

PROSPECTIVA - Entrevista al Prof. Dr. Aldo R. Boccaccini

Miembro del comité editorial de Cerámica y Cristal desde 1990, representante de ATAC en Europa, Fellow de la American Ceramic Society, director del Instituto de Biomateriales y profesor en la Universidad de Erlangen-Nuremberg, Alemania, y profesor invitado de ciencias de materiales en el Imperial College London, Reino Unido.



Prof. Aldo R. Boccaccini recibiendo la distinción de Fellow de la Sociedad Americana de Cerámica durante la Conferencia Anual, en Columbus, OH, USA. Octubre 2011. Junto al Profesor Larry Hench, Universidad de Florida, inventor del material vidrio bioactivo y colega del Prof. Boccaccini en el Imperial College de Londres.

- Prof. Boccaccini, ¿Cuáles son, desde su punto de vista como experto en el área de los materiales cerámicos avanzados y materiales vítreos, las innovaciones y los desafíos para el sector de los materiales cerámicos en el siglo 21?

La pregunta es muy amplia por supuesto pero ciertamente, considerando los desafíos que enfrenta la humanidad en áreas tan diversas como energía, transporte, medio ambiente, seguridad y cuidado de la salud, los materiales cerámicos y vítreos seguramente tienen un rol preponderante para contribuir a solucionar los problemas que enfrentamos en esas áreas.

Temas específicos y relevantes desde el punto de vista de la industria cerámica pueden encontrarse en los tópicos discutidos en las conferencias "Ceramics Summit" organizadas por la Sociedad Americana de Cerámica en 2010 y 2011 [1]. Estos incluyen áreas tan diversas como materiales para energías alternativas y renovables, baterías eficientes, celdas combustibles,

turbinas de gas, nueva generación de reactores nucleares, dispositivos para almacenamiento de energía, aplicaciones en el automóvil del futuro, materiales cerámicos para aplicaciones a temperaturas ultra elevadas y espaciales, cerámicos nanoestructurados y nanopartículas cerámicas para aplicaciones funcionales, también en catálisis y técnicas de imágenes, además por supuesto de las cada vez más numerosas aplicaciones de estos materiales en el área biomédica. Además, la disponibilidad de vidrios de alta resistencia mecánica se discute como un tema de importancia futura para incrementar las aplicaciones estructurales del material vidrio.

Entre los temas discutidos en esas conferencias por líderes del sector, se pueden identificar también varios desafíos futuros, como por ejemplo la disponibilidad de materias primas y la posible escasez de algunos insumos (tierras raras), incluyendo también los desafíos que impone la necesidad de producción sustentable y la reducción de costos de comercialización de nuevos materiales y nuevas tecnologías (1).

- Usted se ha especializado en los últimos años en el sector de los biomateriales, en especial en las aplicaciones biomédicas de materiales cerámicos, vítreos y compuestos. ¿Cuáles son los desafíos en este sector y en qué áreas pueden los materiales cerámicos hacer una contribución relevante a mejorar la salud y en definitiva la calidad de vida de las personas?

Ciertamente los materiales inorgánicos han recibido en los últimos años considerable atención e impulso para aplicaciones biomédicas que tal vez eran impensadas hace pocos años. Los materiales cerámicos avanzados, en particular la alúmina y el zirconio siempre han

estado ligados al sector de los implantes óseos, por ejemplo en implantes de cadera, en aplicaciones como implantes dentales, y, más recientemente, otros materiales cerámicos "bioactivos" como hidroxiapatita y vidrios bioactivos son aplicados como recubrimientos de implantes metálicos para mejorar la conexión con el tejido óseo y también en aplicaciones en ingeniería de tejido óseo en estructuras porosas denominadas "andamios".

En realidad las áreas de aplicación de los materiales cerámicos en el sector biomédico se incrementan día a día. En un paper publicado en 2009 y obviamente de mucha actualidad, Chevalier y Gremillard [2] resumieron las áreas en las que los materiales cerámicos han alcanzado un alto grado de aplicaciones clínicas y describen la evolución del sector en los próximos 20 años. Aquí es necesario por supuesto distinguir entre materiales cerámicos "inertes" y estables que tienen altas propiedades mecánicas y se utilizan principalmente en aplicaciones bajo cargas mecánicas, y materiales bioactivos y biodegradables, por lo general de baja resistencia mecánica, que son utilizados para la ingeniería de tejidos, a veces combinados también con biopolímeros formando materiales compuestos [3].

Mirando al futuro, y sobre todo en el sector de la ingeniería de tejidos y la medicina regenerativa, también la contribución de los materiales cerámicos y vítreos es esencial. En este contexto, el Prof. Larry Hench (Univ. of Florida, USA) y el Dr. I. Thompson (King's College London) publicaron recientemente un trabajo titulado los desafíos para los biomateriales en el siglo 21 [4] en el que discuten una serie de 5 prioridades en las que la investigación en este área debería centrarse en los próximos años. Estos son: 1) Regeneración de tejidos y formación de órganos (es decir el área de medicina regenerativa), que contempla el desarrollo y aplicación de materiales con propiedades de activación de genes combinados con terapias de células para incentivar la formación de tejidos, 2) Ingeniería de tejidos "blandos", especialmente el desarrollo de materiales con función angio genética, o sea que promuevan la formación de vasos y capilares sanguíneos cuando son implantados en forma de "andamios" para garantizar el crecimiento de nuevos tejidos y la irrigación sanguínea necesaria para la formación de órganos, en este sentido estos materiales porosos en estructura tridimensional pueden ser considerados también para estudios del cáncer, en especial porque son estructuras que se asemejan a la matriz extracelular y permiten estudiar el crecimiento de tumores en condiciones más realistas que los modelos en 2 dimensiones comúnmente empleados hasta ahora [5], 3) Ingeniería de tejidos utilizando células madre, en este caso se trata de desarrollar materiales y modelos en 3D que permitan las condiciones necesarias para la correcta diferenciación de estas células en el tejido deseado, 4) Ataque de infecciones, por supuesto este tema sigue preocupando a la ciencia médica, y aquí hay un potencial enorme para el desarrollo de nuevos materiales, especialmente materiales cerámicos y vítreos biodegradables y nanoparticulados que liberen iones con función antibacteriana, o que sirvan como vehículos para el transporte y la liberación controlada de fármacos in situ, y 5) Establecimiento de ensayos confiables y predictivos para determinar el potencial tóxico y la biocompatibilidad de nuevos biomateriales, con especial foco en los nanomateriales (nano partículas, nanotubos), aquí el objetivo es la racionalización y reducción de estudios con animales (in vivo), por ejemplo estableciendo condiciones favo-

rables in vitro, en biorreactores, para investigar la posible toxicidad de nuevos biomateriales y nanopartículas con interés también para su uso en la industria farmacéutica.

- ¿Cuáles son las áreas de investigación en su Instituto?

Justamente nuestros esfuerzos se centran mayoritariamente en el área de los nuevos biomateriales bioactivos para ingeniería de tejidos y medicina regenerativa. En particular tenemos muchos proyectos de investigación basados en vidrios bioactivos, con los que fabricamos "andamios" (estructuras porosas tridimensionales) que se utilizan como sustrato para la inclusión de células y biomoléculas, y que, implantados en el área de interés, por ejemplo en un defecto de hueso, promueven la generación de nuevo tejido óseo. Esto se logra también porque estos vidrios bioactivos al disolverse en el medio biológico, liberan iones, los cuales, si son liberados en la concentración adecuada, actúan directamente sobre los genes de las células y promueven la formación de nuevo tejido óseo [6]. También hemos demostrado que estos vidrios bioactivos promueven la formación de vasos sanguíneos [7] y por lo tanto es posible (al menos en estudios con animales de laboratorio) inducir la formación simultánea de hueso y su vascularización, lo que es fundamental para que esta estrategia de generar el tejido in situ sea exitosa y tenga posibilidades de ser utilizada en un futuro en aplicaciones clínicas. Por supuesto, estamos todavía lejos de la aplicación clínica directa, pero estos resultados y otros presentados por otros investigadores abren la esperanza de que la generación de nuevos tejidos y órganos en un futuro sirvan para la cura de enfermedades. Estos avances no serían posibles sin la participación de los materiales, en este caso vidrio bioactivo con la correcta microestructura, propiedades mecánicas y composición química seleccionada. Aquí el esfuerzo de investigación se lleva a cabo en colaboración con colegas en el Reino Unido, Italia, Francia y la República Checa en el marco del proyecto Europeo GLACERCO (www.glacerco.eu).

Otra área que consideramos de mucha importancia está relacionada a la utilización de estos materiales inorgánicos como liberadores de iones con propiedades antibacterianas para combatir infecciones [8]. En este caso iones como Plata, Zinc o Cobre pueden incluirse en el biomaterial utilizado como vehículo, el cual, al disolverse, libera los iones en forma controlada para que ataquen las bacterias. Aquí la combinación de ingeniería de tejidos y la acción terapéutica de iones metálicos, liberados desde un material cerámico aparece como un área de alto interés para el futuro, y es un tema que hemos resumido recientemente en un trabajo con la Dra. V. Mouriño, investigadora de la Universidad de Buenos Aires y visitante en mi grupo de investigación en el Imperial College de Londres [9].

Referencias

- [1] http://ceramics.org/wp-content/uploads/2011/07/cls11_finalprogram.pdf
- [2] J. Chevalier, L. Gremillard, *Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years*, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 1245-1255.
- [3] K. Rezwan, Q.Z. Chen, J.J. Blaker, A. R. Boccaccini, *Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering*, *Biomaterials* 27 (2006) 3413-3431.
- [4] L. L. Hench, I. Thompson, *Twenty-first century challenges for biomaterials*, *J. R. Soc. Interface* 7 (2010) S379-S391.
- [5] D. W. Huttmacher, *Biomaterials offer cancer research the third dimension*, *Nature Materials* 9 (2010) 90-93.
- [6] A. Hoppe, N. S. Güldal, A. R. Boccaccini, *A review of the biological response to ionic dissolution products from bioactive glasses and glass-ceramics*, *Biomaterials* 32 (2011) 2757-2774.
- [7] L.-C. Gerhardt, K. L. Widdows, M. M. Erol, C. W. Burch, J. A. Sanz-Herrera, I. Ochoa, R. Stämpfli, I. S. Roqan, S. Gabe, T. Ansari, A. R. Boccaccini, *The pro-angiogenic properties of multi-functional bioactive glass composite scaffolds*, *Biomaterials* 32 (2011) 4096-4108.
- [8] P. J. Newby, R. El-Gendy, J. Kirkham, X. B. Yang, I. D. Thompson, A. R. Boccaccini, *Ag-doped 45S5 Bioglass®-based bone scaffolds by molten salt ion exchange: processing and characterization*, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 22 (2011) 557-569.
- [9] V. Mouriño, A. R. Boccaccini, *Bone tissue engineering therapeutics: controlled drug delivery in three-dimensional scaffolds*, *J. R. Soc. Interface* 7 (2010) 209-227.



ACC Resources Co., L.P.

Established 1957

"Líder en comercialización de Productos de China, con control de Embarque y Calidad"

"Barcos fletados con frecuencia de arribos cada 120-150 días"

ATENDEMOS LAS NECESIDADES DE LAS SIGUIENTES INDUSTRIAS:

REFRACTARIA Y CERAMICA

•BAUXITA •OXIDO DE MAGNESIO
•MAGNESIA ELECTROFUNDIDA
•FLINT CLAY •GRAFITO CRISTALINO
•ALUMINA ELECTROFUNDIDA
•ALUMINA CALCINADA •CEMENTOS CALCICOS ALUMINOSOS •CARBURO DE BORO •ESPINELA •POLVO DE ALUMINIO
•SILICIO METALICO •SILICA FUME
•CROMO •NITRURO DE FERRO •SILICIO
•OLIVINA •HIDROXIDO DE ALUMINIO
•TALCO •CAOLIN •FELDESPATO •ACIDO CITRICO •ACIDO FOSFORICO •DIOXIDO DE TITANIO •SULFATO FERROSO •MULLITAS

FERTILIZANTES Y ALIMENTACIÓN ANIMAL

•OXIDO DE MAGNESIO •OXIDO DE MAG. CAUSTICO •SULFATO DE MAGNESIO HEPTAHIDRATADO •SULFATO DE MANGANESO •OXIDO DE CINCO
•SULFATO DE CINCO •SULFATO DE HIERRO •SULFATO DE COBRE •SULFATO DE ALUMINIO •SULFATO DE COBALTO
•CARBONATO DE COBALTO

OTRAS

•BARITA •OXIDO DE ALUMINIO
•HEXAMETAFOSFATO DE SODIO
•CARBONATO DE BARIO •CAOLIN
•FELDESPATO •HIDROXIDO DE ALUMINIO
•BAUXITA GRADO QUIMICO •FLINT CLAY GRADO QUIMICO •OXIDO DE MAGNESIO CAUSTICO •FLUORITA •PAPYRAL •CARBURO DE SILICIO •SULFATO DE SODIO
•CARBONATO DE SODIO (liviano y pesado)

REPRESENTANTES DE:

ALMATIS (EX ALCOA WORLD CHEMICALS)

Cementos cálcico aluminosos de alta alúmina, alúminas calcinadas, tabulares y especiales

HEIDELBERG - Alemania

Cementos cálcico aluminosos de baja y media alúmina
Istra 40 e Istra 50

LAEIS BUCHER GMBH - Alemania

Prensas hidráulicas-Automatización-Industria refractaria

IBIDEN Co.,Ltd. - Japón

Nitruro de ferrosilicio

PEÑOLES S.A. de C.V. - México

Oxidos de magnesio

TATEHO DEAD SEA FUSED MAGNESIA Co. - Israel

Magnesita electrofundida - Oxidos de magnesita

ACC RESOURCES ARGENTINA SRL

Alicia M. de Justo 1080 P. 2°Cormorán. (1107) Bs. As., Argentina

Tel.: (54-11) 5238-7788 Fax: (54-11) 5238-7787

www.accrag.com.ar | inquiries@accrag.com.ar

SPARK PLASMA SINTERING. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA Y APLICACIONES

Nicolás M. Rendtorff^a, Gustavo Suárez^a, Esteban F. Aglietti^a, Salvatore Grasso^b, Yoshio Sakka^b

^a- Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC, CIC-CONICET La Plata) Argentina

^b- Advanced Ceramic Processing Unit, National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba, Ibaraki, JAPAN

Introducción

La sinterización, calcinación, quema o cocción, entre otras denominaciones, es el proceso por el cual se obtiene un material cerámico a partir de polvos generalmente compactados de forma determinada. Es el tratamiento térmico de un material a una temperatura elevada para incrementar la resistencia de la pieza creando una fuerte liga entre las partículas. Normalmente este proceso se lleva a cabo en hornos que pueden funcionar a gas, electricidad o leña pero en la industria de la alta tecnología, la producción de materiales puede requerir diferentes técnicas de sinterización.

El Spark Plasma Sintering (SPS) es una técnica específica de sinterización en donde se somete a la muestra a presión y elevación rápida de la temperatura.

Se conoce como efecto Joule al fenómeno por el cual si en un conductor circula corriente eléctrica, parte de la energía cinética de los electrones se transforma en calor debido a los choques que sufren con los átomos del material conductor por el que circulan, elevando la temperatura del mismo. A las técnicas de sinterización que aprovechan este fenómeno se las llama en inglés *electric current activated/assisted sintering* (ECAS). Y dentro de éstas la más difundida es el Spark Plasma Sintering [1] (SPS) (Figura 1).

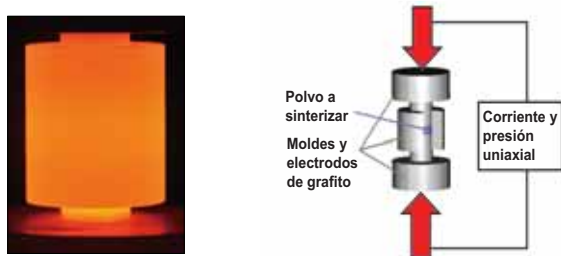


Figura 1. Representación esquemática de un equipo de sinterización asistida por corriente (ECAS) y fotografía de un contenedor y pistón de SPS para alta presión en funcionamiento.)

La creciente importancia de estos métodos como una herramienta para la consolidación de polvos es demostrada por el gran número de publicaciones científicas publicadas en años recientes [2, 3]. Si bien existe conocimiento de que esta técnica fue desarrollada en 1906 [4, 5] no fue sino hasta finales de los años 90 que las publicaciones crecieron notablemente. La Figura 2 muestra el número de publicaciones por año en los últimos 70 años. Donde se ve claramente la explosión de estas metodologías desde 1999, con un crecimiento importante llegando a las casi 400 publicaciones anuales. Así mismo el número de patentes de invención de equipos (Estados Unidos, Europa y Japón) muestra un comportamiento similar al observado en las publicaciones [6] (Figura 3). La Figura 2 muestra también la distribución dentro de los distintos metodologías ECAS [3], donde se ve claramente la preponderancia del SPS por encima de las distintas metodologías.

En el presente trabajo se intentará realizar una breve descripción de esta técnica, se listarán sus ventajas, aplicaciones y se brindará información acerca del grado de difusión de esta metodología tanto

en el ámbito académico como industrial en el campo de los materiales cerámicos.

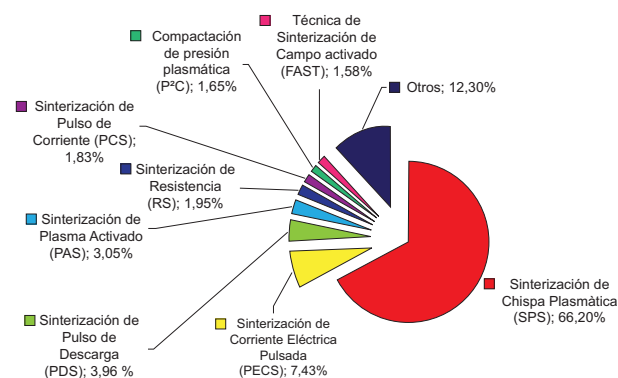
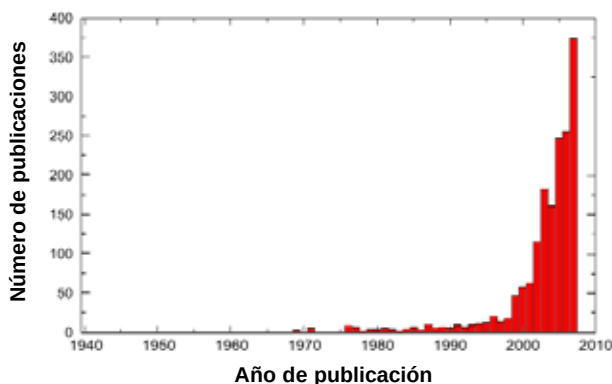


Figura 2. Publicaciones relacionadas con ECAS durante los últimos 70 años y su proporción de publicaciones por técnica.

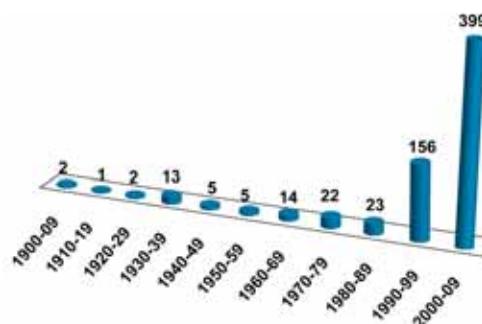


Figura 3. Cantidad de patentes por año sobre equipos ECAS.

Descripción de la técnica

SPS es básicamente un prensado en caliente donde puede alcanzarse una velocidad de calentamiento de más de 800 °C/min aplicando un pulso eléctrico en simultáneo con la aplicación de presio-

nes de hasta 1GPa (Solo con arreglos experimentales especiales [7]). Estas condiciones pueden llevar a una sinterización ultra rápida reteniendo una estructura con un mínimo crecimiento de grano. Los mecanismos de transporte y transferencia de materia en este tipo de sinterización están actualmente siendo estudiados y se desconocen muchos principios físicos que afectan y controlan la sinterización en SPS [8]. Se estima que durante la sinterización se produce difusión superficial, en borde de grano y difusión volumétrica simultáneamente.

En la Figura 1 se muestra el esquema de un equipo ECAS. Simultáneamente, se aplica una corriente eléctrica y una presión a fin de consolidar polvos y sintetizar productos específicos con una deseada microestructura. Tanto la carga eléctrica aplicada como la presión mecánica se pueden mantener constantes durante todo el proceso de sinterización o puede controlarse durante las etapas de densificación. En particular, la corriente puede ser ajustada automáticamente de modo que es posible el desarrollo de experimentos a corriente constante y utilizando la temperatura como variable.

Los polvos que pueden ser sinterizados por esta técnica pueden ser tanto aislantes como conductores y se colocan en un contenedor que puede ser de grafito, cerámico o acero inoxidable. La utilización de electrodos de grafito, que son los que más comúnmente se utilizan, limitan la presión aplicable en condiciones normales a no muy superiores a 100 MPa pero proveen una atmósfera de sinterización reductora alrededor de la muestra. La carga aplicada también puede ser constante o variable según los requerimientos del programa.

Si bien el denominado *hot pressing* (prensado en caliente) aplica presión al mismo tiempo que se calientan las muestras al igual que las técnicas ECAS se diferencian fundamentalmente en la naturaleza del calentamiento. La técnica de HP funciona prácticamente como un horno tradicional mientras que en la técnica SPS la transferencia es por efecto joule. Estas últimas se caracterizan por la aplicación de una corriente eléctrica a través del polvo que conduce a una sinterización rápida y eficiente.

Las velocidades de calentamiento de este tipo de técnicas dependen de la geometría del sistema que contiene la muestra, de las propiedades térmicas y eléctricas del material y de la corriente que circula. Con un apropiado control de estas variables es posible obtener velocidades de hasta 1000 °C/min. Como consecuencia de esto, los tiempos de procesamiento pueden variar desde unos pocos segundos hasta unos pocos minutos. Por el contrario, el tratamiento convencional por HP, el polvo original es calentado por radiación de los elementos calefactores del horno y por convección de los gases que rodean la muestra. Por lo tanto, la muestra es calentada con una velocidad de calentamiento relativamente lenta con respecto a la anterior que dura algunas horas. Además, existe calor transferido al ambiente de confinamiento de la muestra que no es aprovechado por el material problema.

Por otro lado, las técnicas de calentamiento asistido por corriente (ECAS) se caracterizan por el buen uso y aprovechamiento de la electricidad. Sin embargo, debe ser mencionado que el proceso ECAS aún posee ciertas limitaciones en cuanto al entendimiento completo de los mecanismos de transferencia de calor por conducción eléctrica y consecuentemente sobre la capacidad de obtener constancia de temperatura en toda la muestra que se pueden reflejar en una falta de homogeneidad en la densidad final del material [9]. Este aspecto puede generar una densificación local que puede provocar la conducción preferencial de la electricidad, un calentamiento local y hasta fusión de partes de la muestra problema. Por estas razones, la morfología de las muestras sinterizadas por este tipo de técnicas posee geometría cilíndrica o rectangular aunque con el continuo avance en las investigaciones de estas técnicas podrán llevar una mayor variedad de formas y dimensiones [6].

Ventajas

Las ventajas son tecnológicas y económicas sobre los métodos convencionales de sinterización. Algunas se describen a continuación:

- Mayores velocidades de calentamiento/enfriamiento.
- Menores temperaturas de sinterización.
- Mesetas de mantenimiento más cortas.
- Capacidad para consolidar polvos que resultan dificultosos por otras metodologías.
- Eliminación de la necesidad de aditivos de sinterización
- No existe la necesidad de realizar una compactación previa.
- Estas técnicas son menos sensibles a las propiedades iniciales de los polvos.
- Es posible obtener materiales con mejores propiedades (mecánicas, de fractura, etc.)

En particular las bajas temperaturas de procesamiento, sumadas a tiempos más cortos, brindan la posibilidad de sinterizar polvos nanométricos y/o inestables logrando una densidades cercanas o iguales a las teóricas con poco crecimiento de grano, retención de la inestabilidad y bordes de grano bien definidos [3]. Cabe destacar que debido a los cortos tiempos de procesamiento, la sinterización en aire resulta apropiada sin la necesidad de controlar las atmósferas. Además puede evitar transformaciones de fase indeseadas o reacción en los materiales iniciales. Por otra parte, debido a sus características, se obtienen piezas totalmente sinterizadas de densidad uniforme y cercana o iguales a las teóricas.

Al mismo tiempo, se destaca que mediante estas metodologías se logran bajas proporciones de defectos o rechazos en la producción en serie de materiales. Para materiales costosos esto se refleja en ahorros considerables debidos a la disminución de tratamientos posteriores de maquinado y material descartado. Cabe señalar que por lo general tiempos más cortos de procesamiento resultan en aumento de la productividad.

Aplicaciones de SPS

Estas tecnologías se han transferido desde el laboratorio a la industria sin un escalado dificultoso para piezas por debajo de los 5 centímetros [3, 10]. En principio las geometrías más utilizadas son las de disco, y/o cilindro. Sin embargo existen diversas geometrías a las cuales esta tecnología se ha adaptado. La Tabla 1 muestra una lista de materiales que se fabrican por SPS:

Aplicaciones industriales de SPS con geometrías complejas
Piezas huecas
Boquillas
Imanes anulares
Pistones para la industria automotriz
Elemento de fricción para frenos de disco
Materiales funcionalizados de simetría cilíndrica
Moldes para la fabricación de lentes de cristal
Moldes de trellado

Tabla 1. Tipo de piezas industriales fabricadas por SPS [6].

Comparación entre el SPS y el Hot Pressing (HP)

Esencialmente el proceso de sinterización por Spark Plasma Sintering (SPS) utiliza el mismo concepto de contenedor y pistón que el Hot Pressing (HP) (Figura 4). El polvo o el compacto previamente conformado se coloca entre los pistones que generarán la

presión, se aplica una carga mecánica, en forma uniaxial y se transfiere calor al mismo tiempo que se ejerce una presión sobre las muestras.

Sin embargo, el SPS y el HP difieren conceptualmente en el modo de la transferencia de energía. En el HP se transfiere calor al medio y éste es el que calienta el molde y la muestra por radiación, convección y conducción (Figura 4a). En SPS, en cambio, el calor es transferido por la conducción de electricidad por efecto Joule y por radiación directa del molde a la muestra (Figura 4b).

De acuerdo a la densidad de corriente aplicada, la velocidad de calentamiento puede ser del orden de 1000 °C/min que es muy superior a los 80 °C/min que pueden ser aplicados al proceso de HP.

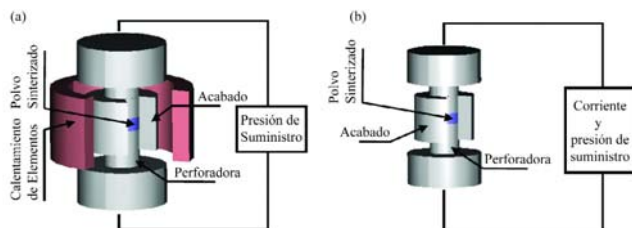


Figura 4. Representación esquemática de los procesos de (a) Hot Pressing y (b) Spark Plasma Sintering

Experiencias argentinas en Sinterización por SPS

Por último quisiéramos describir que dentro del marco de un convenio de colaboración científica entre el grupo de materiales cerámicos liderado por el Dr. Esteban Aglietti del Centro de Tecnología de recursos Minerales y Cerámica (CETMIC CIC- CONICET La Plata) y el Advanced Ceramic Processing Unit, National Institute for Materials Science (NIMS) liderado por el Dr. Yoshio Sakka se está llevando adelante un plan de investigación de obtención de materiales cerámicos nanoestructurados basados en zirconia elaborados mediante técnicas Spark Plasma Sintering [7, 11-17].

Es la primera experiencia de un grupo de investigadores en materiales cerámicos con este tipo de método de procesamiento de avanzada en nuestro país. A mediano plazo es nuestra intención proseguir con estos estudios sobre esta promisorio tecnología, para luego introducirla en la Republica Argentina, no solo en el ámbito académico sino también en el sector productivo local.

En lo que se refiere al plan de investigaciones cabe destacar que en los años 2007-2008 el Dr. Gustavo Suárez realizó parte de su tesis doctoral en NIMS utilizando esta técnica y en el 2010 el Dr. Nicolás Rendtorff ha sido investigador visitante del Advanced Ceramic Processing Unit -NIMS, y que en marzo del 2011 hemos recibido la visita del Prof. Dr. Yoshio Sakka y el Dr. Toshiyuki Nishimura en el CETMIC. Visita durante la cual se ha firmado propiamente dicho el convenio de cooperación.

Referencias

- [1] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini and M. Ohyanagi, "The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method," *Journal of Materials Science* 41, 763-777 (2006).
- [2] M. Otori, "Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)," *Materials Science and Engineering A* 287, 183-188 (2000).
- [3] R. Orru, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti and G. Cao, "Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering," *Materials Science and Engineering R: Reports* 63, 127-287 (2009).
- [4] A. G. Bloxman, (1906).
- [5] A. G. Bloxman, "Patent No 9020 " (1906).

- [6] S. Grasso, Y. Sakka and G. Maizza, "Electric Current Activated/Assisted Sintering (ECAS): A Review of Patents 1906-2008," *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10, 053001 (2009).
- [7] S. Grasso, B. N. Kim, C. Hu, G. Maizza and Y. Sakka, "Highly transparent pure alumina fabricated by high-pressure spark plasma sintering," *Journal of the American Ceramic Society* 93, 2460-2462 (2010).
- [8] G. Maizza, S. Grasso, Y. Sakka, T. Noda and O. Ohashi, "Relation between microstructure, properties and spark plasma sintering (SPS) parameters of pure ultrafine WC powder," *Science and Technology of Advanced Materials* 8, 644-654 (2007).
- [9] S. Grasso, Y. Sakka and G. Maizza, "Effects of initial punch-die clearance in spark plasma sintering process," *Materials Transactions* 49, 2899-2906 (2008).
- [10] M. Otori, T. Isobe and T. Hirai, "Consolidation of eutectic powder of Al_2O_3 - $GdAlO_3$," *Journal of the American Ceramic Society* 83, 2878-2880 (2000).
- [11] S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizza and C. Hu, "Pressure effect on the homogeneity of spark plasma-sintered tungsten carbide powder," *Journal of the American Ceramic Society* 92, 2418-2421 (2009).
- [12] C. Hu, Y. Sakka, B. Jang, H. Tanaka, T. Nishimura, S. Guo and S. Grasso, "Microstructure and properties of ZrB_2 -SiC and HfB_2 -SiC composites fabricated by spark plasma sintering (SPS) using $TaSi_2$ as sintering aid," *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan* 118, 997-1001 (2010).
- [13] C. Hu, Y. Sakka, H. Tanaka, T. Nishimura and S. Grasso, "Synthesis, microstructure and mechanical properties of $(Zr,Ti)B_2$ -(Zr,Ti)N composites prepared by spark plasma sintering," *Journal of Alloys and Compounds* 494, 266-270 (2010).
- [14] N. Rendtorff, S. Grasso, C. Hu, G. Suárez, E. Aglietti and Y. Sakka, "Compósitos cerámicos densos de Zircon-Zirconia por SPS," in XI Congreso Internacional SAM/CONAMET 2011, (Rosario, Argentina, 2011).
- [15] N. Rendtorff, S. Grasso, C. Hu, G. Suárez, E. Aglietti and Y. Sakka, "Dense Zircon ($ZrSiO_4$) Ceramics by High Energy Ball Milling and Spark Plasma Sintering," *Ceramics International* Under revision (2011).
- [16] G. Suárez, H. Borodianska, Y. Sakka, E. F. Aglietti and O. Vasyukiv, "Zirconia nanoceramic via redispersion of highly agglomerated nanopowder and spark plasma sintering," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 10, 6634-6640 (2010).
- [17] G. Suárez, Y. Sakka, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, X. Zhu and E. F. Aglietti, "Effect of starting powders on the sintering of nanostructured," *Science and Technology of Advanced Materials* 10 (2009).

Nicolás M. Rendtorff rendtorff@cetmic.unlp.edu.ar

CELEC
CERÁMICAS PIEZOELÉCTRICAS

Fabricación de Cerámicas Piezoeléctricas

- Amplia gama de productos.
- Desarrollos especiales de pedidos.

Santo Tomé 2691 [1417] - Buenos Aires, Argentina
Tel. (54) 11 4502-1406 - Fax. (54) 11 4501-8270
info@ceramicacelec.com.ar - www.ceramicacelec.com

DESARROLLO DE ESMALTES CERÁMICOS SEMICONDUCTORES A BASE DE SnO_2 Y SU CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

L.B. Garrido, C.A. Lasquibar, E.F. Aglietti

CETMIC – Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámicos (CIC- CCT CONICET La Plata- UNLP)
Cam. Centenario y 506 – c.c. 49 (b 1897 zca) M.B.Gonnet - Argentina. lgarrido@cetmic.unlp.edu.ar

Resumen

En este artículo se presentan algunos aspectos básicos acerca del desarrollo de esmaltes cerámicos semiconductores a base del dopado de SnO_2 con Sb_2O_3 y se describe el procedimiento utilizado para efectuar su caracterización eléctrica aplicando voltajes continuos (dc) hasta 500 V. Esta técnica resulta conveniente tanto para la evaluación de las propiedades eléctricas de las superficies esmaltadas semiconductoras, como así también para diseñar, comparar y mejorar diferentes materiales cerámicos. Se determinó la variación de la conductividad con la composición de la fase semiconductora y su proporción en el esmalte.

Palabras claves: Esmaltes Cerámicos, Semiconductores, Óxido de Estaño, Resistividad Eléctrica.

Abstract

This article shows some basics aspects about the development of semiconductor- ceramic glazes based on SnO_2 - Sb_2O_3 and describes the method used to make the electrical characterization using continuous (dc) voltage to 500 V. This technique is convenient for evaluating the electrical properties of semiconducting glazed surfaces, as well as to design, compare and improve different ceramic materials. The variation of conductivity with the semiconducting phase composition and its proportion in the glaze was examined .

Keywords: Ceramic glazes, Semiconductors, Tin oxide, Electrical resistivity.

Introducción

Las investigaciones sobre los esmaltes cerámicos semiconductores (ECS) llevadas a cabo en el CETMIC se iniciaron desde hace un tiempo en el marco de un proyecto de extensión auspiciado por la CIC. El objetivo fue el desarrollo de esmaltes cerámicos con características semiconductoras (o antielectrostáticos) para evitar la acumulación de cargas estáticas, así como la medición de la resistividad de los soportes esmaltados. Este tipo de esmaltes ha sido el antecedente directo de una nueva generación de esmaltes con aplicaciones funcionales. Su estudio se viene desarrollando desde los 90 y ha despertado mucha atención tanto desde el punto de vista académico como industrial, debido a que se consiguen baldosas, revestimientos y cerámicos que presentan propiedades muy interesantes [1-3]. Dentro de una amplia diversidad de esmaltes funcionales se destacan aquellos con propiedades eléctricas, calefactoras, bactericidas, auto-limpiantes, destinadas a revestimientos y porcelana sanitaria (esmaltes para bachas, duchas, bañeras), entre algunas de las aplicaciones más novedosas [1-3].

Los ECS más convencionales comprenden los preparados a base de óxidos de hierro y de estaño [1,4-5]. Así, en primer lugar se estudiaron dichos esmaltes y particularmente en lo que concierne a la preparación de la fase conductora y la incidencia de las variables de procesamiento en sus propiedades eléctricas. Desde el comienzo de las actividades intervinieron activamente becarios del sistema científico y pasantes de la EET N°8.

Los ECS se aplican sobre piezas o soportes cerámicos para ajustar sus propiedades eléctricas y evitar la acumulación de cargas electrostáticas. Los mismos deben presentar valores de resistividad superficial de 1 M Ω y son admisibles hasta 100 M Ω . La conducti-

dad superficial mínima que presentan es suficiente para favorecer la descarga o disipación a tierra de las cargas estáticas acumuladas. Se recomiendan por seguridad en revestimientos para baldosas anti-electrostáticas destinadas a lugares donde se almacenan sustancias explosivas o muy inflamables, evitándose que una descarga pueda provocar la ignición de cierto tipo de gases. Lo mismo sucede en salas de computación o donde se encuentran equipos sensibles a las cargas estáticas. Otro ejemplo de aplicación de estos esmaltes es en aisladores eléctricos para alta tensión con los que se evitan las descargas eléctricas asociadas a grandes diferencias de potencial. En las baldosas calefactoras, el pasaje de la corriente genera un calentamiento de la superficie de unos cuantos grados por encima de la temperatura ambiente [1,4].

Una alternativa posible para desarrollar esmaltes semiconductores es aumentar la conductividad de una base de esmalte convencional por incorporación en la composición de una fase semiconductora. Esta se sintetiza a partir de óxidos cerámicos de valencia variable tales como óxido de hierro y estaño, ya mencionados; y de titanio, cromo, etc. La conductividad eléctrica de estos óxidos se explica por la presencia de impurezas o por dopado. El mecanismo de conducción se debe a la sustitución de pequeños contenidos de otros óxidos de cationes de valencia y tamaño adecuado, en la red cristalina del óxido, es decir vía formación de una solución sólida. Estos esmaltes vidriados conforman un sistema complejo, donde la resistividad total resulta del aporte de varias fases con diferentes niveles de resistividad que coexisten dispersas en una fase vítrea y cuya disposición en la superficie podría ser bastante heterogénea.

Los ESC deben cumplir con las especificaciones de sus características eléctricas y una buena estabilidad química (insoluble, impermeable, resistente a la corrosión electrolítica, etc.). Además deben

satisfacer los requerimientos técnicos deseables para cualquier esmalte, en cuanto a brillo, dureza, adaptabilidad soporte-esmalte (coeficiente de expansión térmica). Asimismo, deben ser industrialmente viables, es decir de fácil adaptación al ciclo productivo y evitar posibles riesgos ambientales (contaminación, emisiones tóxicas), minimizando residuos y aumentando el reciclado.

Las investigaciones previas pusieron de manifiesto que el revestimiento con mejor desempeño se formula en base al dopado y formación de una solución sólida de Sb^{+5} en SnO_2 [4,5]. En este trabajo se analiza el desarrollo de estos ECS a partir de SnO_2 y Sb_2O_3 . Las diferentes soluciones sólidas de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ se sintetizaron a partir de óxidos de calidad industrial y alta pureza. Con la fase conductora se prepararon esmaltes de diferente composición que se aplicaron sobre soportes de porcelana. Las propiedades eléctricas del esmalte se evaluaron en corriente continua dc hasta 500V. Se examinó la influencia de la condiciones de síntesis de la fase conductora y la composición del esmalte (proporción y naturaleza de fase conductora) en las propiedades eléctricas: curva característica I-V (corriente vs. voltaje) y de resistividad superficial a 500V.

Resistividad eléctrica superficial

La resistividad eléctrica es una medida de la resistencia que presenta un material para el paso de una corriente I [Amp] bajo la influencia de un campo eléctrico V [V].

La medición de la resistencia R en corriente continua se determina a partir de la ley de Ohm

$$R = V / I \quad (1) \quad \text{y se expresa en ohms } [\Omega]$$

La resistividad superficial ρ_s se define como la resistencia eléctrica a lo largo de la superficie de un material conductor ubicado entre los electrodos

$$\rho_s = R \cdot d / l \quad (2)$$

Donde: R resistencia, l distancia entre los electrodos (longitud de la muestra), d distancia perpendicular a la dirección de corriente (ancho de los electrodos).

Los resultados se miden en Ohms $[\Omega]$.

La conductividad superficial es la relación inversa de la resistividad superficial.

Procedimiento para medir la resistividad usando voltajes dc continuos

El método aceptado para la determinación de la resistencia de una muestra aislante es aplicar un voltaje elevado y medir las pequeñas corrientes estimuladas a través de esa muestra. Sin embargo, en este caso, los niveles de corriente que deben medirse son sumamente bajos, por lo que resulta complicado ensayar estos materiales con una buena precisión y lograr repetitividad. Además, la corriente medida es una combinación de la resistiva y de la producida por otras fuentes.

El método está normalizado para cerámicos dieléctricos y piezoeléctricos. Los parámetros de instalación y dimensiones estándar recomendadas para medir resistividad volumétrica y superficial de estos materiales están establecidos en la norma ASTM D257 [6]. Además se describen algunos sistemas que están comercialmente disponibles para ese fin.

El procedimiento para la medición de resistividad para materiales conforme a la norma ASTM D257 consiste en aplicar un voltaje dc

de 500V por un periodo de 60s. En este ensayo, primero se establece un voltaje muy bajo por un período corto para permitir disipar cualquier tipo de carga. Luego se procede a aplicar el voltaje especificado para estabilizar las corrientes en el circuito. Recién entonces, después de cierto tiempo, se mide la resistencia para calcular la resistividad de la muestra. Si los electrodos de la instalación o la muestra tuviesen geometrías complejas, en el cálculo se usan factores de conversión apropiados.

En este estudio para la medición de la resistividad superficial se empleó un sistema que consta de un electrómetro con fuente de voltaje variable hasta aproximadamente 500V (Keithley, USA). La celda de medida (instalación especial) es donde se encuentran los electrodos para hacer contacto eléctrico con la muestra. Los electrodos son circulares (uno superior y otro inferior con guarda y anillo), de acero inoxidable, que presionan la muestra ubicada entre ellos. Este tipo de celda minimiza la influencia de las cargas electrostáticas que puedan afectar la medida. Los electrodos están recubiertos con una goma conductora para asegurar un buen contacto eléctrico con la muestra. Según establece el fabricante se pueden medir resistividades superficiales entre 10^3 y $10^{17} \Omega$.

En el esquema de la Fig. 1 se observa la ubicación de la muestra entre los 2 electrodos.

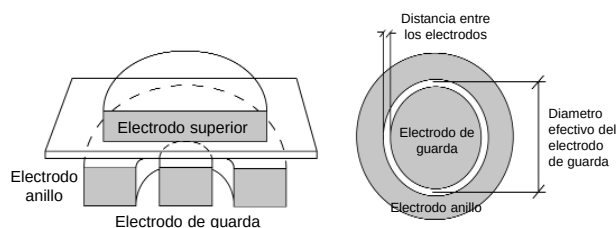


Fig. 1 Esquema de los electrodos utilizados

Curva característica I-V

El método para medir la resistencia (del orden de giga ohms o mayores) en corriente continua consistió en aplicar un voltaje y medir directamente la resistencia o corriente con el electrómetro. Para observar la dependencia de la corriente o resistencia con el voltaje se repitió el procedimiento variando la magnitud de voltaje aplicado entre 50 y 500V, con esos datos se construyó la curva $I-V$.

Generalmente se cumple que la curva característica entre el voltaje V y la corriente I , se representa por la ecuación:

$$I = k V^n \quad (3)$$

en forma logarítmica esa expresión se convierte en

$$\log(I) = A + B \cdot \log(V) \quad (4)$$

A partir de los valores A y B obtenidos por ajuste con la medición experimental se evaluaron los parámetros k y n que intervienen en la ecuación (3).

La resistividad superficial de los diferentes revestimientos se calculó a partir de la resistencia medida a 500V (a 60s) y un factor de proporcionalidad que depende de la geometría del sistema de medida utilizado.

Las medidas que informamos representan el valor promedio de los obtenidos sobre 2 baldosas por duplicado.

Desarrollo de esmaltes semiconductores a base de SnO_2

Preparación y aplicación del esmalte en los soportes

El soporte en forma de disco de 7 cm de diámetro y 3 mm de espesor se preparó por prensado uniaxial de una mezcla compuesta de arcillas, cuarzo y feldspatos como principales materias primas. La composición del soporte coincide con la de una pasta blanca para porcelana dura. Los discos secos se desbastaron y pulieron hasta lograr que las caras fueran planas y paralelas.

Para la síntesis de la solución sólida del sistema $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ (fase conductora) se utilizó el método convencional de mezclado de óxidos y calcinación [7,8]. La fase conductora se preparó a partir de SnO_2 con adiciones variables de Sb_2O_3 como óxido dopante y luego se calcinó a 800 y 1000 °C. Se utilizó un SnO_2 de calidad industrial para comparar con los valores obtenidos con un material de alta pureza.

El esmalte se preparó adicionando la fase conductora a la base de esmalte compatible con la porcelana. Esta fase conductora se mezcló en proporciones variables entre 15 y 30% en peso. La homogeneización y molienda por vía húmeda de la suspensión del esmalte se realizó hasta alcanzar una granulometría fina, con la finalidad de lograr las características de densidad y fluidez adecuadas.

El esmalte de diferente composición se aplicó sobre el soporte arcilloso en verde, se secó a 100° C y se calcinó en horno eléctrico. Se efectuó el análisis por difracción de DRX (Philips 3020 con radiación $\text{Cu-K}\alpha$ y filtro de Ni a 40 kV-20 mA) de la fase conductora y la superficie esmaltada. En ciertos casos se observó la microestructura del esmalte por microscopía electrónica de barrido SEM-EDX para determinar la presencia de porosidad, adaptabilidad a la base y distribución de fase conductora. Después de una evaluación visual de la integridad del revestimiento, brillo u opacidad, se midieron las propiedades eléctricas.

Caracterización por DRX y SEM de la superficie esmaltada

El óxido de estaño es típicamente un aislador eléctrico a bajas temperaturas pero a temperatura ambiente exhibe propiedades de un semiconductor, su conductividad eléctrica es del orden de 10^{-6} a 10^{-1} Scm^{-1} , dependiendo de la pureza del óxido y de la temperatura [9,10]. La conductividad eléctrica de óxidos de valencia variable se puede aumentar por dopado con otros óxidos de cationes de valencia y tamaño adecuado para sustituirlo en la celda, es decir por formación de una solución sólida. En este sistema la semiconductividad se induce por la presencia controlada de átomos en la red cristalina.

Como ya se mencionó, el Sb^{+5} es el ión más efectivo para mejorar la conducción del SnO_2 . Las soluciones de SnO_2 con Sb se prepararon alcanzando al 30% molar y temperaturas desde 300 a 1300° C. La conducción eléctrica del sistema $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ha sido investigada previamente [9, 10]. En el caso del estaño que es tetravalente, la introducción de átomos pentavalentes sustitutivos en la red cristalina aumenta la concentración de electrones y consecuentemente resulta un aumento de la conductividad. Puesto que sólo 4 de los electrones de valencia participan del enlace, se necesita baja energía para movilizar el electrón restante y permitirle pasar a la banda de conducción. Estos electrones de conducción son los principales transportadores de carga. La conductividad del SnO_2 puede incrementarse 4 ó 5 órdenes de magnitud por la adición de Sb_2O_3 [9,10].

La Fig. 2 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido del soporte de porcelana esmaltado. En la Fig. 2a (sección transversal) se aprecia la homogeneidad y buena adherencia de la capa

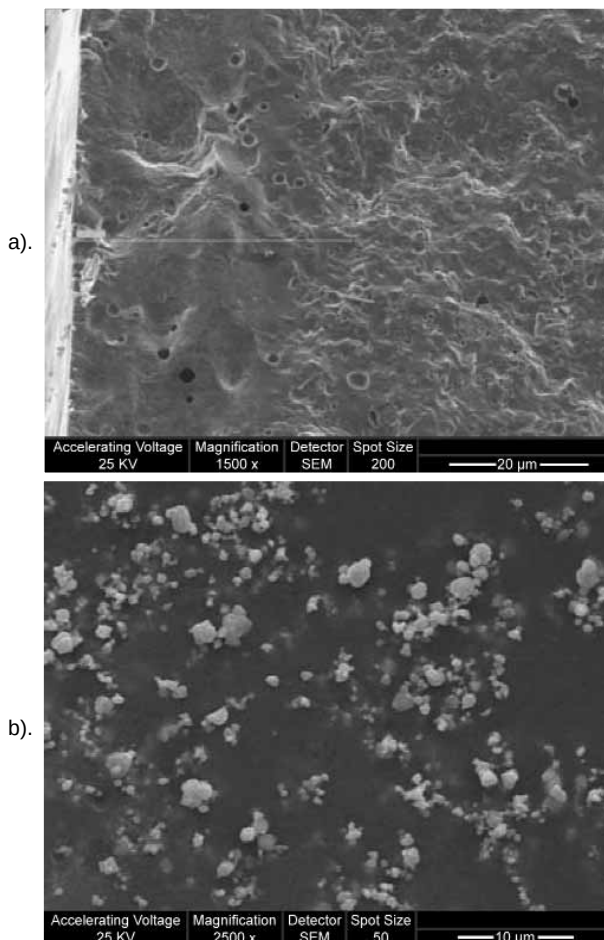


Fig. 2 Microfotografías obtenidas por SEM. a). Capa de esmalte sobre la porcelana. b). Capa de esmalte después del tratamiento con solución de FH-NOH₃.

vítrea con poca porosidad. El estudio de la superficie atacada con FH para eliminar parcialmente la fase vítrea (Fig. 2b) reveló la presencia de partículas finas de SnO_2 (0.5-1µm).

En la Fig.3 se presenta el difractograma de la fase conductora y de la superficie esmaltada.

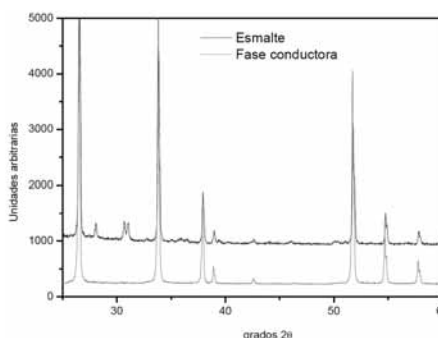


Fig. 3 Difractograma de la fase conductora $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ y de la superficie esmaltada.

El SnO_2 utilizado como materia prima se compone principalmente de casiterita (estructura tipo rutilo) y no se detectaron impurezas. Por DRX se comprobó que el SnO_2 es el único compuesto cristalino de la fase conductora por lo que se deduce que se ha formado una solución sólida con el antimonio. En este caso no se pudo comprobar el corrimiento de los picos hacia ángulos mayores que sería indicativo de la incorporación de Sb^{+5} en la red cristalina del SnO_2 .

En tanto se verificó que en las composiciones con Sb_2O_3 mayor que 5% se segregó Sb_2O_4 , fase de antimonio que es aislante, y que su proporción relativa aumentó con el aumento de temperatura de 800 a 1000°C. [7, 8]. La baja intensidad de los picos no permitió realizar una evaluación más exhaustiva.

En el difractograma del esmalte se distinguió el domo característico de la fase vítrea, y el SnO_2 como la principal fase cristalina, acompañada por picos de baja intensidad atribuidos a cuarzo y feldespato. La presencia de partículas de SnO_2 observadas por DRX y SEM corroboró la naturaleza semi-cristalina del esmalte que comúnmente se utiliza para explicar el mecanismo de conducción [4, 5]. En este caso no fue posible comprobar si ocurrió la solubilización del antimonio a la fase vítrea.

Curvas corriente I vs voltaje aplicado V

En la Fig. 4 se muestra la variación típica de la resistencia con el tiempo de aplicación para un voltaje dc constante del soporte de porcelana esmaltado. Se ha establecido que la resistencia eléctrica del material aislante no sólo depende del voltaje aplicado sino también del tiempo de electrificación. Es decir, la corriente inducida por aplicación de un voltaje determinado a un material dieléctrico tarda un tiempo en estabilizarse. Así, la resistencia se reduce asintóticamente con el tiempo de electrificación hasta alcanzar un valor límite. La Fig. 4a muestra que en el valor constante se alcanzó a tiempos menores que 60s. A partir de la respuesta del material con el tiempo se determinó la resistencia o corriente a 60s.

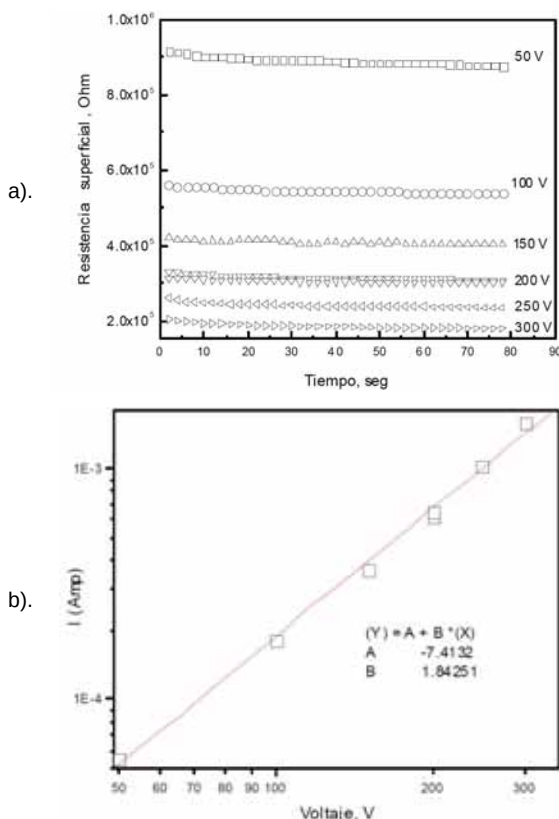


Fig. 4 Características eléctricas típicas del esmalte estudiado

La Fig. 4b muestra la correspondiente representación log I- log V, hasta 300V. La variación lineal es representativa de todos los comportamientos experimentales observados para los diferentes esmaltes. A partir del ajuste con la ecuación 4, que describe satisfactoria-

mente el comportamiento observado, se calcularon los parámetros n y K que intervienen en la ecuación 3.

Se encontró para la mayoría de las formulaciones estudiadas que el exponente n (equivalente a B) varió entre 1.3 y 1.6, mientras que la ordenada al origen está probablemente relacionada con el contenido de la fase conductora.

Se determinó la resistividad superficial del revestimiento preparado con diferentes contenidos de Sb_2O_3 en SnO_2 y del soporte de porcelana sin esmaltar. Este último presentó una resistencia eléctrica muy elevada entre 1 y $5 \cdot 10^{12} \Omega$ que convertida en valores de resistividad superficial resultó $3\text{-}6 \cdot 10^{14} \Omega$. La resistividad de la superficie esmaltada con la base convencional resultó cercana a $10^{11-12} \Omega$. En la Tabla 1 se muestra la variación de la resistividad con la proporción de fase conductora para esmaltes de distinta composición. La resistividad del soporte de porcelana se redujo desde 10^{13-14} hasta $10^7 \Omega$ aplicando el esmalte semiconductor a base de SnO_2 .

% dopante	30%	25%	20%
2.5/1000	4×10^7		
5/1000	9×10^7	4×10^8	1×10^{10}
10/1000	4×10^{11}	4×10^{10}	3×10^9

Tabla 1. Resistividad superficial, en $[\Omega]$, calculada a partir de R a 500V y t: 60s para diferentes revestimientos

El efecto de la inclusión de SnO_2 dopado en la conductividad de un esmalte fue estudiado previamente por espectroscopia de impedancia [11]. En ese estudio se afirmó la validez de un modelo de conducción microestructural a partir del examen de la microestructura y distribución de la fase conductora en el esmalte por SEM-EDX [4,5]. Este modelo propone que la mejora en la conducción eléctrica se debe a un aumento en el número de contactos entre partículas o agregados. Una vez que el contenido de fase conductora supera el umbral de percolación, la mayor interconexión entre partículas favorece el aumento de la conducción. El mecanismo de conducción puede atribuirse tanto a que los granos entran en contacto directo como a la interacción entre zonas de mayor conducción dentro del esmalte. [4-5,11].

Consideraciones finales

En el sistema $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ la semiconductividad se induce por la presencia controlada de átomos de Sb^{+5} en la red cristalina del SnO_2 . Además de este factor químico (impurezas y defectos en la estructura cristalina), se ha comprobado que el tratamiento térmico puede alterar las propiedades de conducción, porque afecta la naturaleza y proporción de las fases cristalinas formadas. Ciertamente, la resistividad del esmalte constituido por fases vítrea y cristalina presenta una dependencia mayor de la microestructura que el vidrio convencional.

El desarrollo alcanzado sobre esmaltes semiconductores a partir de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ conduce a las siguientes consideraciones:

- Controlando las condiciones de procesamiento se pudo ajustar la resistividad del esmalte
- Efecto de las condiciones de síntesis de fase conductora utilizada para adaptar la base de esmalte industrial: altos contenido de dopante y tratamiento térmico afectan negativamente la resistividad superficial. El grado de pureza de los reactivos precursores de la fase conductora afecta en menor medida.
- Incorporación de la fase conductora en el esmalte: Debido a la naturaleza vitro cristalina de la superficie esmaltada (comprobada por DRX y SEM-EDX), la resistividad superficial resultó principalmente afectada por la naturaleza y proporción relativa de la fase conductora en la composición del esmalte.

• La mejora en la conductividad se explica por la presencia de cristales de SnO_2 -dopados con Sb dispersos en la matriz vítrea. La elevada proporción de antimonio en la composición de la fase conductora favorece el desarrollo de compuestos aislantes que aumentan la resistividad y además generan otros inconvenientes. La adición de fase conductora cercana al 30 % resultó efectiva para reducir la resistividad del esmalte que alcanzó una resistividad superficial mínima de $10^7 \Omega$ y adquiere características de semiconductor.

Por otro lado, la medición de la propiedades eléctricas es una alternativa disponible para optimizar el procesamiento de revestimientos y ciertas cerámicas aislantes/semiconductoras. Los cambios estructurales o de composición de una porcelana, esmalte o el envejecimiento superficial de un recubrimiento que promueven cambios en el comportamiento eléctrico se pueden efectivamente monitorear por esta técnica.

Actualmente se están estudiando esmaltes semiconductores con mejores características de estabilidad térmica y química.

Referencias

- [1] I. Núñez; J.M. Pedra, M. Peiró, J.J. Gómez, L. Chiva, B. Carda, *Investigaciones de interés industrial sobre baldosas cerámicas. Técnica industrial* 252 (2004) 26-35.
[2] A Moreno Berto, *Ceramic tiles: Above and beyond traditional applications* J. Europ. Ceram. Soc. 27 (2007) 1607-1613.

- [3] P. Jaquotot, Campillo, J.J. Reinoso, J.J. Romero, M.A. Bengochea, E. Cubillo, J. Santarén, *Desarrollo de esmaltes nanoestructurados multifuncionales*, Bol. Soc. Esp. Ceram. 48 (2009) 95-98.
[4] M.A. Jovaní; I. Goyeneche; A. Nebot; I. Núñez; J.J. Gómez; E. Cordoncillo; J.B. Carda *Development of thermoglazes, glazes with electric and thermal conduction properties, for use as thermal ceramic tiles* Qualizer 2002, VII World Congress on Ceramic tile Quality, 3-6 march 2002, Castellón Spain, 133-146.
[5] R. Aguiar; C. A. Paskocimas; E. R. Leite; E. Longo; M. R. D. Mauricio. *Desenvolvimento do pigmento condutor SnO_2 - Sb_2O_3 e sua aplicação em vidrados semicondutores*. Cerâmica, 50 (2004) 314-317.
[6] ASTM D 256. (American Society for Testing and Materials) *Standard test methods for DC resistance or conductance of insulating materials* (1999)
[7] N. Apaza, L.B. Garrido, E.F. Aglietti, *Preparación y caracterización de esmaltes cerámicos a base de óxido de estaño*, Actas 8º Congreso Internacional Conamet-Sam2008, Santiago Chile.
[8] N. Apaza, L.B. Garrido, E.F. Aglietti *Influencia de la Formulación en las Propiedades Eléctricas de Esmaltes Semiconductores a Base de Óxido de estaño*, Actas Congreso Sam-Conamet-2009, 13-19 de octubre de 2009 Buenos Aires, Argentina.
[9] J. M. Herrmann, J.L. Portefaix, M. Forissier, F. Figueras, P. Pichat, *Electrical behaviour of powdered Tin-Antimony mixed oxide catalyst*; J.C.S. Faraday I, 75 (1979) 1346-1355.
[10] M.N. Sahar; H. Hasbulla, *Properties of SnO_2 based ceramics*. J. Mat Sci, 30 (1995) 5304-5306.
[11] C. Fontanesi, C. Leonelli, T. Manfredini, C. Siligardi, G. C. Pellacani, *Characterisation of the Surface Conductivity of Glassy Materials by Means of Impedance Spectroscopy Measurements*, J. Europ. Ceram. Soc. 18 (1998) 1593-1598. ■



POLES Y Cía. S.A.
Distribuidores de
FERRO ARGENTINA S.A

NUEVO !!

- \$ Esmaltes Rojos, Naranjas y Amarillos de Cd-Se hasta 1300 °C.
- \$ Brillantes y Mate
- \$ Pigmento Bajocubierta y Bajovitrosa Rojos y Naranjas
- \$ Esmaltes Cerámicos
Transparentes - Cubritivos - Brillantes - Satinados - Mates - Artísticos.
Línea sin plomo para vajilla

- \$ **Fritas y Fundentes**
Cerámica y Enlozado
- \$ **Oxidos**
Nacionales e importados
- \$ **Minerales**
- \$ **Pigmentos Puros**
Nacionales e importados
Micronizados
- \$ **Pigmentos Preparados**
Para bajocubierta
Para sobrecubierta cruda
- \$ **Colores para Tercer Fuego**
Esmaltes sobrecubierta
Vehículos y diluyentes
- \$ **Colores para Vidrio**
Nacionales e importados
- \$ **Molienda para Terceros**
- \$ **Pastas**
Para modelado. Torneado - Colado.
Blancas y rojas.
Nacionales e importadas.
Para raku.
Gres de baja y alta temperatura.
Chamoteadas

- \$ **Bizcochos**
Platos para decorar
- \$ **Herramientas**
Stassen. Kemper Tools. Prodesco.
- \$ **Pinceles**
- \$ **Tornetas**
Nacionales e importadas. De mesa y de pie.
- \$ **Placas Refractarias**
Importadas. Todas las medidas
Cordierita - Mulcorita - Carburo de Silicio.
- \$ **Soportes Refractarios**
Soportes de Mulcorita para PLATOS apilables.
Cordierita - Silimanita.
- \$ **Conos Pirométricos**
Importados - Orton (U.S.A.)
Soportes para conos.
- \$ **Serigrafía**
Confección de pantallas serigráficas.
Telas y productos químicos de Assoprint (Italia)
- \$ **Pirómetros**
Manuales o automáticos.
Termocuplas y accesorios.
- \$ **Equipos**
Hornos. Tornos eléctricos. Laminadora de arcilla. Pinzas para esmaltar. Accesorios.

ENTREGAS A DOMICILIO - ENVIOS AL INTERIOR

FABRICA, DEPOSITO Y OFICINA:
Av. Monteverde 4025 - (1852) Parque Ind. Burzaco - Pcia. de Bs. As., Argentina
Tel/Fax: (054-011) 4299-6914 / 4238-3001
E-mail: crecer@crecerpoles.com.ar

DIVISION ARTISTICA:
Deheza 2380, Buenos Aires
Tel/fax: 4703-0544
E-mail: crecer_distr@ciudad.com.ar

www.creckerpoles.com.ar

ESTUDIO SOBRE EL GRADO DE REACCIÓN DE LOS PIGMENTOS DE COBALTO AZUL PARA GRES PORCELÁNICO

Chiara Elmi, Universidad de Modena y Reggio Emilia, Dto. de Ciencias de la Tierra. Modena, Italia. chiara.elmi@unimore.it

Resumen

Los pigmentos inorgánicos de cobalto parecen ser altamente adecuados para producir azulejos de gres porcelánico coloridos. Entre los pigmentos azules de masa inorgánica sintéticos, aquel usado por mezclas para gres porcelánico está compuesto por la mezcla Co-Al, con fórmula CoAl_2O_4 .

La finalidad de este trabajo es estudiar la morfología, la cristalografía y la reacción de cuatro pigmentos inorgánicos sintéticos azules de cobalto (A, B, C, D) para la coloración de una mezcla utilizada para la producción de gres porcelánico. Las cuatro muestras fueron sintetizadas a partir de fuentes de hidróxido de aluminio con granulometría diversa y óxido de cobalto al 73%, por calcinación a temperaturas superiores a 1300 °C. Según la fuente de hidróxido de aluminio usada, se observó un rendimiento nuevo en el color del producto de la reacción final. Tras las cuatro pruebas, el pigmento D alcanzó un color azul brillante y homogéneo en la mezcla con adición del 1%, ya que la fuente de hidróxido de aluminio, con dimensiones de los granos de aproximadamente 2µm, reaccionó con los óxidos del cobalto completamente, formando la fórmula CoAl_2O_4 . Este pigmento es estable a altas temperaturas por la presencia de la fórmula CoAl_2O_4 , y es por eso mismo ideal para la producción de gres porcelánico, que proporciona temperaturas de cocciones generalmente superiores a 1200 °C y tiempos siempre más pequeños.

Palabras clave: pigmentos, cobalto, gres porcelánico.

Abstract

The inorganic cobalt pigments seem to be very suited to producing coloured gres porcellanato tiles. Among the synthetic inorganic blue pigments the best used in gres porcellanato tiles is composed by the Co-Al spinel (CoAl_2O_4). The aim of this work is to study the morphology, the crystal-chemistry and the reactivity of four synthetic inorganic cobalt blue pigments (A, B, C, D) for the colouring of a mix used in the production of gres porcellanato tiles. The four samples have been synthesized, starting from sources of different-sized aluminum hydroxide and cobalt oxide to 73%, by cooking at temperatures above 1300 °C. Depending on the source of aluminum hydroxide used, a different performance in the colour of the final reaction's product was noted. Among the four tests, the pigment D reached a homogeneous bright blue added to the gres porcellanato dough with 1%, since the source of aluminum hydroxide, with a grain size of about 2µm, reacted with the cobalt oxides completely, forming the spinel CoAl_2O_4 . This pigment is stable at high temperatures due to the presence of the spinel CoAl_2O_4 , and it is thus perfect for the production of gres porcellanato tiles, which needs cooking temperatures generally above 1200 °C and shorter cooking times.

Key Words: pigments, cobalt blue, gres porcellanato tiles

Introducción

Los pigmentos, cuyas formas cristalinas principales son el rutilo, la espinela y el circón, se componen de diversos óxidos mixtos, de los cuales los más importantes son aquellos del titanio, cromo, manganeso, vanadio, antimonio, níquel, cobalto, zinc, hierro, cobre, estaño, praseodimio y circonio. Según los óxidos presentes en las diversas formas cristalinas se puede obtener una vasta gama de coloración [1]. En la industria cerámica, los pigmentos inorgánicos son usados en la producción de pavimentos y revestimientos, ya sea en la preparación de esmaltes (coloración de los revestimientos), como en la preparación de la masa para azulejos sin esmaltar y de baja porosidad (gres porcelánico).

En los últimos años, hemos asistido a un gradual aumento en la cantidad de colorantes utilizados en la coloración de la masa del gres porcelánico y esto está en conformidad con el notable aumento de los volúmenes de producción de este material, tanto en Italia como a nivel internacional. Los pigmentos en pasta, sin embargo, presentan notables diferencias respecto a los pigmentos en esmalte, sobretudo en lo que respecta a los costos de producción. Es propiamente en el gres porcelánico que la incidencia del costo de los colorantes llega a igualar e, incluso, a superar en costos a todos los otros materiales componentes de la mezcla.

Los pigmentos inorgánicos de cobalto parecen ser mucho más aptos para producir piezas de gres porcelánico coloreado. En particular, controlando el tipo y la cantidad de pigmento es posible realizar diversos tonos de azul de elevado brillo [2,3].

Entre los pigmentos azules de masa inorgánica sintética, el estabilizador utilizado para empastes de gres porcelánico es la espinela de Co-Al, con fórmula y clasificado DCMA 13-26.2, con la clásica coloración

cobalto azul. El cobalto es considerado un elemento muy tóxico, raro y costoso, por lo cual la síntesis del pigmento debe ser optimizada y racionalizada para minimizar los costos de producción y también su impacto ambiental en el proceso de producción [4]. La optimización técnica y económica se obtiene con porcentajes de pigmentos que van del 1% al 2%, porcentajes de pigmentos mayores pueden afectar las características finales de la masa en la cocción [2, 3].

El objetivo de este trabajo es estudiar las características morfológicas, químico-físicas y mineralógicas que determinan las diferencias en el color de los pigmentos de azul cobalto de masa para gres porcelánico por calcinación a temperaturas superiores a 1300 °C, sintetizados con fuentes de hidróxido de aluminio a granulometría diversa y óxido de cobalto.

Métodos

La síntesis de la mezcla de los pigmentos azul cobalto se llevó a cabo en los laboratorios de Investigación y Desarrollo de Ferro Italia S.R.L. de Fiorano Modenese (MO) [3]. Se utilizaron cuatro tipos de hidróxidos de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ con granulometría diversa (Tabla 1) y óxido de cobalto CoO al 73%. En cada una de las síntesis (identificadas con las letras A, B, C y D) se mantuvo un peso constante de $\text{Al}(\text{OH})_3$ igual a 67.4g, alcanzando un peso total de 100g. Cada síntesis fue amalgamada, bajo la capa, con un mezclador IKA Labortechnik por 45s.

La calcinación se llevó a cabo en un horno de gas por 11 hs. a 1320°C con 3 hs. de descanso. Los polvos mezclados, una vez calcinados, se presentaron de color azul intenso (figura 1). Sucesivamente, 50g de cada pigmento fueron molidos en seco por 1 minuto en frascos de mármol. Finalmente, el 1% de cada pigmento fue mezclado con 50g de mezcla atomizada para la producción de gres porcelánico y 32cc

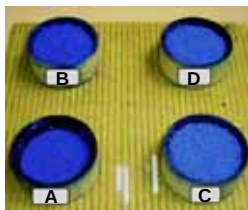


Fig. 1: Calcinación de muestras de pigmento azul cobalto para gres porcelánico.

Al(OH) ₃	Distribución de tamaño de las partículas (d ₅₀)	Área de superficie específica (BET)
Muestra A	42 μm	0,25 m ² /g
Muestra B	4 μm	2,40 m ² /g
Muestra C	1 μm	4,01 m ² /g
Muestra D	1,92 μm	5,21 m ² /g

Tabla 1: Granulometría de los cuatro pigmentos sintetizados.

de fluidificante para aumentar la capacidad de dispersión del colorante y evitar la formación de aglomerados.

El total fue luego mezclado por un molino con frascos de mármol por 3 minutos. Finalmente, fue preparado el relé con las cuatro mezclas y calcinado en un horno de laboratorio por 55 minutos, realizando una pausa cada 8 minutos a 1180 °C.

El color de las muestras de gres porcelánico coloreado en masa fue determinado con el colorímetro Minotal CR-331, midiendo los parámetros de Hunter L*, a*, b*. El microscopio electrónico de barrido (SEM) Philips XL 40-604 fue utilizado para verificar el grado de homogeneidad de los cuatro pigmentos, considerando la diversa granulometría del hidróxido de aluminio. Se hicieron observaciones sobre las muestras no calcinadas y metalizadas con oro. Los análisis cualitativos y cuantitativos mineralógicos sobre los pigmentos A (granulometría Al (OH)₃ = 42μm) y D (granulometría Al (OH)₃ = 2μm) fueron realizados con difractómetro a rayos X Panalytical X'Pert PRO con anticátodo de Cu y detector lineal tipo RTMS X'Celerator.

Para la observación de la formación de la espinela de cobalto del sistema compuesto por CoO-Co₂O₃-Al₂O₃, por el contrario, se llevó a cabo en la muestra D no calcinada un estudio de difractometría de polvo a alta temperatura con el difractómetro de polvos X'Pert Pro de la Panalytical (anticátodo de Cu) equipado con el detector de área X'Celerator.

Para el análisis cualitativo, el difractómetro fue programado de la siguiente manera: de 10 a 50 °2θ, paso de escaneo de 0.02 °2θ y tiempo de escaneo de 3 /paso; para el análisis cuantitativo fue modificado el intervalo angular de 5 a 80 °2θ, el paso de escaneo de 0.02 °2θ, la traza de divergencia 1 / 2°, la traza de convergencia 1 / 2° y el tiempo de escaneo de 20 s/paso. Ya sea para el análisis cuantitativo como para el cualitativo el generador se fijó a 30 mA y 40Kv. A una parte del polvo del análisis cuantitativo fue añadido cerca del 10% en peso de corindón NIST 676 NBS para la estimación de la fase amorfa. Para el estudio de la difractometría de polvo a alta temperatura, el difractómetro de polvos X'Pert Pro de la Panalytical (radiación CuKα) fue equipado con el detector de área X'Celerator y la cámara de alta temperatura Antón Paar HTK 16. Para evitar que los polvos, en punto de fusión, se adhirieran al elemento calefactor de platino, fue utilizada una lámina de platino suplementaria (pureza 99.25%). El pigmento D fue picado en un mortero de ágata, después mezclado con acetona, aspirado con una pipeta y depositado, en una fina capa, sobre la lámina de platino suplementaria, colocada sobre el elemento calefactor. Las mediciones fueron hechas con el aumento de la temperatura, con intervalos cada 100 °C, partiendo de 25 °C hasta llegar a los 1330 °C, con una velocidad de aumento de la temperatura de 30°C/min, el intervalo angular de 15 a 40 °2θ, paso de escaneo de 0.02 °2θ, la caída divergente 1/4°, la traza de convergencia 1/4° y el tiempo de escaneo de 25 s/paso.

Resultados y discusión

Propiedades morfológicas y reacción a temperatura de los pigmentos azul cobalto.

Las propiedades colorantes de los pigmentos de cobalto dependen mucho de su estabilidad térmica, de su reactividad química con los

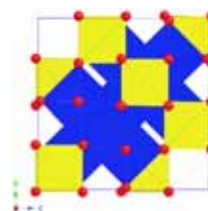
otros componentes presentes en la mezcla y también de la coordinación del ión Co²⁺. La espinela CoAl₂O₄ produce en el interior del gres porcelánico un color azul más intenso y luminoso a temperaturas de 1250 °C, efecto atribuible a la coordinación tetraédrica Co²⁺ (figura 2). Calcinando todos los pigmentos a 1250 °C, la reacción de la síntesis de la mezcla de gres porcelánico varía en función de la granulometría de los hidróxidos de aluminio. La coloración fue determinada con el colorímetro. El color azul es controlado principalmente por el parámetro b*: mientras más negativo es el valor b*, más luminoso es el azul. El grado de luminosidad de los pigmentos es controlado por el parámetro L*: mientras menor es el valor de L*, más brillante e intenso será el color. En la prueba A el azul tiende al amarillo (b* = -14.8) y es más brillante (L* = 50.0); en la muestra B la coloración azul mejora (b* = -19.3) siendo aún muy brillante (L* = 45.8), mientras que las muestras C y D presentan un rendimiento mejor del color. La muestra C tiene una buena coloración azul (b* = -19.9) y luminosidad (L* = 45.1) y la muestra D produjo el color más azul (b* = -20.2) y luminoso de todos (L* = 44.9). El diverso rendimiento del color podría ser determinada por la variabilidad de la granulometría del hidróxido de Al y, por consecuencia, de la distinta reacción a la temperatura del hidróxido de aluminio y del óxido de Co.

A partir de las imágenes SEM presentadas en la figura 3, se evidencia que cuanto mayor es la granulometría del hidróxido de Al (muestras A y B, figuras 3a y 3b), menor es la reacción entre el óxido de cobalto y el hidróxido de aluminio, confirmando así la hipótesis expresada por los resultados obtenidos con el colorímetro. De las figuras 3a y 3b, de hecho, se observa la presencia de cristales hexagonales de corindón α-Al₂O₃ junto a agrupaciones microcristalinas de espinela de Co.

En las muestras de síntesis C y D, que presentan granulometrías más finas que el hidróxido de Al (ver tabla 1), la reacción ha tenido lugar por completo. Mientras que en el pigmento C todavía están presentes láminas micrométricas de corindón en la masa presentando así la coloración una mezcla no homogénea (figura 3c), en la muestra D, por el contrario, están presentes masas de cristales CoAl₂O₄, cuya dimensión media es 1 μm y en algunos casos incluso inferior (figura 3d).

El pigmento D aplica de mejor modo su capacidad colorante en el interior de la mezcla de gres porcelánico, ya que produce una coloración brillante y homogénea dada la reactividad completa de los reactivos.

Fig. 2: Estructura cristalológica de la espinela de cobalto proyectada respecto al plano [100]. Tetraedros amarillos centrados de Cobalto; octaedros azules centrados de Aluminio; esferas rojas de oxígeno; la línea discontinua indica la unidad de la célula.



Análisis mineralógico cualitativo y cuantitativo con difracción de rayos X.

Los análisis difractométricos cualitativos confirman que todas las muestras presentan una única fase, con la estructura cúbica de la espinela de cobalto CoAl₂O₄. En particular, el espectro de la muestra D calcinado, evidencia la presencia de picos de forma estrecha y simétrica, indicando que la espinela CoAl₂O₄ está bien cristalizada (figura 4).

Las muestras A y D fueron hechas mediante un análisis cuantitativo siguiendo el método Rietveld (RIR) para conformar el grado de cristalización de los pigmentos. Como estándar interno, fue utilizado el corindón α-Al₂O₃ NIST 676, mezclado al 10% en las muestras A y D. El pigmento A está compuesto del hidróxido de aluminio que presenta granulometría par a 42μm y de óxido de cobalto. A causa de la granulometría excesiva de las partículas de Al(OH)₃, la reacción con el óxido de cobalto durante el proceso de calcinación no fue alcanzada completamente (fase amorfa = 14.7(2)%; espinela = 85.3(2)%, figura 5). Por el contrario, el resultado obtenido por la muestra D (figura 5) demuestra que, durante la calcinación, las materias primas utilizadas para la síntesis del pigmento reaccionaron completamente

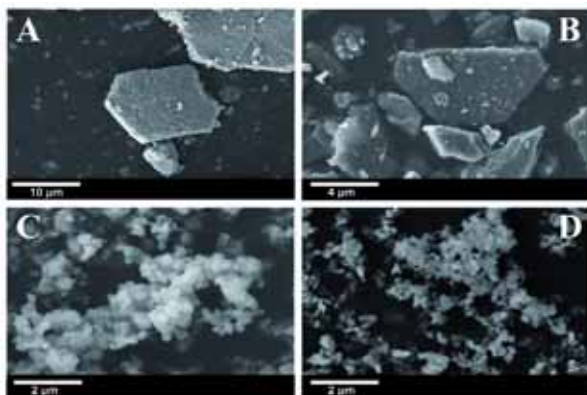


Fig. 3: Imágenes del microscopio electrónico de escáner de los cuatro pigmentos calcinados. (a) Muestra A; (b) Muestra B; (c) Muestra C; (d) Muestra D.

(fase amorfa = 9.4(1%)) determinando la formación de la espinela CoAl_2O_4 , con un porcentaje de 90.6(1%).

Estos resultados confirman que el grado de cristalinidad y la granulometría de $\text{Al}(\text{OH})_3$ inferior a 2 contribuye a obtener un color más homogéneo y más brillante respecto de la muestra A y B, en las cuales el hidróxido de aluminio tiene granulometría mayor.

En este caso, la reacción, cuyo producto es la espinela, no está completamente determinada, por eso mismo aparece un color poco luminoso y estéticamente poco agradable, además de la mezcla del gris porcelánico.

Sobre el pigmento D, todavía no calcinado, se realizó un análisis difractométrico en alta temperatura para confirmar posteriormente la reacción cinética de la cristalización de la espinela de cobalto. Las condiciones de síntesis sobre la formación de la espinela de cobalto en pigmentos de esmalte están bien documentadas en literatura [5]. El estudio difractométrico del pigmento D fue realizado de 25 a 1330°C (figura 6), siguiendo paso a paso los pasajes de fase sobre las distintas temperaturas. En el intervalo de temperatura comprendido entre 80 y 250 °C se asistió a la desoxidrilación del hidróxido de aluminio en Al_2O_3 ; a 500°C, los óxidos CoO y Co_3O_4 se descomponen y tiene inicio la cristalización de la espinela de cobalto CoAl_2O_4 junto con la espinela inversa Co_3O_4 ($\text{CoO Co}_2\text{O}_3$). Los picos de

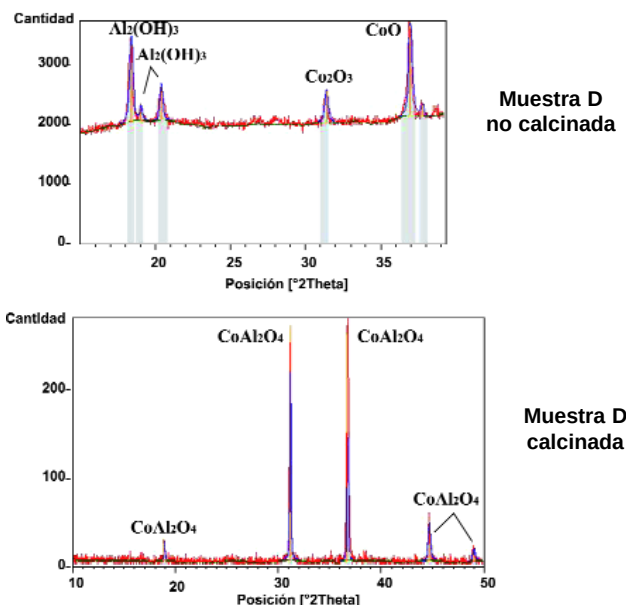


Fig. 4: Difractograma de la muestra D antes y después de la calcinación.

difracción de estas dos fases son solapadas entre sí, dado que ambas tienen la misma simetría (cúbica con grupo espacial Fd-3m) y dimensiones de célula similares.

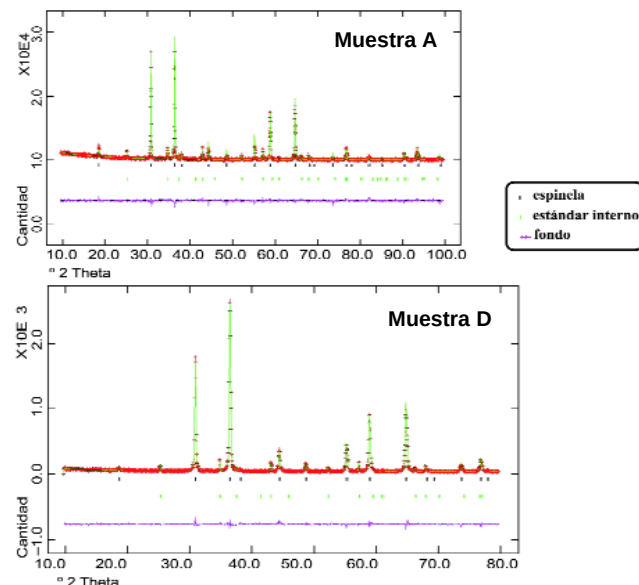


Fig. 5: Resultados del análisis difractométrico cuantitativo por método Rietveld-R.I.R. sobre las muestras A y D.

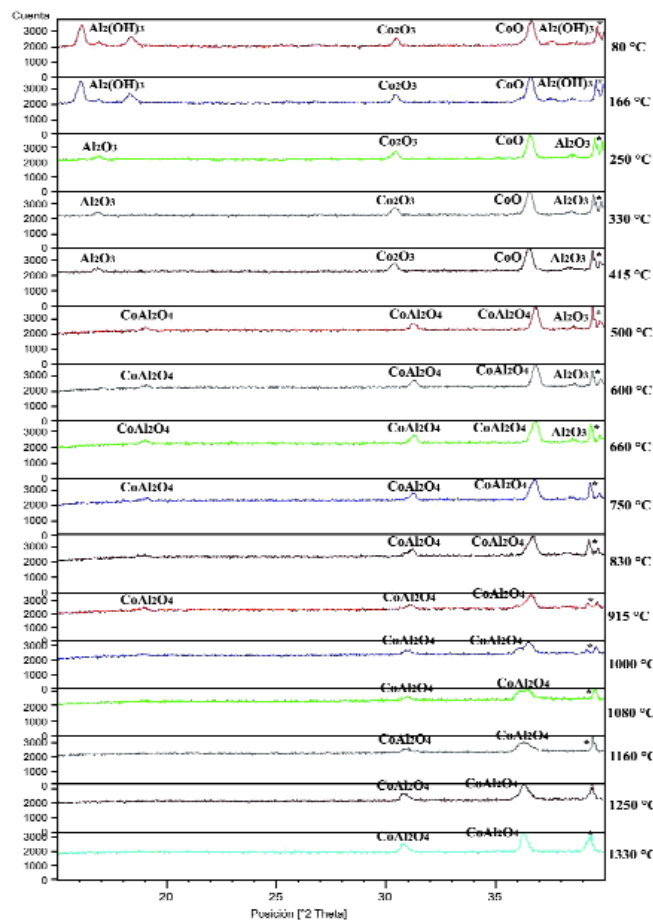


Fig. 6: Estudio en difracción de rayos X a alta temperatura desarrollado sobre la muestra D. * = picos de difracción de la lámina de Pt. Suplementaria.

Dada la ligera asimetría de los picos en el espectro de difracción de 500°C hasta 660 °C (figura 6) y la presencia del pico de Al_2O_3 , se podría hipotetizar la copresencia de ambos. Desde 750 °C, el aluminio de Al_2O_3 reacciona completamente en solución sólida para cristalizar la espinela de cobalto $CoAl_2O_4$, fase presente hasta 1330 °C. Dada la forma simétrica de los picos de la espinela a 1330 °C, se podría hipotetizar que esta fase está bien cristalizada, con el logro de la coordinación tetraédrica del Co^{2+} , más estable respecto a la coordinación octaédrica.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este estudio, en parte llevado a cabo en los laboratorios de investigación y desarrollo de Ferro Italia, y de la Universidad de Modena y Regio Emilia, han permitido estudiar a nivel estructural y microestructural las diferencias que se observan en el rendimiento del color de cuatro pigmentos azul cobalto sintetizados, partiendo de diversas fuentes de hidróxido de aluminio. Comparando los resultados obtenidos, se ha notado que el pigmento D, al que se le añadió el hidróxido de aluminio de granulometría aproximada 2 μm , además de la mezcla de gres porcelánico con porcentaje del 1%, permite tener un rendimiento de color mucho más brillante respecto de otras pruebas, en particular con el pigmento A, en el cual el hidróxido de aluminio posee granulometría 42 μm . Los resultados obtenidos de los análisis con el microscopio electrónico de escaneado y del colorímetro sobre las muestras sintetizadas, ponen en evidencia su importancia para el rendimiento del color de los pigmentos de masa en la utilización de materias primas cuya granulometría sea de un máximo de 2 μm , para garantizar tiempos de reacción breve durante la calcinación y, por consecuencia, ahorrar

en los costos de producción.

Los resultados del análisis difractométrico confirman, también, que el grado de cristalinidad contribuye a obtener un color más homogéneo y brillante si la granulometría del hidróxido de aluminio es aproximadamente de 2 μm , para que los reactivos sean capaces de combinarse fácilmente a altas temperaturas y permitan la generación de cristales de espinela de cobalto con un característico color azul.

Agradecimientos

Se agradece al laboratorio de investigación y desarrollo de la Ferro Italia S.R.L. de Fiorano Modenese (Modena) por el material para la síntesis de los pigmentos y por haber acogido a la Dra. Chiara Elmi por un período de formación bajo la guía del Dott. Claudio Alboni.

Bibliografía

- [1] AA.VV. (2003) *Colore, Pigmenti e Colorazione in Ceramica*. Società Ceramica Italiana.
- [2] Ferrari A.M., Leonelli C., Manfredini T., Miselli P., Monari G., Pellacani G.C. (1995) *Pigmenti inorganici sintetici contenenti cobalto per la colorazione del grès porcellanato*. Ceramurgia, 25(3), 132-136
- [3] C. Elmi (2005) *Studio di pigmenti blu al cobalto da massa per gres porcellanato*. Unpublished Thesis, pp. 67.
- [4] Llusar M., Forés A., Badenes J.A., Calbo J., Tena M.A., Guillermo Monrós (2001) *Colour analysis of some cobalt-based blue pigments*. Journal of the European Ceramic Society, 21, 1121-1130
- [5] Lazău I., Păcurariu C., Lazău R.-I. (2002) *Study of the specific features regarding the formation of the spinel phases in the $CoO-Co_2O_3-Al_2O_3$ system*. Interceram, 51(4), 266-270. ■





**MOLINOS
FERBA S.A.C.I.A.**

Av. Garibaldi 2300 - Llavallol (1836)
Buenos Aires - Argentina - Tel.: +54 (011) 4298 2136
info@molinosferba.com.ar - www.molinosferba.com.ar

Desde 1948, nos especializamos en:

- Molienda de Minerales.
- Reciclado de Botellas Gaseosas (PET).
- Reciclado de vidrio Float, parabrisas y laminados.

Valorización de los Residuos

- Retiro Scrap de vidrio: Retiramos en Capital y Gran Buenos Aires, próximamente en el interior.
- Venta de Vidrio Float Reciclado: con control estricto.
- Joint Venture: propias plantas de reciclado comercializando a Latinoamérica.

BIOVIDRIOS Y VITROCERÁMICOS BIOACTIVOS SINTETIZADOS PARCIALMENTE CON MATERIALES NATURALES: UN DESAFÍO ACTUAL

Dra. Cristina Volzone

CETMIC-Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica- CCT-CONICET La Plata-CICPBA.
Cno. Centenario y 506. (1897) M. B. Gonnet. Provincia de Buenos Aires. Argentina. volzcris@netverk.com.ar

Resumen

Los biovidrios y vitro-cerámicos bioactivos generalmente son clasificados como cerámicos funcionales, y están destinados a reparar o reemplazar tejidos del cuerpo. El desafío consiste en hacer uso de ciertas materias primas naturales (minerales de alta pureza) y obtener los biomateriales mencionados para aplicaciones médicas, los cuales deberán cumplir estrictamente aspectos de biocompatibilidad. Vidrios y vitrocerámicos preparados en el laboratorio mostraron actividad después del contacto con una solución que simula el fluido corporal, debido a la presencia de hidroxiapatita sobre la superficie sólida. Sin embargo, importantes ensayos específicos deberán realizarse antes del uso médico de estos materiales preparados parcialmente con minerales naturales.

Abstract

Bioglass and bioactive glass-ceramics are often classified as functional ceramics, and they are used for repairing or replacing bodily tissue. The challenge referred to consists of using certain raw materials from nature (high-purity minerals) in the making of the aforementioned biomaterials for medical applications. These materials must strictly comply with aspects of biocompatibility. Laboratory-made glass and glass-ceramics showed activity after contact with a solution that simulates bodily fluid (SBF) due to the presence of hydroxyapatite on solid surface. However, specific tests of importance should be performed before the medical use of these materials, which are partially prepared with natural minerals.

La respuesta al desafío, sobre la obtención de biovidrios y vitrocerámicos bioactivos utilizando materias primas naturales, es posible. Estos biomateriales suelen clasificarse como cerámicos funcionales ya que están destinados a cumplir una función específica tal como, reparar y/o reemplazar tejidos del cuerpo. La propuesta corresponde a un lineamiento innovador que conjuga aspectos de diseño de materiales cerámicos empleando determinadas materias primas naturales (minerales de alta pureza) con aplicaciones médicas, debiendo cumplir estrictamente con aspectos de biocompatibilidad.

La medicina, en el mundo, hace uso de los biocerámicos para la reparación de hueso craneano (biovidrio); implantes otolaringológicos (alúmina, hidroxiapatita, biovidrio); reconstrucción maxilar (alúmina, hidroxiapatita, biovidrios); implantes dentales (alúmina, hidroxiapatita, cubiertas de hidroxiapatita, biovidrios, vitrocerámicos); operaciones de columna (vitrocerámica bioactiva, hidroxiapatita); reparación de la cresta ilíaca (vitrocerámico bioactivo), llenado de huesos (TCP fosfatotricálcico, biovidrio granular, vitrocerámico bioactivo granular); aplicaciones ortopédicas (alúmina, circonia, metales recubiertos con hidroxiapatita, metales recubiertos con vitrocerámico bioactivo), etc.

Hench y colaboradores, en 1971 (1), desarrollaron biovidrios, los cuales demostraron ser altamente bioactivos en comparación con los metales y cerámicos densos. Los principales componentes de los biovidrios son SiO_2 , Na_2O , CaO y P_2O_5 , sin embargo las proporciones de cada uno de ellos definirían un nulo, menor o mayor grado de actividad con el tejido a reparar. Las investigaciones sobre esta temática crecen a nivel mundial y uno de los aspectos importantes que se persiguen se refiere a la obtención de materiales que permitan avanzar en la obtención de cristales con tamaños adecuados dentro de la matriz vítrea originando así el vitrocerámico. Las fases cerámicas formadas en la matriz vítrea, son responsables, en gran parte, de las propiedades mecánicas. La presencia de potasio, aluminio, boro, magnesio en la composición inicial suele formar fases dando al vitrocerámico bioactivo variadas propiedades.

Los biomateriales deben ser biocompatibles es decir no deben reaccionar con el cuerpo para dar reacciones alérgicas o efectos adversos, sin embargo, deben poseer reactividad química con el sistema fisiológico para originar la unión al tejido que se quiere reparar, por lo tanto deben ser testeados previamente. Es decir, estos materiales, diseñados para tal fin, estarán en contacto, con otro tipo de materiales que son los tejidos vivos (ej. sangre, fluidos del cuerpo, tejidos óseos, etc.). Esto conlleva un estudio complementario incluido dentro del diseño y consiste de alguna manera en "probar" a los mate-

Iones	SBF (mM)
Na^+	142,0
K^+	5,0
Ca^{2+}	2,5
Mg^{2+}	1,5
Cl^-	147,8
HCO_3^-	4,2
HPO_4^{2-}	1,0
SO_4^{2-}	0,5

Tabla 1. Composición típica de la solución simulada de fluido corporal (SBF).

riales. Un ensayo preliminar muy utilizado consiste en poner en contacto al material a ensayar con soluciones salinas que simulan a los fluidos del cuerpo (cuya composición se muestra en la Tabla 1, (2)) y evaluar el grado de actividad del material con el tiempo de contacto. Los ensayos in Vitro generalmente permiten también evaluar el grado de citotoxicidad de los materiales. Las pruebas in vivo directamente se aplican en animales para pasar luego a los humanos.

A modo de ejemplo, la Tabla 2 muestra la composición química de un biovidrio y vitrocerámicos comerciales.

Composición química (%)	Biovidrio Bioglass 45S5	Vitrocerámico bioactivo Ceravital	A-W GC
SiO_2	45,0	46,2	34,2
P_2O_5	6,0	----	16,3
CaO	24,5	20,2	44,9
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	--	25,5	---
CaF_2	--	--	0,5
MgO	--	2,9	4,6
Na_2O	24,5	4,8	---
K_2O	--	0,4	---

Tabla 2. Composición de biovidrios y vitrocerámicos bioactivos comerciales.

En los países nórdicos de Europa, los biovidrios y vitrocerámicos bioactivos son aplicados en mayor escala respecto al resto del mundo. Así, de acuerdo con Höland y col. (3) el número de piezas dentales reparadas en el mundo con vitrocerámico bioactivo fabricado por IPS d.SIGN® fue de 55.000.000 desde 1998 a 2004 y otro número similar de piezas con otras marcas comerciales.

Mecanismos de unión al tejido vivo

Los mecanismos químicos que rigen la bioactividad de estos materiales aún no se conocen en profundidad. Estos vidrios bioactivos, en presencia de los fluidos corporales, se disuelven formándose grupos silanol (SiOH) que al reaccionar dan lugar a un gel de sílice (SiO₂) sobre la superficie de vidrio. Durante la disolución del vidrio se liberan iones de calcio y fósforo, Ca y P, presentes en la composición de vidrio, dando lugar a la formación de una capa amorfa de fosfato cálcico (alfa-CaP) sobre el gel de sílice, SiO₂. Debido al pH alcalino de la interfase vidrio-solución, la capa alfa-CaP cristaliza en una apatita hidrocarbonatada (CHA) que se enlaza fácilmente al tejido óseo. Por lo tanto, los biovidrios y vitrocerámicos bioactivos son dependientes del tiempo y cinética de modificación de la superficie cuando se los implanta. Por otro lado es importante aclarar que la interfase originada entre el biocerámico y el tejido posee alta resistencia mecánica a la fractura a tal punto que una nueva fractura se originaría en el tejido o en el implante biocerámico pero no en la interfase.

Avances logrados

En la actualidad, los biomateriales mencionados son obtenidos a partir de materias primas de grado analítico y no se han encontrado en bibliografía estudios sobre el uso de materias primas naturales tipo feldespato y cuarzo. Sin embargo, el desafío que nuestra investigación persigue es obtener biovidrios y vitrocerámicos bioactivos a partir de materias primas naturales y purificadas. A pesar de que en general, para la obtención de los vidrios se utilizan carbonato de sodio, carbonato de calcio, óxido de silicio, y una sal de fosfato, que aportan el Na, Ca, Si y P (principales elementos constituyentes mencionados anteriormente) se están realizando investigaciones incorporando cuarzo y feldespato como materias primas naturales purificadas nacionales en la obtención de estos biomateriales. De esta manera, el cuarzo aporta el Si y el feldespato, además, parte del Na, Ca necesarios para la formación del vidrio y también Al y K que influirían, fundamentalmente, en la formación de las fases cerámicas que se crean en la fase vítrea del vitrocerámico. Teniendo en cuenta que la presencia de aluminio puede influir en la bioactividad, las muestras fueron preparadas con un contenido de aluminio expresado como Al₂O₃ no mayor a 2,5%.

Biovidrios

La Figura 1 muestra, a modo de ejemplo, piezas de biovidrios obtenidas en el laboratorio. Difractogramas de rayos X de dos tipos de vidrios (B-0,5 y B-2,5) se presentan en la Figura 2, en donde se puede apreciar el carácter amorfo, característico del vidrio. La medida de actividad de los mismos, obtenida por inmersión del sólido en solución SBF preparada en el laboratorio, fue analizada por difracción de rayos X y por microscopía electrónica (Figura 3 a y b).

Si bien a partir de 4 días ya se observan indicios de actividad debido a la incipiente formación de hidroxiapatita, en la Figura 3 se muestran los resultados luego de 30 días de contacto. Las imágenes en forma de esferas de la Figura 3 b) corresponden a la hidroxiapatita formada sobre la superficie del vidrio.



Figura 1. Piezas de biovidrios obtenidas en el laboratorio

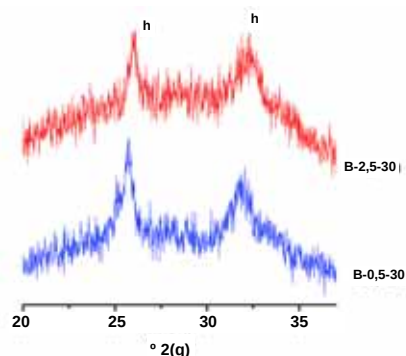
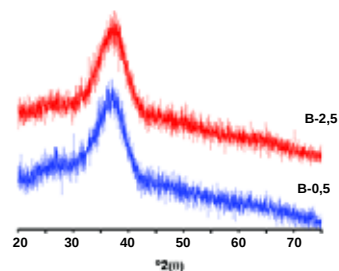
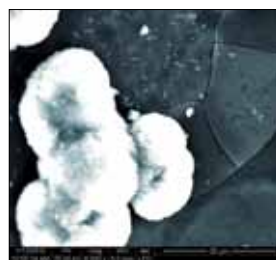


Figura 2. Difracción de rayos X de los biovidrios preparados con cuarzo y feldespato con contenidos en aluminio en cantidades de 0,5 y 2,5%Al₂O₃.

a) Biovidrio B-0,5-30



b) Biovidrios B-2,5-30

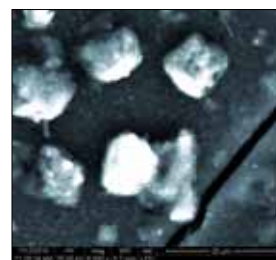


Figura 3: Difracción de rayos X (a) y microscopía electrónica (b) de dos tipos de biovidrios luego de 30 días en contacto con solución que simula el fluido del cuerpo. h: hidroxiapatita,

Vitrocerámicos bioactivos

Los biovidrios obtenidos fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos entre 600 y 1000°C con el objeto de evaluar las fases cerámicas dentro de la matriz vítrea. Los análisis por difracción de rayos X permitieron dilucidar fases del tipo silicato de sodio y calcio, y de aluminio. Finalizada la etapa anterior se evaluará el grado de actividad.

Comentario final

Futuros y exigentes estudios sobre biocompatibilidad permitirían indicar si el desafío ha sido satisfactorio.

Referencias

1. HENCH, L.L.; PASCHALL, H.A. *Journal of Biomedical Materials Research*; v7, n.3, p.25-42, 1973.
2. KOKUBO, T.; KIM, H.M.; KAWASHITA, M., *Biomaterials*, 24, pp.2161-2175, 2003.
3. HÖLAND y col. *J.Mat.Sci. Mat. in Med.* (2006) 1073-1042.

USO POSIBLE DE VIDRIOS Y VITROCERÁMICOS COMO FERTILIZANTES DE LIBERACIÓN CONTROLADA DE NUTRIENTES

Daniela Cirello¹, Rosa Defrieri², Diana Efron², Ulises Gilabert^{1,2}, Liliana González¹, Olga S. Heredia²,
Juan M. Ledo¹, Raúl Uribarri¹, Alicia S. Urricariet²

¹- INTEMIN-SEGEMAR, ²- Facultad de Agronomía-Universidad de Buenos Aires

Resumen

Este documento es una breve presentación de un Proyecto de Investigación y Desarrollo que se lleva a cabo de manera conjunta entre el Intemin-Segemar y docentes-investigadores de la Facultad de Agronomía de la Universidad de Buenos Aires. El objetivo del proyecto es desarrollar materiales cerámicos de naturaleza vítrea o vitrocerámica que puedan ser utilizados como fertilizantes de liberación controlada de nutrientes en los suelos. Se plantea también como objetivo la utilización de minerales nacionales como materias primas para la síntesis de los materiales mencionados. Los resultados de los primeros ensayos son alentadores pero, se halló que es necesario disminuir la velocidad de disolución de los vidrios ensayados.

Palabras clave: vidrios, vitrocerámicos, fertilizantes, liberación controlada.

Abstract

This document is a brief presentation of a joint research and development project between INTEMIN-SEGEMAR and teacher-researchers of the Faculty of Agronomy of the University of Buenos Aires. The principal project objective is to develop glass or glass-ceramics materials that can be used as controlled release fertilizers. Another objective is the utilization of national minerals as raw materials. The results of early trials are encouraging but it was found necessary to reduce the rate of dissolution of the glasses tested.

Keywords: Glass, glass-ceramics, fertilizers, controlled release.

Introducción

Hacia un uso más eficiente de los fertilizantes

En una publicación de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) [1], se expresaba que resulta necesario disipar algunos mitos sobre el uso de los fertilizantes minerales y, además, reconocer que contribuyen de manera muy importante a la mayor producción de alimentos para la creciente población mundial. También se señalaba en ese documento que se debe ponderar la mejor forma en que pueden ayudar a la agricultura para responder a los desafíos que afronta en las próximas décadas. Entre esos desafíos se encuentra el de hacer frente a la provisión de alimentos para una población mundial que, probablemente, llegará a unos 8000 millones de personas alrededor del año 2030, y que además, dos de cada tres de esas personas vivirán en las ciudades. El incremento de los ingresos en los países emergentes creará una demanda todavía mayor de alimentos, esto implica que en los próximos treinta años la producción de alimentos necesitará aumentar un 60 por ciento.

Surge así la necesidad de mejorar la eficacia de utilización de todos los recursos naturales y de los productos que de ellos derivan, como por ejemplo, los fertilizantes.

Hace medio siglo en todo el mundo los agricultores sólo aplicaban 17 millones de toneladas de fertilizantes en sus tierras, hoy utilizan ocho veces esa cantidad. Por ejemplo, en el norte de Europa la utilización de fertilizantes ha aumentado de alrededor de 45 a cerca de 250 kilogramos por hectárea desde 1950. En el mismo período, las cosechas de trigo en Francia crecieron año tras año, de unas 1,8 toneladas a más de 7 por hectárea. En cuanto a nuestro país, en el año 2009 se consumieron más de dos millones y medio de toneladas de distintos tipos de fertilizantes [2].



Es destacable que, en general, el incremento de la utilización de fertilizantes es, sin duda, inferior al aumento de las cosechas, lo que confirma la pauta general de que es posible alcanzar una mayor eficacia en la utilización de los mismos.

Al contrario de lo que piensa una parte de la opinión pública, no es probable que los nutrientes de origen no mineral superen a los fertilizantes minerales en el futuro, si bien habrá más abono orgánico debido al incremento de la producción de ganado, y a que la urbanización produce más desechos, en especial aguas residuales, la eficacia de éstos es considerablemente inferior y, además, el costo actual de utilizar los desechos en la agricultura sigue siendo muy elevado.

La agricultura orgánica, que no utiliza insumos sintéticos, no parece una opción viable. Por ejemplo, en Europa y Australia, los rendimientos promedio son generalmente 20-45% más bajos en los cultivos orgánicos que en los convencionales, debido principalmente a la reducción de los niveles de nutrientes disponibles. En consecuencia, para sostener la producción se requiere entre 25 y 82 % más de tierra [3]. También, en nuestro continente la agricultura orgánica ha mostrado limitaciones del mismo tipo [4].

Resulta entonces, un desafío muy importante para el futuro la utilización de los fertilizantes con una mayor eficiencia.

Vidrios y Vitrocerámicos como fertilizantes eficientes-Antecedentes

Los fertilizantes minerales tradicionales son de naturaleza policris-

talina y su uso presenta algunos inconvenientes: pueden causar la acidificación de los suelos y también el deterioro de los reservorios de aguas naturales dado que algunos son fácilmente disueltos y arrastrados por el agua de lluvia o de riego y las plantas asimilan sólo entre el 30 y el 50% de lo aplicado.

Los vidrios fertilizantes, dada su naturaleza no cristalina, poseen una estructura distinta, como se muestra en la Figura 1.

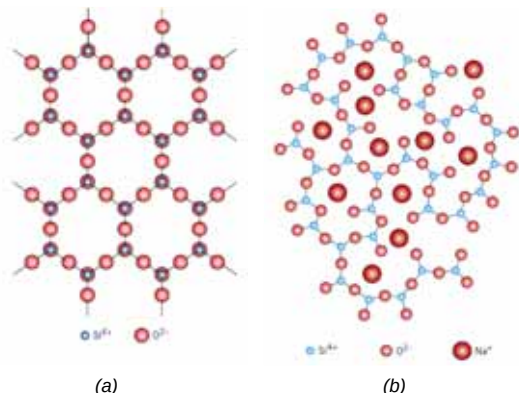


Figura 1. Modelo que representa la estructura de un silicato cristalino (a) Modelo que representa la estructura de un vidrio del sistema SiO₂ - K₂O. (Los tamaños relativos de los iones no son reales, se modificaron para distinguirllos mejor).

Esta diferencia estructural es la base sobre la que se sustenta la potencial superioridad de estos fertilizantes sobre los tradicionales, ya que, en principio, existe la posibilidad de ajustar sus propiedades mediante variaciones virtualmente infinitas de la composición. Por ejemplo, se ha calculado, que utilizando 10 de los elementos de la tabla periódica en variaciones de 1 % molar para cada elemento, se podrían fabricar 4,2 billones de vidrios con distintas composiciones y, por ende, con distintas propiedades [5].

Otra herramienta de control de las propiedades de estos materiales es la posibilidad de hacer una cristalización controlada de una fracción para obtener un fertilizante vitrocerámico.

En consecuencia, los fertilizantes vítreos son vidrios o vitrocerámicos de solubilidad controlada que pueden aportar al suelo simultáneamente potasio, calcio, magnesio, fósforo, boro, azufre, selenio, hierro, cobre, manganeso, zinc, molibdeno, cobalto y otros elementos.

Estos materiales ofrecen una serie de características altamente beneficiosas:

- Los gránulos de estos fertilizantes pueden disolverse y nutrir a las plantas durante varios años por lo cual preservan tanto al suelo como a las aguas naturales. Estos fertilizantes permanecen en el suelo aún en el caso de inundaciones.
- Disminuyen el riesgo de efectos secundarios, no "queman" ni a las raíces ni a las hojas por lo cual la morbilidad de los cultivos disminuye sensiblemente.
- En su fabricación pueden utilizarse residuos industriales, particularmente los que no contengan metales pesados, por lo tanto, el beneficio medioambiental puede ser aún mayor.

Una de las propiedades de los materiales vítreos que se pueden controlar mediante la modificación de la composición química es su solubilidad en distintos medios solventes. Esta característica de los materiales vítreos ha permitido su aplicación en diversas áreas. Por ejemplo, un requerimiento central para un biomaterial artificial es la capacidad para formar una capa de apatita o de ortofosfato de calcio sobre su superficie en el ambiente fisiológico, a esta propiedad se la suele denominar, en el ámbito de los biomateriales, bioactividad. A diferencia de otros materiales bioactivos, en los vidrios y vitrocerámicos, la velocidad con que esa capa se forma se puede controlar modificando la composición del vidrio o vitrocerámico [6].

De manera similar se puede controlar la velocidad de liberación de iones biocidas como Ag⁺ o Cu²⁺ de materiales vítreos que pueden ser luego usados en filtros de agua con acción desinfectante, en fibras bactericidas o en recubrimientos antibacteriales de acción prolongada [7].

Desde hace bastante tiempo una de las formas de almacenar residuos radiactivos provenientes de centrales nucleares hasta su desactivación es la formulación de vidrios que incluyan esos residuos en su composición. Naturalmente que, en este caso, se busca una solubilidad nula del vidrio en medios solventes acuosos [8].

El campo específico de la aplicación a la que se refiere este trabajo, no es una idea novedosa pero, tampoco tenida en cuenta y desarrollada con frecuencia. En particular, en nuestro país es la primera vez que se encara un proyecto de este tipo.

Sin la pretensión de hacer una revisión exhaustiva de los antecedentes en la materia resulta de interés para el caso mencionar algunos trabajos vinculados específicamente con el tema en cuestión. Se pueden citar, como trabajos de cierta antigüedad, dos artículos publicados por Holden et al. quienes mostraron que, en principio, el uso de un fertilizante vítreo puede suministrar boro en las cantidades adecuadas para mejorar los rendimientos de un cultivo de alfalfa [9-10]. Además, con la intención de suministrar micronutrientes al suelo Pyare et al [11] y Pyare [12], diseñaron vidrios para proveer, respectivamente, molibdeno y zinc al suelo mediante vidrios de fosfato.

En el mismo sentido se puede mencionar otro artículo publicado en el año 2000 por Samuneva et al. [13]. Cabe destacar que, en este caso, al realizar un estudio del efecto de un fertilizante vítreo compuesto por B₂O₃, P₂O₅, K₂O, SiO₂, ZnO, CoO y MnO en cultivos de remolacha azucarera, se encontró una mejora significativa en el rendimiento.

Como ejemplo de un trabajo vinculado con efectos adicionales del uso de estos fertilizantes se puede citar el trabajo de Kosareva et al. [14]. En esa publicación se evalúa el impacto de la aplicación de este tipo de fertilizantes en las poblaciones de la microflora del suelo, incluyendo las bacterias fijadoras de nitrógeno, los microorganismos que degradan la celulosa y los hongos.

Por último, en esta somera revisión del tema, es posible mencionar un trabajo reciente de Wacławski et al. [15]. En esa publicación se estudian los mecanismos por los cuales vidrios del sistema K₂O-MgO-CaO-P₂O₅-SiO₂ en contacto con suelos o con medios que simulan la situación en un suelo liberan sus distintos componentes.

Investigación y Desarrollo de Materiales Vítreos Fertilizantes

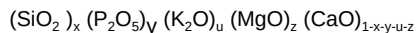
En este contexto se decidió elaborar y poner en marcha, un proyecto de investigación y desarrollo conjunto entre el Intemín-Segemar y docentes-investigadores de la Facultad de Agronomía de la Universidad de Buenos Aires sobre la base de una necesidad, utilizar los fertilizantes de manera más eficiente, desde los aspectos económicos y ecológicos y, de una posibilidad, la de obtener materiales cerámicos que puedan suministrar de manera controlada todos o casi todos los macro y micronutrientes que requieren distintos cultivos.

Dado que el tema es de relevancia para las dos instituciones, a la brevedad se formalizará un convenio entre ambas para el mejor desarrollo del proyecto.

Primeros Ensayos y Resultados

Se consideró conveniente formular los primeros vidrios para cultivos intensivos. Se eligió, entonces, como primer objetivo el desarrollo de vidrios fertilizantes para el cultivo de tomate. Se formuló un vidrio que pueda aportar, en las concentraciones adecuadas cuatro de los macronutrientes: fósforo, potasio, calcio y magnesio, que requiere ese cultivo.

Como quinto componente de los vidrios se utilizó al SiO_2 , por su característica de formador de vidrios y por su bajo costo. En consecuencia la composición general de los primeros vidrios que se ensayaron responde a la siguiente fórmula:



Los vidrios se obtuvieron en forma de fritas por fusión en un horno eléctrico en atmósfera de aire y posterior colada sobre agua. Luego, fueron sometidos a un proceso de molienda y tamizado para evaluar la influencia del tamaño de partícula en el proceso de disolución.

Los ensayos de solubilidad, se realizaron, en principio, de manera estática con una solución diluida de ácido cítrico. Las concentraciones de los distintos nutrientes en las soluciones que estuvieron en contacto por distintos períodos de tiempo con cada vidrio se determinaron en los laboratorios del INTEMIN-SEGEMAR por espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).

En la Figura 2 se presentan los resultados de un ensayo de disolución realizado en el marco de este proyecto. Resulta apropiado expresar que, para los distintos nutrientes, la dependencia funcional de los valores de concentración con el tiempo de contacto, se ajustan bastante bien con los requerimientos nutricionales del cultivo de tomate pero, con una velocidad de disolución mayor que la requerida.

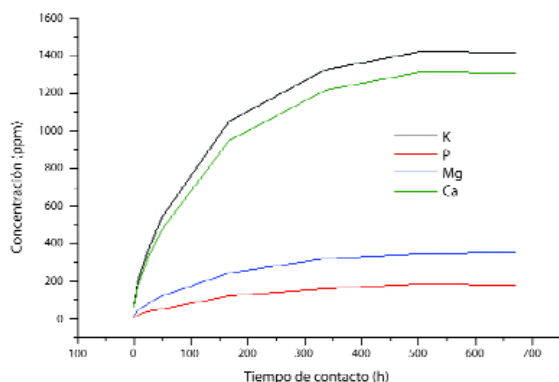


Figura 2. Concentraciones de los distintos nutrientes en función del tiempo de contacto entre el vidrio y la solución de extracción.

En consecuencia, se alcanzan concentraciones elevadas en tiempos muy cortos. En futuros ensayos se intentará ajustar con mayor precisión la velocidad de liberación con la demanda de nutrientes por parte del cultivo.

Conclusiones

Se presenta un proyecto de investigación y desarrollo conjunto entre el SEGEMAR y docentes - investigadores de la Facultad de Agronomía de la UBA para obtener vidrios y vitrocerámicos fertilizantes para liberar nutrientes en distintos cultivos de manera controlada. Se ha elegido como primer objetivo concreto desarrollar materiales vítreos para fertilizar un cultivo de naturaleza intensiva. Los primeros ensayos in vitro han dado resultados alentadores. Resulta necesario continuar el trabajo para alcanzar las metas que se han establecido.

Referencias

- [1] "Los Fertilizantes y el futuro", Louise O. Fresco, Enfoques (FAO-ONU) (2003).
- [2] Informe de la Cámara de la Industria Argentina de Fertilizantes y Agroquímicos correspondiente al año 2009.
- [3] "Nutrients in Organic Farming - Are there advantages from the exclusive use of organic manures and untreated minerals?", H. Kirchmann, M. H. Ryan.,

Proceedings of the 4th International Crop Science Congress, Brisbane, Australia, 26/9 - 1/10 de 2004, 1-16.

[4] "Environmental impacts of organic agriculture: A Canadian perspective", D. Lynch, Canadian Journal of Plant Science, 89(4) (2009), 621-628.

[5] "How many non-crystalline solids can be made from all the elements of the periodic table", E. D. Zanotto, F. A. B. Coutinho, Journal of Non Crystalline Solids 347 (2004) 285-288.

[6] "Structure, solubility and bioactivity in TiO_2 -doped phosphate-based bioglasses and glass-ceramics", A.V. Gayathri Devi, V. Rajendran, N. Rajendran, Materials Chemistry and Physics, 124(1), 312-318.

[7] "Solubility of Copper Containing Calcium Phosphate Glasses", T. B. Kiseleva, N. N. Klimenko, D. A. Zatvardnitskii and N. Yu. Mikhailenko, Glass and Ceramics 66(11-12) (2009), 1-4.

[8] "The structural role of Zr within alkali borosilicate glasses for nuclear waste immobilization", A.J. Connelly, N.C. Hyatt, K.P. Travis, R.J. Hand, E.R. Maddrell, R.J. Short, Journal of Non-Crystalline Solids, 357(7) (2011), 1647-1656

[9] "Response of Alfalfa to Applications of a Soluble Borate and a Slightly Soluble Borosilicate Glass", E. R. Holden and A. J. Engel, J. Agricultural and Food Chemistry, v 5(4) (1957) p. 275-279

[10] "Glass as a Boron Source, Effect of Composition and Reactivity of Borosilicate Glass on Boron Status of Alfalfa", E. R. Holden, and W. L. Hill, J. Agric. Food Chem., 1958, 6 (7), 531-536

[11] "Leachability of Molybdenum from ternary Phosphate Glasses", R. Pyare, L. J. Lal, V. C. Joshi, V. K. Singh, J. Amer. Ceram. Soc, 79(5) 1329-34 (1996).

[12] "Leachability of zinc ions from ternary phosphate glasses", R. PYARE, J. Materials Science, 38 (2003) 2079 - 2086.

[13] "Borate agriglasses: synthesis and application", B. Samuneva, P. Bozadjiev, P. Djambaski & N. Rangelova, Glass Tech., 2000, 41 (6), 206-8

[14] "Comparative Analysis of Impact of the Complex Vitreous Fertilizers with Microelements on the Microflora of Sod-Podzolic and Peat Soils", I. A. Kosareva; K. G. Tkachenko; G. O. Karapetjan; I. Y. Limbach; K. G. Karapetjan; I. Rozhdestvensky, Journal of Plant Nutrition, 29(5) (2006) 933 - 942 .

[15] "Reactivity of silicate-phosphate glasses in soil environment", I. Wacławska, M. Szumera, Journal of Alloys and Compounds, 468 (2009) 246-253.

Ceramica "Val D' Elsa"

Fábrica de crisoles para:

- Determinación de carbono y azufre (metalurgia)
- Fundición recuperación y análisis de metales preciosos
- Copelación
- Joyería
- Inyección de metales
- Odontología (equipo a inducción y centrífugo)-cromo - cobalto
- Vidrio
- Altas temperaturas (Crisoles de alúmina)
- Placas
- Etc.

Av. Maestro Ferreyra 1947 - (1663) San Miguel

Tel.: 4455-0717 15-5613-6861



TECNOLOGIA DEL VIDRIO

FORMULACIÓN, DESARROLLO y PROCESO

GABRIEL ADRIAN BORSELLA

Tecnólogo Químico y Físico

Avda. 14 N° 5563 - (1884) Berazategui- Buenos Aires- Argentina

Tel.: (54-11) 4216-4339

RESTAURACIÓN DEL PISO DEL SALÓN AZUL DEL CONGRESO DE LA NACIÓN ARGENTINA

Informe del Arq. Alberto Alfaro, alfaroarq@yahoo.com.ar

De acuerdo a la documentación recibida y a los fragmentos de material puestos a nuestra disposición, el solado del Salón Azul del Congreso de la Nación está compuesto por baldosas cerámicas de 17x17cm (6 ¾" x 6 ¾" pulgadas) y de 2cm de espesor (¾ pulgada), decoradas en superficie con colores aplicados en espesores variables que van desde 1 a 4 mm y según un diseño predeterminado.

Se detectan nueve diseños distintos de baldosas, las cuales forman diferentes conjuntos de motivos geométricos repetitivos y guardas perimetrales.

La fina capa de decoración de las baldosas presenta ocho colores distintos, separados por una línea negra de ancho variable. Esta cobertura está compuesta por material cerámico, mezcla de caolín, feldespato y alúmina con pigmentos obtenidos de óxidos metálicos. Esto responde a las fórmulas de la cerámica del siglo XIX utilizadas en los pisos decorados conocidos como de "encáustica"¹. El término viene del griego y significa quemado, fundido o sobrecocido.

Las baldosas son de gres cerámico, tanto en su base o bizcocho como en su cobertura decorada, producto de la cocción de un "sándwich" de pasta cerámica debidamente dosificada a altas temperaturas (entre 1150°C y 1300°C). El gres es un material de baja porosidad y gran dureza que ha permitido, a pesar de su escaso espesor, permanecer en uso durante un siglo con escasísimo desgaste. No existe una capa de vitrificado superficial como en los cerámicos de Delft, Fayenza o Mayólica, la baja porosidad y la vitrificación alcanzada debe atribuirse a este horneado a altas temperaturas y al compuesto de materia prima.

1- ESTUDIO TÉCNICO

1.1- Análisis del material por Microsonda Electrónica de Barrido

El estudio aportado por el comitente consiste en un análisis cualitativo de las capas coloreadas mediante microscopio electrónico de barrido y microsonda electrónica. Mediante el mismo se corrobora que se trata de un material cerámico. Se tomaron muestras de diferentes colores y en todas ellas se observan resultados similares: altos contenidos de silicio, aluminio y oxígeno. Estos componentes forman parte de las cerámicas, ya que los materiales cerámicos son esencialmente silicatos hidratados de alúmina ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

En cuanto a los diferentes colores, se pudo detectar la presencia de manganeso en las muestras de color negro y de zinc en las de color celeste. Esto se debe a la utilización de dióxido de manganeso (MnO_2) como colorante negro en el primer caso y de óxido de zinc (ZnO) para la obtención de celestes. No aparece en cambio en los celestes el óxido de cobalto, utilizado en muchos otros casos.

1.2- Análisis por Difracción de Rayos X

Para mayores precisiones se realizó un segundo estudio analítico cualitativo y cuantitativo para caracterizar la misma capa de decoración coloreada de las baldosas. Para ello se envió una porción de la cerámica al CETMIC (Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica) de Gonnet, provincia de Bs.As.

Los resultados del estudio muestran un alto contenido de cuarzo, representando el 56% de la muestra. El cuarzo es dióxido de silicio (SiO_2), donde todas las cargas de la molécula están neutralizadas.

En la naturaleza, estos compuestos están acompañados de metales presentes en los suelos. Así cuando los elementos metálicos reemplazan a uno de los átomos de silicio se forman silicatos, de los cuales los aluminosilicatos son muy comunes.

Otro 40% de la muestra estudiada es mullita. Este material, que se logra a una temperatura mayor a los 1840°C, formaba parte del compuesto cerámico utilizado como materia prima, agregado como material refractario para permitir el horneado de la pasta a alta temperatura.

De los compuestos minoritarios de la muestra se separa un 3% de plagioclasa, variedad de feldespato compuesto de sodio y calcio. (Na y Ca). Esta presencia se puede relacionar con propósitos de vitrificación en que se utilizaba la incorporación de sal durante el horneado. La sal (cloruro de sodio) no solamente colaboraba al brillo superficial, sino que también acentuaba los tonos amarillos y rojos, porque el glaseado retiene los óxidos de hierro.

1.3- Clasificación técnica del material presente en las baldosas del Salón Azul

El material cerámico se divide en dos grandes grupos: cerámicas de pasta porosa y cerámicas de pasta no porosa. Una simple prueba de absorción nos revela que estamos ante una cerámica no porosa, impermeable, cuya calidad se debe a un comienzo de vitrificación debido a la cocción a alta temperatura.

A su vez, las cerámicas no porosas se pueden distinguir por su transparencia u opacidad. Las porcelanas son transparentes, mientras que los greses son opacos.

Los greses se dividen en dos grupos:

- 1- Los greses naturales, o gres cerámico común, fabricados con una arcilla natural especial, gris, amarilla o roja.
- 2- El gres compuesto o gres cerámico fino, fabricado en el siglo XIX sobre todo en Inglaterra, que está compuesto de arcilla a la que se agrega un material fundente: la mullita, presente en la muestra analizada (arcilla 56%, mullita 40%)².

2-ESTUDIO HISTÓRICO

Lesley Durban³ clasifica a los pisos cerámicos decorados del norte de Europa según una pauta histórica. Define tres épocas distintas de fabricación que responden al mismo tiempo a tres tecnologías bien distintas que necesitan a su vez procedimientos diferenciados para su restauración. De allí la importancia de conocer el origen de los pisos existentes en el Congreso de la Nación.

Los tres grupos son:

- 1- Cerámicas con esquemas geométricos medievales S.XII a XVI.
- 2- Cerámicas decoradas de los siglos XVII y XVIII
- 3- Cerámicas decoradas del siglo XIX y temprano siglo XX

Las cerámicas con diseños geométricos incrustados de la edad media se producían mediante el llenado de moldes tallados en madera. Luego de conformada la baldosa en crudo, se llenaban los

bajorrelieves dejados por el molde con arcillas de colores contrastantes para conformar el esquema decorativo. Estas cerámicas eran fabricadas en Inglaterra por los monjes cistercienses a partir del siglo XII, y con la supresión de esta orden monástica en el siglo XVI por Enrique VIII desapareció la técnica por algunas centurias. Estas baldosas están presentes aún hoy en la mayoría de los edificios eclesiásticos de Inglaterra de aquel período. La producción era enteramente artesanal, y el horneado de las piezas a distintas temperaturas según su ubicación en el horno, daba una variación en los colores y en las texturas inimitables con las técnicas industriales que procuraron su reedición a partir del siglo XIX.

El segundo grupo es el de las cerámicas decoradas de los siglos XVII y XVIII. Pertenecen todavía a una época pre-industrial, y la principal diferencia con las anteriores es que la cobertura con la decoración no es de material cerámico coloreado sino de esmalte. Entre ellas se encuentran las de Delft holandesas, las de Fayenza italianas y las Mayólicas españolas, utilizando antiguas técnicas de cubierta de esmalte y vitrificado (sobre o bajo cubierta.), con separación de colores normalmente a cordel seco. También se podía aplicar sobre las piezas el reflejo metálico recurriendo a una segunda cocción mediante sales de plata y cobre con lustre dorado.

Al tercer grupo, el de las cerámicas decoradas del siglo XIX y temprano S.XX, es al que pertenecen los pisos del Congreso Nacional. El "revival" que se dio en Europa, principalmente en Inglaterra, en el siglo XIX del gótico y la prosperidad por la que atravesaba el Imperio Británico en la época Victoriana y otras naciones europeas coloniales, fue aprovechado por algunos industriales de este continente que quisieron dar respuesta a las nuevas necesidades planteadas siguiendo métodos de producción masiva con abaratamiento de costos y con miras a un mercado mundial. Estos nuevos industriales se plantearon en primera instancia fabricar un solado para las reposiciones de los antiguos edificios eclesiásticos o para los nuevos neogóticos, pero que también sirviera como elegante sustituto de los de piedra o mármol pulidos, para consumo masivo de la clase media, que compitiera en colorido, higiene y economía. De acuerdo a la evolución del gusto y de las teorías del diseño del siglo XIX, incorporaron luego de los neogóticos, también los diseños "Art and Craft" y "Art nouveau" hacia 1890 y los de simplicidad geométrica del "Art Decó" en las primeras décadas del siglo XX. El más importante de ellos fue Herber Minton de Stoke-on-Trent, U.K., quien comenzó a experimentar en 1828 reinventando la técnica medieval. En 1830 compró una patente a Samuel Wrigth para la moldería de la nueva etapa de fabricación. En 1835 editó un catálogo basado en diseños originales medievales. Pronto H. Minton recibió encargos para los pisos de los edificios eclesiásticos y alcanzó el éxito al fabricar los pisos de Osbourne House, la residencia de verano de la reina Victoria y el príncipe Alberto. Otro gran estímulo lo recibió Minton de su amigo, el arquitecto Augustus Pugin, que instaló sus pisos en el neogótico Parlamento de Londres (1835-1868). No es de extrañar que de allí en más, la compañía Minton proveyera los pisos al Capitolio de Washington o al parlamento de Melbourne, por nombra sólo dos edificios de la misma función e importancia del que nos ocupa, fuera de Europa.

Los pisos victorianos de cerámica decorada llegaron también a Buenos Aires de la mano de la dimensión universal del comercio: los hay de piezas geométricas, cada una de un solo color, en edificios eclesiásticos, civiles públicos y domésticos; su modulación es característica, de 6x6, 4 ½, 3, 2 ½ pulgadas los de origen inglés, y se presenta en piezas cuadradas y triangulares que permiten conformar sus líneas diagonales. Existen también los mosaicos de teselas regulares e irregulares-artesanales, como los recientemente restaurados del teatro Colón, cuyas piezas de sustitución investigó y fabricó exitosamente la empresa de restauración Conservación Edilicia SRL en el país con material original de Stoke-on-Trent. Y hay también en numerosos edificios valiosos pisos de baldosas decoradas a la "encáustica", los más resistentes de los tres y los que se encuentran en mejor estado.

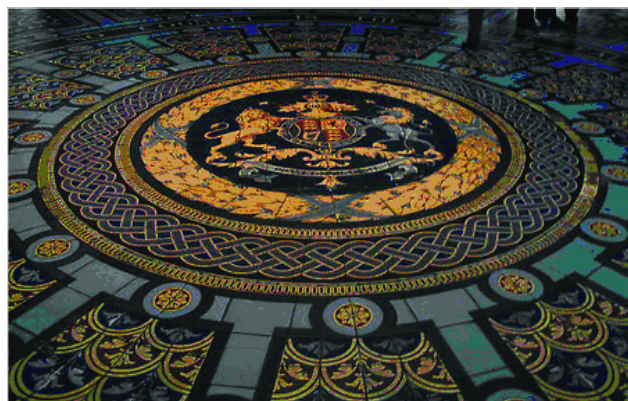
3- MATERIAL ORIGINAL Y MATERIAL DE REPOSICIÓN

3.1- La técnica de producción original

La producción de las baldosas originales del Congreso Nacional siguió un método conocido desarrollado en el siglo XIX a partir de los ensayos de H.Minton. Primero se colocó una mezcla plástica de caolin y pedernal (sílice con pequeñas cantidades de agua y alúmina) sobre el fondo impreso del molde para conformar la base o biz-



Magnífico piso del Capitolio de Estados Unidos, por Herbert Minton.



Piso H. Minton del Congreso de Melbourne

Diseño de Pugin	Baldosa medieval	Firma William Godwin
Parlamento Londres	Christianchurch Priory, Dorset	Catedral de Salisbury
(1836-1868)	(C1280)	(1863-1870)
		

Victoria and Albert Museum

cocho de característico color gris amarillento, con un espesor de 16mm. Luego se desmoldó, se aplicó una capa continua de arcilla negra y polvo de arcillas coloreadas en las oquedades impresas en el bizcocho o base, se prensó el "sándwich" aplicando presión y luego se dejó secar unos días para poder raspar y pulir la superficie para revelar el diseño, aflorando la capa inferior negra que separa los distintos colores. Esta técnica se conocía como "esgrafiado". Luego se hornearon las piezas a altas temperaturas (entre 1060 y

1240°C) fundiéndose íntimamente bizcocho y cobertura. Dos o tres veces se arrojaba sal sobre las piezas en cocción.

El método de utilizar arcillas en polvo para la cobertura fue incorporado por Willam Boulton a partir de 1863, junto con otras mejoras técnicas, como la utilización de placas de cobre perforadas con el diseño elegido, ajustes en las guías de las clavijas, etc. Estos desarrollos técnicos permitieron diseños más variados y mayor velocidad para el secado. Finalmente, el siglo XX desarrolló la mecanización total de la producción.

Los pisos a la encáustica del Congreso reúnen todos los pasos técnicos enunciados dados en el siglo XIX, desde la reinención por H.Milton de la técnica medieval, hasta la posibilidad de combinar múltiples colores en una misma baldosa. Los principales proveedores de baldosas cerámicas encáusticas de polvo prensado en la época de construcción del palacio del Congreso eran las firmas inglesas Minton Ltd (1868-1818), sucesora de Herbert Milton & Co., Maw & Co, Hawes, Denny & Margraves, Craves Dunnill & Co, etc, y pueden mencionarse también Sand & Co. Feignies de Francia, o la alemana Villeroy & Boch de Mettlach.

Esta última fábrica tuvo sus modestos comienzos en Francia, en 1748. En 1801 se instaló en Mettlach, y en 1836 Jean François Boch la fusionó con la competidora de Nicolás Villeroy, dando inicio a "Villeroy & Boch", o bien V&B o simplemente VB. Villeroy & Boch fabricó los pisos neogóticos de la catedral de Colonia hacia 1890, y los del teatro Bolshoi de Moscú. Fabricó baldosas cuadradas de $6\frac{3}{4}$ de pulgada de lado (17,145cm) x $6\frac{3}{4}$ de pulgada de espesor (1,905cm) coincidentes con las dimensiones de las del Congreso.

3.2-Propuestas para la fabricación de materiales de reposición

Previo a nuestro estudio se realizaron muestras de baldosas "calcáreas" en una conocida firma de la plaza. Desde el punto de vista visual los pisos calcáreos se parecen a los originales, aunque carecen de la línea negra separadora de los colores que se obtiene mediante el esgrafiado. Pero se distancian por la textura porosa y el menor brillo de las baldosas calcáreas respecto a las de gres. Por último, no se logra la calidad de las piezas de gres en cuanto a resistencia y durabilidad. Por otra parte, la limpieza y protección del



Diseño de cuatro baldosas a 4 colores de $6\frac{3}{4}$ x $6\frac{3}{4}$ de lado x $\frac{3}{4}$ de espesor, de Villeroy & Boch.



Piso Sand & Co Feignies, Francia.

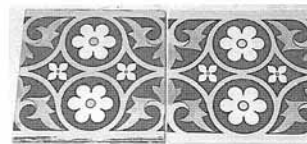


Piso V&B del Congreso de la Nación, al que se agregó una grilla blanca para destacar las piezas componentes de $6\frac{3}{4}$ x $6\frac{3}{4}$ (17,1cmx17,1cm). Obsérvese la similitud de colores empleados en el piso de la Catedral de Colonia.

piso de gres con sustituciones calcáreas obligarían a tratamientos diferenciados en ambos materiales y en una misma superficie.

Es un principio en restauración para las piezas de reposición admitir una leve diferenciación con el material original, pero no una disminución de la calidad. Por el contrario se sostiene que el material nuevo debe ser de igual o superior calidad que el antiguo. E. Barberot, en su "Constructions Civiles", luego de presentar los pisos de baldosas calcáreas, dice sobre los pisos cerámicos decorados "que estos pisos asemejan a los precedentes, al menos como apariencia, pero ellos son muy superiores en durabilidad y dureza. Es también cierto que su precio es de alrededor del 50% más elevado".⁴

Hemos elaborado una muestra enteramente cerámica, logrando homologar texturas y colores con los pigmentos tradicionales o con nuevos sintéticos. En cambio nos vemos obligados a sustituir la técnica artesanal de la encáustica y esgrafiado por las modernas técnicas de impresión, utilizando para la baldosa de muestra siete películas, una por cada color, usando como bizcocho una base de porcelanato de borde recto, compatible con la capa decorada y con la temperatura utilizada en la segunda cocción necesaria para unir la nueva cobertura. El mínimo espesor de la capa cerámica superficial decorada que se utiliza actualmente está en relación con el aumento de la dureza y de la resistencia a la abrasión de los nuevos materiales y técnicas disponibles.



Cuatro pantallas para la impresión de cuatro colores para baldosas de reposición (derecha) de las originales Minton (izquierda). La serigrafía se puede aplicar, como en este caso a decoración directa con vitrificables cerámicos (de terracota, gres, porcelana, etc.).

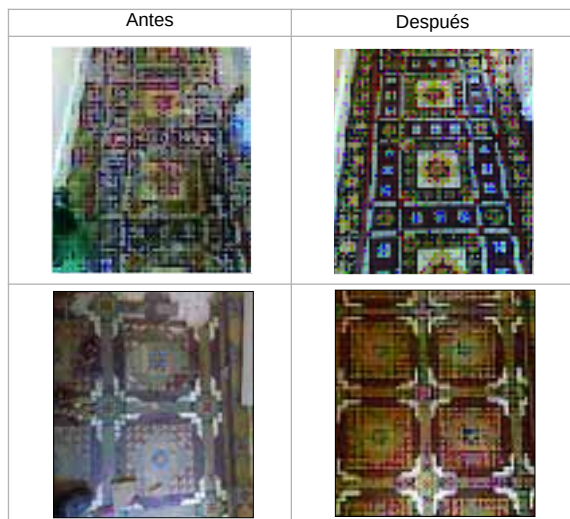
Así, la muestra obtenida con base de porcelanato e impresión serigráfica con esmaltes cerámicos logra una resistencia a la abrasión superficial 4 según la escala PEI (Pourcelain & Enamel Institute, USA- 4 en escala 1 a 5 de resistencia), apto para alto tránsito en edificios públicos. La base de porcelanato reduce la absorción a cero. Ambos parámetros son óptimos, comparables a los de las baldosas originales en cuanto a resistencia al tránsito y a la durabilidad de la superficie decorada.

El ajuste de color se hará en etapa de producción con extracción de una pieza original por cada modelo.

4- LA RESTAURACIÓN DE LOS PISOS DEL CONGRESO

Las recomendaciones para la restauración de los pisos cerámicos a la encáustica del Congreso Nacional son las siguientes:

- 1- Limpieza de la superficie con detergentes no iónicos al 15 o 30%, cuidando de enjuagar bien, no dejando actuar éste u otros materiales de limpieza que se necesiten por más de 10 a 20 minutos. Si se encontraran residuos de ceras, antes del paso anterior se quitaran con solventes comerciales tipo quitaceras Suiza.
- 2- Reconstrucción de piezas fragmentadas con adhesivos tipo Paraloid B72, o cianoacrilatos. Se cateará la superficie por percusión para detectar desprendimientos por disgregación del mortero de asiento, en las áreas desprendidas se inyectará consolidante acrílico tipo Primal o Acronal en dilución acuosa, para ello se realizarán pequeñas perforaciones practicadas con mecha de 2,5 mm de diámetro y 30 mm de profundidad en el encuentro de 4 baldosas. Luego aplicaran pesas sobre la superficie durante 24 horas.
- 3- Para reparación de pequeños faltantes, en baldosas dañadas se admitirá el uso de pastas de resina poliéster coloreada.
- 4- Se fabricarán piezas de reposición para completar faltantes o reemplazar las que presentan un alto porcentaje de cobertura dañada.
- 5- Protección.....⁵ una vez finalizada la restauración, se aplicará



Restauración de pisos de Herbert Minton similares a los del Congreso Argentino.

cera de emulsión de polímeros acrílicos con tensioactivos no iónicos en base acuosa, tipo 8M de Johnson.



Distintas muestras del proceso de ajuste del diseño.

Referencias

- 1- Calvo, Ana. "Conservación y Restauración, Materiales, técnicas y procedimientos de la A a la Z". Ed. del Serbal. 3ra. Edición 2003.
- 2- D'Hubert, E. Les matériaux de construction et d'ornementation. Paris, Baillière, 1903
- 3- Lesley Durban, Architectural Tiles, Oxford, 2005
- 4- E.Barberot, Constructions Civiles, Paris 1906
- 4- Jane Fawcett, Historic Floors, Their Care and Conservation, Icomos U.K., 2001. ■

ARCILLAS CHILAVERT S.A.

PASTAS BLANCAS FILTROPRENSADAS

amasadas al vacío

PASTAS con CHAMOTE REFRACTARIO

PASTAS para RAKU

BARBOTINA líquida o en polvo

ARCILLA molida en piedra, procedencia

San Julián, para loza, refractarios y enlozados

**CUARZO • FELDESPATO • CAOLIN •
CARBONATO DE CALCIO**

CONOS PIROMÉTRICOS ORTON

Administración y Vtas.: Calle 49 (ex Libertad) 6065

TEL. 4768-8463 / 6679 - TELEFAX: 4738-3753

Fábrica: Calle 148 N° 2172 (1653) V. BALLESTER

Pcia. de Bs. As. - Envíos al interior y exterior

arcillaschilavert@yahoo.com.ar



www.laecolors.com

Colores Vitrificables para
Porcelana, Cerámica y Vidrio

Oros, Platinos y Lustres

Insumos para Calcomanías Vitrificables

Insumos Serigráficos

Desarrollo de Colores y Productos Especiales

Distribuidores de: Ferro Argentina S.A.

Representantes Exclusivos de:

W.C.Heraeus GmbH (Alemania)

Euroscreen s.r.l. (Italia)

Hi-Coat Ltd. (Tailandia)

Valparaíso 434 - Valentín Alsina (B1822DVJ)

Buenos Aires - ARGENTINA

(54-11) 4208-6194 / 2409-3554 // lae@laecolors.com

FUENTE NO CONVENCIONAL Y RENOVABLE DE HIDROXIAPATITA PARA PURIFICAR AGUA CONTAMINADA CON FLUORURO

Dr. Pablo M. Arnal , Ing. Cecilia Pantaleo

Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), CIC - CONICET.
La Plata, Cno. Centenario y 506, CC 49, M. B. Gonnet - Pcia. Buenos Aires, ARGENTINA

Resumen

La hidroxiapatita es un material cerámico estratégico para purificar el agua de los acuíferos argentinos contaminados con fluoruro. Los huesos animales son una fuente no convencional y renovable de hidroxiapatita que permite resolver un problema local con un recurso natural autóctono.

Palabras clave: hidroxiapatita, hueso animal calcinado, fluoruro, agua.

Abstract

Hydroxyapatite is a ceramic material that is strategic for the purification of water from Argentine aquifers polluted with fluoride. Animal bones are a nonconventional and renewable source of hydroxyapatite which allows solving a local problem with a native natural resource.

Keywords: hydroxyapatite, calcined animal bone, fluoride, water.

La hidroxiapatita (HA) es un material cerámico estratégico para purificar el agua de los acuíferos argentinos contaminados con fluoruro. Algunos acuíferos extendidos por amplias regiones de nuestro país empleados como fuente de agua de consumo poseen una concentración de fluoruro tóxica (Fig.1). Una investigación de la Organización Mundial de la Salud señala que la ingesta continua de agua cuya concentración de fluoruro supera los 1,5 mg/L es insalubre [1].



Figura 1. Distribución de concentraciones de fluoruro en aguas de segunda napa.

La ingesta habitual de aguas con una concentración de fluoruro superior a los 1,5 mg/L produce fluorosis dental y fluorosis esquelética [1-4]. En la fluorosis dental, los dientes presentan primero manchas blancas que luego viran a marrón. En la fluorosis esquelética, los huesos aumentan su densidad y calcificación. A mayor exposición, mayor perjuicio. Los trastornos varían desde alteraciones apenas perceptibles en radiografías hasta un marcado engrosamiento de la corteza de los huesos largos o calcificación de ligamentos, tendones, e inserciones óseas de los músculos. La ingesta excesiva también altera el funcionamiento de la glándula tiroidea, de los riñones, y retrasa el crecimiento. La intoxicación aguda con fluoruro produce fluorosis esquelética invalidante.

La HA es un cerámico cristalino con fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ que en contacto con agua contaminada reduce la concentración de fluoruro. La HA posee una estructura cristalina hexagonal [5] formada por aniones fosfato (PO_4^{3-}), cationes calcio (Ca^{2+}), y aniones hidroxilo (OH^-) con una interesante propiedad: los aniones hidroxilo tienden a intercambiarse por aniones halógenos ($\text{X}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) en medio acuoso, siendo el intercambio con fluoruro irreversible en contacto con aguas naturales.

La HA es un componente accesorio (cristales microscópicos) en rocas ígneas de nuestro país. Sin embargo, esta fuente natural no se utiliza en un proceso industrial local para obtener la HA. Esto se deduce de la ausencia de la HA de la lista de 19 productos de origen mineral disponibles a escala industrial en nuestro país según una publicación del 2011 del Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR) [6].

La HA también puede obtenerse por vía química. La vía química principal consiste en ensamblar el cerámico cristalino en medio acuoso a partir de los iones fosfato, calcio e hidroxilo. Estos iones pueden incorporarse al medio acuoso por disolución de ácidos, bases o sales [7]. De estos precursores, sin embargo, sólo el carbonato de calcio constituye una materia prima elaborada a escala industrial en la Argentina [6]. Así, la vía química resulta intransitable a partir de recursos naturales autóctonos.

Una fuente de materia prima no convencional de HA son los huesos animales. El principal componente de estos huesos es la HA (65-70%) [8]. Es más, los huesos animales provenientes de frigoríficos

(subproducto industrial), del consumo familiar y de animales muertos en el campo son la materia prima del único fosfato fabricado en el país [9].

Este fosfato obtenido de huesos animales encuentra diversos usos. Por un lado, las cenizas de hueso se emplean para corregir posibles deficiencias de calcio en la alimentación de ganado bovino [10]. Por otro, los huesos animales se utilizan como fuente de fósforo natural para suministrar a los suelos de plantaciones con protección biotecnológica, ya que permite combatir los fitopatógenos causantes de la putrefacción de la corona y la caída de las plantas, mejorando también su resistencia natural [11].

Pero un uso de la HA poco explorado hasta ahora es la remoción de aniones fluoruros de aguas. Si bien el uso de la HA obtenida a partir de huesos animales para remover fluoruro de aguas es objeto de estudio a nivel mundial [12-14], la investigación se encuentra aún en una etapa inicial. Jiménez y Solache [13], por ejemplo, pudieron preparar una HA capaz de remover 4,7 mg de fluoruro por gramo de material usado.

Cabe destacar que la HA proveniente de los huesos bovinos faenados en nuestro país alcanza en principio para resolver el problema local de la contaminación de aguas con fluoruros. Según un informe de la Oficina Nacional de Control Comercial Agropecuario, en el año 2010 se faenaron 11.882.706 cabezas de ganado bovino en la República Argentina [16]. Considerando que un novillo promedio posee unos 50 kg de huesos [17], podemos concluir que sólo el sector bovino de la industria cárnica produjo unos 600.000.000 kg de huesos en 2010. O, lo que es lo mismo, un promedio de 15 kg de hueso por habitante de nuestro país.

Los huesos animales pueden convertirse en HA mediante un proceso simple y escalable. Los huesos se calcinan en un horno a una temperatura inferior a 1000 °C. En estas condiciones, la materia orgánica de los huesos se descompone químicamente formando especies volátiles que se evacúan del horno, mientras que en el horno permanece el componente mineral del hueso. Al finalizar el

proceso, la masa remanente es aproximadamente la mitad de la masa de huesos utilizada.

En conclusión, los huesos animales son una fuente no convencional y renovable de HA que podría usarse para evitar el daño que sobre la salud humana produce el consumo de aguas con concentraciones demasiado elevadas de fluoruro. Así, un problema local puede resolverse con un recurso natural autóctono.

Agradecimientos Bibliografía

- [1] Organization, W.H., *Guidelines for Drinking-Water Quality - Recommendations - Addendum*. 3 ed. Vol. 1. 2008, Genova.B
- [2] Fawell, J., K. Bailey, et al., *Fluoride in Drinking-water*. 2006, Padstow, Cornwall, UK: World Health Organization.
- [3] Ingallinella, A.M., ., *Procesos ARSIS-UNR para la Remoción de Arsénico y Flúor en Aguas Subterráneas: una experiencia de aplicación*. 2011, Centro de Ingeniería Sanitaria, Fac. Cs. Exactas, Ing. Y Agrimensura, UNR.; Rosario, Santa Fe, Argentina.
- [4] Ryczel, M.E., *Flúor y Agua de Consumo - Su relación con la salud - Controversias sobre la necesidad de fluorar el agua de consumo*. Boletín del ATA, 2006. 20(72): p. 21-26.
- [5] Kay, M.I., R. A. Young, et al., *Crystal Structure of Hydroxyapatite*. 1964. 204(4963): p. 1050-1052.
- [6] Argentino, S.G.M.
- [7] Mostafa, N.Y., *Characterization, thermal stability and sintering of hydroxyapatite powders prepared by different routes*. Materials Chemistry and Physics, 2005. 94(2-3): p. 333-341.
- [8] Antonio J. Salgado, O.P.C., Rui L. Reis, *Bone Tissue Engineering: State of the Art and Future Trends*. Macromol. Biosci, 2004. 4: p. 743-765.
- [9] D.J., M., *Ceniza de Huesos y Otros Fosfatos en Relación con la EEB, INTA, Editor*. 2005.
- [10] J., M.D., *El Calcio en la Alimentación del Ganado Bovino para Carne*, in Noticias y Comentarios, INTA, Editor. 2002: Mercedes, Corrientes.
- [11] E., S., *Reciclaje y revalorización de sustrato de huesos para la protección y nutrición de cultivos respetuosos con el medioambiente, proyecto a cargo de Terra Humana Clean Technology Development, Engineering and Manufacturing Ltd.*
- [12] V. E. Badillo-Almaraz, J.A.F., H. Arriola, F. A. López, L. Ruiz-Ramírez, *Elimination of fluoride ions in water for human consumption using hydroxyapatite as an adsorbent*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2007. Vol. 271, No.3.
- [13] M. Jiménez-Reyes, M.S.-R., *Sorption behavior of fluoride ions from aqueous solutions by hydroxyapatite*. 2010. 180(1-3): p. 297-302.
- [14] C. Sairam Sundaram, N.V., S. Meenakshi, *Uptake of fluoride by nano-hydroxyapatite/chitosan, a bioinorganic composite*. 2008. 99(17): p. 8226-8230.
- [15] Fan, X., Parker D.J., Smith, M.D., *Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials*. 2003.
- [16] Agropecuario, O.N.d.C.C.
- [17] Garriz, C., *Subproductos ganaderos: huesos*. Buenos Aires (Argentina). 2000, Instituto de Promoción de la Carne Vacuna Argentina (IPCVA).

ELECPOR S.A.

FABRICACION DE PORCELANA ELECTRICA PARA ILUMINACION
(HASTA 60 AMP)

AISLADORES E INTERCEPTORES

Fab.: Ruta 25 N° 2782 y Víctor Maro - Adm. y Vta.: Venecia 564
1625 BELEN DE ESCOBAR - Teléfax:(03488) 421969 - e-mail: fatel@cotelnet.com.ar



PIMESA

PORCELANA ELECTRICA

- Aisladores rienda, pasantes para transformadores y especiales bajo plano
- Cerámica Piezoeléctrica
- Bolas y ladrillos para molino

Mejico 5126 (1603) Villa Martelli - Pcia. de Bs. As.
Tel./fax: 4709-4376 - pimesa@mpsrl.com.ar

¡Oportunidad!

HORNO "MORETTI" ITALIANO A GAS PARA COCCIÓN DE CERÁMICA US\$ 17.000-

Muflado, Capacidad: 2.20m3. **Dimensiones interiores:** Alto 1240 mm, Ancho 880mm, Profundidad 2040 mm. **Temperatura máxima de trabajo:** 1100° C. **Equipado** con dos vagonetas, un transportador y 16 quemadores de llama ascendente para una correcta distribución del calor. **Sólida construcción** de acero con frente de acero inoxidable.

Posee un **ingenioso sistema de control**, ya que todo el sistema funciona con 12v alimentado por una batería; lo que asegura un continuo funcionamiento ante cortes de energía eléctrica.

Las dos vagonetas tienen una **estructura refractaria hecha a medida por la firma "Acme Marls Limited" de Inglaterra**. Confeccionadas en cordierita de tal forma que permiten intercalar placas para aprovechar integralmente el volumen interior del horno.

♦ **Ariel Vacca**, Tel.: (54-11) 47091752 | ventas@vapahc.com.ar



DESTACADOS DEL PROYECTO EUROPEO INTEGRADO NANOKER: NANOCOMPUESTOS ESTRUCTURALES DE CERÁMICA PARA APLICACIONES FUNCIONALES DE ALTA GAMA

Laura Montanaro, Paola Palmero

Departamento de Ciencias Materiales e Ingeniería Química, Politécnico de Torino, Centro de Referencia INSTM-LINCE en Tecnología de Cerámica e Ingeniería. Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino (Italia). laura.montanaro@polito.it

Conferencia en el International Symposium Kermat. Tecnargilla 2010. Rimini, Italia

1. Introducción

La producción de materiales totalmente densos de cerámica con características de tamaño nanométrico ha recibido una creciente atención en los últimos años en vista de varias aplicaciones industriales, debido a las mejoras que se esperan alcanzar o incluso ya en prestaciones mecánicas y / o funcionales. Sin embargo, un exitoso acercamiento a la nanoestructuración requiere el desarrollo de conceptos innovadores para ser aplicados en cada paso de la cadena manufacturera, comenzando por la confección de una apropiada materia prima, el polvo de cerámica. Varias rutas de síntesis por lo tanto, han sido investigadas y establecidas en las últimas décadas para abastecer nanopulvos adecuados teniendo una variedad de composiciones y características controladas. Se refieren a la fase gaseosa, así como a las rutas de química húmeda en el marco de los llamados procedimientos de abajo hacia arriba, mientras que las síntesis de estado sólido han sido explotadas por los llamados procedimientos de arriba hacia abajo frecuentemente asistidos por procesos de molienda de alta energía. De hecho, dependiendo de las rutas de síntesis, las partículas primarias de los polvos cerámicos se mantienen unidas por fuerzas débiles de Van der Waals ("suaves") o por fuerzas químicas ("duras"). También la sinterización de polvos, mientras se mantienen los tamaños de los granos en el rango del nanómetro, es un paso crítico del proceso, debido a la inevitable y tosca tendencia: el crecimiento del grano fuera del así llamado régimen del nanómetro (≤ 100 nm) es muy difícil de evitar. Al mismo tiempo, la consolidación de los nanopulvos presenta retos adicionales en comparación a la sinterización de polvos convencionales, esto es debido a la posible retención de las inestables fases termodinámicas (i.e., anatasa en lugar de rutilo para TiO_2 , alúminas de transición en lugar de fase alfa para Al_2O_3 , tetragonal en vez de monoclinico ZrO_2) después de la síntesis, así como la aglomeración, capaz de limitar un conjunto de partículas homogéneas durante la formación, por lo que esto afecta negativamente la densidad y microestructura del verde y, consecuentemente, de los cuerpos despedidos.

El Sixth Framework Programme (FP) de la Comisión Europea fue testigo del creciente rol jugado por los nanomateriales y la nanotecnología, teniendo la misión de movilizar una crítica masa de conocimiento, actividades y recursos necesarios para alcanzar claros objetivos científicos y tecnológicos y, así, poder llenar el vacío entre innovación (dirigida por instituciones académicas) y una efectiva explotación industrial a través de nuevos procesos y productos.

El Integrated Project (IP) NanoKer se llevó a cabo en el marco de la prioridad temática "Nanotecnología y Nanociencias, materiales multifuncionales y nuevos procesos y dispositivos de producción" del FP6, destinado a desarrollar conocimientos científicos y competencias tecnológicas en el campo de la nanocerámica y la cerámica basada en nanocompuestos.

2. La Asociación

Liderado por el Spanish CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas), IP NanoKer agrupa más de 25 asociados, con una fuerte participación industrial (St. Gobain C.R.E.E. SAS, France; Colorobbia Italia S.p.A., Italy; Thales Alenia Space, France; AVIO S.p.A., Italy; Volvo, Sweden; Audi Technology Co., Germany; Nobel Biocare AB, Sweden; SGL Carbon GmbH, Germany; y muchos otros) también algunas prestigiosas universidades europeas (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland; Institut National des Sciences Appliquées - INSA - de Lyon, France; University of Stuttgart, Germany; AGH University of Krakow, Poland; Stockholm University, Sweden; Tampere University, Finland; Politecnico di Torino y, en particular, el centro de referencia LINCE de Ceramin Technology and Engineering de la Interuniversidad Italiana Consortium on Materials Science and Technology, INSTM, Italy). Esta amplia asociación estaba dirigida a la integración de toda la cadena R&D de materiales en desarrollo hasta productos finales, teniendo en cuenta los requisitos industriales en términos de materiales específicos desde el comienzo.

3. Objetivos de IP NanoKer

El principal objetivo de este Proyecto Integrado fue encontrar soluciones materiales cerámicas que permitiesen la aplicación industrial del conocimiento basado en nanocerámicas y nanocompuestos para la aplicación funcional y estructural de alta gama, las cuales están fuera del alcance de los materiales desarrollados aisladamente. "Nanocompuestos" enteramente hechos de partículas a nanoescala de cerámica y metal o nanofases es un término que denota una amplia, y nueva clase de materiales de ingeniería, donde las propiedades únicas e inalcanzables pueden ser reveladas.

Las aplicaciones industriales de los nanocompuestos se basan en el éxito de la consolidación de estos materiales que preservan su nanoestructura. Para este propósito, además de las nuevas soluciones materiales, la totalidad de la cadena de valor de producción de cerámica debe ser revisada: la adecuada selección y diseño de las micro(nano)estructuras por los científicos se adecuó a un diseño de dispositivos conceptuales hechos por los materiales de ingeniería y al desarrollo de las tecnologías de fabricación adecuadas, permitiendo una industrialización basada en una relación costo-eficiencia. Resumiendo, el proyecto apuntó a desarrollar (basándose en conocimientos anteriores) industrialmente nanocerámicas y nanocompuestos aplicables, con la adición de una multifuncionalidad que fuera capaz de combinar en el mismo material, un brillante rendimiento mecánico con una funcionalidad crítica necesaria para su aplicación (por ejemplo, funciones biocompatibles y una larga vida útil; propiedades ópticas y funciones biocompatibles o capacidad de operación a altas temperaturas; funciones triboquímicas y una excelente conductividad eléctrica; nano-revestimientos con funcio-

nes tribológicas y de barrera). La investigación se centró en tres sectores principales de aplicación: biomateriales, óptica y materiales que soporten duras condiciones de trabajo. La innovación fue buscada y utilizada en varios campos, algunos de los cuales listamos a continuación:

- Implantes biomédicos: más duraderos en caderas y rodillas, sustitutos óseos, aparatos de ortodoncia, facings, jackets y válvulas del corazón de gran resistencia y biocompatibles.

- Sistemas de óptica avanzados: nuevos láseres cerámicos policristalinos de gran poder, excelente eficiencia y bajo costo, gran resistencia en materiales transparentes para iluminación avanzada.

- Aplicaciones espaciales y aeronáuticas: Selectivas y parciales ventanas de radiación y lentes de orientación por satélite, grandes espejos y filtros para satélites y componentes críticos de turbinas.

- Materiales para condiciones extremas: recubrimientos nanoestructurales, micro-platinas, dispensadores líquidos y sólidos, moldes y guías, incremento del factor de vida útil por 10 de matricería cerámica y sellos de fricción, nuevos recubrimientos nanoestructurados resistentes al desgaste y componentes de alta temperatura (partes de aeroingeniería), incluso en la forma de materiales con funcionalidad optimizada para depósitos densos y duros, partes de ingeniería para la industria de la fibra de vidrio (sensores y sistemas de control, quemadores, componentes de hornos, partes de desgaste). Para alcanzar estos objetivos, algunos pasos cruciales del proceso de diseño de productos de cerámicas fueron integrados y el proyecto fue organizado en algunos paquetes de trabajo, entre ellos:

- Nuevas rutas de procesamiento de polvos (síntesis de nanopartículas con propiedades hechas a medida; modificación de la superficie de nanopolvos comerciales; adecuadas condiciones, etc.);

- Métodos de sinterización efectiva (en el paquete de trabajo dedicado a la densificación, los socios fueron fuertemente activos en el desarrollo de nuevas estrategias de nano-sinterización a través de modernas técnicas de sinterización como SPS, pero también a través de la optimización de los procedimientos convencionales de sinterización a baja presión).

- Modelado y simulación (para apoyar y dirigir el enfoque experimental);

- Materiales de ingeniería para el diseño y producción de componentes (por ejemplo, nuevos procedimientos de formación fueron investigados y puestos en marcha, como en el caso de andamios para la sustitución de huesos por el Politécnico de Torino, a través de la explotación de un nuevo e innovador gel para preparar componentes porosos que poseen una porosidad a medida, en términos de la formación de poros, el tamaño y la distribución del tamaño).

Habiéndose desarrollado la actividad de investigación en el marco de la IP NanoKer de manera muy amplia y cuyos resultados son numerosos como para ser resumidos en algunas pocas páginas, para ilustrar brevemente el acercamiento integrado arriba explicado, podremos hacer mención a la actividad llevada a cabo en el marco de la WorkPackage Nanopowders en la cual nuevos procedimientos de síntesis fueron puestos en marcha, a la vez que nuevas estrategias para mejorar las características de los polvos cerámicos ahora comercialmente disponibles.

Como ejemplo, he aquí el desarrollo de un nanopolvo desde un enfoque de ingeniería, basado en la modificación de la superficie de polvos cerámicos comerciales para preparar compuestos a medida de nanopolvos. La explotación de un fácil proceso a producción masiva, será discutida luego en detalle.

4. Nanopolvos de ingeniería a través de la modificación de la superficie: el caso de alúmina-zirconia, compuestos para implantes biomédicos

Debido a sus excelentes funciones mecánicas (dureza, resistencia, resistencia a la fractura), los compuestos alúmina-zirconia son ampliamente utilizados (herramientas para el corte, medios de molienda, piezas de desgaste, etc...). Su interés ha aumentado en la ortopedia, ya que presentan una mayor resistencia al quiebre que la alúmina y una menor sensibilidad al envejecimiento que la zirconia. Micro-nanocomponentes, en los cuales los nanogranos de zirconio tetragonal están incrustados en una matriz micro-métrica de

alúmina, se espera que exhiban una mayor resistencia y estabilidad a los lentos quiebres del crecimiento. La preparación de polvos compuestos de alúmina-zirconia son una vez más un paso crucial. Varias estrategias han sido explotadas, desde la mezcla de polvos hasta más o menos complejas rutas químicas. Una ruta de procesamiento coloidal, en la cual los alcóxidos, como precursores de la 2^{da} fase son añadidos a un polvo comercial de alúmina, fue demostrada capaz de producir micro-nanocomponentes de una densa y homogénea base de alúmina.

Por otra parte, un método mucho más sencillo sobre la base de precursores inorgánicos (como cloruros de metal o nitratos), ha sido puesta en marcha en el marco del IP NanoKer (en cooperación con el Politécnico de Torino en INSA de Lyon) y luego aplicado a varias composiciones (por ejemplo, sistemas bifásicos como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ -ytirio aluminio granate-, pero también materiales trifásicos). Aquí el caso de una alúmina 95 vol % - 5 vol % zirconia, obtenida a través de la modificación de la superficie de un comercial, ultra fino polvo de alfa-alúmina (TM-DAR TAIMICRON, Taimei Chemical Co., Japan; tamaño medio de 350 nm) por medio de una solución acuosa de cloruro de circonio. Aún se discute.

Después de la calcinación a 500° C por una hora, los granos de alúmina están rodeados por una capa amorfa (Fig. 1a).

Cristales de nano-tamaño aparecen dispersos en la fase amorfa producida por la descomposición de la sal precursora, y sólo ocasionalmente están en contacto con la superficie de los granos de alúmina, apoyando la hipótesis de un mecanismo de nucleación homogénea de cristales de circonio en la fase amorfa. Incrementando la temperatura de calcinación, la capa amorfa progresivamente desaparece debido a la mejora de la cristalización. Como consecuencia, los nanocristales de circonio son forzados a aproximarse a la superficie de los granos de alúmina, como evidencian las imágenes HRTEM recogidas del polvo calcinado a 600° C (Fig. 1b) y a 1000° C (Fig. 1c).

La evolución del tamaño medio de los cristales de circonio fue resultado de la temperatura durante los ensayos isócronos realizados en un difractómetro XR (Fig. 2). La tasa de crecimiento es más o menos independiente del ritmo de calentamiento en el intervalo investigado (1.5 - 30° C/min), pero ésta aparece fuertemente afectada por la temperatura. Se obtuvieron más detalles sobre la evolución de los cristales de circonio mediante la realización de una investigación sistemática sobre los polvos bajo una temperatura que va desde los 500° C a los 1000° C (velocidad de calentamiento 10 °C/min; tiempo de permanencia 1h), por medio de DF (campo oscuro/dark field) y ADF (campo oscuro anular/ annular dark field) TEM (Figura 3).

Por otra parte, una influencia primordial en el tiempo de permanencia de la calcinación en la evolución de la última micro(nano)estructura fue demostrada. El tiempo de calado parece tener una muy pobre influencia en el crecimiento de los cristales a baja temperatura (500°-600°C), pero prolongar el tiempo de permanencia de una indeseable evolución microestructural fue también observado (Fig. 4).

De hecho, después de la calcinación a 500° por 1h, los granos de alúmina se vieron rodeados de una capa amorfa, y también están presentes pequeños cristales de circonio durante esta fase amorfa, como ya se indicó por medio del HRTEM. Sin embargo, después de una prolongada permanencia (10 h) a esta temperatura, pueden observarse regiones ricas en granos microestructurales de circonio (ver flecha en Fig. 4b).

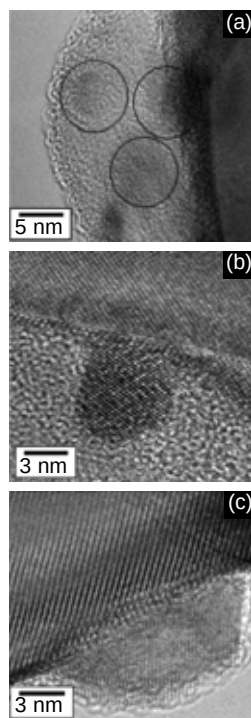


Fig. 1: HRTEM imágenes de los polvos de alúmina-zirconia calcinados a (a) 500° C, (b) 600° C y (c) 1000° C.

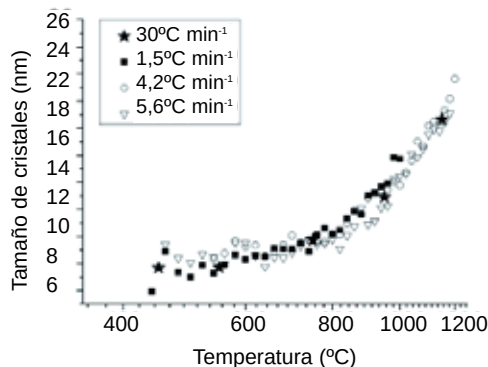


Fig. 2: Tamaño de los cristales de circonio vs. el tiempo para el polvo de alúmina-zirconia sometido a tratamientos isócronos en HT-XRD (varias tasas de temperaturas investigadas).

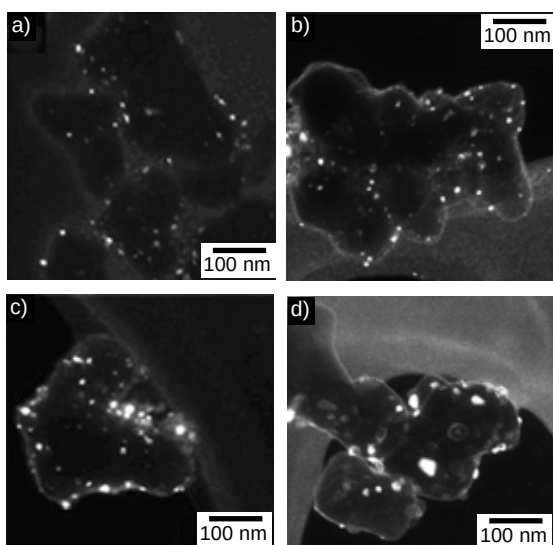


Fig. 3: Imágenes DF TEM de los polvos de alúmina-zirconia después de la calcinación a diferentes temperaturas: a) 500°C-1h, b) 600°C-1h, c) 800°C-1h, d) 1000°C-1h

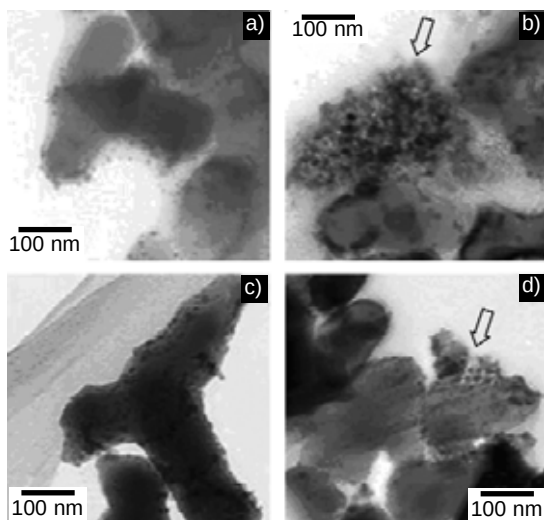


Fig. 4: Imágenes BF TEM de los polvos de alúmina-zirconia después de la calcinación a diferentes temperaturas: a) 500 °C -1h, b) 500 °C- 10h, c) 600°C- 1h, d) 600° C- 10h.

Después del tratamiento a 600 °C, el espesor de la capa amorfa decrece y, si la calcinación se prolonga por 10 h, se observa una similar tendencia a los 500 °C. Aparecen, luego, discretas zonas de base amorfa en las cuales los cristales de circonio tienden a aglomerarse (ver flecha en Fig. 4d). Debido a su baja afinidad a los granos de alúmina de la superficie, los pequeños cristales de zirconia son drenados por la fase amorfa hacia las pequeñas zonas en las cuales pueden comenzar a acumularse. Esto es de suma importancia ya que la acumulación podría conducir a una fusión y al crecimiento de los granos de circonio durante la sinterización, lo que dificultaría el control microestructural, así como también la preservación de la nanoestructura. Este dramático cambio en la escala de los nanopolvos refleja la evolución final de las microestructuras en materiales sinterizados densificados a 1500 °C por 3h.

Comparando las imágenes SEM de los densos cuerpos obtenidos por polvos compuestos tratados a 600 °C por 1h y 10h, respectivamente (Fig. 5), resulta evidente que la microestructura homogénea y más fina se desarrolló a partir del polvo calcinado en el menor tiempo (1h). El grano de circonio creció y la distribución heterogénea fue observada en la muestra obtenida por el polvo calcinado por 10h. En el material sinterizado obtenido por el polvo calcinado por mayor tiempo, el tamaño del grano de circonio es menos homogéneo, dando lugar a una microestructura más gruesa. Un escenario posible (Fig. 6) para la cristalización del circonio se propuso a partir de los resultados recolectados. Después del secado los polvos modificados están hechos de granos de alúmina recubiertos con una capa amorfa de circonio.

La cristalización es, entonces, promovida por la modificación y manipulación térmica; por calcinación a baja temperatura, una acumulación homogénea de nanocristales de zirconia en la capa amorfa ya se observa en la etapa inicial del tratamiento térmico, mientras

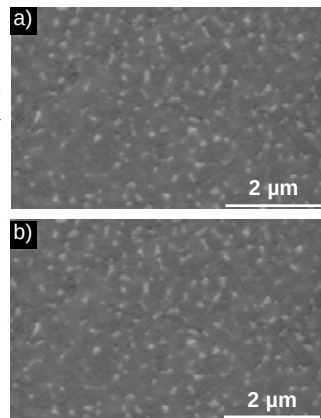


Fig. 5: Imágenes SEM de la alúmina-zirconia sinterizada de polvos pre-tratados a 600 °C para a) 1h y b) 10h.

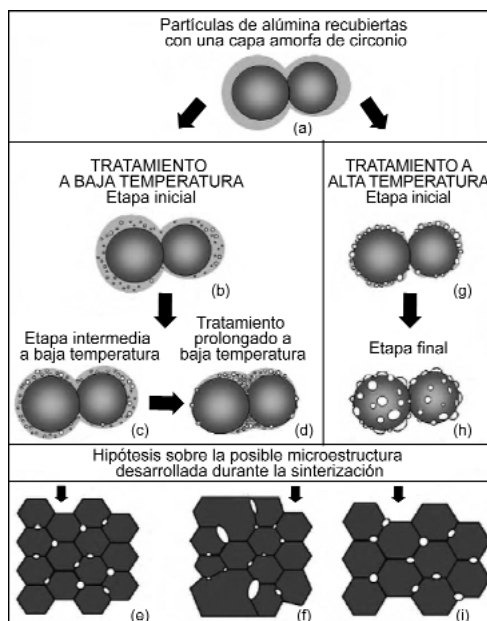


Fig. 6: El enfoque de ingeniería de nanopolvos: solución de los posibles escenarios de la evolución micro(nano)estructural del polvo y su impacto en la calidad del material final.

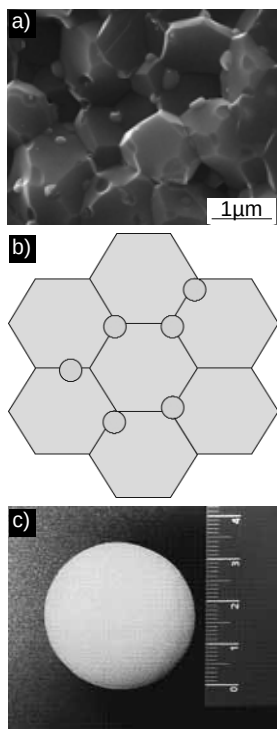


Fig. 7: a) Un nanocompuesto de alúmina-zirconia, mostrando nanogranos en posición intergranular con respecto a la matriz micrónica de alúmina b); c) un prototipo de cabeza femoral.

donde se originaron, aún más grandes debido a la fusión de los núcleos cercanos. También el crecimiento anormal de los granos puede ocurrir en la matriz de alúmina.

En cambio, utilizando altas temperaturas, se lleva a cabo una más

que su tasa de crecimiento es muy baja, por lo que, en la etapa intermedia, se observa una ligera disminución de la fase amorfa.

Sin embargo, prologando el tratamiento a bajas temperaturas, la fase amorfa, aunque aún se encuentre presente, es preferentemente drenada junto con las partículas de alúmina para reducir el contacto con la superficie.

En consecuencia, nuestra hipótesis es que el tiempo de calcinación a baja temperatura puede tener un dramático efecto en la microestructura final después de la sinterización. En un primer caso, el polvo calcinado por poco tiempo contiene núcleos de zirconia uniformemente distribuidos, de modo que la microestructura resultante es homogénea, obteniéndose una distribución de tamaño estrecho de granos de zirconia. De lo contrario, el polvo calcinado a baja temperatura por mayor tiempo contiene núcleos de circonio preferentemente localizados en zonas con partículas de alúmina, donde se encuentra la fase amorfa y algunos nanogranos de circonio aislados.

Esta morfología no-uniforme del compuesto del polvo podría, razonablemente, dar lugar a una microestructura heterogénea en los materiales sinterizados, donde una distribución bimodal de granos de circonio se podría esperar, siendo así los granos,

rápida cristalización, la fase amorfa desaparece en un corto tiempo (en comparación con el uso de bajas temperaturas), y el crecimiento de cristales prevalece en el núcleo, por lo que los cristales más grandes de circonio ceden, homogéneamente distribuidos en la superficie de las partículas de alúmina.

En este caso, la hipotética microestructura de los cuerpos sinterizados podría ser homogénea, debido a que la composición del polvo primitivo contiene uniformemente distribuido el circonio en las partículas de alúmina de la superficie, pero el tamaño medio de grano, tanto para la matriz como para la segunda fase, se espera que sea mayor que en el caso de materiales obtenidos del polvo tratado a baja temperatura y por menor cantidad de tiempo.

El enfoque anterior permitió desarrollar un completo y denso micro-nanocompuesto, y prototipos de cabeza femoral fueron producidos por frío isostáticamente, presionando los polvos a 350 MPa (Fig. 7). La densificación de los órganos verdes (cerca del 58% del valor teórico) fue realizado en primer lugar con sinterización sin presión a 1500 °C por 3h (para alcanzar casi el 99,3 % TD) y una total densificación fue luego lograda por post-Hipping a 1520 °C, bajo 190MPa. Los prototipos presentados, casi constantes a lo largo de su sección transversal, poseían un valor de dureza superior a 1950 MPa y un interesante límite de K₁₀ para la propagación de grietas de casi 4MPa.m^{1/2}.

5. Conclusiones

El Integrated Project NanoKer ha creado nuevas oportunidades en el desarrollo de nuevos materiales nanoestructurados. Un año de preparación y cuatro años de ejecución han traído una gran cantidad interesante de resultados científicos. Como fue planeado, el último proyecto del año fue dedicado a la ampliación de procesos y productos seleccionados. Los socios industriales han llevado este mejoramiento, han puesto a prueba y experimentado el potencial de estas aplicaciones a nivel industrial. Además, prototipos finales fueron evaluados en muchos campos diversos.

El último informe de revisión editado por la European Commission, destacó que IP NanoKer ha alcanzado sus metas y objetivos plenamente, siendo evidente que, incluso, ha superado las expectativas. ■

CONDEL ELECTRONICA S.R.L.
ELECTRONICA TECNOBUS S.R.L.

INSTRUMENTOS DE MEDICIÓN Y CONTROL
 PIRÓMETROS - TERMOCUPLAS - TIMERS

España 2196, Olivos (1636) Pcia. de Bs. As., Tel. 4796-0897, 15-3140-6888
 condelvent@ciudad.com.ar www.condelelectronica.com.ar

CONOS PIROMETRICOS

Orton
 The Edward Orton Jr.
 Ceramic Foundation
 THE FIRING EXPERTS

Representante:
Ing. Juan Carlos Garaño

Pasaje Burton 766 - (1832) Lomas de Zamora - Telefax: 4292-4651
Consulte por distribuidor - e-mail: jcgaraño@uolsinectis.com.ar

ESTRUCTURA REFRACTARIA DE CORDIERITA

Para carga pesada. **Origen:** Inglaterra. **Marca:** Acme Marls Limited. **Cantidad** para armar dos vagones.
Medidas de la vagón armada: Alto: 80 cm., ancho: 80 cm., largo: 180 cm.



48 placas. Medidas:
 Ancho: 40 cm., largo: 58 cm.,
 espesor: 3,5 cm.

60 pilares de 35 cm. de altura.

SOPORTE DE CORDIERITA

Soporte para pilar de superficie estriada en las dos caras.

Cantidad de piezas: 600

Medidas: largo: 26 cm.,
 ancho: 23 cm., alto: 1,5 cm.
 Espesor: 1 cm.

Origen: Inglaterra

Marca: Acme Marls Limited

Estado: nuevo



• **Ariel Vacca,** Tel.: (54-11) 47091752 ventas@vapahc.com.ar