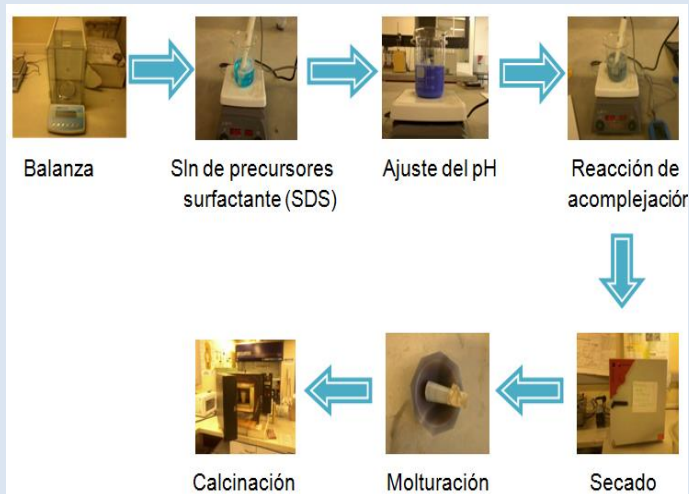


OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL PIGMENTO CERÁMICO CuCr_2O_4 POR LOS MÉTODOS ALTERNATIVOS DE SÍNTESIS: MICELAS NORMALES Y GEL CITRATO

Edgar Andrés Chavarriaga Miranda^{1*}, Juan Fernando Montoya Carvajal², Juan Camilo Restrepo Gutiérrez³, Oscar Jaime Restrepo Baena¹

1: Grupo del Cemento y Materiales de Construcción. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas. Calle 75 Número 79A-51. Código Postal 50034. 2: Corporación Universitaria Lasallista. Facultad de Ingeniería. Carrera 51 Número 118 Sur 57. Caldas, Antioquia. 3: Grupo del Cemento y Materiales de Construcción. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Arquitectura. Calle 59 A Número 63-20 Edif. 24.

*e-mail: eachavar@unal.edu.co



RESUMEN

En el presente trabajo se muestra la síntesis y la caracterización del pigmento cerámico CuCr_2O_4 , obtenido por los métodos alternativos de síntesis de micelas normales y gel citrato. Los polvos obtenidos fueron caracterizados por las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido, Análisis termogravimétrico, Difracción de rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, Espectrofotometría Visible y Colorimetría CIE $L^*a^*b^*$. Los pigmentos cerámicos fueron obtenidos a temperaturas de calcinación y tiempos de residencia de 700 °C y 6 h, respectivamente, estas condiciones de proceso son menores a los reportados empleando el método de estado sólido, el cual actualmente es utilizado en la industria de pigmentos cerámicos.

Palabras Clave: Pigmento cerámico, espinela, colorimetría, micelas normales, gel citrato, procesos de síntesis.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CERAMIC PIGMENT CuCr_2O_4 BY ALTERNATIVE METHODS OF SYNTHESIS: NORMAL MICELLES AND CITRATE GEL

ABSTRACT

In the present work investigation was carried out the synthesis and characterization of ceramic pigment CuCr_2O_4 obtained by synthesis methods of normal micelles and citrate gel. The powders were characterized by techniques like differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, VIS spectrophotometry and colorimetry CIEL^{*}a^{*}b^{*}. Ceramic pigments were obtained at calcination temperature of 700 °C and residence times of 6 h, which are lower than those employed by the solid state method, used in the industry of ceramic pigments.

Keywords: Ceramic pigment, spinel, colorimetry, normal micelles, citrate gel, synthesis process.

1. INTRODUCCIÓN

Las espinelas pertenecen a uno de los grupos más numerosos de pigmentos cerámicos que se utilizan actualmente en la industria cerámica, ya que 16 de los 44 pigmentos utilizados en la industria cerámica incluidos por la clasificación DCMA tienen dicha estructura [1-2].

Debido a su gran interés industrial, los pigmentos cerámicos han generado muchos estudios investigativos durante varias décadas, es así como se ha estudiado la síntesis de numerosas espinelas por el método tradicional, el cual consiste en la reacción de estado sólido a altas temperaturas y largos tiempos de reacción química [3].

En años recientes la investigación en métodos alternativos de síntesis de pigmentos cerámicos se ha focalizado en reducir las temperaturas y los tiempos de obtención de las estructuras existentes, así como en la búsqueda de nuevas estructuras pigmentantes con un buen control del tamaño de partícula, es así como, Pisch y col. [4,5] sintetizaron NiFe_2O_4 y CuCr_2O_4 a partir de una mezcla de sus respectivos hidróxidos por el método de coprecipitación. Candeia y col. [6] obtuvieron MgFe_2O_4 empleando la síntesis del precursor polimérico. Ouahdi y col. [7] fabricaron CoAl_2O_4 por reacción de sales fundidas. Mestre y col. [8] sintetizaron el pigmento cerámico $(\text{Co,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ por el método de autocombustión empleando urea como combustible. Hedayati y col. [9] obtuvieron nanopigmentos de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ por el método de Pechini.

En la industria cerámica, los pigmentos inorgánicos negros se usan para dar color a los productos esmaltados o a los cuerpos cerámicos sin esmaltar. Del total de pigmentos usados en decoración cerámica, el 25 % son negros y estos se obtienen solo a partir de dos estructuras cristalinas, la hematita y la espinela [1]. De las anteriores dos clasificaciones, los más empleados tienen una estructura espinela, ya que estas presentan una alta estabilidad química y térmica respecto a la estructura hematita, las espinelas más comunes son $(\text{Fe,Co})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$, $(\text{Ni,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$, CuCr_2O_4 y $(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_4$ [10,11].

La estructura espinela cromita de cobre CuCr_2O_4 es un catalizador que ha sido aplicado en la oxidación e hidrogenación/deshidrogenación de hidrocarburos [12,13], así como en la descomposición de

compuestos orgánicos en el tratamiento de la contaminación [14], baterías de ión litio [15], materiales con propiedades fotoeléctricas [16] y pinturas [17]. La CuCr_2O_4 es una espinela normal, la cual cristaliza en una estructura tetragonal distorsionada. Tal distorsión es una consecuencia del efecto Jahn-Teller de los iones de Cu^{2+} en los sitios tetraédricos [18]. Sin embargo, aún no se ha reportado la síntesis de la estructura espinela por el método de micelas normales empleando el agente surfactante dodecil sulfato de sodio, además no se ha comparado dicho método con la síntesis a través del método gel citrato.

En esta investigación, la estructura espinela CuCr_2O_4 se obtuvo por los métodos de síntesis química reacción en micelas normales y gel citrato, con el objetivo de disminuir la temperatura y el tiempo de obtención de dicha estructura, respecto a lo reportado por el método de reacción de estado sólido. Esto podría llevar a un ahorro energético para las plantas de producción de dicho pigmento inorgánico.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La estructura espinela CuCr_2O_4 fue sintetizada y caracterizada, utilizando los siguientes procedimientos:

2.1 Reacción en micelas normales

Inicialmente se pesó el agente surfactante aniónico Dodecil Sulfato de Sodio (SDS) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ (J.T Baker, pureza de 95 %) y se adicionó a un beaker que contenía 100 ml de agua desionizada para preparar soluciones de concentración 2.5 % y 5 % peso, las cuales se encuentran por encima de la concentración micelar crítica reportada para el surfactante empleado en medios acuosos, a continuación, el sistema se dejó en agitación magnética por 30 minutos. Después se pesaron los precursores metálicos $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (R-A Chemicals, pureza de 99 %) y $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, pureza de 98 %) y se adicionaron a la disolución inicial a 25 °C con un ajuste del pH de 9 con solución amoniacal del 25 %. Posteriormente, se dejó en agitación a temperatura de 25 °C durante 24 h y se observó la formación de una suspensión que se llevó a un horno de secado por 24 h a 90 °C. Finalmente, se molturaron los polvos resultantes y se calcinaron en un horno eléctrico a 700 °C por 6h siendo la velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

2.2 Gel cítrato

Se utilizó el combustible acomplejante ácido cítrico monohidratado ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), el cual fue adicionado a una solución acuosa compuesta por $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (R-A Chemicals, pureza de 99 %) y $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Panreac, pureza de 98 %), conservando una relación molar de combustible/oxidante de 1, de acuerdo a los cálculos estequiométricos realizados para que ocurriera una reacción de óxido reducción completa. A la solución resultante se le adicionó solución amoniacal para ajustar el pH a 7 con el fin de tener el complejo de citrato de cobre más estable. Después se evaporó el agua lentamente a una temperatura de 90 °C hasta la obtención de un gel, a continuación, se incrementó la temperatura hasta 175 °C para que ocurriera la auto-ignición del sistema. En este momento se hizo un DRX para observar las fases obtenidas y un análisis térmico con el fin de determinar la temperatura de calcinación, la cual fue de 700 °C, y el tiempo de reacción de 6 h a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

2.3 Caracterización

La determinación de la temperatura de calcinación y el comportamiento térmico de las muestras obtenidas después de la combustión se realizó por Análisis Termogravimétrico (TG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), utilizando un Analizador Térmico simultáneo marca NETZSCH referencia STA 409 CD, en un rango de temperatura entre 25 °C y 1000 °C, con velocidad de calentamiento de 10 °C/min y en atmósfera de O_2 .

La estructura de las muestras policristalinas producidas con los métodos descritos, fueron estudiadas por medio de difracción de rayos X (DRX). Para este propósito, se utilizó un difractómetro de doble círculo multipropósito Xpert-Pro PANalytical, con radiación $Cu-K\alpha$ ($\lambda=0.15406$ nm) y el intervalo de difracción fue de 20-90° (2 θ) a un paso de 0.026°.

El análisis morfológico se hizo utilizando un microscopio SEM – EDX JEOL JSM – 5910LV detectores BES (electrones retroproyectados), con una aplicación de 12 kV para la generación de imágenes y a una distancia de trabajo de 10 mm.

Los análisis de espectrofotometría visible y las coordenadas colorimétricas CIE $L^*a^*b^*$ fueron realizados en un espectrofotómetro UV-VIS de

marca Glacier TMX con rango espectral entre 200-1050 nm. Se empleó geometría de medida bidireccional 45°:0°, iluminante CIE D65 y observador estándar 10°.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis térmico

En las figuras 1 y 2 se muestran los análisis térmicos correspondientes a los análisis termogravimétrico (TG) y de calorimetría diferencial de barrido (CDB), respectivamente, para los precursores obtenidos en la síntesis de reacción en micelas normales, los polvos de precursores fueron obtenidos por evaporación de agua a 100 °C. En la figura 1 se muestra que hay una pérdida de masa del 5 % entre las temperaturas de 25 °C y 180 °C, correspondiente a fenómenos endotérmicos asociados a la evaporación del agua adsorbida en las muestras y posiblemente al agua ligada a los nitratos que no reaccionaron como se puede comprobar en la figura 2, también se observa una pérdida de masa del 75 % para las dos muestras estudiadas a una temperatura aproximada de 180 °C. En la figura 2 se muestra un intenso pico exotérmico a la misma temperatura asociada a dicha reacción, el cual corresponde posiblemente a una descomposición térmica del SDS. Después de dicha reacción no se observan pérdidas de peso, ni cambios en el flujo de calor asociados a procesos exotérmicos o endotérmicos hasta la temperatura de 900 °C.

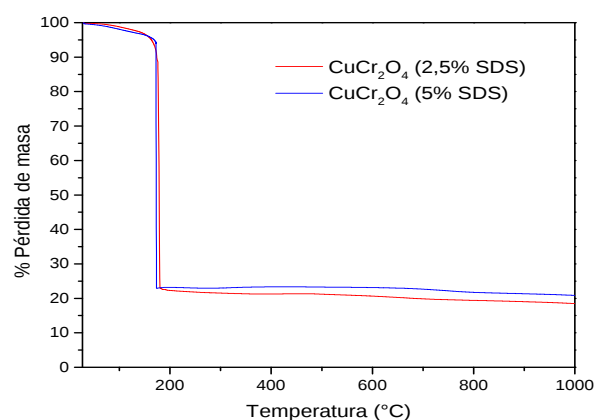


Figura 1. Análisis termogravimétrico $CuCr_2O_4$ sintetizada por micelas normales.

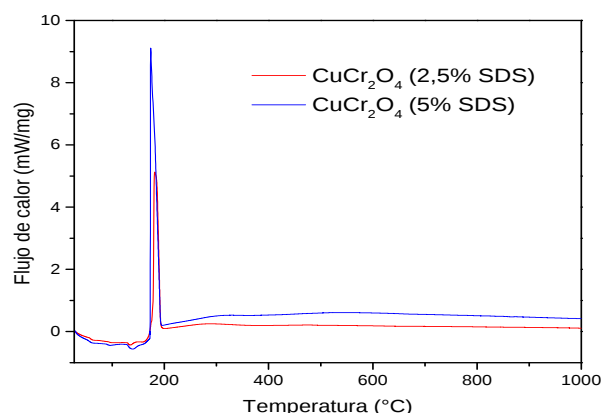


Figura 2. Análisis calorimetría diferencial de barrido para CuCr_2O_4 obtenida por micelas normales.

3.2 Difracción de rayos X

En la figura 3 se presentan los difractogramas de rayos X para los polvos obtenidos por el método de reacción en micelas normales, utilizando las concentraciones en porcentaje peso del agente surfactante de 2,5 % y 5 %, todos los picos de difracción para el polvo preparado con 2.5 % SDS indexan con la estructura espinela CuCr_2O_4 (JCPDS 034-0424), la cual corresponde al sistema cristalino cúbico tetragonal, con grupo espacial $I-42d$, además se puede observar que se presentan picos intensos y estrechos comparables al patrón, lo cual significa que las partículas de CuCr_2O_4 son cristalinas y de alta pureza. En el caso de la muestra preparada a 5% SDS se encuentra que los picos más intensos indexan con la estructura espinela CuCr_2O_4 (JCPDS 034-0424), pero también hay presencia de picos de menor intensidad correspondientes a la estructura Cr_2O_3 (JCPDS 038-1479) y CuO (JCPDS 005-0661), lo cual significa que a mayor concentración del surfactante, la micela formada es más grande y por lo tanto la reacción química en la superficie de la micela es más lenta, y ya que las condiciones de reacción para ambas concentraciones se mantuvieron iguales, a 5 % SDS no se dio la reacción completa, obteniéndose fases impuras de Cr_2O_3 y CuO .

El difractograma de rayos X para el pigmento con estructura espinela CuCr_2O_4 , obtenido por el método de gel citrato se muestra en la figura 4. El difractograma superior corresponde al polvo obtenido después de realizada la reacción de oxidación reducción entre el citrato y el nitrato en la combustión, se puede observar que los picos no

indexan con la estructura espinela CuCr_2O_4 (JCPDS 034-0424) para los polvos obtenidos, ya que no aparece el pico característico a $2\theta = 18.5^\circ$, los picos de la muestra indexan con las fases Cr_2O_3 (JCPDS 038-1479) y CuO (JCPDS 005-0661), lo cual se debe a que las condiciones de temperatura alcanzada durante la reacción de combustión es menor a la necesaria para que se de la formación de la fase, al realizar una calcinación a 700°C por 6 h, se observa que los picos del difractograma de rayos X del polvo obtenido indexan con la estructura espinela esperada, presentándose picos intensos y estrechos, lo cual confirma que se ha obtenido una fase de muy alta pureza y cristalinidad.

Los anteriores resultados muestran la obtención de la estructura CuCr_2O_4 a condiciones de síntesis de tiempo y temperatura de 6 h y 700°C , respectivamente, los cuales son menores a los utilizados en el método de reacción de estado sólido [6].

3.3 Microscopía Electrónica de Barrido

En la figura 5 se muestran las micrografías MEB obtenidas por electrones retroproyectados a 5000 aumentos para los polvos policristalinos de la estructura espinela CuCr_2O_4 , en estas se observan morfologías romboédricas cuando el polvo es obtenido por el método del gel citrato y aglomerados de tamaños aproximados de $1\text{ }\mu\text{m}$, en el caso de los polvos obtenidos por el método de reacción en micelas normales, se pueden ver morfologías romboédricas de tamaños menores a $5\text{ }\mu\text{m}$, pero con mayor aglomeración a 5 % SDS comparado con 2.5 % SDS, esto se debe a que el tamaño de las micelas del surfactante aumenta con su concentración en el sistema.

3.4 Espectrofotometría UV-VIS y Colorimetría CIELa*b*

En la figura 6 se muestran los espectros de reflectancia difusa en la región visible de 400 nm a 700 nm para los polvos obtenidos con estructura espinela CuCr_2O_4 . No se observa la presencia de picos de reflectancia difusa en la región del espectro electromagnético visible en el rango de 455 nm a 700 nm para los polvos sintetizados por el método de gel citrato y micelas normales con una concentración del 2,5 % SDS, observándose una baja reflectancia difusa entre 4,5 % y 6 %, para las muestras obtenidas por micelas normales a 2,5 %

peso y gel citrato, esto se debe a que hay absorción radiactiva por parte de los iones Cu^{2+} y Cr^{3+} en la región visible, y que dicha absorción es disipada probablemente por medio de mecanismos no radiactivos de vibraciones de red, el cual es el causante de la sensación negra de dichos polvos. En el caso del polvo obtenido con el método de micelas normales para una concentración de 5 % SDS, se percibe una baja reflectancia difusa del

orden de 7 %, pero se identifica un pico de reflectancia a una longitud de onda de 540 nm aproximadamente, asociado a la fase secundaria presente Cr_2O_3 . Es importante aclarar que los picos observados entre 400 nm y 475 nm se deben posiblemente a inestabilidad del equipo de medición, ya que en esta región sus sensores no son muy precisos, aportando una señal de ruido que se adiciona a la señal real.

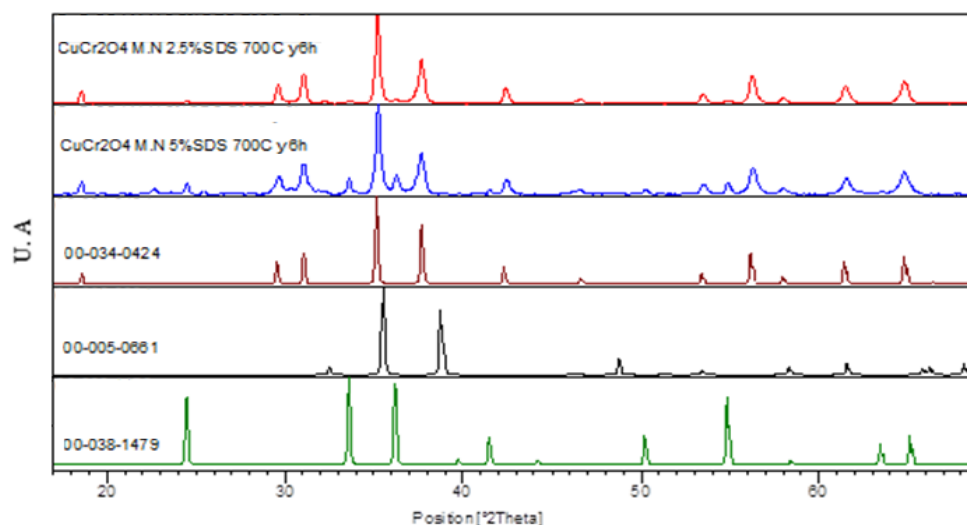


Figura 3. Difractogramas de rayos X para CuCr_2O_4 sintetizada por micelas normales a 2.5% (en peso) SDS y 5% (en peso) SDS.

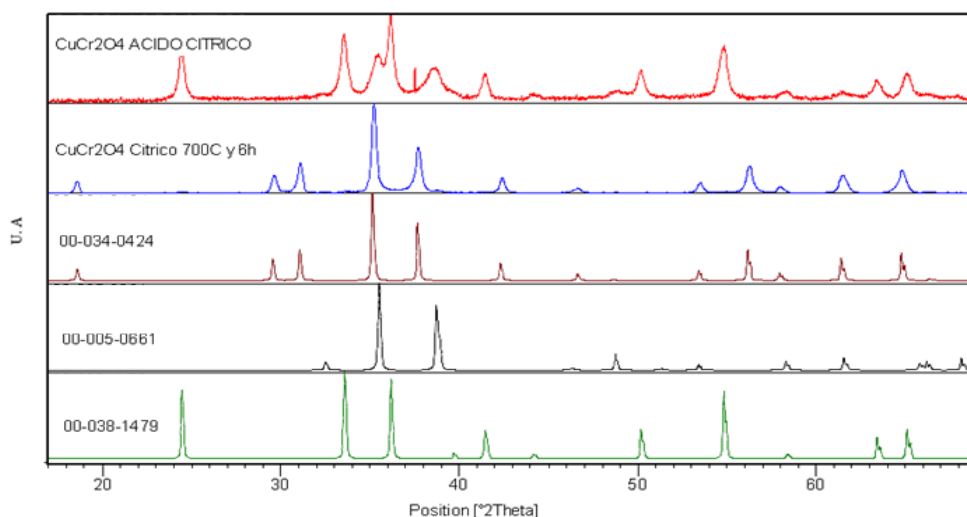


Figura 4. Difractograma de rayos X para CuCr_2O_4 sintetizada por el método de gel citrato.

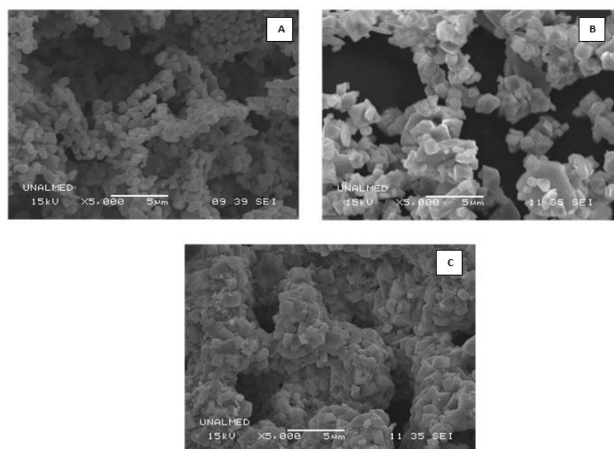


Figura 5. Micrografías MEB, para CuCr_2O_4 , obtenidas por: a) gel citrato; b) 2.5% (en peso) SDS y c) 5% (en peso) SDS.

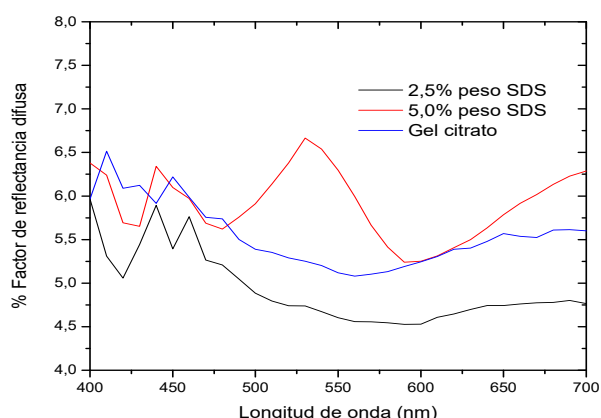


Figura 6. Espectros de reflectancia difusa visible para CuCr_2O_4

La tabla 1 muestra las coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* para la estructura CuCr_2O_4 sintetizada por los diferentes métodos, la coordenada colorimétrica L^* por debajo del orden de 30, la cual indica una baja claridad para todas las muestras, esto es característico de muestras oscuras, las coordenadas colorimétricas a^* y b^* muestran valores muy bajos para los colores rojo y azul respectivamente, correspondiente a muestras acromáticas. Por lo tanto, se puede concluir que los polvos obtenidos por el método de micelas normales 2,5 % SDS y el método de gel citrato son acromáticos, pero en el caso de la muestra de 5 % SDS el valor negativo de a^* , para una tonalidad verdosa, tal como se había observado en su espectro de reflectancia difusa visible.

Tabla 1. Coordenadas colorimétricas para la estructura CuCr_2O_4 sintetizada por micelas normales y gel citrato.

Método de síntesis	L	a^*	b^*
2.5% SDS	25.87	0.93	-3.79
5% SDS	29.22	-2.34	-0.54
gel citrato	27.50	1.41	-3.25

4. CONCLUSIONES

Los pigmentos inorgánicos con estructura espinela CuCr_2O_4 fueron sintetizados por los métodos de síntesis química: reacción en micelas normales y gel citrato, empleándose un tiempo de proceso de 6 h y temperaturas de calcinación de 700 °C mostrando que estos métodos alternativos tendrían un gran impacto en el ahorro energético por parte de dicha industria, ya que por estado sólido la CuCr_2O_4 es sintetizada en ciclos térmicos de mayor tiempo y temperatura.

Las rutas desarrolladas se podrían emplear en la obtención de pigmentos cerámicos para decoración digital, debido a la posibilidad de obtener fases puras, con tamaños de partícula más pequeños.

Se determinó que a medida que aumenta la concentración de SDS de 2,5 % a 5 % en el método de síntesis por reacción en micelas normales, el tamaño de los aglomerados de los polvos sintetizados aumenta, debido al aumento del tamaño de la micela del surfactante empleado, también se mostró la importancia de hacer un buen control de la síntesis química, con el fin de obtener polvos de alta pureza, consiguiendo de esta manera un polvo con una tonalidad más definida, y que sea la fácilmente reproducible.

5. REFERENCIAS

- [1]. Classification and Chemical Descriptions Of The Complex Inorganic Color Pigments. 4 ed. Color Pigments Manufacturers Association, 2013.
- [2]. Sickafus KE, Wills JM. Structure of spinel. J Am Ceram Soc. 1999; 82: 3279–3292.
- [3]. Zhou Q, Keneddy B. The role of orbital ordering in the tetragonal-to-cubic phase transition in CuCr_2O_4 . J Solid State Chem. 2008; 181: 2227–2230.
- [4]. Pishch I, Radion E. A pigment based on coprecipitated iron(III) and nickel(III) hydroxides.

- Glass Ceram. 1996; 53: 178–179.
- [5]. Pishch I, Radion E, Sokolovskaya D, Popovskaya N. A pigment based on coprecipitated chromium(III) and copper(III) hydroxides. *Glass Ceram.* 1996; 53: 211–3.
 - [6]. Candeia R, Souza M, Bernardi M, Maestrelli S, Santos I, Souza A, et al. MgFe_2O_3 pigment obtained at low temperature. *Mater Res Bull.* 2006; 41: 183–190.
 - [7]. Ouahdi N, Guillemet S, Durand B, El Ouatib R, Er Rakho L, Moussa R, et al. Synthesis of CoAl_2O_4 by double decomposition reaction between LiAlO_2 and molten KCOCl_3 . *J Eur Ceram Soc.* 2008; 28: 1987–1994.
 - [8]. Mestre S, Palacios M, Agut P. Solution Combustion Synthesis of $(\text{Co,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ pigments, *J.Eur Ceram Soc.* 2012; 32: 1995-1999
 - [9]. Hedayati H, Sabbagh A, Sameie H, Salimi R, Moosakhani S, Tabatabaee F, Amiri A, Synthesis and Characterization of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ as a near-infrared reflective color tunable nanopigment, *Dyes and Pigments.* 2015; 113: 588-595
 - [10]. Calbo J, Sorlí S, Llusar M, Tena M, Monro G. Minimization of toxicity in nickel ferrite black pigment. *Br Ceram Trans.* 2004; 103: 3-9.
 - [11]. Wang W, Zheng X, Li P, Xu H, Zhang Y. Synthesis of ultrafine copper chromite black pigment by chemical coprecipitation using SBDS-assisted urea. *Huagong Xuebao/CIESC Journal.* 2013; 64: 1847-1854.
 - [12]. Yan J, Zhang L, Yang H, Tang Y, Lu Z, Guo S, Dali Y, Han Y, Yao M. $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ heterojunction for photocatalytic H_2 evolution under simulated sunlight irradiation, *Sol. Energy.* 2009; 83: 1534–1539.
 - [13]. Acharyya S, Ghosh S, Adak S, Tripathi D, Bal R. Fabrication of CuCr_2O_4 spinel nanoparticles: A potential catalyst for the selective oxidation of cycloalkanes via activation of $\text{Csp}^3\text{-H}$ bond. *Catal Commu.* 2015; 59: 145-150.
 - [14]. Dupont N, Kaddouri A, Gelin P. Physicochemical and catalytic properties of sol gel-prepared copper–chromium oxides. *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 2011; 58: 302–306
 - [15]. Lao M, Shu J, Shao L, Lin X, Wu K, Shui M, Ren Y. Enhanced electrochemical performance of ag-coated CuCr_2O_4 as anode material for lithium-ion batteries. *Ceram Int.* 2014; 40: 11899-11904.
 - [16]. Hu Z, Qin Y, Zhou Y, Kang J, Zhai S, Gao H. Preparation and photoelectric properties of CuCr_2O_4 nanopowders. *Adv Mat Res.* 2011; 284: 974-979.
 - [17]. Geng Q, Zhao X, Gao X, Yang S, Liu G. Low temperatura combustion synthesis of CuCr_2O_4 spinel powder for spectrally selective paints. *J Sol-Gel Sci Tech.* 2012; 61: 281-288.
 - [18]. Prince E. Crystal and magnetic structure of copper chromite, *Acta Crystallogr.* 1957; 10: 554–556.