

00575

1
28



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS
PIGMENTOS CERAMICOS DE ZIRCON - Fe**

FALLA DE ORIGEN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN QUIMICA INORGANICA
(CERAMICA)

P R E S E N T A :

Q.I. J.M. ENRIQUE CARRETO CORTES

Jose Martin

ASESORES DEL TEMA: DRA. GIRA PIRA PEREZ

DR. VICTOR M. CASTARO MENESES

MEXICO, D. F.

SEPTIEMBRE 1995



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE: Dr. Liberto De Pablo Galán
VOCAL: M. en C. María A. Castellanos Román
SECRETARIO: Dra. Ma. Elena Villafuerte Castrejón
1er. SUPLENTE: M.en C. Rubén A. Toscano
2o. SUPLENTE: M. en C. José Guzmán Mendoza

**TEMA DESARROLLADO EN LA DIVISION
DE ESTUDIOS DE POSGRADO, FACULTAD
DE QUIMICAY EN EL INSTITUTO DE FISICA
DE LA U. N. A. M.**

ASESORES DEL TEMA:

Dra. Cira piña perez

Dr. Victor M. Castaño Meneses

SUSTENTANTE:

Q.I. José Martín Enrique Carreto Cortés

OTRA VEZ Y POR SIEMPRE

A QUIENES EN REALIDAD PERTENECE ESTE TRABAJO

ROSAURA Y LEOPOLDO, MIS PADRES

Agradezco a la Dra. Cira Piña su valiosa y desinteresada ayuda, así, como su confianza, asesoría y tiempo dedicado en la realización de este trabajo. Así mismo, quiero agradecer la confianza y el apoyo brindado por el Dr. Victor Castaño durante todo este tiempo.

AGRADECIMIENTOS

A la I.Q. Leticia Baños López, del laboratorio de Rayos-x del Instituto de Materiales, UNAM, por su valioso y desinteresado apoyo para el registro de todos los difractogramas que se realizaron en este trabajo, así como a sus valiosos comentarios, pero sobre todo, por su amistad.

Deseo expresar también mi agradecimiento al CONACYT por el apoyo económico que me brindó, y con el cual fue posible realizar este trabajo (septiembre 92 - marzo 95).

Agradezco el apoyo técnico que me brindaron las siguientes personas: Dra. Margarita García y M. en C. Alicia del Real por su ayuda en la obtención de las micrografías, a la Dra. Ma. Antonieta Mondragón por el registro de los espectros infrarrojos y al Sr. Alfredo Sánchez, por la impresión de fotografías.

Al M. en C. Gustavo Tavizón por su apoyo pero sobre todo por sus consejos y amistad.

A todos los amigos que me ayudaron en los momentos difíciles: Misael, Ben, Aline, Pilar, Sonia, Cecilia, Luis G.

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS PIGMENTOS
CERAMICOS DE ZIRCON - Fe**

INDICE

CAPITULO I	INTRODUCCION	
	A. OBJETIVOS	2
	B. ANTECEDENTES	
	1.- Color en materiales cerámicos	3
	2.- Pigmentos cerámicos de $ZrSiO_4$	4
	3.- Diagramas de Fases	5
	4.- Densidad	12
	5.- Formación de imágenes por microscopía electrónica	13
	a) Microscopía electrónica de Barrido	
	b) Microscopía electrónica de Transmisión	
	6.- Oxidos: ZrO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 .	19
	7.- Detalles estructurales del Zircón.	22
CAPITULO II	PARTE EXPERIMENTAL	27
CAPITULO III	RESULTADOS Y DISCUSION	
	a) Calculos de densidad	31
	b) Análisis por Rayos-x por el método de polvos	32
	c) Análisis por microscopía Electrónica	41
	d) Análisis Espectroscópico de los Pigmentos	56
	i.- Infrarrojo	
	ii.- Ultravioleta-visible	
CAPITULO IV	CONCLUSIONES	61
BIBLIOGRAFIA		64

CAPITULO I

INTRODUCCION

En el campo de la investigación científica y tecnológica de los pigmentos cerámicos son posibles dos enfoques: descubrir nuevos sistemas pigmentantes ó profundizar el conocimiento de los ya existentes. La historia muestra que el enfoque innovador no es muy fructífero, ya que la introducción de nuevos pigmentos no se ha realizado en forma regular ni frecuente. La frecuencia de descubrimiento es de uno cada veinte años, lo cual no es un buen resultado para la investigación desde el punto de vista industrial y económico (1,2). Una línea más fructífera de investigación, en pigmentos cerámicos, es la profundización del conocimiento de los sistemas ya existentes, con el propósito de mejorar sus intervalos de estabilidad y color.

Un pigmento cerámico debe tener tres propiedades importantes: estabilidad a altas temperaturas, resistencia a la disolución en medios corrosivos y fuerza tintorial. Estos requerimientos limitan a los colores cerámicos a un número muy pequeño de sistemas refractarios (3,4).

Los pigmentos cerámicos basados en el zircón, $ZrSiO_4$, son de gran importancia por tener una alta resistencia a la disolución y una fuerte estabilidad tintorial. Otra característica de éstos es que al adicionar diferentes impurezas, así como concentraciones de éstas, se obtienen pigmentos con diferentes tonalidades(2,5,6).

Particularmente los pigmentos con impurezas de Fe_2O_3 adquieren colores rosas y corales con diferentes tonalidades, dependiendo de la concentración de Fe_2O_3 , sin embargo aún no es claro este tipo de interacción (7).

A. OBJETIVOS

Los objetivos de éste trabajo son: primero, determinar el intervalo de colores disponibles, la estabilidad térmica y las condiciones de reacción, por el método cerámico, de los pigmentos de $ZrSiO_4 - Fe$, empleando mineralizadores; segundo conocer el tamaño, distribución y forma de partícula de dichos pigmentos, haciendo uso de la microscopía electrónica de barrido y de transmisión. Tercero, determinar la presencia del Fe_2O_3 en el pigmento, así como sus posibles entornos de coordinación.

B. ANTECEDENTES

COLOR EN MATERIALES CERAMICOS

El color es una característica muy importante, en cuanto a calidad se refiere, de muchos productos cerámicos, entre los que se encuentran la cerámica de mesa, azulejos, esmaltes y algunos vidrios. Existen diversas formas para producir color en los materiales cerámicos, pero en general estos pueden ser coloreados por tres formas:

a) La primera, cuando un material cerámico contiene iones de metales de transición generalmente será coloreado, sobre todo en el caso que sea vítreo. Aunque este método se usa para fabricar vidrio coloreado, es poco empleado para fabricar otros productos, ya que mediante esta vía no se puede conseguir una adecuada fuerza colorante ni la suficiente pureza del color.

b) Una segunda forma de producir color en una cerámica es provocar la precipitación de una fase cristalina en una matriz vítrea durante el procesado. Por ejemplo, ciertos óxidos como los de titanio o de zirconio se disuelven en los materiales vítreos a altas temperaturas; de manera que, cuando esta se disminuye su solubilidad se reduce apreciablemente y tiene lugar la precipitación. Este método se utiliza para opacificar, es decir, para producir un color blanco opaco en la matriz vítrea. Para otros óxidos colorantes, diferentes a los que producen coloraciones blancas, este método carece de posibilidades de control para reproducir resultados, por lo que es usado en raras ocasiones.

c) El método más común de obtener el color en los materiales cerámicos es el de dispersar una fase cristalina coloreada insoluble en una matriz, de tal forma que dicha fase cristalina, generalmente llamada pigmento, imparte su color a la matriz.

4

Los materiales pigmentantes utilizados deben poseer como principal característica mantener su fuerza colorante aún después de haber sido sometidos a muy altas temperaturas, así como a los ambientes corrosivos en que se encuentren (8).

PIGMENTOS CERAMICOS DE ZIRCON-Fe

Desde su descubrimiento, en 1949, los pigmentos cerámicos basados en el zircón, $ZrSiO_4$, han tenido una amplia aplicación a nivel industrial, debido a que estos reúnen las tres propiedades básicas de todo pigmento cerámico: estabilidad a altas temperaturas, resistencia a la disolución en los vidriados durante la calcinación y una fuerte estabilidad tintorial (3,9).

Estos pigmentos son producidos por la calcinación de una mezcla de ZrO_2 y SiO_2 conjuntamente con el ión colorante, y uno o más mineralizadores. La estructura cristalina del zircón acepta diferentes iones metálicos como impurezas, así como concentraciones de éstas, obteniéndose pigmentos con diferentes tonalidades; de la mezcla del zircón con el vanadio se obtienen pigmentos de coloración azul turquesa y verde, con praseodimio amarillos, con hierro rosas y corales, rojos de $CdSSe$ y diferentes tonalidades de colores rosas y negros impartidos por el oro y el carbón respectivamente (2,6,7,10,11).

Para el caso de los pigmentos de zircón-vanadio y zircón-praseodimio se ha encontrado que forman soluciones sólidas dentro del diagrama ternario y se ha propuesto que el ión de transición se incorpora en los huecos octaédricos ó en las posiciones del silicio dentro de la red cristalina del zircón (12,13). Durante el proceso de síntesis la sílice reacciona con el mineralizador, generalmente fluoruro

de metales alcalinos, formando especies volátiles de SiF_4 , las cuales transportan al silicio a la interfase del ZrO_2 , donde se lleva a cabo la reacción de formación del ZrSiO_4 ; en este proceso el ión dopante queda atrapado en la red del zircón (9).

En los rosas ó corales de zircón-Fe, el silicio reacciona con el fluoruro del mineralizador para formar las especies de SiF_4 , nuevamente en este caso el ión cromóforo Fe no reacciona con los fluoruros del mineralizador. Se ha propuesto que el Fe_2O_3 queda encapsulado por las partículas de zircón y no forma parte de la red de éste último; sin embargo aún no es claro este tipo de interacción (14,15,16).

DIAGRAMAS DE FASES

Diagrama de Fases Cuaternario FeO - Fe_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2

Hasta ahora en la literatura no se han informado estudios sobre el diagrama de equilibrio de fases del sistema ternario ZrO_2 - SiO_2 - Fe_2O_3 a presión atmosférica, debido a que el hierro se encuentran presente en sus dos estados de oxidación, Fe^{2+} y Fe^{3+} (17).

El tetraedro que se presenta en la figura 1 corresponde al diagrama de fases cuaternario FeO - Fe_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 estudiado por Jones y Muan (17) en atmósfera oxidante, O_2 , a diferentes presiones y temperaturas.

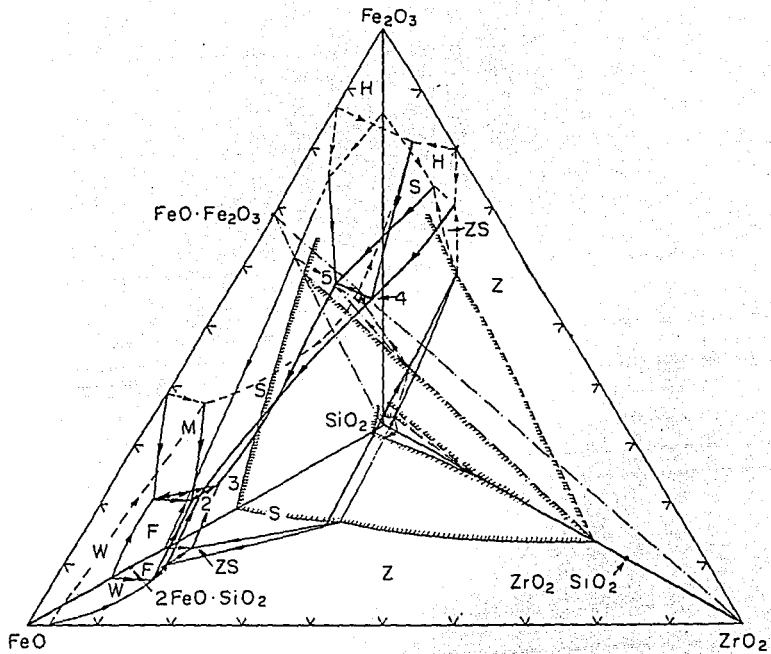


Figura 1. Diagrama de Fases cuaternario FeO - Fe₂O₃ - SiO₂ - ZrO₂ (17).

Los diagramas ternarios que podemos deducir del anterior sistema se muestran en las figuras 2 a,b,c y d; en ninguno de ellos se observa la formación de soluciones sólidas.

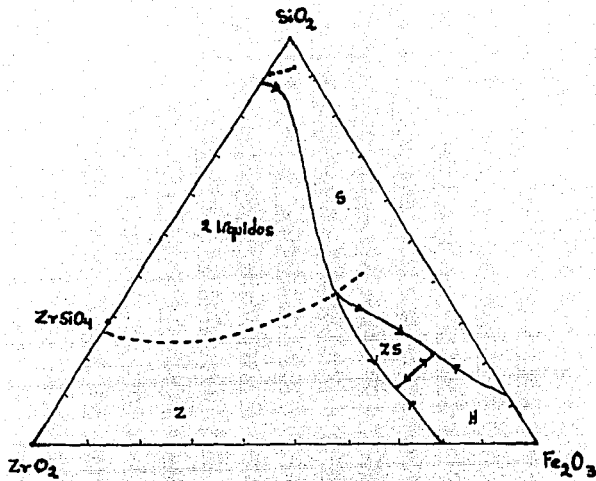


Figura 2a. Sistema $ZrO_2 - SiO_2 - Fe_2O_3$

En este diagrama se muestran las relaciones de equilibrio de fase a la temperatura del líquidus del sistema $ZrO_2 - SiO_2 - Fe_2O_3$. Las líneas continuas, con flechas, siguen la dirección del decremento en la temperatura y las líneas punteadas indican la región que limita a dos líquidos (domo de inmiscibilidad de dos líquidos).

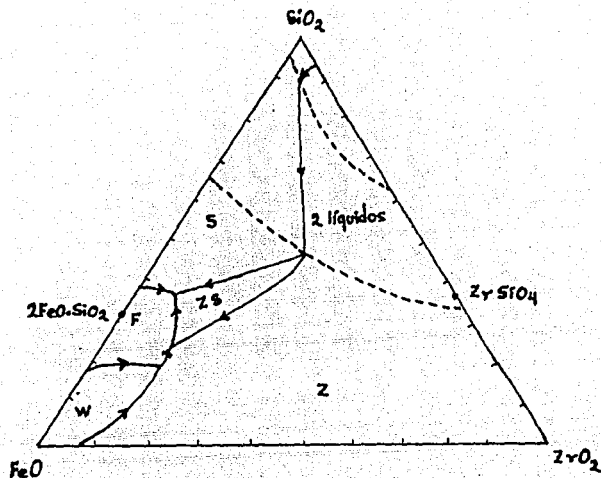


Figura 2b. Sistema FeO - SiO₂ - ZrO₂

En la figura 2b se presenta el diagrama de fases ternario FeO - SiO₂ - ZrO₂, en el se muestran las relaciones de fase a la temperatura del liquidus; se observa que el sistema presenta un domo de inmiscibilidad de dos líquidos entre el 58 y 97 por ciento en peso de SiO₂ sobre la arista SiO₂ - FeO y entre 41 y 62 por ciento en peso de SiO₂ sobre la arista SiO₂ - ZrO₂. El sistema presenta tres eutécticos ternarios, a 1157°, 1166° y 1180 °C.

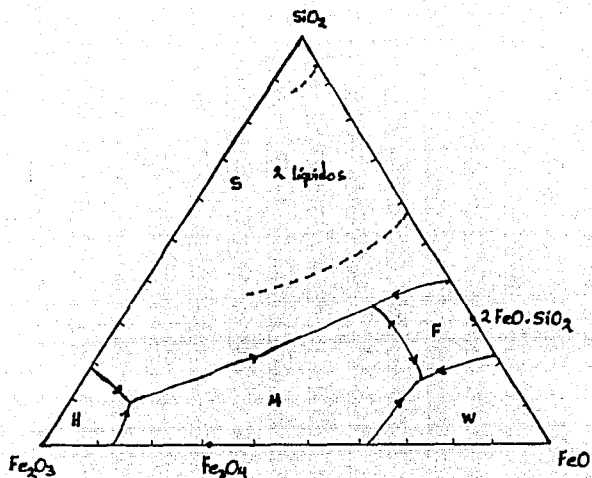


Figura 2c. Sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{FeO}$

El diagrama presentado en la figura 2c corresponde al sistema ternario $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{FeO}$; en el se muestran las diferentes relaciones de fase a la temperatura del líquido. En el sistema se indican las diferentes fases cristalinas primarias, SiO_2 (cristobalita o tridimita), Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO y Fe_2SiO_4 ; dos puntos eutécticos ternarios a 1100° y 1456°C , y un domo de inmiscibilidad de dos líquidos entre 58 y 97 por ciento en peso de SiO_2 sobre la arista $\text{FeO} - \text{SiO}_2$.

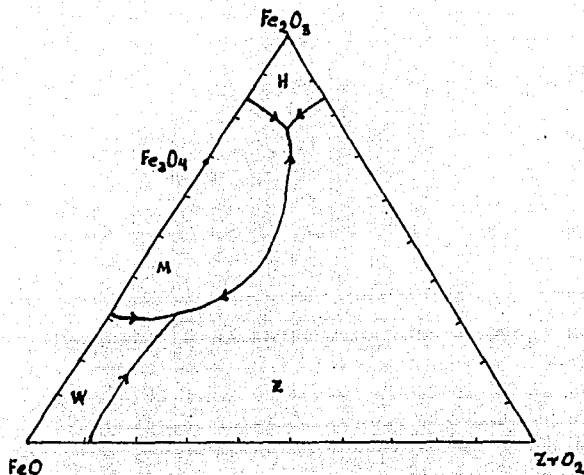


Figura 2d. Sistema FeO - Fe₂O₃ - ZrO₂

La figura 2d muestra las relaciones de fase a la temperatura del líquidus para el sistema ternario FeO₂ - Fe₂O₃ - ZrO₂. Como puede observarse, el diagrama es bastante simple, y en él se muestran las regiones cristalinas primarias Fe₂O₃ (hematita), Fe₃O₄ (magnetita), FeO (wüstita), ZrO₂, y dos eutécticos ternarios.

Diagrama de Fases Binario $ZrO_2 - SiO_2$

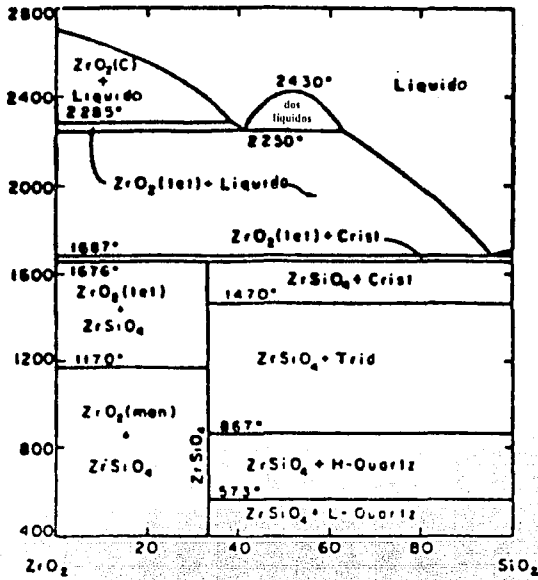


Figura 3. Diagrama de fases para el sistema: $ZrO_2 - SiO_2$ (18).

En este diagrama se forma el compuesto binario $ZrSiO_4$, el cual se encuentra en equilibrio con las diferentes estructuras polimórficas del SiO_2 y del ZrO_2 conforme se incrementa la temperatura. La fase líquida y la fase zircón no se encuentran en equilibrio, debido a que este último se descompone en ZrO_2 (tetragonal) y SiO_2 (cristobalita) entre 1670 y 1687 °C

Las transformaciones (polimórficas) que se presentan con el incremento en la temperatura tanto para el ZrO_2 como para el SiO_2 son las siguientes: el SiO_2 presenta transformaciones polimórficas a 573°, 867° y 1470 °C (H y L cuarzo, tridimita y cristobalita). Para el ZrO_2 , la transformación polimórfica de estructura monoclinica a tetragonal ocurre a 1170 °C y de tetragonal a cúbica a 2285 °C (19).

El sistema presenta un domo de inmiscibilidad de líquidos entre 41 y 62 por ciento en peso de SiO_2 a partir de 2250 °C (20).

* C, mon y tet se refieren a la simetría cúbica, monoclnica y tetragonal; Crist = cristobalita, Trid = tridimita y Quartz = cuarzo.

DENSIDAD

Por definición la celda unitaria debe contener al menos una unidad fórmula, sea un átomo, par iónico, molécula, etc. En celdas centradas y algunas veces en celdas primitivas, la celda unitaria contiene más de una unidad fórmula. Se puede derivar una relación simple entre el volumen de la celda (V), el número de unidades fórmula en la celda (Z), el peso molecular, el número de Avogadro (N) y la densidad de bulto del cristal (D) por medio de la siguiente relación:

$$D = P.M. \times Z / V \times N$$

Por medio de esta fórmula podemos verificar que la serie de datos obtenidos son consistentes, determinar alguna de las cuatro variables cuando se conocen tres, y por comparación de la densidad obtenida experimentalmente con la obtenida por rayos-x (calculada con esta fórmula), se puede obtener información sobre la presencia de defectos en un cristal, así como vacancias, mecanismo de formación de solución sólida y porosidad de la muestra.

Las mediciones de densidad se pueden hacer por diversas técnicas, así

tenemos que el volumen de pocos gramos de material pueden ser medidos por desplazamiento de un líquido, por gravedad, cuyo volumen y densidad son conocidos exactamente. De las diferencias de peso entre el recipiente con líquido y del recipiente con líquido mas el sólido se puede calcular la densidad. Otro método es el de flotación, este consiste en suspender cristales en algún líquido que tenga la misma densidad, una variante de éste método consiste en usar una columna de gradiente de densidad, la cual es una columna donde gradualmente se incrementa la densidad.

En los anteriores métodos es importante que no queden burbujas de aire atrapadas en la superficie del cristal ya que de lo contrario se obtienen valores menores de densidad.

FORMACION DE IMAGENES POR MICROSCOPIA ELECTRONICA

Existen varias maneras de formar imágenes en un microscopio electrónico, las cuales dependen de la información que se quiera extraer de la muestra observada, es decir, los procesos de interacción entre los electrones y el sólido al que llegan determinan diferentes modos de análisis y por ende diferentes instrumentos detectores. No obstante podemos, decir que la forma de obtener un haz de electrones es practicamente la misma para todos los microscopios y la diferencia entre éstos estriba en el sistema de formación de imagen.

Al incidir un haz de electrones sobre un material pueden ocurrir varios procesos, los cuales podemos representar en la fig 4. Todas estas señales que

nos envía el sólido pueden ser detectadas y amplificadas por dispositivos adecuados en cada caso; la importancia de esto es que cada uno de los fenómenos provee distinta información acerca del material estudiado, la naturaleza de dichos fenómenos es la siguiente:

a) **Electrones retrodispersados.** Son aquellos que se desvían del haz hacia atrás debido a la dispersión elástica de los átomos de la red; por lo tanto su energía está muy cercana a la del haz incidente. Estos eventos se llevan a cabo muy cerca de la superficie de incidencia, por lo que el número de electrones dispersados en un ángulo dado dependerá de la sección del área donde incide el haz (ángulo de incidencia). Si barreos distintas zonas de la muestra tendremos variaciones en la intensidad de los electrones retrodispersados a un ángulo dado (ángulo de observación), y el resultado será una fotografía superficial de la muestra. Además, la intensidad del haz retrodispersado está determinada principalmente por la probabilidad de que un electrón sea adsorbido, entonces podemos esperar que la intensidad del haz retrodispersado aumente cuando se incremente el número atómico de los elementos que forman el sólido, esto nos permite determinar zonas de diferente composición en el material.

b) **Electrones secundarios.** Son originados por el sólido y emitidos como resultado de la excitación atómica por el haz primario y se caracterizan por tener un espectro de energías comparativamente bajo (< 50 eV) en relación al haz inicial. Estos pueden ser recolectados colocando una placa a un potencial positivo a un lado de la muestra de manera que los electrones retrodispersados no se desvíen mucho.

c) **Electrones absorbidos.** Los electrones que pierden tal cantidad de energía y que no pueden salir del sólido se pueden detectar si ponemos electrodos en la muestra, de manera que cualquier exceso de carga fluya a través de ellos a tierra.

d) **Rayos-x característicos y electrones Auger.** Es de esperarse que se emitan rayos-x característicos debido a las transiciones de los electrones excitados por el

haz primario, por lo que si utilizamos algún espectrómetro apropiado y un detector tipo Geiger o un fotomultiplicador, podremos construir un perfil de intensidades y conocer tanto los elementos que componen la muestra, así como su concentración, es decir podremos efectuar un análisis químico. Puede suceder que como alternativa el átomo excitado regresara a un estado de energía menor emitiendo uno de sus electrones en vez de rayos-x; tales electrones, también llamados Auger, se caracterizan por tener valores discretos de energía y por lo tanto pueden usarse para un análisis químico análogo.

e) Electrones transmitidos y difractados (Microscopía Electrónica de Ttransmisión). Estos son los electrones del haz incidente que logran atravesar la muestra estudiada y llevan información sobre la estructura interna de la misma. La formación de una imagen a partir de los electrones es lo que constituye la microscopía electrónica de transmisión (21).

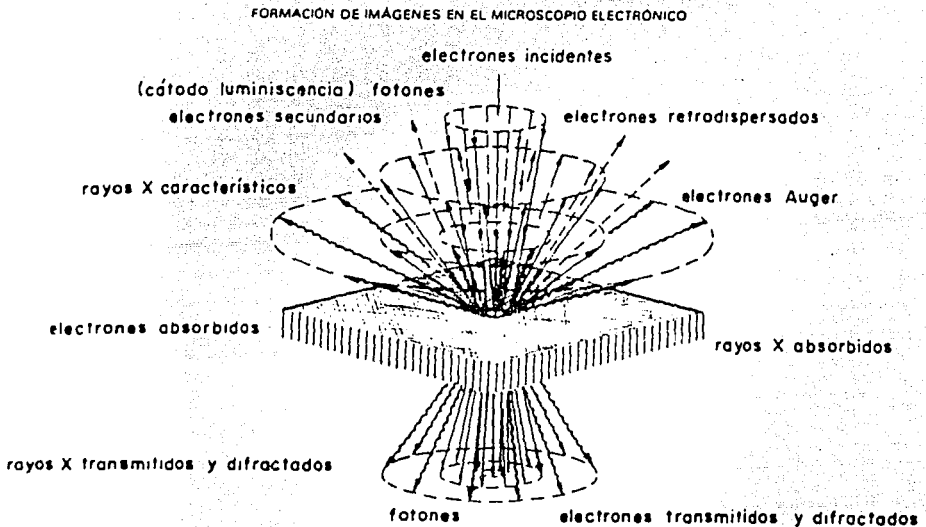


Figura 4. Reacciones e interacciones de un haz electrónico incidiendo en un sólido⁽²¹⁾.

a) Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido MEB se emplea en el estudio de la superficie de los sólidos a gran ampliación, obteniéndose así información sobre la morfología, la topología el tamaño de partícula y otras características importantes de una muestra. Con el microscopio electrónico de barrido se irradia con electrones una cierta región de la especie en estudio y se obtiene una imagen de la superficie de la muestra, tan pronto como los electrones inciden sobre la muestra, en una pantalla fluorescente.

En MEB son de gran interés las señales emitidas por los electrones secundarios y por los electrones retrodispersados, ya que la emisión de electrones secundarios permite la obtención de imágenes en pantalla con una alta resolución. La apariencia tridimensional, así como el sombreado que da los relieves a las imágenes creadas, es debida a los electrones secundarios.

b) Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Con el microscopio electrónico de transmisión se pueden realizar básicamente cuatro técnicas de microscopía: la técnica de patrones de difracción, la alta resolución, la microscopía electrónica de transmisión en campo claro y en campo oscuro.

Los patrones de difracción de electrones, son una de las técnicas más importantes y atractivas de la microscopía electrónica de transmisión y es una de las más utilizadas por los microscopistas de materiales, ya que con ella se puede obtener una gran cantidad de información sobre el arreglo espacial de los átomos ó

moléculas que forman un material.

Un patrón de difracción es un arreglo de puntos, los cuales representan en el caso de un cristal, familias de planos. De ellos se puede obtener información estructural de los materiales, así como de los defectos que estos puedan presentar.

La alta resolución es una técnica muy especializada que permite observar espaciamentos en redes atómicas. Esta técnica, unida a la de los patrones de difracción de electrones, constituyen los principales recursos con los que cuenta la microscopía electrónica de transmisión para la caracterización de los materiales.

La microscopía electrónica de transmisión en campo claro se logra cuando en el microscopio se coloca una apertura centrada con respecto al haz transmitido o (000), logrando con ello, que la imagen del objeto se forme solamente con los haces electrónicos muy próximos al haz transmitido. El resultado que se tiene en la pantalla del MET es la imagen del objeto con un fondo iluminado.

La microscopía electrónica de transmisión en campo oscuro se logra cuando en el microscopio se coloca una apertura no centrada con respecto al haz transmitido, dicha apertura se puede centrar en un haz diferente al (000), o bien centrándola en alguna región donde se tome más de un haz. Con esta técnica se puede hacer una diferenciación de ciertos planos atómicos en muestras policristalinas. El resultado que se obtiene en la pantalla al utilizar esta técnica será la observación de la imagen del objeto sobre un fondo oscuro resaltando aquellas regiones que fueron elegidas al colocar la apertura en cierta zona (22,23,24).

ZIRCONIA: ZrO_2

La zirconia presenta las siguientes transformaciones de fase:

monoclínica \rightarrow 1170 °C \rightarrow tetragonal \rightarrow 2370 °C \rightarrow cúbica \rightarrow 2700 °C fusión

La fase polimórfica más estable es la que tiene la menor energía libre bajo determinadas condiciones (composición, presión y temperatura); se ha observado que a presión atmosférica se presentan los tres polimorfos.

Fase cúbica

Es estable desde 2370 °C hasta el punto de fusión (2680 +/- 15 °C), tiene la estructura cristalina tipo fluorita, en la que cada átomo de zirconio se encuentra coordinado a ocho oxígenos equidistantes, cada uno de los cuales se encuentra coordinado tetraédricamente a cuatro zirconios, figura 5.

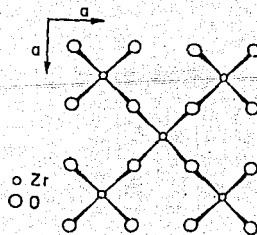


Figura 5.

Fase tetragonal

Esta fase es estable aproximadamente entre 1170 y 2370 °C. Se ha demostrado que el zirconio está rodeado por ocho oxígenos, cuatro a una distancia de 2.465 Å y cuatro a 2.065 Å, figura 6.

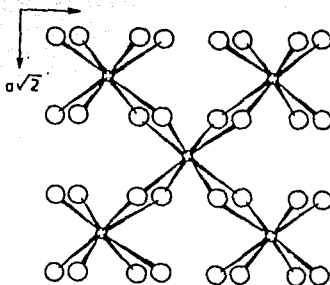


Figura 6.

Fase monoclinica

Esta es estable a temperaturas menores de 1170 °C; las principales características de ésta estructura son: i) número de coordinación igual a siete para el zirconio, figura 7a; ii) se presentan capas alternadas de poliedros de coordinación para el oxígeno: capas de $|O_I-Zr_3|$ triangularmente coordinadas (distorsionadas) y capas tetraedros coordinados de $|O_{II}-Zr_4|$; iii) los átomos de Zr están localizados, en capas paralelas, a los planos (100), a ambos lados de los átomos de O_I y O_{II} , figura 7 b, y iv) es más amplia la separación de las capas cuando los átomos de zirconio están separados por los átomos de O_I que cuando son separados por los átomos de O_{II} ; las distancias de intercapas llegan a ser iguales en la fase tetragonal (25).

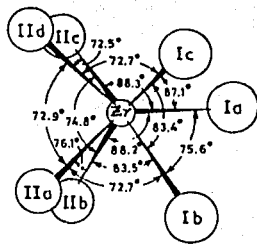


Figura 7a.

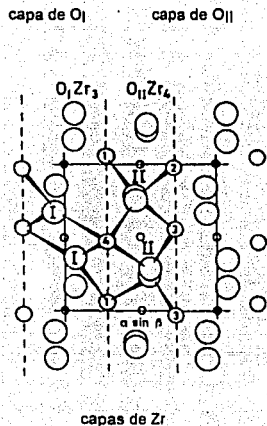


Figura 7b.

HEMATITA: Fe_2O_3

Este tiene una estructura tipo corindón, donde los oxígenos forman aproximadamente un empaquetamiento hexagonal compacto, en el cual los iones metálicos ocupan dos terceras partes de los huecos octaédricos. La estructura consiste de octaedros de $[FeO_6]$ los cuales comparten caras; la celda unitaria es hexagonal (26).

SILICE: SiO_2

La sílice a presión atmosférica tiene varios polimorfos, los cuales son estables en el intervalo de temperatura que a continuación se indica:

cuarzo \rightarrow $870\text{ }^\circ\text{C}$ \rightarrow tridimita \rightarrow $1470\text{ }^\circ\text{C}$ \rightarrow cristobalita \rightarrow $1710\text{ }^\circ\text{C}$ Lf.

Las tres estructuras están construidas por cadenas de tetraedros de $[\text{SiO}_4]$, dos oxígenos son comunes para dos tetraedros, pero el arreglo de las cadenas es diferente para cada estructura; además estos presentan modificaciones a altas y bajas temperaturas (α y β respectivamente) con los siguientes puntos de transición: α - β cuarzo a $573\text{ }^\circ\text{C}$, α - β tridimita a 110 y $180\text{ }^\circ\text{C}$ y α - β cristobalita a $218\text{ }^\circ\text{C}$ (27).

Dado que el SiO_2 tiene varias estructuras polimórficas solo se mencionaran los parámetros de la celda unitaria del polimorfo α -cuarzo, el cual presenta un sistema hexagonal con $a = 4.913$, $c = 5.405\text{ \AA}$.

DETALLES ESTRUCTURALES DEL ZIRCON: ZrSiO_4

La estructura del zircón consiste en cadenas alternadas de tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ y dodecaedros triangulares de $[\text{ZrO}_8]$ que comparten aristas a lo largo del eje

c, Fig 8 a y b. Las cadenas están unidas lateralmente por la compartición de las aristas de los dodecaedros; un poliedro de $[\text{ZrO}_8]$ comparte dos aristas con los grupos $[\text{SiO}_4]$, cuatro aristas con los otros dodecaedros y forma cadenas de dodecaedros a lo largo del eje b (28). La celda unitaria tiene los siguientes parámetros: $a=b= 6.604 \text{ \AA}$, $c= 5.979 \text{ \AA}$; el grupo espacial es $I4_1/amd$. El poliedro $[\text{SiO}_4]$, en el zircón, tiene una simetría T_d , donde el oxígeno esta coordinado en un arreglo planar por un Si a una distancia de 1.622 \AA y a dos Zr a 2.131 y 2.268 \AA respectivamente. figura 9. El poliedro de $[\text{ZrO}_8]$ puede ser descrito como un dodecaedro triangular(29), el cual posee una simetría D_{2d} figura 10.

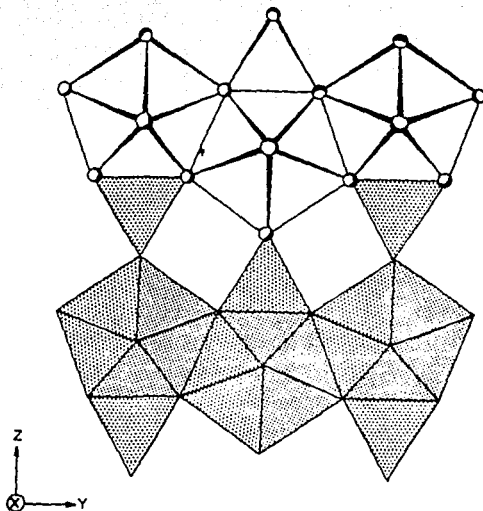


Figura 8a. Cadenas de dodecaedros de $[\text{ZrO}_8]$ intercaladas con tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ extendiéndose paralelamente al eje c (100).

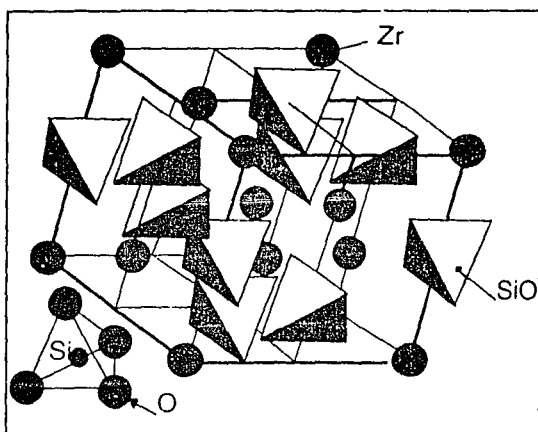


Figura 8b. Celda unitaria del $ZrSiO_4$

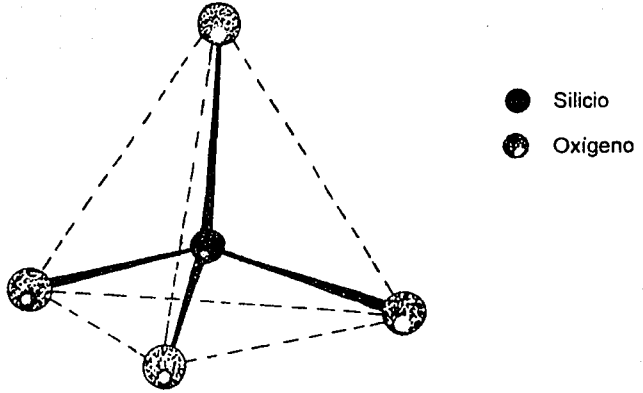


Figura 9. Poliedro del SiO_4 en el zircón.

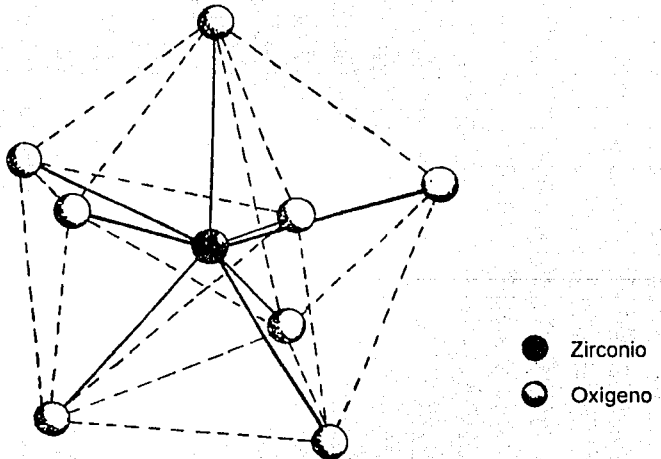


Figura 10. Dodecaedro triangular de ZrO_8

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

Para la preparación de las muestras, se pesaron estequiométricamente en una balanza analítica (Bosch +/- 0.0001 g de precisión) los siguientes reactivos ZrO_2 (Aldrich), Fe_2O_3 (Baker), α -cuarzo SiO_2 (mineral), NaCl y LiCl (Aldrich). Estos se mezclaron con acetona (Merck) en un mortero de ágata, hasta la evaporación total de ésta (aproximadamente 10 minutos) con la finalidad de obtener una mezcla homogénea, reducir el tamaño de partícula y aumentar el área superficial de contacto entre los componentes.

Posteriormente las muestras se colocaron en crisoles de platino y se hicieron reaccionar en muflas eléctricas (Lindberg +/- 10 °C) a diferentes temperaturas, dependiendo del mineralizador empleado. Puesto que la síntesis del $ZrSiO_4$ puro a partir de sus óxidos es difícil de realizar, debido a que tanto el ZrO_2 como el SiO_2 son materiales refractarios (con puntos de fusión de 2700 °C y 1710 °C respectivamente), para favorecer la reacción, las muestras se molieron mecánicamente varias veces durante todo el proceso de reacción. En la tabla 1 se muestra la composición, temperatura y el tiempo de síntesis de algunas de las composiciones más representativas.

TABLA 1

10% en peso de LiF como mineralizador

composición % en mol

No. de muestra	ZrO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	T °C	Tiempo h
1	49.75	49.75	0.50	795	125
2	49.25	49.25	1.50	780	220
3	49.00	49.00	2.00	860	120
4	48.75	48.75	2.50	1000	150
5	48.50	48.50	3.00	1000	196

10% en peso de NaF como mineralizador

composición % en mol

No. de muestra	ZrO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	T °C	Tiempo h
6	49.75	49.75	0.50	795	125
7	49.25	49.25	1.50	780	220
8	49.00	49.00	2.00	890	120
9	48.75	48.75	2.50	1000	150
10	48.50	48.50	3.00	1000	196

10% en peso de mineralizador

composición % en mol

No. de muestra.	ZrO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	mineralizador	T °C	Tiempo h
13	49.00	49.00	2.00	LiCl	900	230
14	49.25	49.25	1.50	NaCl	895	250
15	49.00	49.00	2.00	NaCl	890	250

Al finalizar cada tratamiento térmico, las muestras fueron molidas finamente en un mortero de ágata. Posteriormente, algunas de las composiciones más representativas, se lavaron con agua caliente (~90 °C) para eliminar especies solubles.

Con la finalidad de poder estimar cualitativamente el grado de conversión de los reactivos a ZrSiO₄, se calculó la densidad de algunas muestras por medio de un picnómetro de desplazamiento de gas Helio (Multivolume Picnometer 1305, Micromeritics). Este es un buen método para medir la densidad de 10 a 100 g de muestra (31); para ello se pesaron aproximadamente 12 g de cada muestra y se colocaron en un contenedor, el cual posteriormente se colocó en una cámara, la cual fue llenada con el gas; después dicho gas fue comprimido por medio de un pistón hasta un cierto valor de presión. El volumen de la muestra se obtiene por la diferencia en la posición del pistón cuando la cámara tiene muestra y cuando no hay sólido.

La pureza de las fases y el proceso de la reacción para las muestras calentadas a diferentes temperaturas se determinó por difracción de rayos-x de polvos, en un difractómetro SIEMENS D5000, con radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda=1.5405$ Å).

Para determinar el tamaño y forma de partícula de los pigmentos, se realizaron estudios de microscopía electrónica de barrido (JEOL 5200) y de transmisión (JEOL 100CX).

Se realizaron otras técnicas analíticas, como espectroscopia infrarroja y ultravioleta visible, para determinar los posibles entornos de coordinación y el estado de oxidación del Fe en los pigmentos.

Los espectros en el infrarrojo se realizaron en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , por el método de pastilla de KBr (Merck) y de pastilla de polietileno en el intervalo de 700 a 200 cm^{-1} , en un espectrómetro Perkin-Elmer.

Los espectros en el ultravioleta-visible se hicieron en el intervalo de 1400 a 200 nm, en un espectrómetro de reflectancia difusa para sólidos Cary-17 VARIAN.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

a) CALCULOS DE DENSIDAD

Los resultados de las mediciones de densidad, obtenidos con el picnómetro de desplazamiento de gas Helio, en algunas de las muestras más representativas se muestran en la tabla 2:

TABLA 2. CALCULOS DE DENSIDAD

No. de muestra	composición	densidad experimental calculada en g/cm^3
	SiO_2	2.6845
	Fe_2O_3	5.9917
	ZrO_2	5.8964
	LiF como mineralizador	
1	$\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (0.5%)	3.9733
2	$\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (1.5%)	3.9832
3	$\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (2.0%)	4.3648
5	$\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (3.0%)	4.0199
	NaF como mineralizador	
6	$\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (0.5%)	3.7888
7	$\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (1.5%)	3.8861
8	$\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (2.0%)	4.6093
10	$\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (3.0%)	3.7621
	densidad experimental ZrSiO_4	4.6436

En la tabla 2 se da el porcentaje de Fe_2O_3 , el resto de dicho porcentaje esta en relación 1:1 de ZrO_2 y de SiO_2 .

En base a los resultados anteriores podemos estimar cualitativamente que, en general, para aquellas muestras con un contenido de 2% en mol de Fe_2O_3 (muestras 3 y 8), se presenta un mayor grado de conversión de los reactivos a ZrSiO_4 , esto concuerda con los resultados obtenidos por difracción de rayos-x.

b) ANALISIS DE RAYOS-X POR EL METODO DE POLVOS

La formación del zircón a bajas temperaturas se incrementa notablemente en el caso de las composiciones que contienen LiF como mineralizador. Por difracción de rayos-x se observa que dicha formación se ve favorecida con 2% en mol de Fe_2O_3 a partir de $860\text{ }^\circ\text{C}$ (muestra 3). En la figura 14 se presenta el difractograma para esta composición despues de haber realizado el lavado con agua caliente, en el se observan dos fases: la fase zircón, que se encuentra como fase mayoritaria, y la fase zirconia.

Para composiciones menores ó mayores al 2% en mol de Fe_2O_3 la formación del zircón disminuye notablemente, incrementandose la fase zirconia (muestra 3) y apareciendo la fase de sílice (muestra 1), esto lo podemos observar en los difractogramas presentados en las figuras 13 y 15. Existe, además, en menor grado, la reacción entre el Li del mineralizador con el SiO_2 para dar lugar a la formación de Li_2SiO_3 .

En caso de las muestras en las que se emplea NaF como mineralizador, se observa que para composiciones menores ó mayores al 2% en mol de Fe_2O_3 (muestras 7 y 10), solo una parte del ZrO_2 y del SiO_2 reaccionan para formar, en menor proporción, la fase zircón; otra parte reacciona con el Na para formar $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, y el resto como queda como óxidos, figuras 16 y 17. Para las composiciones 2% y 2.5% en mol de Fe_2O_3 los difractogramas muestran que se tiene una mezcla de las fases ZrSiO_4 (en mayor proporción), ZrO_2 y $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, figuras 18 y 19.

En los patrones de difracción de polvos de las muestras anteriores, analizados a la última temperatura de síntesis, no se detecta la presencia del Fe_2O_3 .

Con la finalidad de hacer reaccionar la fase zirconia presente en las muestras, se realizó una composición con un exceso de SiO_2 , empleando NaF como mineralizador (muestra 11). El difractograma de rayos-x para esta composición no muestra la formación del zircón, solo se observa una mezcla de las fases ZrO_2 y SiO_2 .

Cuando se emplean como mineralizadores cloruros de litio y sodio (muestras 13, 14 y 15), se observa que en general hay muy poca formación de ZrSiO_4 , teniendo en mayor porcentaje las fases ZrO_2 y SiO_2 , figuras 20 y 21.

Los resultados de difracción de rayos-x, así como la coloración de la última temperatura a que fueron sometidos los pigmentos se muestran en la tabla 3:

TABLA 3. RESULTADOS DEL ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS-X

No. de mues- tra	composición (% en mol)						Rayos-x	color No.
	ZrO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Min. *	T oC	Tiemp. h		
1	49.75	49.75	0.5	LiF	795	125	Z+Strz+ZS+LStrz	rosa 185
2	49.25	49.25	1.5	LiF	780	220	Z+Strz+ZStrz+LStrz	rosa 150
3	49.00	49.00	2.0	LiF	780	14	Z+Strz+Fmp+ZS	
					860	120	Zp+ZS+LStrz	
					1100	112	Zp+ZS+LStrz	rosa 179
4	48.75	48.75	2.5	LiF	1000	150	Zp+ZS+LStrz	rosa 115
5	48.50	48.50	3.0	LiF	1000	196	Z+ZS+LStrz	rosa 135
6	49.75	49.75	0.5	NaF	795	125	Z+Strz+NZStrz	rosa 104
7	49.25	49.25	1.5	NaF	780	220	Z+Strz+NZStrz+ZSp	rosa 184
8	49.00	49.00	2.0	NaF	780	72	Z+Fp+ZS	
					860	12	Z+Ftrz+ZS	
					890	210	Z+ZS+NZStrz	rosa 178
9	48.75	48.75	2.5	NaF	1000	150	Z+ZSp+NZS	rosa 123
10	48.50	48.50	3.0	NaF	1000	196	Z+Strz+NZSp+ZSp	rosa 109
11	43.0	56.0	1.0	NaF	1100	64	Z+S	rosa 173
12	62.2	30.0	7.5	NaF	850	66	Z+S+F	rosa 169
13	49.00	49.00	2.0	LiCl	780	14	Z+S+Fp+ZSp	
					900	230	Z+S+ZSp+Ftrz	rosa 185
14	49.25	49.25	1.5	NaCl	895	250	Z+S+ZSp	rosa 169
15	49.00	49.00	2.0	NaCl	870	14	Z+S+F+ZStrz	
					890	72	Z+S+ZSp	rosa 163

* 10% en peso de mineralizador con respecto a la composición indicada.

El número de color es en base al código de colores SEGUY (36).

El porcentaje indica la intensidad relativa respecto al 100%, correspondiente a ZrSiO_4 $2\theta = 27.13^\circ$, ASTM 6-0266.

En este trabajo se emplean las siguientes abreviaturas y subíndices, para describir cada una de las fases presentes en la muestra:

p = poco $\leq 30\%$

trz = trazas $< 7\%$

Z = ZrO_2

S = SiO_2

F = Fe_2O_3

ZS = ZrSiO_4

LS = Li_2SiO_3

NZS = $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$

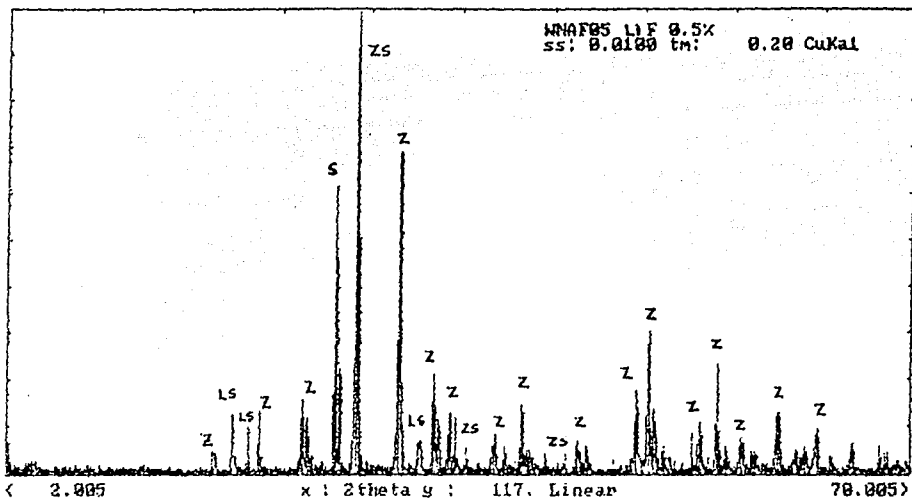


Figura 13. Difractograma correspondiente a la composición 0.5% en mol de Fe_2O_3 , empleando como mineralizador $\text{LiF} \cdot \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ 1:1.

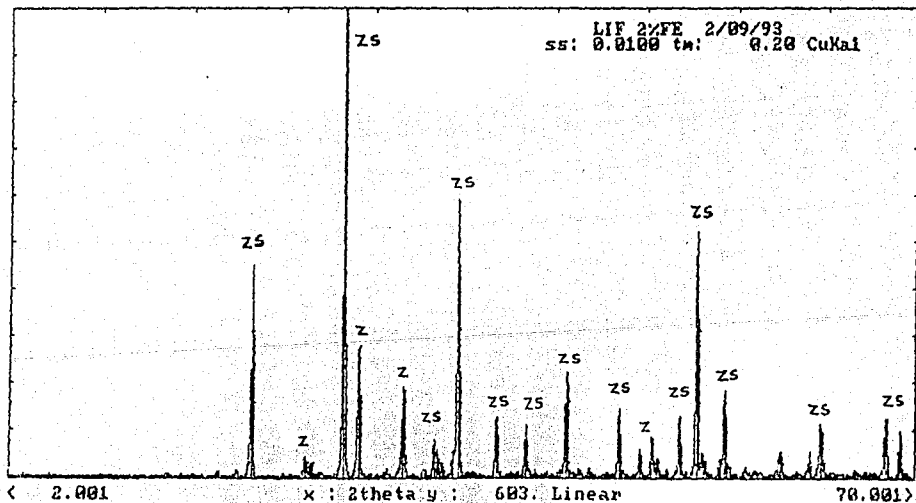


Figura 14. Difractograma correspondiente a la composición 2% en mol de Fe_2O_3 , empleando como mineralizador $\text{LiF} \cdot \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ 1:1.

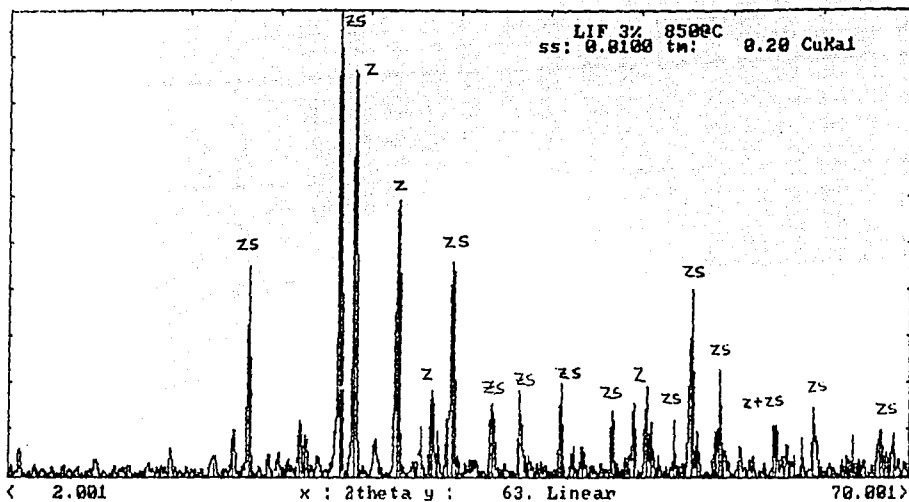


Figura 15. Difractograma correspondiente a la composición 3% en mol de Fe_2O_3 , empleando como mineralizador LiF, $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ 1:1.

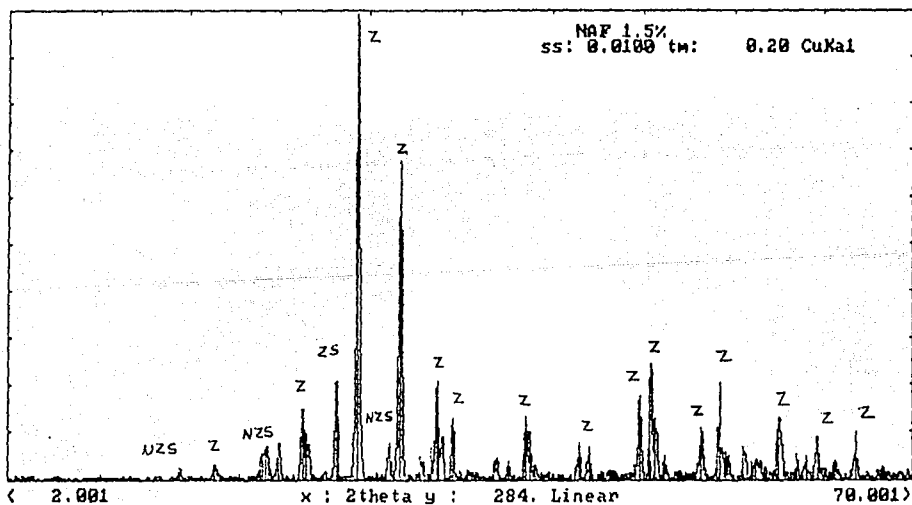


Figura 16. Difractograma correspondiente a la composición 1.5% en mol de Fe_2O_3 , empleando como mineralizador NaF, $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ 1:1.

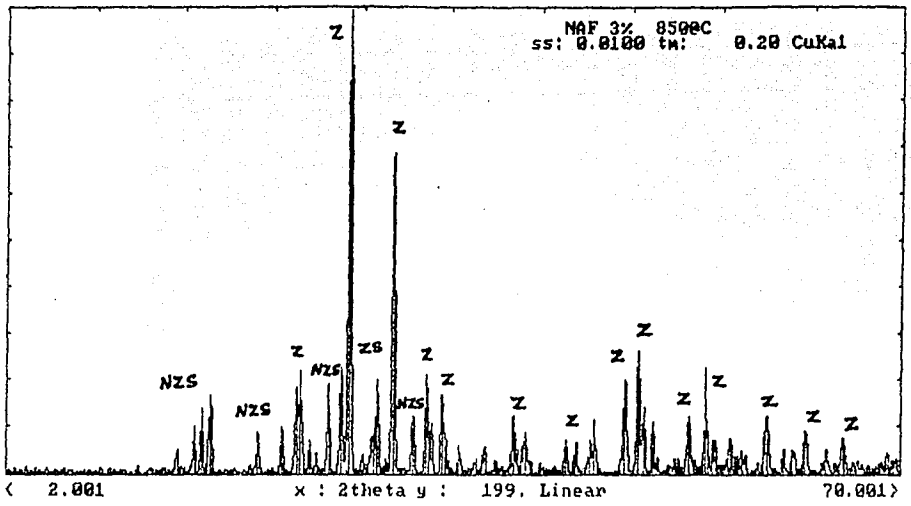


Figura 17. Difractograma correspondiente a la composición 3% en mol de Fe_2O_3 , empleando como mineralizador NaF, $ZrO_2 - SiO_2$ 1:1.

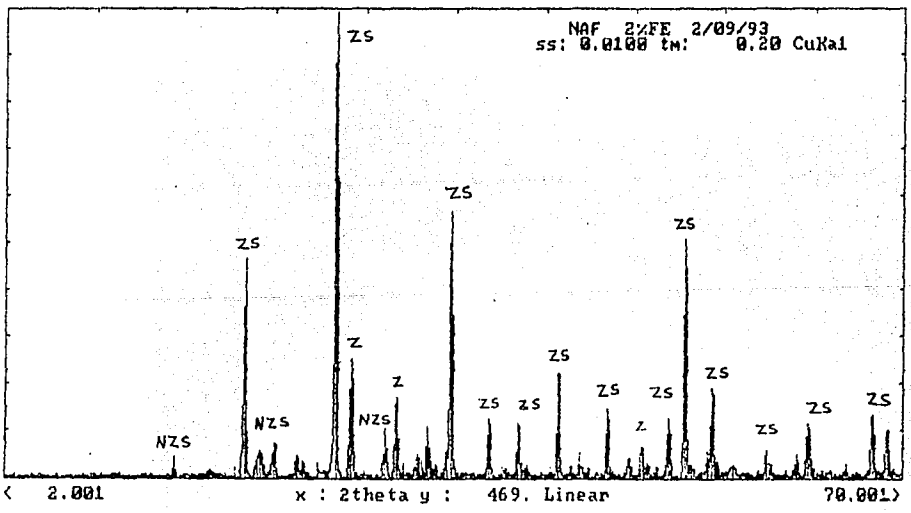


Figura 18. Difractograma correspondiente a la composición 2% en mol de Fe_2O_3 , empleando como mineralizador NaF, $ZrO_2 - SiO_2$ 1:1.

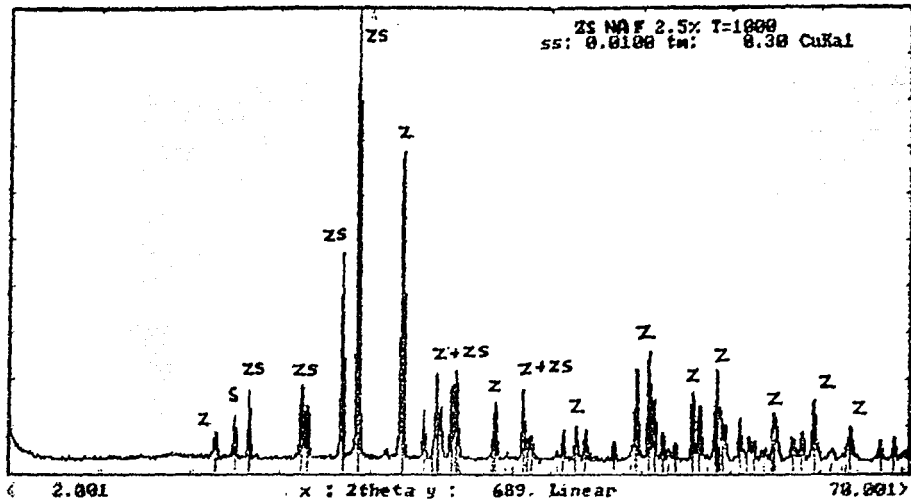


Figura 19. Difractograma correspondiente a la composición 2.5% en mol de Fe_2O_3 , empleando como mineralizador NaF, $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ 1:1.

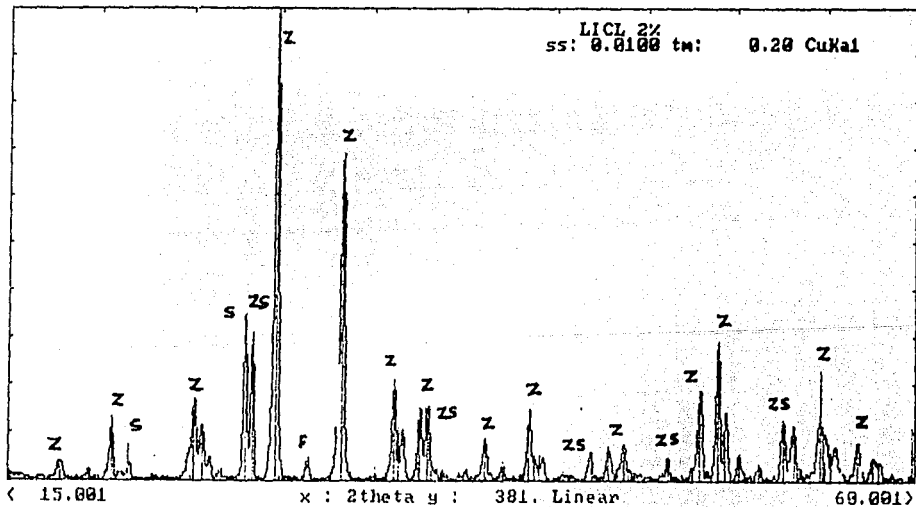


Figura 20. Difractograma correspondiente a la composición 2% en mol de Fe_2O_3 , empleando como mineralizador LiCl, $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ 1:1.

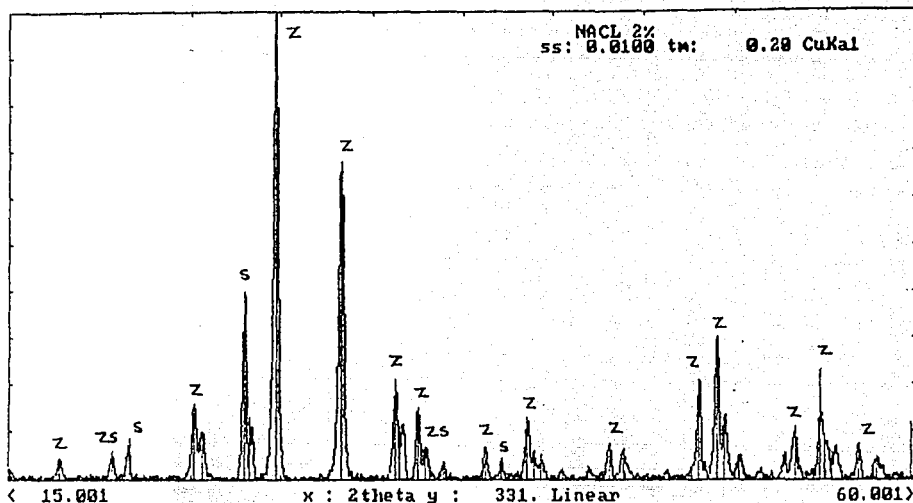


Figura 21. Difractograma correspondiente a la composición 2% en mol de Fe_2O_3 , empleando como mineralizador NaCl , $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ 1:1.

6-0266 MAJOR CORRECTION										
d	3.30	4.43	2.52	4.43	ZrSiO_4					
I/I ₁	100	45	45	45	ZIRCONIUM OXYSILICATE	Zircon				
Rad. CuKα	λ 1.5405				Filter Ni					
Dist.	Cut-off				Coll.	4.43	45	101	1.1572	2
I/I ₁ diffractometer	d corr. abs.†					3.30	100	300	1.1079	6
Ref. NBS Circular 539 Vol IV pp68-71 (1955)						2.50	9	211	1.1006	6
						2.510	95	112	1.1062	2
						2.36	10	323	1.1290	2
Syn. Tetragonal	S.G. I4 ₁ /amd (143)					2.17	9	202	1.1504	3
a	4.604	b	3.979	c	4.604	2.76	20	101	1.0442	6
β	7	γ	Z 4	D ₂	4.664	1.508	14	103	1.0315	2
Rad. Inrd.						1.751	12	121	0.8765	6
						1.712	63	312	.8713	6
±σ	±σ d 1.7211 y 1.963				Sign -	1.931	14	400	.8582	2
±σ	D ₂ 6-σ ₂ mp				Color	1.587	4	911	.8532	2
Rad. Inrd.						1.495	4	004	.8321	2
						1.477	8	120	.8201	2
						1.391	10	332	.8137	6
						1.262	8	204	.8094	6
						1.290	6	431,501	.8915	6
						1.259	9	324	.8843	6
						1.240	4	413	.8561	6
						1.1963	12	312	.8327	2

Datos de difracción de rayos-x correspondientes a ZrSiO_4 .

c) ANALISIS POR MICROSCOPIA ELECTRONICA

Se realizaron estudios de microscopía electrónica de transmisión y de barrido en algunas de las composiciones más representativas para determinar el tamaño y forma de las partículas en los pigmentos. Las micrografías de barrido se muestran en las figuras 22 a, b, c y d.

Las micrografías presentadas en las figuras 22 a y b corresponden a la composición 2% en mol de Fe_2O_3 , ZrO_2 - SiO_2 1:1, empleando LiF como mineralizador; en ellas podemos observar que se presentan partículas con formas muy similares las cuales tienen un tamaño promedio de $2.87 \mu\text{m}$.

En las figuras 22 c y d se muestran las micrografías correspondientes a las composición 2.5% mol de Fe_2O_3 , usando como mineralizador NaF, en ellas se observa la formación de grandes aglomerados.

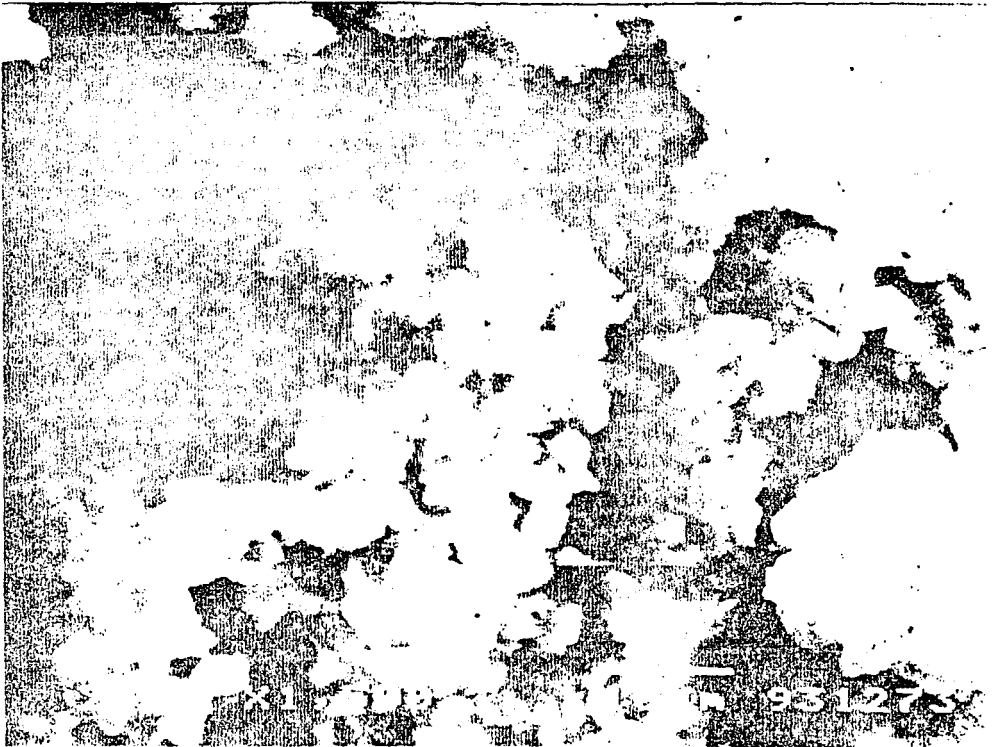


Figura 22 a Micrografia de barrido a 1500X correspondiente a la composición 2% mol de Fe_2O_3 , empleando LiF como mineralizador, $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ 1:1. En esta micrografia se puede observar que se forman partículas con formas muy similares.



Figura 22 b. Micrografia de barrido a 10 000X correspondiente a la composición 2% mol de Fe_2O_3 , $ZrO_2 - SiO_2$ 1:1, empleando LiF como mineralizador. Con un mayor acercamiento se observa que las partículas tienen formas muy similares con un tamaño promedio de 2.87 μm .

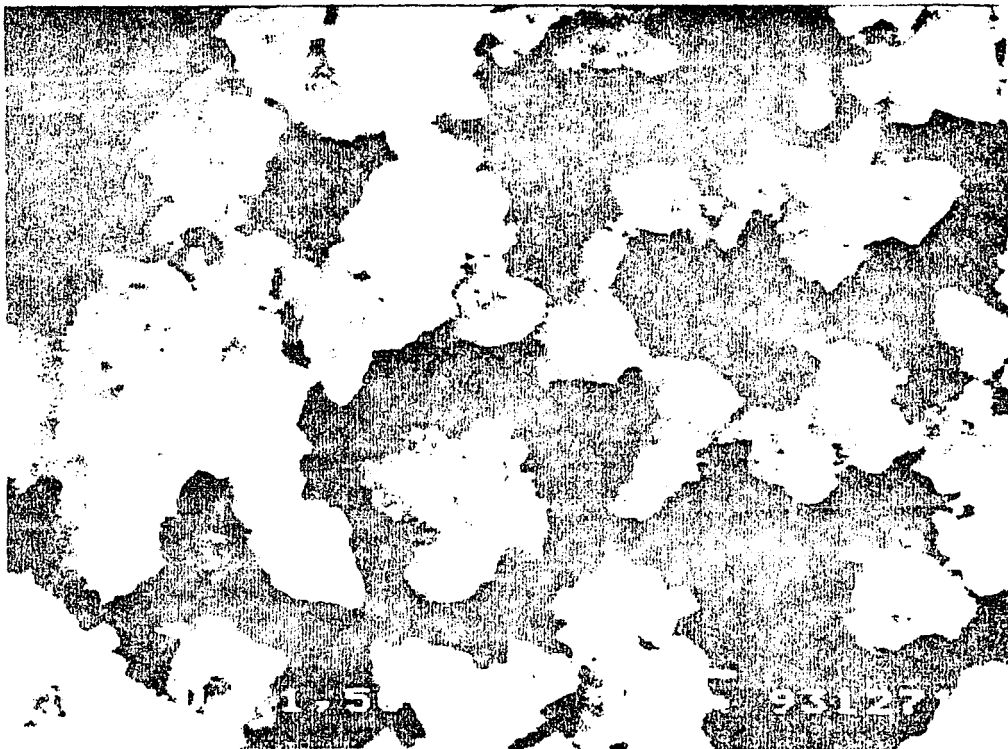


Figura 22 c. Micrografía de barrido a 1500X correspondiente a la composición 2.5% mol de Fe_2O_3 , ZrO_2 : SiO_2 1:1 , empleando NaF como mineralizador. En esta micrografía puede observarse la aglomeración de partículas.

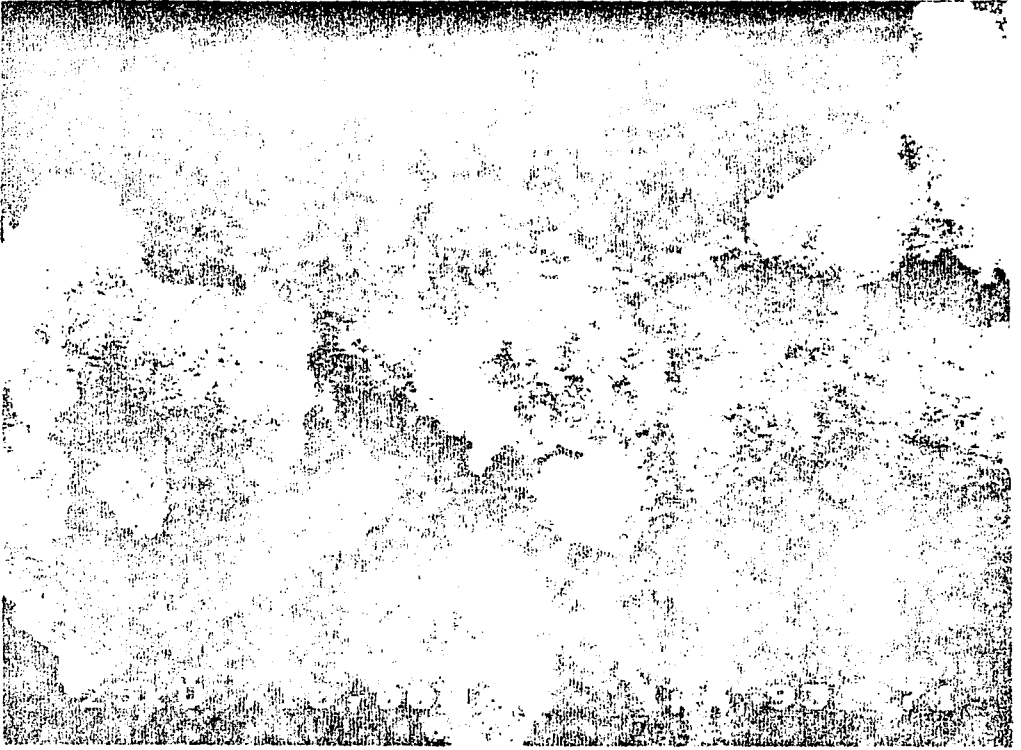


Figura 22 d. Micrografía de barrido a 10 000X correspondiente a la composición 2.5% mol de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2$ 1:1 , empleando NaF como mineralizador. En esta micrografía se observa la formación de grandes aglomerados.

Los resultados del análisis por microscopía electrónica de transmisión de las muestras, empleando diferentes mineralizadores, se resumen en la tabla 4

TABLA 4 RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION

LiF como mineralizador	
composición % en mol de Fe ₂ O ₃	Observaciones
1.5% (muestra 2)	<p>Se observa la formación de partículas redondas, las cuales forman aglomerados (figura 23), lo que nos indica la presencia de una fase en equilibrio con tamaño homogéneo y pocos defectos cristalográficos.</p> <p>El patrón de difracción muestra la presencia de maclas (figura 24), estas probablemente correspondan al ZrO₂ además se presentan algunos anillos que nos indican la presencia de una fase amorfa ó cristales pequeños.</p>
2.0% (muestra 3)	<p>Se forman partículas redondas y plateletas; se observa la presencia de dos fases. El patrón de difracción de electrones muestra, además de la presencia del zircón⁽³⁷⁾, la formación de anillos; estos últimos nos indican la presencia de una fase amorfa ó de cristales muy pequeños (figuras 25 y 26).</p>

TABLA 4 CONTINUACION

composición % en mol de Fe ₂ O ₃	Observaciones
3.0% (muestra 5)	Se observan cristales muy grandes con defectos tales como maclas y/o contornos de doblado, (figura 27). Dichas maclas probablemente correspondan a los cristales de ZrO ₂ ⁽²⁵⁾
NaF como mineralizador	
composición % en mol de Fe ₂ O ₃	Observaciones
1.5% (muestra 7)	se observa el crecimiento de agujas, las cuales estan formadas por particulas globulares que probablemente correspondan a ZrO ₂ , ya que en esta fase es característico este tipo de crecimiento ⁽²⁵⁾ , (figuras 28 y 29).
2.0% (muestra 8)	se observa la formación de plateletas y particulas globulares, lo que nos indica la presencia de diferentes fases.

TABLA 4 CONTINUACION

	Observaciones
Fe_2O_3	forma estructuras globulares aglomeradas que indican un cristal isotrópico.
SiO_2	forma estructuras laminares amorfas
ZrO_2	se observan cristales con muchos defectos y formas irregulares

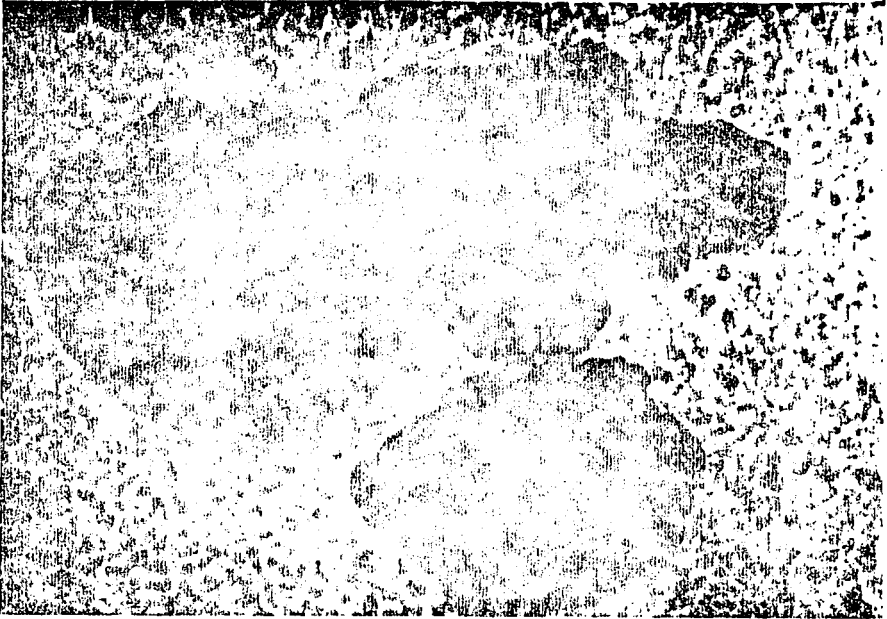


Figura 23. Micrografía de transmisión correspondiente a la composición 1.5% mol de Fe_2O_3 , empleando LiF como mineralizador, $\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2$ 1:1. En esta micrografía se observa la formación de partículas redondas con un tamaño homogéneo, las cuales forman aglomerados.



Figura 24. Patrón de difracción de electrones correspondiente a la composición 1.5% mol de Fe_2O_3 , ZrO_2 : SiO_2 1:1, empleando LiF como mineralizador. En este patrón se presentan puntos desplazados que indican la existencia de maclas; además se observa la formación de anillos, los cuales indican la presencia de una fase compuesta por cristales muy pequeños.



Figura 25. Micrografía de transmisión correspondiente a la composición 2% mol de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$: SiO_2 1:1 , empleando LiF como mineralizador. En esta micrografía se observa una distribución no homogénea de partículas, se forman partículas redondas y plateletas, lo que nos indica la presencia de dos fases.

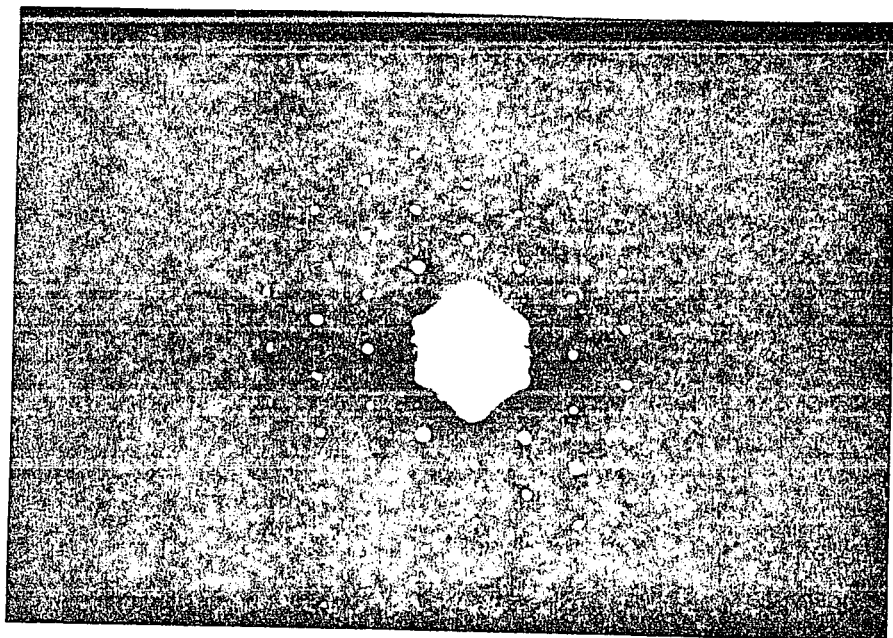


Figura 26. Patrón de difracción de electrones correspondiente a la composición 2% mol de Fe_2O_3 , $\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2$ 1:1, empleando LiF como mineralizador. Se observa, además de la fase correspondiente al zircón (37), la formación de anillos, los cuales indican la presencia de una fase compuesta por cristales pequeños.

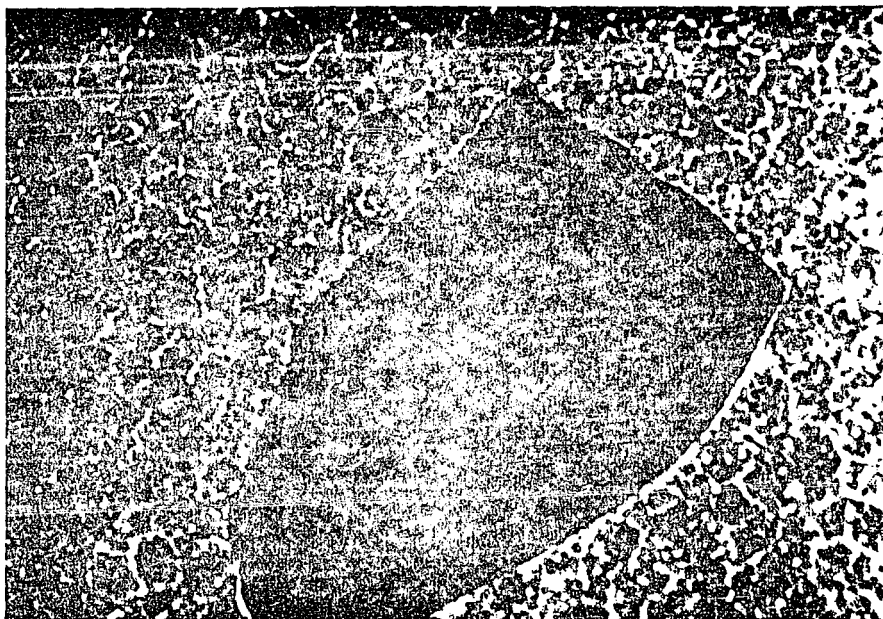


Figura 27. Micrografía de transmisión correspondiente a la composición 3% mol de Fe_2O_3 , empleando LiF como mineralizador, $\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2$ 1:1. En esta micrografía se observan cristales muy grandes con defectos, los cuales indican la presencia de maclas.

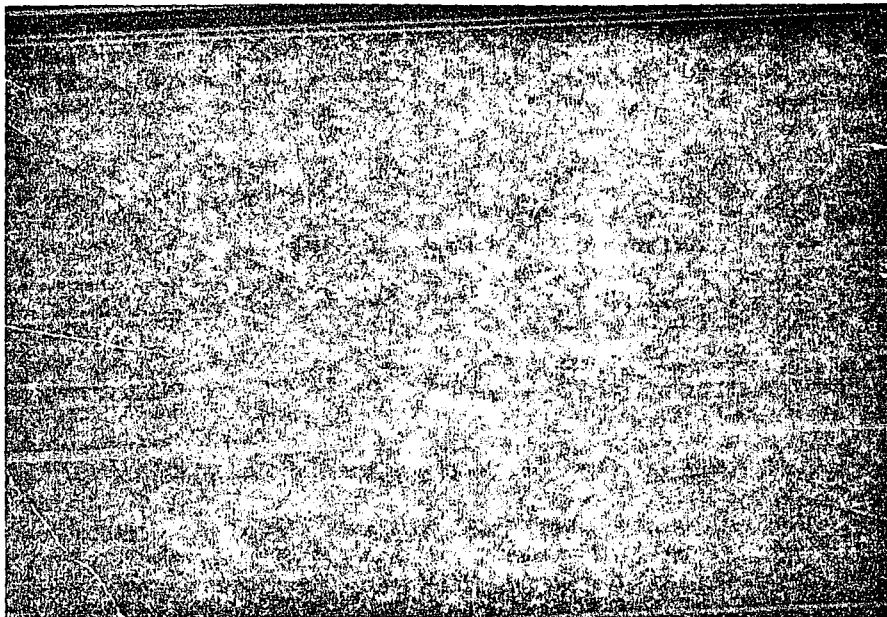


Figura 28. Micrografía de transmisión correspondiente a la composición 1.5% mol de Fe_2O_3 , $\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2$ 1:1, empleando NaF como mineralizador. En esta micrografía se observa el crecimiento de agujas.

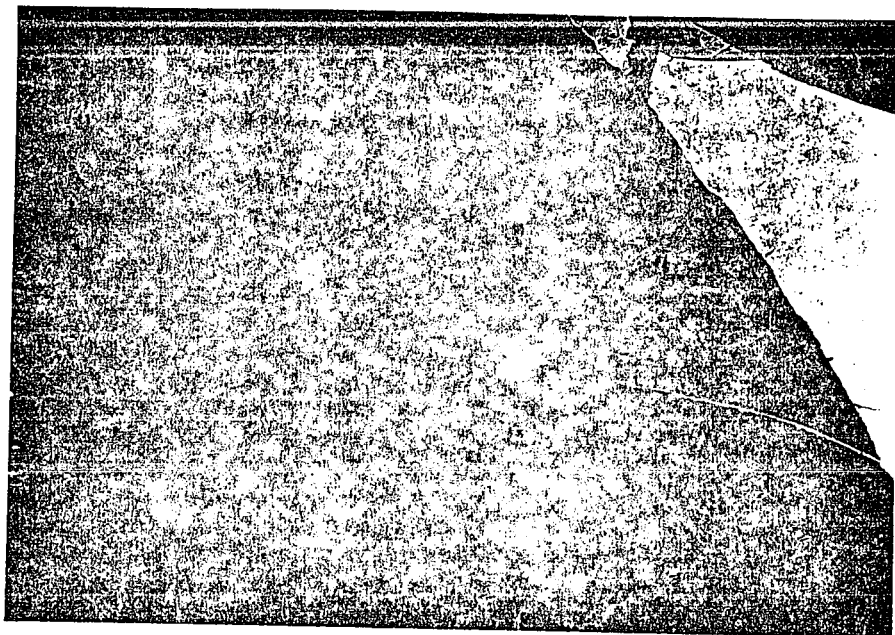


Figura 29. Micrografía de transmisión correspondiente a la composición 2.5% mol de Fe_2O_3 , ZrO_2 : SiO_2 1:1 , empleando NaF como mineralizador. Realizando un mayor acercamiento se observa que las agujas están formadas por partículas globulares.

d) ANALISIS ESPECTROSCOPICO DE LOS PIGMENTOS

Infrarrojo

En la figura 30 a y b se muestran los espectros de composiciones significativas (muestras 3 y 4), correspondientes a las composiciones 2% y 3% en mol de Fe_2O_3 . En la tabla 5 se presentan las asignaciones realizadas de las bandas de IR obtenidas en las anteriores muestras.

La formación del zircón se evidencia por la resolución de las bandas a 900, 620, 420 y 370 cm^{-1} (32,33). Las bandas a 900, 420 y 370 cm^{-1} , son atribuidas a las vibraciones Zr-O, particularmente la banda a 620 cm^{-1} es asociada a las vibraciones de enlace Zr-O en los grupos $[\text{ZrO}_8]$ (34).

Las bandas a 1080, 440 y 760 cm^{-1} son atribuidas a las vibraciones Si-O; la primera banda a 1080 cm^{-1} es asociada a la vibración de estiramiento Si-O, y las otras dos bandas a 760 y 440 cm^{-1} son atribuidas a las vibraciones de deformación Si-O-Si y O-Si-O (34).

Las bandas a 560, 530, 465, 370 y 355 cm^{-1} son asignadas a las diferentes vibraciones de enlace Fe-O en un entorno octaédrico (32).

TABLA 5. ASIGNACION DE LAS BANDAS IR DETECTADAS EXPERIMENTALMENTE EN LAS MUESTRAS (32,34).

Grupo	vibración cm^{-1} .
ZrO ₈	620
Zr-O	900, 420, 370
Si-O	1080,760,440
Fe-O	560,530,465,370,355

En base a los resultados anteriores podemos concluir que el ión Fe (III) se encuentra como Fe₂O₃ en el pigmento, puesto que no existen bandas que puedan ser atribuidas a otros tipos de vibraciones que indiquen un entorno de coordinación diferente para el Fe.

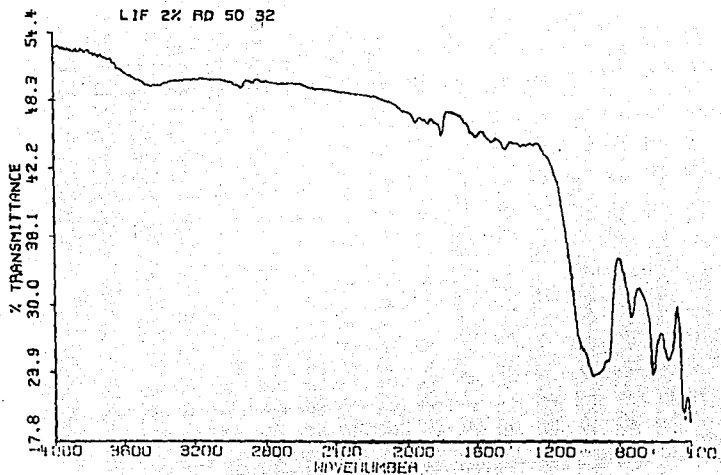


Figura 30 a.

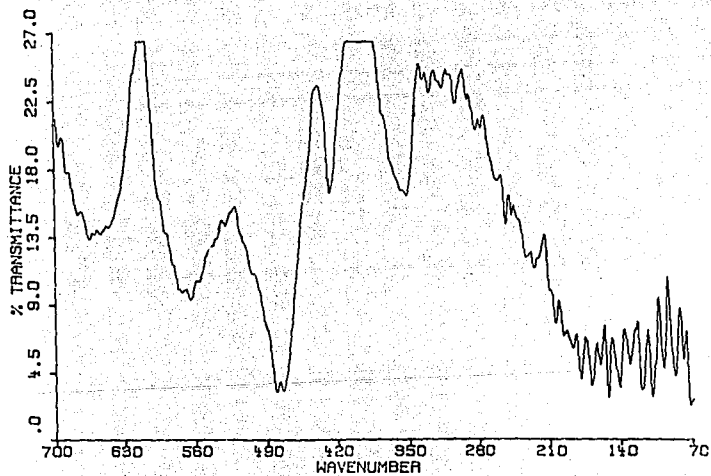


Figura 30 b.

Figuras 30 a y b. Espectros infrarrojos correspondientes a la composición 2% mol de Fe_2O_3 , $\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2$ 1:1, empleando LiF como mineralizador (muestra 2).

Ultravioleta-visible

En la figura 31 se presenta el espectro UV-Visible correspondiente a la composición 2% mol de Fe_2O_3 , ZrO_2 : SiO_2 1:1 y 10% en peso de LiF como mineralizador (muestra 2), en el se observan 4 bandas, a 298, 560, 624 y 920 nm. La banda intensa que se presenta a 298 nm es atribuida a la transferencia de carga metal-ligando (Fe - O), dicha transferencia es asociada con la intensidad del color.

Debido a que la banda de transferencia de carga es muy intensa las bandas a 560, 624 y 920 nm, correspondientes a las transiciones d-d, son muy débiles.

La banda a 560 nm es atribuida a la transición electrónica ${}^4\text{A}_{1g} \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$, la banda 624 nm se atribuye a la transición ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$, y finalmente la banda a 920 nm es asociada a la transición ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$. Las bandas anteriores se atribuyen a la presencia del ión Fe^{3+} en un entorno octaédrico (35).

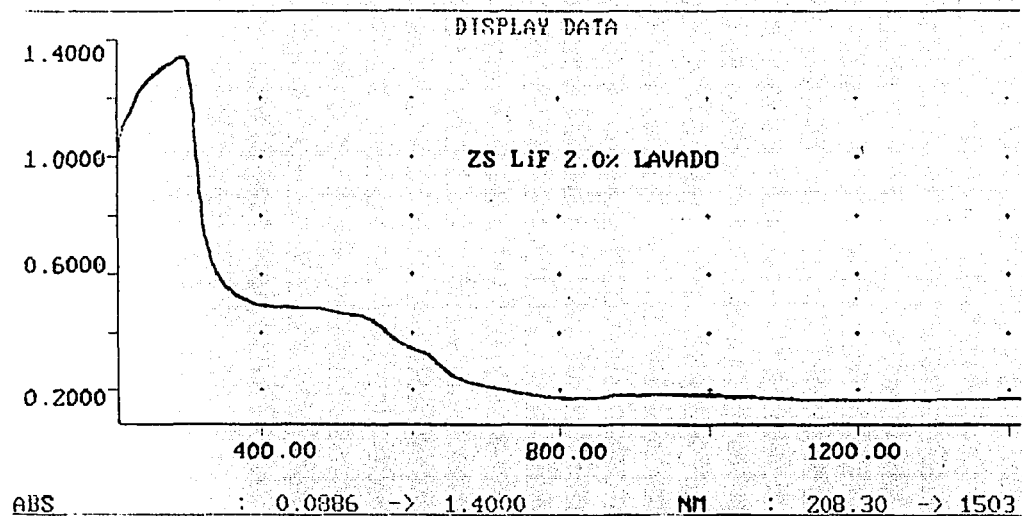


Figura 31. Espectro UV-visible correspondiente a la composición 2% mol de Fe_2O_3 , ZrO_2 : SiO_2 1:1, empleando LiF como mineralizador (muestra 2).

CONCLUSIONES

Por difracción de rayos-x de polvos se observa que los fluoruros de Li y Na favorecen la formación del $ZrSiO_4$, presentando tonalidades rosas oscuras muy semejantes.

La formación del zircón a bajas temperaturas, 860 °C, se incrementa notablemente en aquellas composiciones que contienen 2% en mol de Fe_2O_3 , empleando como mineralizadores fluoruros de Li y Na

Con el empleo de LiF como mineralizador se observa que para composiciones menores al 2% en mol de Fe_2O_3 , la formación del zircón disminuye notablemente, incrementándose la fase zirconia y apareciendo la fase de silice. Para el caso de composiciones mayores al 2% en mol de Fe_2O_3 , se observa una mezcla de las fases de zircón y zirconia.

En caso de las muestras en las que se emplea NaF como mineralizador, se observa que para composiciones menores ó mayores al 2% en mol de Fe_2O_3 , solo una parte del ZrO_2 y del SiO_2 reaccionan para formar, en bajo porcentaje, la fase zircón; otra parte reacciona con el Na para formar $Na_2ZrSi_2O_7$, y el resto queda como óxidos. Para las composiciones 2% y 2.5% en mol de Fe_2O_3 los difractogramas muestran que se tiene una mezcla de las fases $ZrSiO_4$, ZrO_2 y $Na_2ZrSi_2O_7$.

Cuando se emplean como mineralizadores cloruros de litio y sodio, se observa que en general hay muy poca formación de $ZrSiO_4$, teniendo en mayor porcentaje las fases ZrO_2 y SiO_2 .

Debido a que el Fe_2O_3 se encuentra en bajos porcentajes en las muestras, no es detectable por difracción de rayos-x por el método de polvos, por lo que esta técnica de análisis no proporciona información sobre la microestructura del pigmento.

Los resultados de microscopía electrónica de barrido muestran que se tienen partículas de zircón con formas muy similares, con un tamaño promedio de $2.87 \mu m$.

Por microscopía electrónica de transmisión se detecta, en algunas composiciones, la presencia de maclas, las cuales se atribuyen a ZrO_2 , esto se confirma con los patrones de difracción de electrones, los cuales presentan puntos dobles.

Los patrones de difracción de electrones muestran la formación de anillos, lo que nos indica la presencia de una fase compuesta por nanocristales, dicha fase probablemente corresponda a Fe_2O_3 .

Parece ser que los nanocrisales, observados por medio del patrón de difracción de electrones, favorecen la formación del zircón, sirviendo de núcleo y quedando encapsulados por las partículas de éste.

Por espectroscopía infrarroja se observan bandas a 560, 530, 465, 370 y 355 cm^{-1} , las cuales son asignadas a las diferentes vibraciones de enlace Fe-O en un entorno octaédrico.

Los espectros del análisis por ultravioleta-visible de los pigmentos, muestran bandas a 560, 624 y 920 nm las, cuales se atribuyen a la presencia del ión Fe^{3+} en un entorno octaédrico.

Es necesario realizar estudios termodinámicos para determinar la cinética de reacción así como la microestructura y propiedades físicas del pigmento.

Se sugiere realizar la síntesis de los pigmentos empleando el método sol-gel, ya que el grado de encapsulamiento depende de la vía de síntesis empleada para obtener el pigmento⁽²³⁾.

BIBLIOGRAFIA

1. A. Burgyan, R.A. Eppler., Classification of Mixed-Metal-Oxide Inorganic Pigments; Am. Ceram. Soc. Bull., 62(9) 1001-1003(1983).
2. J.M.E. Carreto., Estudio del Sistema $V_2O_5 - ZrO_2 - SiO_2$. Pigmento V - $ZrSiO_4$., Tesis Profesional Lic. BUAP, Mayo de 1992.
3. R.A. Eppler., Zirconia-Based Colors for Ceramic Glazes; J. Ceram. Soc. Bull., 56(2) 213-216 (1977).
4. G.R; Streatfield., Ceramic Colour; Trans. Br. Ceram. Soc., 89(5) 177-180 (1990).
5. C.A. Seabright and H.C. Draker, Ceramic Stains from Zirconium and Vanadium Oxides; Am. Ceram. Soc. Bull., 40(1) 1-4(1961).
6. R. A. Eppler., Selecting Ceramic Pigments; Am. Ceram. Soc. Bull., 66(11) 1600-1604(1987).
7. R. Carter, Zircon-Ceramic Pigments; Ceram. Eng. Sci.Proc., 8(11-12) 1156-1161 (1987).
8. R.A. Eppler., Encyclopedia of Science and Technology; Vol. A5, 1986.
9. R.A Eppler., Mechanism of Formation of Zircon Stains., J. Am. Cer. Soc., 53(8) 457-462(1970)
10. R. Olazcuaga, G. Le Flem, J. Alarcón., Evolución cromática del Pigmento $Ce_{0.95}Pr_{0.05}O_2$: del rojo al amarillo; Bol. Soc. Esp. Ceram.Vidr., 32(4) 251-254 (1993).
11. A.C. Airey, W Roberts., Advances in Ceramic Colors; Ceram. Eng. Sci. Proc., 8(11-12) 1168-1175 (1987).
12. G. Monrós, J. Carda, P. Escrivano, J. Alarcón., Synthesis and characterization of $V_2O_5 - SiO_2 - ZrO_2$ pigments by sol-gel method; J.non-Cryst. Solids., 148(9) 588-593 (1992).
13. G.Monrós, J.Cardá, P. Escrivano, J. Alarcón., Synthesis of V- $ZrSiO_4$ solid Solutions; J. Mater. Sci. Lett., 9, 184-186 (1990).
14. R. Carter., Zircon-Ceramic Pigments; Ceram. Eng. Sci.Proc., 8(11-12) 1156-1161 (1987).
15. Chi-Hang Li., Iron Zircon Pigments; Ceram. Eng. Sci.Proc., 13(1-2) 109-118 (1992).

16. C.T. Decker., Zircon Iron Corals: Improved Corals for the 1990s; Ceram. Eng. Sci.Proc., 13(1-2) 119-125 (1992).
17. T.S. Jones, S. Kimura, A. Muan ; J. Am. Ceram. Soc., 50 (3) 141 (1967).
18. E.M. Levin, C.R. Robbins and H.F. McMurdie., Phase Diagrams for Ceramist, Vol. II 110, 112(1964).
19. C. E. Curtis and H. G. Sowman., Investigation of the Thermal Dissociation, Reassociation, and Synthesis of Zircon; J. Am. Cer. Soc., 36(6) 190-198(1953).
20. W.C. Buttermann and W.R. Foster., Zircon Stability and the $\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Phase Diagram; Amer. Mineral., 52(6-7) 880-885(1967).
21. R.A Barrio., Formación de Imágenes en el Microscopio Electrónico; Cuadernos del Instituto de Investigación de Materiales, UNAM, 1982.
22. J.W. Edington., Practical Electron Microscopy in Material Science; Ed. Mc Millan-Phillips Technical Library (1975).
- 23.- G.F.Bahr, F.B. Jonhson and E. Zeidler., Quantitative Electron Microscopy; Ed. Williams and Wilkins, Baltimore (1965).
- 24.- F.A. Ponce; Estudio de la Estructura atómica de Sólidos Mediante Microscopia Electrónica de Transmisión.,Ed. Xerox Palo Alto Reserch Center, California (1987).
25. A.H. Heurer and L.W. Hobbs, Advances en Ceramics, Science and Technology of Zirconia Vol. 3., The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio (1981).
26. N.N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of the Elements; Ed. Pergamon Press (1964).
27. A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry; Ed. Oxford (1984).
28. K. Robinson, G.V. Gibbs, P.H. Ribbe., The Structure of Zircon: A comparation with Garnet; Amer. Mineral., 56(5-6) 782-790 (1971).
29. A. Beltrán, S. Bohm, A. Flores, G. Monrós, J. Andrés., Ab Initio Cluster in the Lattice Description of Vanadium-Doped Zircon. Analysis of the Impurity Centers $\text{V}^{4+}:\text{ZrSiO}_4$; J. Phys. Chem., 97, 2555-2559 (1993).
30. E. Dana, W.e. Ford., Tratado de Mineralogía; Ed. CECOSA, 1984
31. A.R. West., Solit State Chemistry and Its Applications; John Wiley and Sons Ltd, 1984.
32. J.A. Gadsden., Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds; Ed. Butterwoths, 1975.
33. G. Monros, J. Carda, M. Tena, M.A. Tena y J. Alarcón., Efecto de la Adición de Floruros sobre la Síntesis del azul de Vanadio y Circón; Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 30(3) 165-175 (1991).

34. G. Monros, J. Carda, M. Tena, M.A. Tena y J. Alarcón., **Effects of ZrO_2 precursors on the synthesis of V- $ZrSiO_4$ solid solutions by the sol gel method;** J. Mat. Sci., 27 (1992) 351-357.
35. A.B. Lever., **Studies in Physical and Teorical Chemistry: Inorganic Electronic Spectroscopy: Vol. 3,** Ed. Elsevier Science Publishers (1986).
36. E. Seguy., **Code Universel des Couleurs;** Encyclopédie Pratique du Naturaliste. Paris-Vie (1936).
37. Ying Shi, Xiaoxian Huang, Meiling Ruan and Dongsheng Yan., **TEM and HREM Characterization of hot-pressed zircon ceramics;** Mater. Letters., 23, 247-252 (1995).