

PIGMENTS CERÀMICS ENCAPSULATS

per

*J. CARDA**, *M. A. TENA**, *G. MONRÓS**, *P. ESCRIBANO**,
*T. SANFELIU***, *J. ALARCÓN****.

* Departament de Química Inorgànica, Col·legi Universitari de Castelló,
Universitat de València

** Departament de Geologia, Col·legi Universitari de Castelló,
Universitat de València

*** Departament de Química Inorgànica, Facultat de Química,
Universitat de València

RESUM

En aquesta comunicació es presenta un panorama actual del món de la investigació en pigments ceràmics, amb les diferents classificacions establertes per a la seua classificació sistemàtica, s'enfatitza la via del encapsulament de colors ceràmics mitjançant rutes de síntesis sol-gel com la més innovadora, prometedora i rendible de totes les vies d'investigació en el camp dels pigments ceràmics, i es presenten alguns resultats aclaridors respecte de repete de la naturalesa d'aquests pigments.

1. INTRODUCCIÓ

Un pigment ceràmic és una substància inorgànica que té les característiques següents:

1) Són estructures cristal·lines estables a altes temperatures. Segons la seua estabilitat tèrmica caldria diferenciar entre pigments de baixa temperatura (utilitzables en materials ceràmics, tals com la decoració de vaixel·la domèstica en segona o en tercera cocció, el revestiment ceràmic i fins els paviments de gres) i d'alta temperatura (utilitzables en ceràmica fina, pisa i porcel·lana, i també per pigmentació en monococció sota coberta).

2) Són materials insolubles en l'esmalt matriu, al que s'addiciona el colorant.

3) Són materials amb bones propietats físiques que no modifiquen les característiques de resistència mecànica a l'abradió, a l'encrostant i a l'acció dels agents atmosfèrics de la matriu.

Estructuralment, un pigment ceràmic està integrat per una xarxa hoste on s'integra el component pigmentant o cromòfer (normalment un catió de transició) i els possibles components modificadors que estableixen, confereixen o refermen les propietats pigmentants, com ara el poder pigmentant i el to del color.

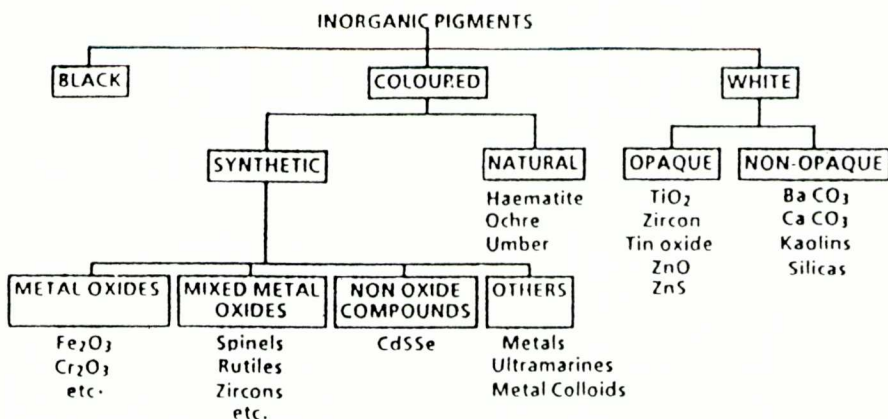
Els sistemes cromòfers poden ser simples, com ocorre amb els ions dels elements de transició que, introduïts en la composició d'un vidre o d'un esmalt, poden colorar, o composts, quan aquests ions estan formant estructures cristal·lies com ara les d'un granat, espinel·la, zircó, etc.

2. LES DIVERSES CLASSIFICACIONS DE PIGMENTS CERÀMICS

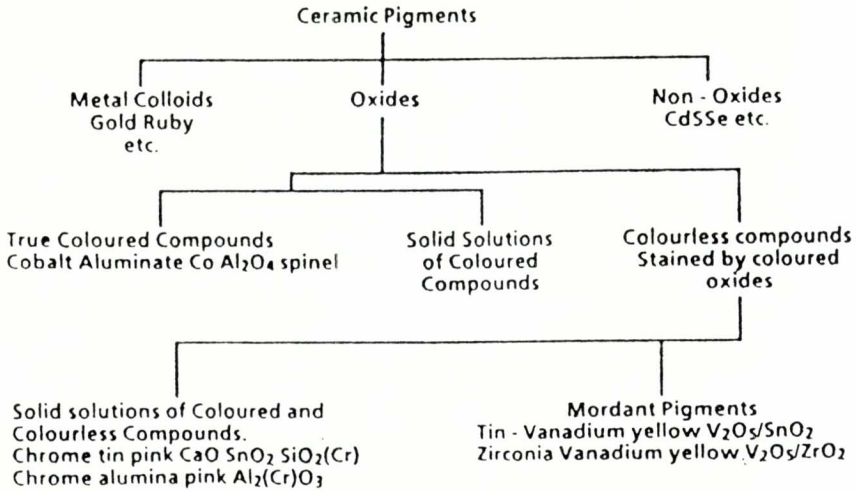
Una primera classificació és la basada en el color que rendeixen els pigments¹ que podríem resumir en la taula I. Aquests criteris de classificació no semblen adequats a la vista del caire bàsicament químic o estructural dels pigments; arran d'això és necessari plantejar-se criteris de classificació més escaients.

W. D. J. Evans, en 1968,² va oferir una classificació sistemàtica de pigments ceràmics basada en l'estructura cristal·lina, de la qual es presenta un esquema en la taula II. Per la forma física en què es produeix la coloració en l'esmalt, podem dividir-los en colors solubles i colors insolubles; els solubles són produïts pels ions dels elements de transició i donen

Taula I. Classificació de pigments ceràmics segons el color.



Taula II. Classificació de pigments ceràmics d'Evans.



esmalts colorats transparents, en els quals influeix el color propi del suport ceràmic. Els insolubles s'obtenen mitjançant compostos que presenten una gran inèrcia a la dissolució dins l'esmalt restant en suspensió dispersa en aquests. Aquests colors insolubles es divideixen, segons Evans, en colors produïts per metalls, per compostos no òxids i per òxids, com es veu a la taula II.

La coloració per metalls és donada pel seu estat col·loidal en l'esmalt o en el vidre. Quan la mida de partícula d'aquests col·loides és pròxima a la longitud d'ona de la llum incident, hi ha difusió i transmissió, i segons la mida, dispersen unes radiacions i deixen passar unes altres. Un cas concret el tenim en el coure col·loidal; si les partícules d'aquest són molt petites, el color que es veu és groc; amb partícules de grandària mitjana, el color es roig, i a mesura que augmenta la grandària, es torna més obscur.

Dels pigments no òxids podem dir que s'empren més en vidre que en ceràmica. En el vidre s'utilitzen els sulfurs d'antimoni (vermells), de molibdè (verds), de ferro (marró), de tel·luri (púrpura), de fòsfor (vermell), carbó (àmbar), etc. També el sulfur de cadmi i la solució sòlida CdS-CdSe. Aquests dos darrers també s'utilitzen en ceràmica amb esmalts apropiats per a ells, i poden mesclar-se en totes les proporcions per donar una gama de colors des del groc fins al roig i grana, segons la proporció de seleni.

La major part dels pigments òxids es presenten en forma de cristalls de silicats, espinel·les, granats, rútils, etc.

Una classificació racional d'aquests materials s'ha fet necessària recentment pels requeriments de la Toxic Substances Control Act, llei americana 94-469, que inclou totes les substàncies químiques, siguin tòxiques o no, que són manufacturades, importades o processades als EUA. El problema bàsic era com a nomenar, per identificar-los els productes de la indústria de pigments ceràmics, a fi de complir les exigències de l'inventari de la TSCA. És per això que, en setembre de 1977, representants de fabricants de pigments ceràmics, reunits sota els auspicis de la Dry Color Manufacturers Assn., un grup de treball anomenat Metal Oxide and Ceramic Colors Subcommittee of DCMA Ecology Committee, es van reunir tots el colors ceràmics fabricats per desenrotllar una terminologia uniforme. La classificació resultant, coneguda per *classificació DCMA*,³ es presenta a a taula III, i el seu criteri de classificació es químic-estructural.

Taula III. Classificació de pigments ceràmics de la DCMA.

DCMA number	Crystal class and name (categories)
	I. Baddeleyite
1-01-4	Zirconium vanadium yellow baddeleyite
	II. Borate
2-02-1	Cobalt magnesium red-blue borate
	III. Corundum-hematite
3-03-5	Chrome alumina pink corundum
3-04-5	Manganese alumina pink corundum
3-05-3	Chromium green-black hematite
3-06-7	Iron brown hematite
	IV. Garnet
4-07-3	Victoria green garnet
	V. Olivine
5-08-2	Cobalt silicate blue olivine
5-45-3	Nickel silicate green olivine
	VI. Periclase
6-09-8	Cobalt nickel gray periclase
	VII. Phenacite
7-10-2	Cobalt zinc silicate blue phenacite
	VIII. Phosphate
8-11-1	Cobalt violet phosphate
8-12-1	Cobalt lithium violet phosphate
	IX. Priderite
9-13-4	Nickel barium titanium primrose priderite
	X. Pyrochlore
10-14-4	Lead antimonate yellow pyrochlore

	XI. Rutile-cassiterite
11-15-4	Nickel antimony titanium yellow rutile
11-16-4	Nickel niobium titanium yellow rutile
11-17-6	Chrome antimony titanium buff rutile
11-18-6	Chrome niobium titanium buff rutile
11-19-6	Chrome tungsten titanium buff rutile
11-20-6	Manganese antimony titanium buff rutile
11-21-8	Titanium vanadium antimony gray rutile
11-22-4	Tin vanadium yellow cassiterite
11-23-5	Chrome tin orchid cassiterite
11-24-8	Tin antimony gray cassiterite
11-46-7	Manganese chrome antimony titanium brown rutile
11-47-7	Manganese niobium titanium brown rutile
	XII. Sphene
12-25-5	Chrome tin pink sphene
	XIII. Spinel
13-26-2	Cobalt aluminate blue spinel
13-27-2	Cobalt tin blue-gray spinel
13-28-2	Cobalt zinc aluminate blue spinel
13-29-2	Cobalt chromite blue-green spinel
13-30-3	Cobalt chromite green spinel
13-31-3	Cobalt titanate green spinel
13-32-5	Chrome alumina pink spinel
13-33-7	Iron chromite brown spinel
13-34-7	Iron titanium brown spinel
13-35-7	Nickel ferrite brown spinel
13-36-7	Zinc ferrite brown spinel
13-37-7	Zinc iron chromite brown spinel
13-38-9	Copper chromite black spinel
13-39-9	Iron cobalt black spinel
13-40-9	Iron cobalt chromite black spinel
13-41-9	Manganese ferrite black spinel
13-48-7	Chrome iron manganese brown spinel
13-49-2	Cobalt tin alumina blue spinel
13-50-9	Chrome iron nickel black spinel
13-51-7	Chrome manganese zinc brown spinel
	XIV. Zircon
14-42-2	Zirconium vanadium blue zircon
14-43-4	Zirconium praseodymium yellow zircon
14-44-5	Zirconium iron pink zircon

3. ELS PIGMENTS ENCAPSULATS

Per al desenvolupament de pigments ceràmics són possibles dues aproximacions: descobrir nous sistemes pigmentants o desenvolupar la gamma de colors en els sistemes ja existents. La primera opció innovativa no sembla una línia molt rendible per seguir una línia d'investigació sistemàtica. La història mostra que la introducció de nous pigments no ha estat mai regular ni freqüent. Durant als darrers anys, el descobriment de nous

sistemes ha estat més freqüent; tanmateix, la freqüència de descobriment de nous pigments és molt baixa, probablement un cada vint anys, la qual cosa no és una bona base dins el context econòmic en què es mou la investigació actual. En tot cas, la investigació en pigments no sols depèn de la investigació en ceràmica, sinó també de la feta en altres camps d'investigació; per exemple, el groc de praseodimi-zircó no mai s'haguera obtingut sense la investigació prèvia en terres rares, que permeten obtenir l'òxid de praseodimi amb nivells de rendibilitat. En el mateix cas es troba el pigment a base de sugoseleniür de cadmi, que va ser dissenyat per pintures i plàstics industrials i no va ser utilitzat en ceràmica fins molt temps després.

En 1948, C. A. Seabright patentà la formulació del blau de vanadi en zircó; aquest pigment obria el camp en la investigació de nous pigments basats en l'estructura de zircó; els anys cinquanta es desenrotllava el groc de praseodimi zincó; els seixanta el koral de ferro-zircó, i els setanta, el de sulfoseleniür de cadmi-zircó.

Encara que moltes investigacions s'han fet per dilucidar el mecanisme de formulació d'aquests pigments, com les d'Eppler, Demiray i Hummel; Bystrikov, Matkovich i Corbett, i Both i Peel entre altres, en aquest moment no està aclarit el desenrotllament exacte de les reaccions que tenen lloc en el cas dels pigments de zirconi. D'acord amb el nivell assolit de les investigacions actuals, aquests pigments es poden dividir en tres grups:

1) Pigments mordents, en els quals el cromòfer està incorporat superficialment en l'estructura receptora; per exemple, és el pigment groc de zirconi-vanadi.

2) Dissolucions sòlides d'un cromòfer en la xarxa hoste; en aquest cas, l'ió (usualment de metalls de transició) s'incorpora a la xarxa substituint algun dels cations formadors de xarxa cristal·lina; és el cas del blau de vanadi-zircó, el groc de praseodimi-zircó, el koral de ferro-zircó i el rosa de crom-estany en l'esfèn.

3) Pigments d'oclusió o encapsulats; en aquest cas, els cristalls de la substància cromòfer estan encapsulats dins d'un cristall de la xarxa hoste. En són exemples les combinacions zircó-sulfodeleniür de cadmi (roig) i zircó-or (col·loidal)(violeta).

En realitat, aquesta classificació no és tan clara, com abans s'ha exposat, ja que hi ha fortes discrepàncies a l'hora de catalogar cadascun dels pigments considerats.

En molts pigments considerats fins ara com del tipus 1 o 2, i en altres de basats en altres estructures, es troba que tenen greus problemes de estabilitat de to perquè varia el seu poder pigmentant; d'estabilitat tèrmica, que impossibilita l'ús amb esmalts d'alta temperatura o sota coberta, i de formació de *pin-hole* per descomposició o volatització del pigment al si de la matriu; és el cas, entre altres, del koral obtingut per vies tradicionals, del verd de crom o del blau de cobalt, etc.

La raó d'aquest tipus de problemes sembla que es deu, en realitat, al fet que els pigments són del tipus encapsulat, i el grau d'encapsulament depèn molt de la via de síntesi emprada per obtenir el pigment; així, per exemple en el cas del sulfoseleniür de cadmi-zircó, la utilització de la via tradicional sols permet atrapar un 1 o un 2 % de Cd en la xarxa de zircó, per la qual cosa el pigment esdevé molt inestable i amb coloracions que, encara que són vermelles, no produeixen el color roig característic associat als pigments de cadmi; per vies tradicionals, sols es pot aconseguir una efectivitat d'encapsulament no major del 5-10 %. Per aconseguir efectivitats d'encapsulament adequades, és necessari emprar vies de síntesis alternatives com ara les sol-gel.

4. ESTUDI DE L'ENCAPSULAMENT EN ALGUNS SISTEMES PIGMENTANTS

El roig de sulfoseleniür de cadmi, SCdSe, en zircó, ZrSiO₄, ha estat un sistema àmpliament estudiat i ha permès elevar la estabilitat tèrmica dels pigments vermells de cadmi des de que Degussa els anys setanta el va desenvolupar per vies de síntesis tradicionals, calcinant una mescla de ZrO₂, SiO₂, CdO, S i Se. A la fig. 1 es descriu el procés d'encapsulament d'aquest pigment, basat en un mètode sol-gel que permet aconseguir altes taxes d'encapsulament i, així doncs, un pigment altament estable.⁴

A la fig. 2 es presenten reproduccions de les microfotografies amb microscopi electrònic i lumínic que mostren els cristalls de SCdSe atrapats en la xarxa hoste de zircó.⁵

A la fig. 3 es presenta un mètode sol-gel que permet obtenir el groc de zirconi-vanadi a temperatures més baixes i amb una coloració groga més forta que l'aconseguida per vies tradicionals de síntesi.⁶ En aquest pigment hi ha serioses discrepàncies respecte de la seua naturalesa: hi ha autors que el consideren un pigment en què el V⁺⁵ està en dissolució sòlida en la xarxa de ZrO₂; altres el consideren un pigment mordent. Els resultats experimentals obtinguts⁶ indiquen que:

a) El vanadi no està localitzat a la superfície dels cristalls, com caldria en un pigment del tipus mordent, ja que les anàlisis de densitat de vanadi en la capa superficial per microscòpia electrònica seguint la tècnica del

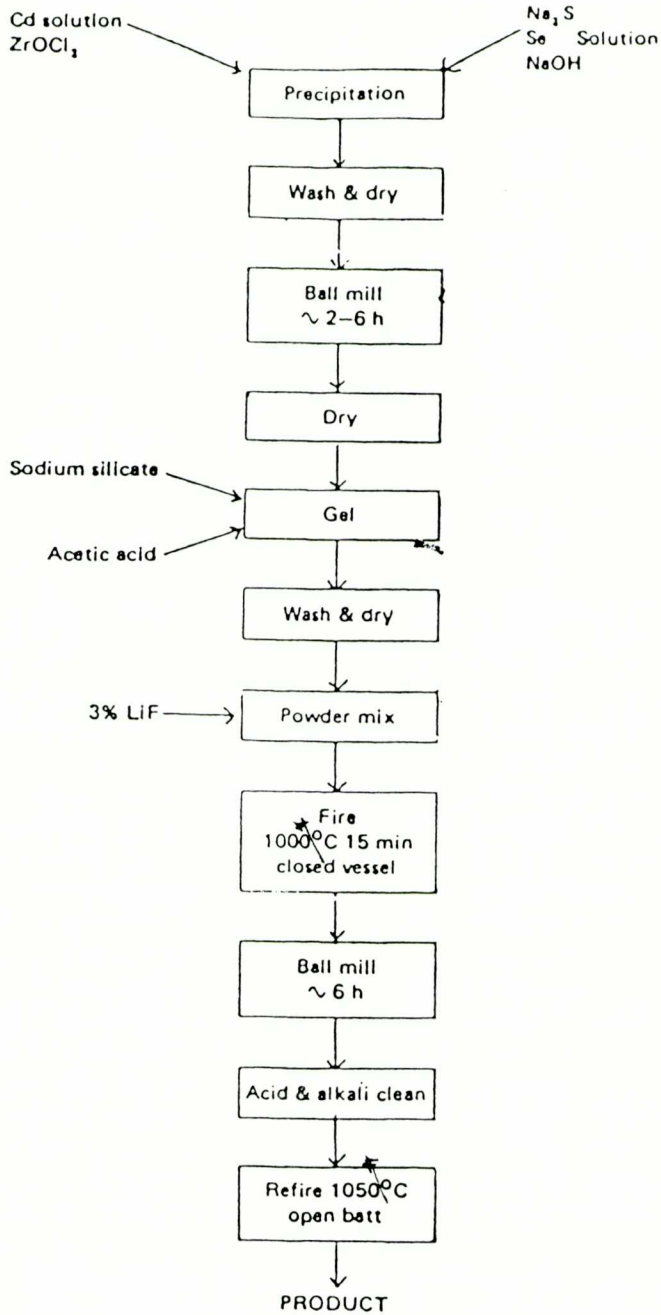


Figura 1. Procés d'encapsulament del SCdSe-ZrSiO₄ via sol-gel.

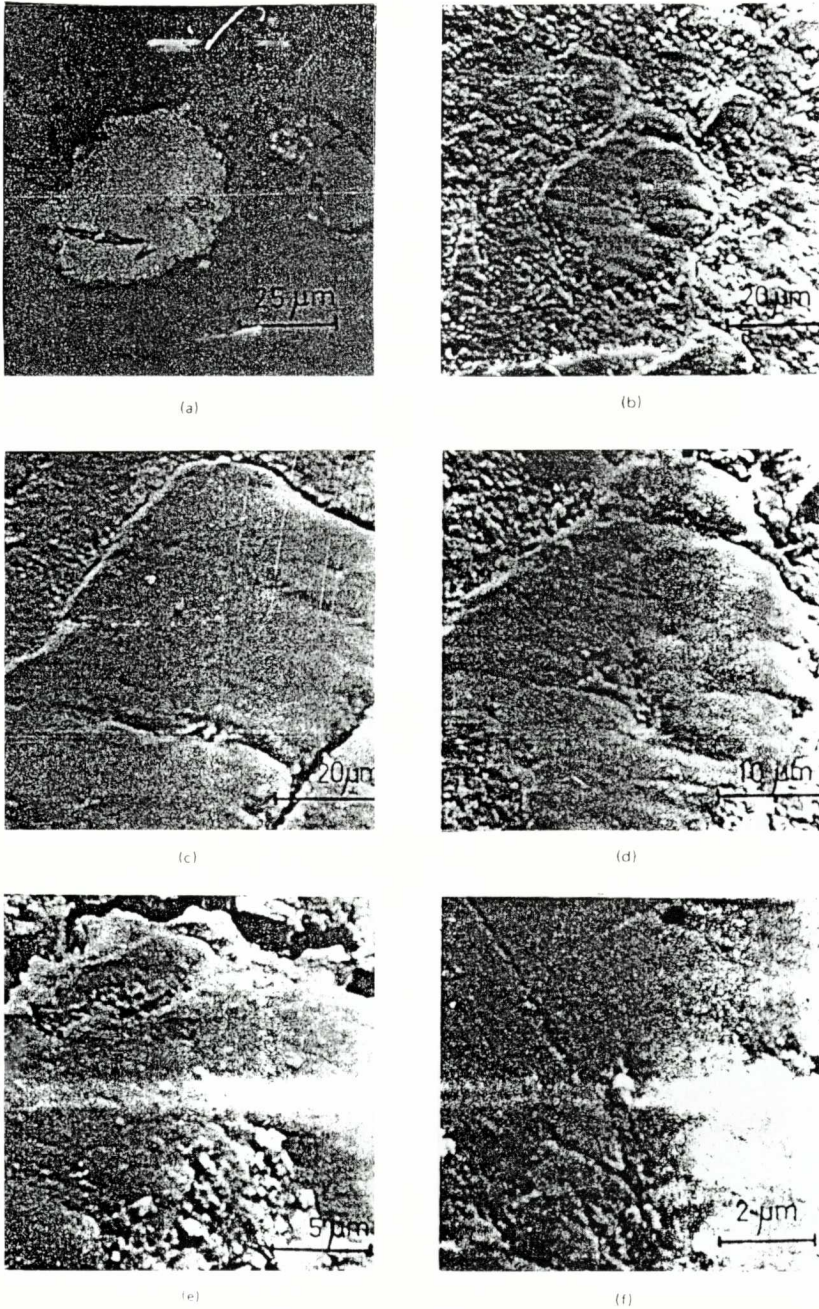


Figura 2. Micrografies de cristalls de SCdSe atrapats en la xarxa hoste de ZrSiO₄.

GEL COL·LOIDAL

dissolució d'acetat de zirconi en aigua
 dissolució de metavanadat amònic en HNO_3 0,3N
 neutralització amb amoníac concentrat
 gel
 assecament
 calcinació

GEL POLIMÈRIC

dissolució d'oxiacetilacetonat de vanadi (IV) en etanol
 reflux i agitació a 70 °C durant dues hores
 dissolució de propòxid de zirconi en etanol
 reflux i agitació a 70 °C durant vint-i-quatre hores
 assecament a l'aire
 gel
 calcinació

Figura 3. Mètodes sol-gel per obtenir el groc de vanadi-zircó.

mapping, indiquen una més baixa densitat superficial de vanadi en les mostres tractades pel mètode sol-gel que pel mètode tradicional ceràmic, encara que són de color més groc; l'alta densitat de vanadi en les mostres ceràmiques és deguda a la presència de V_2O_5 sense reaccionar, que és eliminar per llavat amb dissolucions acidificades d'aigua calenta (les mostres calcinades a 1.200 °C durant un dia indiquen una eixida de vanadi per llavat del 35 % de l'inicial en la mescla; en canvi, en les mostres sol-gel no ix vanadi per llavat).

b) No es troben desviacions en la posició dels pics de difracció de les mostres quan els difractograms s'obtenen a velocitat de goniòmetre lenta, les quals indicarien la presència de cations estranys a la xarxa incorporats; així doncs, la hipòtesi de la dissolució sòlida sembla difícil d'acceptar.

c) La microestructura de les mostres calcinades (que es presenten a la figura 4) indiquen una grandària de partícula superior en les vies sol-

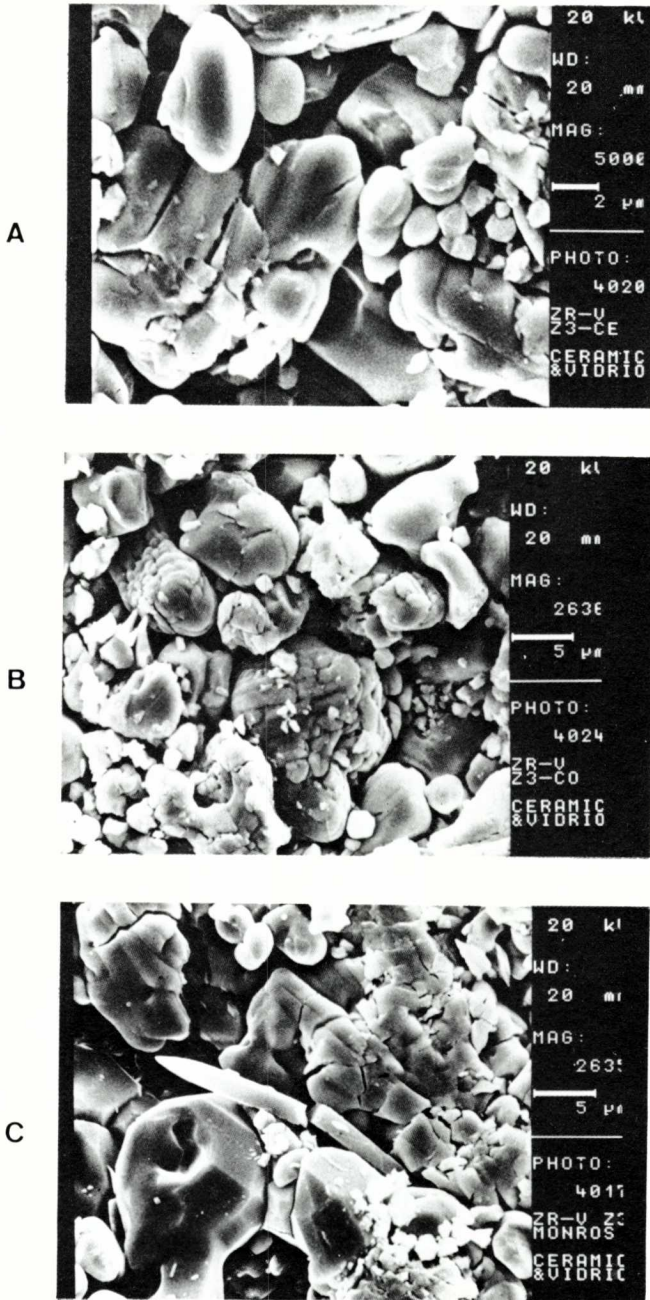


Figura 4. Micrografies SEM del groc de V-ZrO₂ segons els mètodes de preparació.

gel que en la via ceràmica, el factor microstructural sembla important, com ja s'ha indicat abans, a la fi d'aconseguir altes efectivitats d'encapsulament; aquest factor és afavorit per la utilització de les vies sol-gel.

Amb tot això podem concloure que el groc de zirconi-vanadi sembla un pigment encapsulat, més que una dissolució sòlida o un pigment mordent. Estudis en altres sistemes indiquen que molts pigments abans considerats mordents, o bé són encapsulats (koral pink de ferro en zircó), o bé dissolucions sòlides (rosa de crom-estany).⁷ En tot cas, pigments inestables poden ser estabilitzats per tècniques d'encapsulament adequats (sulfo-seleniür de cadmi-zircó), tonalitats inestables poden ser estabilitzades per aquest procediment (blau de cobalt o verd de crom) i es poden obtenir gammes de color més pures o estables (violeta d'or en zircó, negre de carbó encapsulat en zircó); tot això fa, de les tècniques d'encapsulament de colors ceràmics amb l'utilització de mètodes sol-gel, un camp d'investigació ampli i fruídor en la investigació ceràmica actual.

REFERÈNCIES

1. TCHEICHRILI, L., W. A. WEYL, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid.*, **4** (5) 1965, 447.
2. EVANS, W. D. J., "Ceramic Pigments: a structural approach", *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **67** (9) 1968, 397-419.
3. "DCMA Classification and Chemical description of the mixed metal oxide inorganic colored pigments", 2a ed. "Metal oxides and ceramic colors sub-committee, dry color manufacturer's assn.", Washington D.C., 1982.
4. AIREY, A. C. and W. R. ROBERTS, "Ceramic Research Ltd.", *Ceram. Eng. Sci. Lett.*, **8** (1988) 1168-1175.
5. LAMBIÉS LAVILLA, V. and J. M. RINCÓN LÓPEZ, "Study of the mechanism of formation of a zircon-cadmium sulphselenide pigment", *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **80** (1981) 105-108.
6. MONRÓS, G., J. CARDA, M. A. TENA, P. ESCRIBANO and J. ALARCÓN, "Synthesis of $ZrO_2-V_2O_5$ pigments by sol-gel methods", enviada per a la seua publicació a *British Ceram. Trans.*, Març 1990.
7. AIREY, A. C., British Ceram. Research Ltd., Ceramic Convention, University of Kent, April 1987.