, Preparation of ceramika pigment based the zirconium system, *China Ceramics*, 1991,27(1),23-25.
4. Yu Lida, Li Chunrong, Manual Tecnológica de baldosa y teja, Editor de Internacional Prospecta. Xian, CHINA, 1993
5. Zhang Wenli, Cheng Jiageng, A Discussion on the mechanism of synthesis of ZrO_2 - SiO_2 ceramic pigments from zirconsand, *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 1994,6,27-33.
6. Liu Ftian, Zhen Shaoqiu, Tao Zhendong, Study on zircon-based ceramic pigments synthesize by PDZ material. *China Ceramics*, 1995, 31(5),1-4
7. Qin Zhengqi, Qian Xingnan y He Panfa, Manual de las cerámicas avanzadas, Editor de la Ciencia y Tecnología de Jiansu, Nanjing, China, 1996.
8. Zhang Wenli, A Discussion on the mechanism of mineralizer Action in the Synthesis of ZrO_2 - SiO_2 ceramic pigments, *China Ceramics*, 1993, 29(2),19-23.
9. C.Valentín, M. Sales, M^a C. Muñoz, J. Vila y J. Alarcón, Reactividad y evolución microestructura del sistema pigmente V- $ZrSiO_4$, preparado a partir de geles coloidales, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 2000, 39 (1), 75-82.