

UNAM
POSGRADO



00582

6

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUIMICAS

ANALISIS MICROESTRUCTURAL Y ESTUDIO CINETICO
DE LA SINTESIS DE PIGMENTOS DE $ZrSiO_4-Fe$

294474

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
P R E S E N T A
M. EN C. JOSE MARTIN ENRIQUE CARRETO CORTES

ASESOR DEL TEMA: DR. VICTOR M. CASTAÑO MENESES



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.



A quienes pertenece este trabajo

Rosaura y Leopoldo

mis padres.

A mis hermanas:

Marisol y María Luisa

por todo su apoyo y confianza.

Agradezco al Dr. Victor Manuel Castaño Meneses la asesoría y el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

Agradezco, sinceramente, a la Dra. Cira Piña Pérez la confianza y apoyo incondicional que permitieron la realización de este trabajo. En especial, gracias por todos y cada uno de los consejos que me ayudaron a crecer y confiar en mis metas, pero sobre todo por su amistad.

Agradezco al Dra. María de Lourdez Chávez García su gran amistad, confianza y las palabras de aliento brindadas en todo momento.

En especial, agradezco al Dr. Juan B. Carda Castelló, de la Universitat Jaume I de Castellón de la Plana, España, la oportunidad de trabajar a su lado y compartir conmigo sus amplios conocimientos los cuales complementaron, en gran medida, este trabajo.

A la Dra. Eloisa Cordoncillo Cordoncillo, de la Universitat Jaume I de Castellón de la Plana, España, por su amistad y por los acertados comentarios a este trabajo.

A la Catedrática Purificación Escribano López, de la Universitat Jaume I de Castellón de la Plana, España, por sus valiosos comentarios así como su gran amabilidad.

Agradecimientos

A la Q.I. Cecilia Salcedo Luna de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), Facultad de Química, UNAM, por su valioso y desinteresado apoyo para el registro de todos los difractogramas que se realizaron en este trabajo. Así como por su confianza, amistad y apoyo moral que hicieron menos pesados los momentos de trabajo.

A la Q.A. Leticia Baños López del laboratorio de Rayos-X del Instituto de investigación en Materiales, UNAM, por la ayuda brindada para el análisis cuantitativo realizado en este trabajo, así como por su gran amistad.

Deseo expresar mi agradecimiento a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico por el apoyo económico que me brindó y con el cual fue posible realizar este trabajo (septiembre 1995 - agosto 1998)

A la Unión Europea por la beca otorgada dentro del proyecto ALFA No. 6-0036-9, Red: INORGMATS, para la estancia de Investigación Doctoral en España (marzo 1999-junio 2000).

A los coordinadores del proyecto ALFA: M. en C. María A. Castellanos y el Dr. Antony R. West.

A Fundación UNAM, por la beca complementaria para la realización de la estancia de Investigación Doctoral en la Universidad Jaume I, España (febrero-agosto de 1999).

Al la coordinación de los laboratorios de Física de la Facultad de Química, UNAM, en especial a la Dra. Pilar Ortega Bernal y al M.en C. Filiberto Rivera.

Al M. en C. Mizael Cruz por su amistad y por la ayuda proporcionada.

A todos los grandes amigos:

Pilar, Cecilia, Sarita, Bety, María Guadalupe Calvo, Jorge Bautista, Luís G. Cota, Elias Tavera, Baldomero Gómez y el Ing. Luís Caballero.

João y Ana Hohemberger, Manuel Sancho Andreu y esposa Estela, María José Iranzú, Javier Gómez Serrano, Lourdes Chiva Edo, Radostin Pavlov, Cristina Zahonero Gómez, Javier Guaita, Manuel Irun, Dania Todorova, Inma Núñez y Hector Beltrán.

INDICE

1 - INTRODUCCION	1
2 - OBJETIVOS	2
3 - METODOS DE SINTESIS	3
3.1 - Método cerámico o tradicional	
3.2 - Efecto medioambiental y optimización de mineralizadores en la producción de pigmentos cerámicos	6
3.3 - Métodos no convencionales	7
3.3.1 - Coprecipitación	8
3.3.2 - Método sol-gel	
3.3.2.1 - Sol-gel coloidal	10
3.3.2.2 - Sol-gel polimérico	11
4 - ANTECEDENTES	13
4.1 - Pigmentos cerámicos	
4.2 - Clasificación de los pigmentos cerámicos	16
4.3 - Pigmentos cerámicos de circón	20
4.4 - Detalles estructurales del circón: $ZrSiO_4$	
4.5 - Pigmentos de circón-Fe	21
4.6 - Polimorfismo de los óxidos empleados	29
4.7 - Soluciones sólidas	31
4.7.1 - Soluciones sólidas sustitucionales	
4.7.2 - Soluciones sólidas intersticiales	33
4.7.3 - Mecanismos de las soluciones sólidas complejas	
4.7.4 - Comentarios generales sobre los requerimientos para la formación de soluciones sólidas	35
4.7.5 - Métodos experimentales para estudiar soluciones sólidas	36
4.8 - Reacciones en estado sólido (síntesis de colorantes cerámicos)	38
4.9 - Cinética de reacción en estado sólido	42
5 - TECNICAS INSTRUMENTALES	45
5.1 - Difracción de rayos X	
5.1.1 - Método del polvo cristalino	46
5.2 - Análisis térmico	47
5.3 - Microscopía electrónica	
5.3.1 - Microscopía electrónica de barrido	49
5.4 - Espectroscopía Mössbauer	50
5.5 - Espectroscopía UV-visible	52
6 - PARTE EXPERIMENTAL	54
6.1 - Síntesis por el método cerámico	
6.2 - Síntesis por el método sol-gel	56
6.2.1 - Método sol-gel coloidal	57

7 - RESULTADOS Y DISCUSION	60
7.1 - Análisis térmicos	
7.2 - Análisis de rayos X	63
7.2.1 - Muestras preparadas con 1% en mol de mineralizador	
7.2.2 - Muestras preparadas con 0.2% en mol de mineralizador	65
7.3 - Estudio cuantitativo de la síntesis de pigmentos de $ZrSiO_4$ -Fe por el método cerámico	69
7.3.1 - Cuantificación de Li_2SiO_3 por fotometría de llama	
7.3.2 - Cuantificación de $ZrSiO_4$ por difracción de rayos X	70
7.4 - Cálculo de los parámetros de celda unitaria	75
7.6 - Análisis por microscopía electrónica de barrido	78
7.7 - Análisis espectroscópico de los pigmentos	80
7.7.1 - Espectroscopía infrarroja	
7.7.2 - Espectroscopía UV-visible	81
7.7.3 - Espectroscopía Mössbauer	85
7.5 - Reacción propuesta en la síntesis del pigmento	89
7.8 - Cinética de formación	
7.9 - Síntesis por método sol-gel coloidal.....	93
7.9.1 - Análisis térmico	94
7.9.2 - Análisis de rayos X	96
7.9.3 - Análisis espectroscópico de los pigmentos (Infrarrojo)	98
7.9.4 - Microscopía electrónica de barrido	100
8 - CONCLUSIONES	101
9 - BIBLIOGRAFIA	103

RESUMEN

Los pigmentos basados en el circón constituyen uno de los colorantes cerámicos más importantes que se utilizan actualmente debido, entre otras razones, al potencial que tienen para producir una amplia variedad de tonos además de ser uno de los pocos sistemas colorantes que se descubrió recientemente y ofrece la oportunidad de desarrollar nuevos procesos de vidriado. Actualmente estos pigmentos son preparados por el clásico método cerámico a partir de una mezcla equimolar de SiO_2 y ZrO_2 , junto con un ión colorante y en presencia de ciertos aditivos llamados mineralizadores que favorecen el proceso de reacción y permiten una mejor uniformidad de la mezcla.

El óxido ferrico puede ser empleado para producir pigmentos rosas o corales de circón y el color de esta clase de pigmentos depende de la concentración del óxido férrico. Este sistema que ha sido estudiado por varios investigadores, presenta varias discrepancias en los trabajos registrados en la literatura. Particularmente existen diferencias significativas para explicar si estos pigmentos se forman por el encapsulamiento del óxido férrico por parte de las partículas de circón o si existe la posibilidad de que una parte de cationes Fe^{3+} puedan estar dentro de la red del circón dando lugar a la formación de una solución sólida.

En este trabajo se reporta la síntesis por la vía cerámica de pigmentos de circón dopados con hierro, en el intervalo de 0 - 5 % en mol, empleando diferentes cantidades de LiF con el objetivo de conocer la cantidad óptima de mineralizador que debe ser adicionada. También se ha realizado la síntesis de los pigmentos por un método no convencional como lo es el proceso sol-gel coloidal, con el propósito de controlar la morfología y disminuir la temperatura de síntesis de los pigmentos. Para elucidar la localización del hierro en la red del circón, las muestras fueron estudiadas por difracción de rayos X, espectroscopía ultravioleta visible y Mössbauer. Los resultados obtenidos por difracción de rayos X de las composiciones sintetizadas a 1100 °C por el método cerámico, muestran que existe una contracción significativa del volumen de la celda unitaria del circón, alrededor del 2 % en mol de hierro, debida en gran parte al decremento en el valor del parámetro a . Esta contracción de los parámetros y volumen de la celda tetragonal del circón puede atribuirse a un posible intercambio de cationes Zr^{4+} por Fe^{3+} en la red del circón formando una solución sólida substitucional. La espectroscopía Mössbauer muestra que solo una fracción del hierro, alrededor del 1.5% en mol, es incorporada en la estructura del circón como especies paramagnéticas mientras que los cationes restantes forman partículas magnéticas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ las cuales quedan encapsuladas por las partículas del circón.

El método sol-gel muestra que es posible obtener pigmentos con un determinado tamaño de partícula así como un grado de homogeneidad que permite incrementar significativamente la eficiencia del proceso a bajas temperaturas, cercanas a los 900 °C.

ABSTRACT

Zircon-based pigments constitute one of the most important colours for ceramic glazes utilised today among other reasons, because their potential of producing a wide variety of tones and also because is one of the few colouring systems which were discovered recently and offer some opportunities for developing novel glazing procedures. At the present time, they are customarily prepared by the classical ceramic method from an equimolar mixture of SiO_2 and ZrO_2 together with the coloring ion in the presence of additives, called mineralizer, to increase the rate of reaction and make the mixture more uniform.

Iron oxide may be used to produce pink or coral zircon colour pigments and the colour of this kind of pigment depends of the concentration of iron oxide. This pigment system have been studied by numerous researches, however, there are many discrepancies and misunderstanding in the literature, as pointed out by several authors. In particular, significant discrepancies exist between the data about if this pigments are only formed by the atrapment of iron oxide within a zircon crystal or the possibility that a portion of the Fe^{3+} cations could be within the zircon lattice forming a solid solution.

In this work iron-doped zircons pinks with contens in the range 0-5 mol % iron were prepared by ceramic method with LiF as mineralizer has been synthesized in order to know the best proportion in wich it has to be added. Also, unconventional method such as colloidal sol-gel procedure has been used to produce these kind of pigments in order to control the powder morphology and decrease the synthesis temperature. To elucidate the iron location within zircon lattice the samples were studied using X-ray diffraction, ultraviolet visible and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy.

The results of X-ray diffraction show that in samples prepared by ceramic method and calcined at 1100 °C the volume of the zircon unit-cell exhibits a significant contraction about 2 mol % iron, mostly due to the decrease in parameter a. The contraction of the tetragonal zircon unit-cell parameters and volume could be attributed to the exchange of Zr^{4+} by Fe^{3+} cations into the zircon lattice, forming a substitutional solid solution. Mössbauer spectroscopy show that only a small fraction of iron, about 1.5 mol %, is incorporated in the zircon structure as paramagnetic Fe^{3+} species while the remaining Fe^{3+} cations form magnetic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles which are trapped within the zircon matrix. The sol-gel method shown that is possible to obtain pigments in which the particle size and the degree of high homogeneity allow a significant increase in the efficiency of the process at lower temperatures about 900 °C.

Los resultados obtenidos en este trabajo han sido presentados en los siguientes foros:

Formación de soluciones sólidas en el sistema zircón-Fe
C. Salcedo, M. Olguín, L Baños, E. Carreto y V. Castaño
I Congreso Nacional de Cristalografía,
Sociedad Mexicana de Cristalografía,
noviembre de 1997, San Luís Potosí.

Synthesis of iron zircon pigments
E. Carreto, C. Piña y V. Castaño
XVI Chemical Congres of North America,
noviembre de 1997, Cancún, Q. Roo.

Mössbauer study on the structure of the Fe-zircon system
E. Carreto, C. Piña, M. Olguín, H. Arriola, N. Nava y V. Castaño
VI Latin American Conference on Applications of the Mössbauer Effect,
septiembre de 1998, Santiago de Cali, Colombia.

Structural study of the iron-zircon system
E. Carreto, V. Castaño, C. Piña, H. Arriola and J. Carda
VII European Conference on Solid State Chemistry,
septiembre de 1999, Madrid, España.

Mecanismo de reacción en el sistema Fe-ZrSiO₄ (LiF)
E. Carreto, V. Castaño, C. Piña, H. Arriola and J. Carda
XXXIX Congreso Nacional de Cerámica y Vidrio,
octubre de 1999, Jaca (Huesca), España.

Abreviaturas y símbolos utilizados en la redacción del presente trabajo

ASTM: American Society for Testing Materials

ATG: Análisis Térmico Gravimétrico.

ATD: Análisis Térmico Diferencial.

B: badeleyita

Δ : desdoblamiento cuadrupolar

δ : desplazamiento químico

H: campo hiperfino

IR: infrarrojo

LS: Li_2SiO_3

N.C.: número de coordinación.

NCl: NH_4Cl

p: poco

R: radio iónico

S: SiO_2

s.s.: solución sólida

trz: pequeñas cantidades

UV: ultravioleta

Z: ZrO_2

ZS: ZrSiO_4

1 - INTRODUCCION

A pesar de los grandes avances que se han logrado en el área de investigación en Química del Estado Sólido, existen algunos campos que no han tenido un desarrollo tan significativo, como lo es el caso de los pigmentos cerámicos, en donde los procesados son tradicionalmente empíricos. Esto ha significado que en los últimos años se hayan logrado avances importantes en la investigación y desarrollo de pastas para el soporte cerámico y fritas, paralelamente a las innovaciones en maquinaria. Esto ha relegado la investigación de los pigmentos cerámicos a último término, por lo que existe un gran desconocimiento de los mecanismos de síntesis, así como de sus propiedades físicas.

En el campo de la investigación científica y tecnológica de los pigmentos cerámicos son posibles dos enfoques: descubrir nuevos sistemas pigmentantes o profundizar el conocimiento de los ya existentes. El enfoque innovador no es muy fructífero, puesto que la introducción de nuevos pigmentos no se realiza en forma regular ni frecuente. Consecuentemente, la línea más fructífera de investigación en el área de los pigmentos cerámicos, es la profundización en el conocimiento de los sistemas ya existentes haciendo uso de nuevas técnicas instrumentales, así como de vías de síntesis alternativas al método cerámico, 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 poder pigmentante. Estos requerimientos limitan a los colores cerámicos a un número muy pequeño de sistemas refractarios, dentro de los pigmentos cerámicos que últimamente han sido objeto de estudio se encuentran los pigmentos basados en la estructura del circón, $ZrSiO_4$, debido a que presentan características técnicas especiales que los colocan en la categoría de pigmentos térmicamente estables.

En este trabajo se presentan las condiciones necesarias para la síntesis de estos pigmentos por medio del método cerámico y la vía sol-gel coloidal; se hace un análisis cuantitativo tanto del rendimiento de la reacción así como de cada una de las fases y se realiza el estudio del proceso.

2 - OBJETIVOS

Los objetivos generales del presente trabajo de investigación son:

- realizar un estudio sistemático del mecanismo de formación, por el método cerámico, que siguen los pigmentos de $ZrSiO_4$ -Fe (pigmento rosa de circón-hierro), empleando LiF como mineralizador.
- comparar los resultados obtenidos por la vía cerámica con los del método gel-coloidal.

De lo anterior se pueden destacar los siguientes objetivos específicos:

- a) Realizar un análisis cuantitativo de la cantidad de $ZrSiO_4$ formado por el método cerámico, a diferentes tiempos y temperaturas, en función del contenido de Fe y del LiF utilizado como mineralizador.
- b) Estudiar la posible formación de soluciones sólidas en el sistema $ZrSiO_4$ -Fe, preparado por la vía cerámica.
- c) Realizar el estudio cinético para elucidar el proceso de formación de los pigmentos sintetizados por la vía cerámica.
- d) Estudiar la síntesis de los pigmentos de circón-Fe mediante el procesado sol-gel coloidal, con la finalidad de ver la influencia que tienen distintos métodos de síntesis y precursores de Zr, Si y Fe en la obtención de la fase circón y el uso de mineralizador.
- e) Realizar un estudio comparativo de los resultados obtenidos en la síntesis vía estado sólido y por la vía sol-gel coloidal, centrándonos en el tipo de precursores, uso de mineralizadores, etc.

3 - METODOS DE SINTESIS

En el área de la química inorgánica y de la ciencia de los materiales, se entiende por método de síntesis al procedimiento experimental que se sigue para la formación y/o desarrollo de un determinado compuesto químico o sistema más o menos complejo. De forma general, los métodos de síntesis para la obtención de fases sólidas se pueden englobar en dos grandes grupos:

- método tradicional (cerámico).
- métodos no convencionales.

En el método tradicional cerámico, los materiales de partida son generalmente óxidos o sales inorgánicas de los elementos que componen la estructura que se desea sintetizar. Uno de los principales problemas del método cerámico es la lentitud con la que se lleva a cabo la difusión de las especies reactantes en estado sólido,⁽¹⁾ la cual controla la cinética de formación del producto, por lo que se necesita “activar” la reacción, esto puede lograrse incrementando la temperatura de síntesis o mediante el uso de mineralizadores. Para solucionar este problema se recurre a la alternativa de los métodos no convencionales, los cuales tratan de salvar las difíciles etapas de difusión iónica en estado sólido.

Los métodos no convencionales se suelen clasificar por el método de activación que utilizan; de entre diferentes métodos que actualmente se emplean, la metodología sol-gel se está utilizando en gran medida para la síntesis de muchos materiales, debido a los excelentes resultados que se obtienen mediante esta ruta de síntesis.⁽²⁾

3.1 - Método cerámico o tradicional⁽³⁾

Este método está basado en el mecanismo de Wagner⁽³⁾ de interdifusión iónica en estado sólido. Las etapas principales de dicho método se describen en el diagrama presentado en la figura 1.

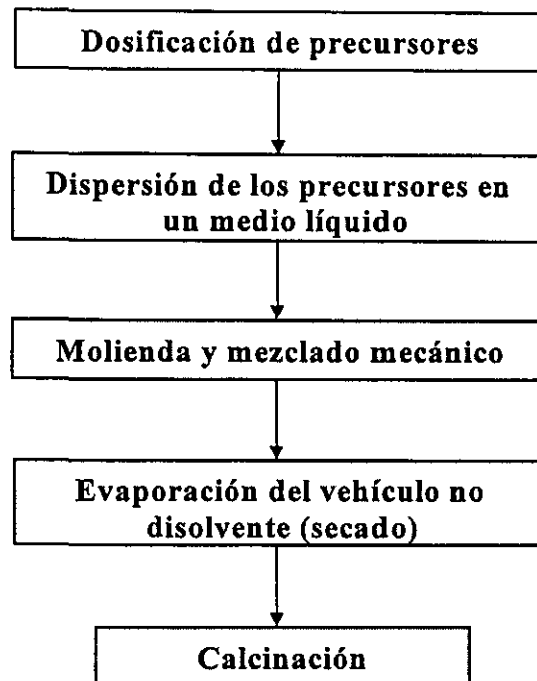


Figura 1 - Diagrama de flujo del método cerámico.

Tras una elección adecuada de los precursores, en el método cerámico o tradicional se requiere la:

- dosificación de precursores. Comprende el cálculo de la cantidad de materias a utilizar,
- dispersión de los precursores en un líquido no disolvente. Es una primera mezcla y aproximación de las materias primas a reaccionar utilizando un medio líquido para favorecer, en lo posible, la homogeneidad en la etapa de mezclado,
- molienda y mezclado mecánico. La molienda de los precursores se lleva a cabo por dos razones: reducir el tamaño de partícula, aumentando así la superficie de contacto, y homogenizar la composición de partida,
- evaporación del líquido no disolvente. En esta etapa se elimina el vehículo de mezclado a fin de preparar la mezcla precursora en forma de polvo para la reacción a elevadas temperaturas. Si el líquido utilizado es agua, se procede a un filtrado y posterior secado. En el caso de que se use acetona, esta se evapora bajo lámparas infrarrojas,
- calcinación. La calcinación del material es la etapa crucial del método, pues es en esta etapa donde se producen los cambios y transformaciones más importantes. Durante la calcinación se

produce la reacción entre los precursores mediante difusión iónica según el mecanismo de Wagner.

En el caso de las reacciones en disolución o fase gaseosa, los reactantes se encuentran dispersos a nivel iónico o molecular, por lo que la interacción entre ellos es fácil y las velocidades de reacción son altas. Pero en el caso de las reacciones que se llevan a cabo en fase sólida, los reactivos se encuentran en forma de partículas de dimensiones considerables y su reacción transcurre por tres etapas bien definidas:

- nucleación
- difusión
- reacción en el límite de grano.

En un primer momento se produce la reacción en puntos del sistema en los que existe un primer contacto entre la superficie de las partículas de los reactivos. Posteriormente, los iones se difunden hasta las interfases reactivo/producto de reacción, donde se produce la reacción química que da lugar a la formación del producto.

En un sistema real estos pasos no representan una secuencia temporal con etapas bien diferenciadas y aunque siempre se inicie el proceso con la etapa de nucleación, normalmente se superponen con el tiempo. Sin embargo, la velocidad total del proceso queda controlada por la etapa más lenta, que puede ser la nucleación, la difusión o por reacción en el límite de grano.

Por todo lo anterior, en las reacciones que se llevan a cabo en estado sólido se tienen que vencer barreras energéticas bastante altas para que dicho proceso pueda llevarse a cabo; lo que implica el suministro de mucha energía al sistema en estudio. Experimentalmente esto se logra sometiendo las estructuras reactantes a temperaturas elevadas, con tiempos de reacción bastantes largos y con molturaciones intercaladas durante todo el proceso, donde el diámetro de partícula promedio máximo que puede alcanzarse es de 50 μm . Las elevadas temperaturas y tiempos de reacción de los reactantes dentro del horno pueden llevar a la pérdida de componentes volátiles y, por tanto, se producen desviaciones con respecto a la estequiometría nominal de partida. Para evitar estos problemas, en el método cerámico es necesario, en numerosas ocasiones, adicionar aditivos en pequeñas cantidades que favorezcan los procesos de interdifusión. Así, el efecto de algunas sustancias en los sistemas silicatos proporciona una fase fluida a través de la cual pueden tener lugar las reacciones sin la barrera de energía de activación presente en los procesos en estado

sólido.⁽⁴⁾ Estos aditivos se conocen como mineralizadores ^(5,6) y pueden atribuírseles diversas funciones, entre las que se pueden mencionar las siguientes:

- a) si funden por debajo de la temperatura de síntesis del pigmento pueden proporcionar un medio líquido que incremente la difusión de los reactivos
- b) pueden tener influencia sobre el tamaño de partícula y en consecuencia en el color final,
- c) si algunos iones del aditivo son capaces de remplazar a iones del cromóforo, pueden reforzar el color del pigmento debido a una modificación en la intensidad del campo cristalino.

3.2 - Efecto medioambiental y optimización de mineralizadores en la producción de pigmentos cerámicos ⁽⁷⁾

Un aspecto muy importante que debe tomarse en cuenta al hacer uso de mineralizadores, en la síntesis de un pigmento cerámico, es la incidencia negativa que estos tienen sobre el medio ambiente. De la cantidad inicial de mineralizador, dosificada en la formulación, una parte queda incorporada en la estructura inorgánica del pigmento y el resto es eliminado ya sea como mermas que van a la atmósfera o como lixiviados en el lavado de los colores; esto se esquematiza en la figura 2.

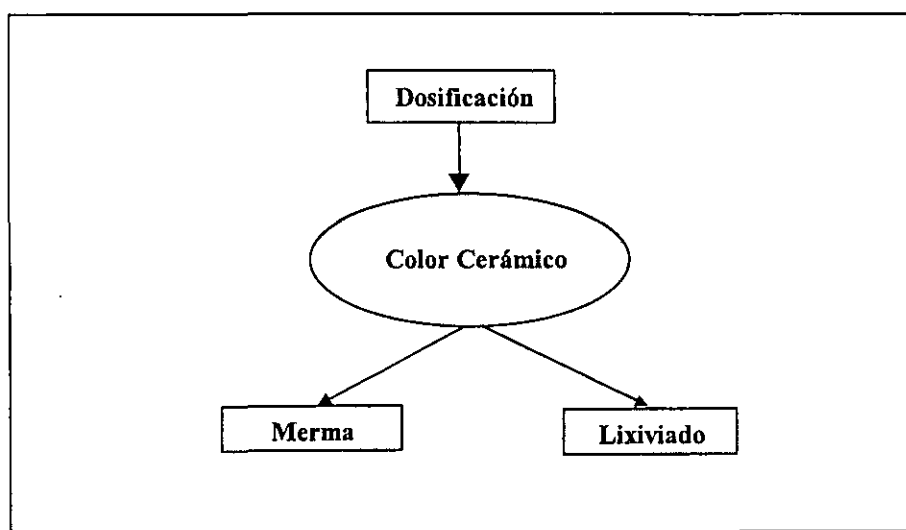


Figura 2 - Contaminación originada con el uso de mineralizadores.

La evolución de las mermas y los lixiviados, en función de la temperatura de síntesis, se presenta en la figura 3. Como puede observarse, conforme aumenta la temperatura de síntesis, las mermas emitidas a la atmósfera son cada vez mayores, mientras que los lixiviados disminuyen progresivamente.

Finalmente, la elección del sistema mineralizador más idóneo en una determinada síntesis debe de considerar tanto la suma de las contribuciones contaminantes como la composición y cantidad de mineralizador empleada.

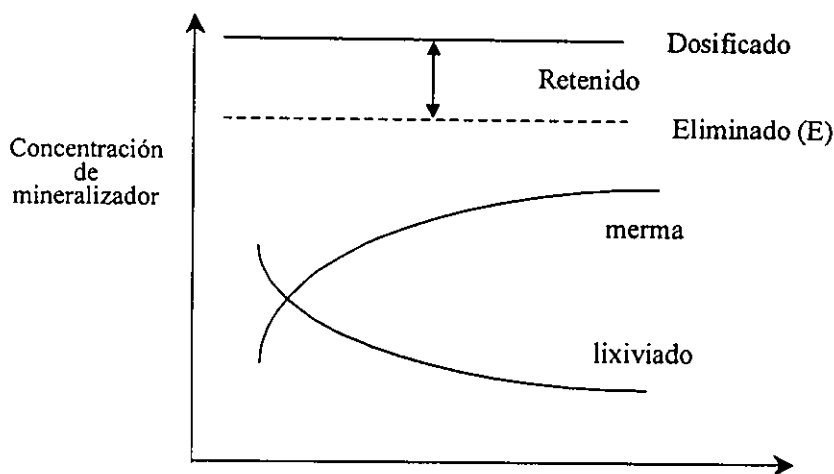


Figura 3 - Evolución de mermas y lixiviados en función de la temperatura de calcinación.

3.3 - Métodos no convencionales⁽⁸⁾

Puesto que uno de los inconvenientes de la vía cerámica es su baja reactividad, el objetivo principal de estos métodos no convencionales es aumentarla, superando las lentas etapas de interdifusión iónicas. Estos métodos se clasifican, habitualmente, por la vía empleada para incrementar la reactividad, dicho proceso se consigue por medio de:

- el sistema precursor utilizado
- variación de la presión
- variación de la temperatura
- diferente conformación de los materiales (películas, monocristales, etc.)

Entre estos métodos cabe destacar aquellos que utilizan un sistema precursor, entre los que se encuentran los de:

- coprecipitación
- métodos sol-gel.

3.3.1 - Coprecipitación

En este método se parte de sales solubles de los precursores, las cuales se mantienen en disolución hasta la adición de un agente precipitante que produzca sales dobles, triples, etc., o bien hidróxidos de los iones involucrados o la precipitación simultánea de los mismos. Con ello se consigue un elevado grado de homogeneidad, e incluso en el primer caso, parte de los enlaces que se desean obtener en la estructura final. En la figura 4, se muestra un diagrama de flujo del método de coprecipitación.

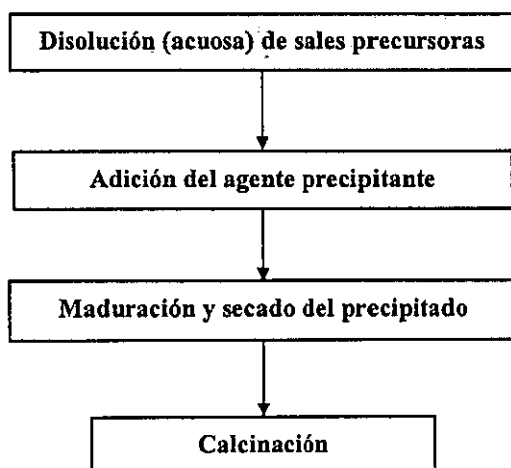


Figura 4 - Diagrama de flujo del método de coprecipitación.

3.3.2 - Método sol-gel

El proceso sol-gel es, indudablemente, uno de los campos más activos en la ciencia y tecnología de materiales cerámicos, como se puede observar por el gran número de síntesis que actualmente se están realizando por este método.^(2,9,10) En los últimos años se han venido desarrollado importantes trabajos de investigación en esta área, dentro de los que cabe destacar los referentes a la síntesis y caracterización física tanto de los geles como de los materiales sintetizados.^(11,12) Dentro de esta línea de investigación, el método sol-gel surge como una vía que proporciona excelentes resultados en la fabricación de vidrios y materiales cerámicos con respecto

al método tradicional,^(13,14,15) y aunque esta ruta de síntesis fue utilizada desde hace más de cuarenta años, no había tenido una aplicación tan amplia como en las últimas décadas (1980 a la fecha). Este desarrollo se ha debido, en gran parte, a que este método permite obtener y dar respuesta a la demanda de materiales con propiedades y aplicaciones específicas como es la generación de materiales avanzados con aplicaciones estructurales, ópticas y/o electrónicas.

La metodología sol-gel, aunque no es la única vía alternativa al procesado tradicional cerámico (ya que hay otros métodos como la vía hidrotermal, plasma, láser, depósito químico en fase de vapor, entre otras), presenta la ventaja de obtener materiales a temperaturas más bajas, con una elevada pureza y un alto grado de homogeneidad.⁽¹⁶⁾ También, los procesos de síntesis por vía sol-gel proporcionan una mejor homogeneización de los reactantes a escala submicrométrica, lo que repercute significativamente en la disminución de las temperaturas y tiempos de síntesis. Esta mayor reactividad hace que se pueda mantener la estequiometría nominal de partida, evitando la pérdida de materiales fácilmente volátiles.

En la denominación de proceso sol-gel se incluyen todas aquellas técnicas que utilizan un sol o un gel como etapa intermedia en la obtención de un determinado material.

El proceso sol-gel presenta muchas variaciones pero básicamente supone las etapas indicadas en la figura 5.

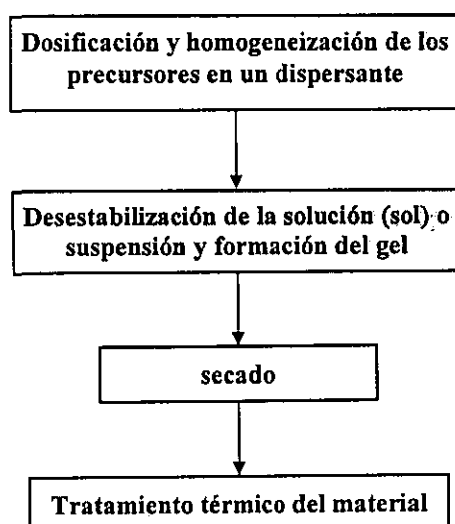


Figura 5 - Diagrama general del procesado sol-gel.

En la primera etapa se produce la homogeneización de las cantidades estequiométricas de los precursores en un disolvente, para obtener una suspensión (sol) que contenga los iones necesarios para la formación del producto deseado. Posteriormente el sol se desestabiliza para formar el gel, el cual podrá ser un gel coloidal o un gel polimérico.⁽¹⁾

3.3.2.1 - Sol-gel coloidal⁽⁸⁾

Este método es muy similar al de coprecipitación, y la diferencia consiste en que se parte de una disolución coloidal o sol y se llega a un gel y no a un precipitado. Un sol o dispersión coloidal es una suspensión en donde se encuentran dispersas partículas que tienen un tamaño no superior a $0.1 \mu\text{m}$ y son estables gracias a la absorción de una serie de contraiones en la superficie de las partículas, manteniéndose en suspensión por fuerzas repulsivas. Así pues, de forma general, la estabilidad de la dispersión coloidal se debe a que las fuerzas de solvatación que actúan sobre la partícula coloidal (interacciones partícula-disolvente) son mayores que las fuerzas de precipitación o agregación (interacción partícula-partícula).

La disolución coloidal se desestabiliza mediante una floculación seguida de una coagulación de los flóculos, formando posteriormente una superestructura o "gel". Esto se consigue mediante el cambio del pH, eliminación del disolvente, u otros medios. Son estos agentes desestabilizantes los que provocan la transición de sol a gel. El nivel de homogeneidad que se consigue en el gel coloidal es el de las partículas del sol (alrededor de $0.1 \mu\text{m}$). El gel obtenido se seca y posteriormente se calcina. Dichas etapas se pueden resumir en la figura 6.

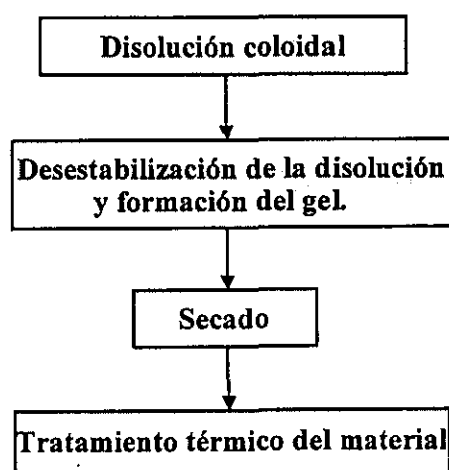


Figura 6 - Diagrama del procesado sol-gel coloidal.

3.3.2.2 - Sol-gel polimérico

Este método se basa en los procesos de hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos, con fórmula general $M(OR)_n$, donde M es un catión metálico y R es un grupo alquilo, conduciendo a una mezcla de homogeneidad molecular o atómica. Este proceso de hidrólisis/polimerización se realiza de manera simultánea: $[M(OR)_n]_x + [M'(OR')_n]_x$.

Cuando se trabaja con sistemas multicomponentes (con alcóxidos de M, M', M'', etc.) el objetivo es conseguir enlaces M-O-M' donde los cationes estén enlazados a nivel molecular. Esta es la forma de conseguir homogeneidad molecular (de ahí el nombre de gel polimérico).

Las principales características de los alcóxidos son:

- poseen un grupo OR lábil,
- tienen solubilidades elevadas en disolventes orgánicos,
- son fácilmente hidrolizables. Si los distintos alcóxidos se hidrolizan a velocidades diferentes, se pueden armonizar las cinéticas de hidrólisis con la adición de modificadores, ya que es necesario que los procesos de hidrólisis sean simultáneos a los de condensación con el fin de obtener mayor homogeneidad de pre-enlaces entre los cationes componentes.

En la condensación pueden ocurrir tres tipos de reacciones que pueden dar como resultado la formación de pre-enlaces: oxolaciones, alcoxolaciones y olaciones.

El éxito de la obtención de geles poliméricos depende principalmente del control adecuado de las velocidades relativas de hidrólisis y condensación. Se deben tener en cuenta varios parámetros para asegurar este control:

- precursores: ser solubles en el medio de reacción y además lo suficientemente reactivos (dependiendo del tamaño y electronegatividad del metal),
- razón molar agua/alcóxido: el contenido de agua de la disolución afecta críticamente a la velocidad de hidrólisis en relación a la condensación y también afecta a la disolución, dificultando muchas veces la transparencia en los geles,
- selección adecuada del disolvente: influirá en las reacciones de hidrólisis y condensación, y en muchos casos el tamaño de partícula y porosidad final del producto

va a depender mucho del disolvente utilizado, y con ello de la obtención o no del material deseado,

- catalizador: el uso de catalizadores influye en la rapidez de gelificación y producir grandes efectos en la microestructura del material,
- otros factores son: concentración (trabajar a alta dilución puede evitar la agregación en general), el impedimento estérico de los grupos R, la temperatura y el pH.

La penúltima etapa de este tipo de síntesis es el secado del gel. Dependiendo del método seguido para la eliminación del disolvente se formarán productos con una determinada densidad. El proceso de densificación del gel depende, principalmente, de su microestructura que a su vez es resultado de los procesos de gelificación, envejecimiento y condiciones de secado.

Finalmente, una vez seco el gel se somete a calcinación, siguiendo los ciclos térmicos diseñados previamente. Dependiendo de la naturaleza del gel y de las condiciones de su formación, algunas de las siguientes reacciones pueden tener lugar durante la calcinación:

1. descomposición de sales
2. combustión de grupos orgánicos
3. absorción o desorción del solvente en grietas de microporos
4. deshidratación
5. formación de microporos o grandes cavidades por el desprendimiento de gases
6. eliminación de microporos
7. sinterización y densificación

Durante el proceso de calcinación de los geles además de las reacciones de condensación y combustión, también se dan los fenómenos de sinterización y densificación. ^(8,15)

En la figura 7 se detalla esquemáticamente las etapas que habitualmente se siguen en la síntesis por el método gel-polimérico.

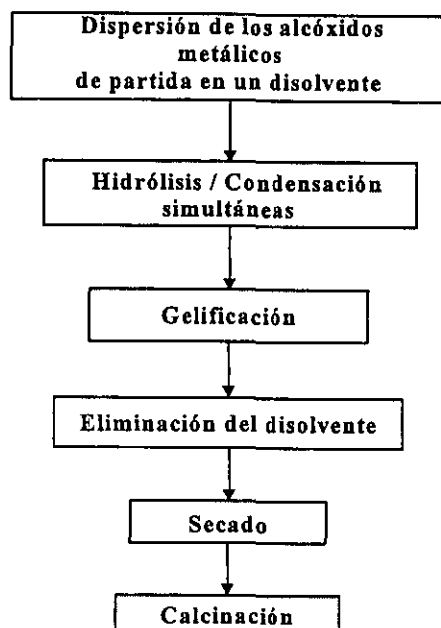


Figura 7 - Diagrama de flujo del método del gel polimérico.

4 - ANTECEDENTES

4.1 - Pigmentos Cerámicos ⁽¹⁶⁾

Un pigmento cerámico es una sustancia inorgánica que mezclada en proporciones alrededor del 5% en peso con matrices vítreas, genera la coloración uniforme de las mismas. Además, debe presentar las siguientes características:

1) Debe ser una estructura cristalina estable a altas temperaturas. De acuerdo a su estabilidad térmica se pueden diferenciar entre pigmentos de baja y alta temperatura. Los primeros son empleados en materiales cerámicos para decoración de vajilla doméstica en segunda o tercera cocción, en revestimiento cerámicos y pavimentos de gres. Los pigmentos de alta temperatura son utilizados en cerámica fina, loza, porcelana y también para pigmentación en monococción bajo cubierta.

2) Ser materiales insolubles en el vidriado matriz en el cual se adiciona el colorante. El pigmento se añade a un esmalte cerámico de naturaleza básicamente vítrea y debe mantener su entidad estructural en la cocción, produciendo la coloración homogénea en la matriz.

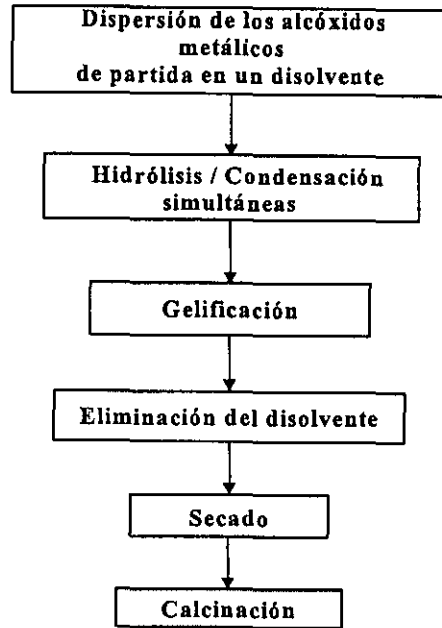


Figura 7 - Diagrama de flujo del método del gel polimérico.

4 - ANTECEDENTES

4.1 - Pigmentos Cerámicos ⁽¹⁶⁾

Un pigmento cerámico es una sustancia inorgánica que mezclada en proporciones alrededor del 5% en peso con matrices vítreas, genera la coloración uniforme de las mismas. Además, debe presentar las siguientes características:

1) Debe ser una estructura cristalina estable a altas temperaturas. De acuerdo a su estabilidad térmica se pueden diferenciar entre pigmentos de baja y alta temperatura. Los primeros son empleados en materiales cerámicos para decoración de vajilla doméstica en segunda o tercera cocción, en revestimiento cerámicos y pavimentos de gres. Los pigmentos de alta temperatura son utilizados en cerámica fina, loza, porcelana y también para pigmentación en monococción bajo cubierta.

2) Ser materiales insolubles en el vidriado matriz en el cual se adiciona el colorante. El pigmento se añade a un esmalte cerámico de naturaleza básicamente vítrea y debe mantener su entidad estructural en la cocción, produciendo la coloración homogénea en la matriz.

3) Deben ser materiales con buenas propiedades físicas que no modifiquen las características de resistencia mecánica a la abrasión, cuarteo y a la acción de agentes atmosféricos de la matriz.

Estructuralmente, un pigmento cerámico está formado por una red huésped donde se integra el componente pigmentante o cromóforo (normalmente un catión de transición) y los posibles componentes modificadores que estabilizan, confieren o reafirman las propiedades pigmentantes como son el poder pigmentante y el tono del color.

La estructura cristalina donde se va alojar el elemento cromóforo puede ser simple, por ejemplo óxidos de metales de transición y tierras raras Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , etc., o bien pueden ser estructuras complejas, con una amplia variedad cristalográfica, como ocurre en la estructura granate.

Como se ha comentado anteriormente, los denominados pigmentos constituyen un tipo especial de material cerámico que presenta gran resistencia a temperaturas elevadas así como a los medios corrosivos que se presentan durante el proceso de cocción de una pieza cerámica. Una guía general para el estudio y desarrollo de este tipo de materiales es aquella que, haciendo uso del binomio estructura-composición, permite encontrar una serie de materiales con otro tipo de propiedades. Desde esta perspectiva, las propiedades de un sistema pigmentante vendrán determinadas por su cristalografía y su termodinámica, entendiendo en este caso que nos referimos tanto al sistema pigmentante aislado como al sistema constituido en el material cerámico en su conjunto, es decir, pigmento-vidriado-fundente-otros colores.

En el desarrollo de nuevos sistemas pigmentantes, tomando en cuenta la relación estructura-composición de las fases cristalinas que los constituyen, se pueden seguir dos vías generales:

- 1.- Obtener nuevas estructuras que puedan alojar a los cationes cromóforos.
- 2.- Profundizar en conocimiento de las estructuras que actualmente sirven como redes huésped de los sistemas actuales de manera que, al modificarlas, podamos ampliar la paleta actual de color y así mejorar su estabilidad.

Cabe mencionar que, aunque en las últimas décadas se han encontrado nuevos sistemas pigmentantes, la frecuencia con la que se descubre uno de ellos es de alrededor de uno cada veinte

años, siendo la última gran aportación la del caso de los pigmentos azul turquesa de circón-vanadio, $ZrSiO_4-V$, en 1948. Dicha estructura sirvió de base para el desarrollo de una serie de pigmentos como son el amarillo de praseodimio-circón en la década de los cincuenta, el coral de hierro circón, $ZrSiO_4-Fe$, en la década de los sesenta y el rojo de sulfoseleniuro de cadmio, $CdSeS-ZrSiO_4$, en los setenta.

De acuerdo con el nivel adquirido en las investigaciones actuales, los pigmentos se pueden dividir en cuatro grupos:

- a) Pigmentos estructurales. En ellos el agente cromóforo está integrado en la propia estructura, que es estable frente a los vidriados. Los pigmentos basados en la red del granate como el verde victoria de urovita, espinela de cobalto aluminio o el silicato de cobalto con la red de la willemita serían ejemplos de estos pigmentos.
- b) Soluciones sólidas de un cromóforo en una red huésped. En este caso el ion (usualmente de metales de transición) se incorpora en la red substituyendo algunos de los cationes formadores de la red cristalina, como es el caso del azul de vanadio-circón, el amarillo de praseodimio-circón y rosa de cromo-estaño en el esfeno.
- c) Pigmentos de oclusión o encapsulados. En este caso los cristales de la sustancia cromófora están encapsulados dentro de un cristal huésped. Como ejemplo se pueden mencionar las combinaciones de circón-sulfoseleniuro de cadmio (rojo), el coral de hierro-circón y el violeta de oro-circón.
- d) Pigmentos mordientes. En estos, el cromóforo está incorporado superficialmente en la estructura receptora, por ejemplo en el caso del amarillo de circona-vanadio.

Desafortunadamente la naturaleza de muchos pigmentos aun no es del todo clara, por lo que pigmentos considerados, de acuerdo a la anterior clasificación, como del tipo b o d presentan serios problemas en la estabilidad de la tonalidad puesto que varía su poder pigmentante con la temperatura, lo que imposibilita su uso con esmaltes de alta temperatura ya que se descomponen o volatilizan en el seno de la matriz, como es el caso, entre otros, del coral obtenido por vías tradicionales, del verde de cromo o del azul de cobalto, etc.

La razón de estos problemas puede atribuirse al hecho de que los pigmentos son de tipo encapsulado, y el grado de encapsulamiento depende, en gran medida, de la vía de síntesis utilizada para obtener el pigmento. Así por ejemplo, en el caso del sulfoseleniuro de cadmio-circón, la utilización de la vía tradicional sólo permite atrapar de 1 a 2 % de cadmio en la red del circón, por lo que el pigmento es inestable y aunque presenta coloraciones rojas, éstas no tienen el color rojo característico asociado a los pigmentos de cadmio. Para conseguir efectividades en el proceso de encapsulamiento, es necesario utilizar vías de síntesis alternativas como las del sol-gel.

4.2 - Clasificación de los pigmentos cerámicos

Se han realizado varios intentos para establecer con claridad un criterio racional de clasificación de los pigmentos cerámicos. Así, una primera clasificación se hizo atendiendo al color que imparten los pigmentos,⁽¹⁷⁾ ésta se resume en la figura 8. Estos criterios, sin embargo, no parecen ser muy adecuados bajo el punto de vista químico o estructural.

En 1968 W.D.J. Evans,⁽¹⁸⁾ ofreció una clasificación sistemática de pigmentos cerámicos basada en la estructura cristalina de la que se presenta un esquema en la figura 9. Por la forma física en la que se produce la coloración en el esmalte, podemos dividirlos en colores solubles y colores insolubles; los solubles están producidos por los iones de los elementos de transición y dan esmaltes coloridos en los que fluye el color propio del soporte cerámico. Los insolubles se obtienen mediante compuestos que presentan una baja solubilidad dentro del esmalte quedando en suspensión dispersa en el mismo. Estos colores insolubles, se dividen, según Evans, en colores producidos por metales, por compuestos no óxidos y por óxidos.

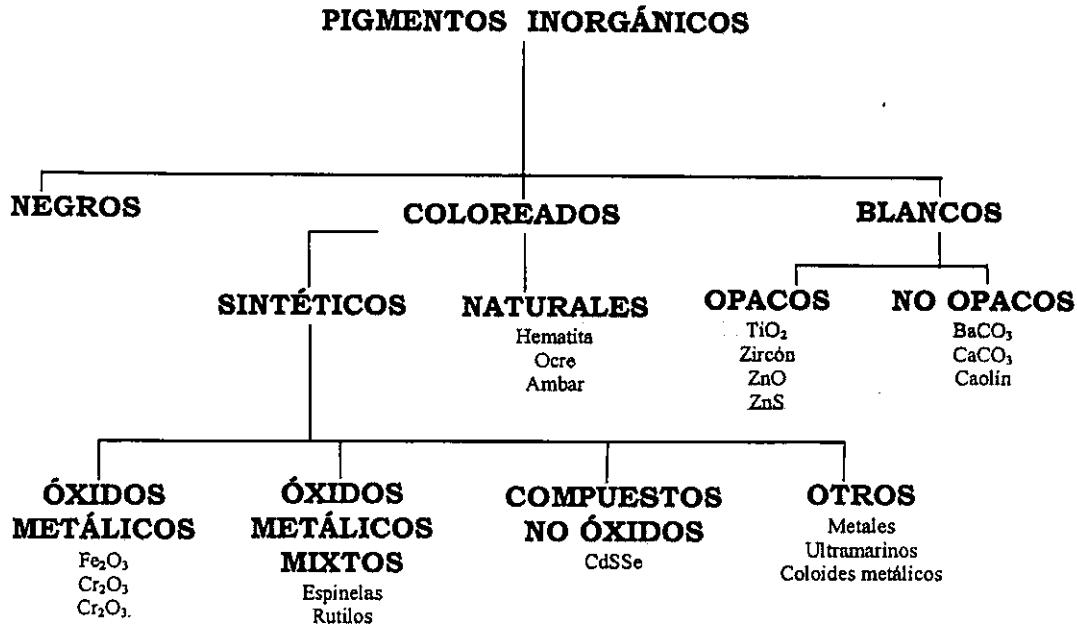


Figura 8 - Clasificación de los pigmentos cerámicos según el color.

La coloración por metales viene dada en función de su estado coloidal en el esmalte o en el vidrio. Cuando el tamaño de partícula en estos coloides está próximo a la longitud de onda de la luz incidente hay dispersión y transmisión y según el tamaño dispersan unas radiaciones y dejan pasar otras. Un caso concreto lo tenemos en el cobre coloidal; si las partículas de éste son muy pequeñas el color que se observa es amarillo, con partículas de tamaño mediano el color es rojo y a medida que se aumenta el tamaño se vuelve más oscuro.

De los pigmentos no óxidos podemos decir que se utilizan más en vidrio que en cerámica. Con el vidrio se utilizan los sulfuros de antimonio (rojos), de molibdeno (verdes), de hierro (marrón), de telurio (púrpura), de fósforo (rojos), carbón (ámbar), etc. También el sulfuro de cadmio y la solución sólida CdS-CdSe. Estos dos últimos también se utilizan en cerámica con esmaltes apropiados para ellos y puede mezclarse en todas proporciones para dar una gama de colores desde el amarillo hasta el rojo y grana según la proporción de selenio.

La mayor parte de los pigmentos óxidos se presentan en forma de cristales de silicatos, espinelas, granates, rutilos, etc.

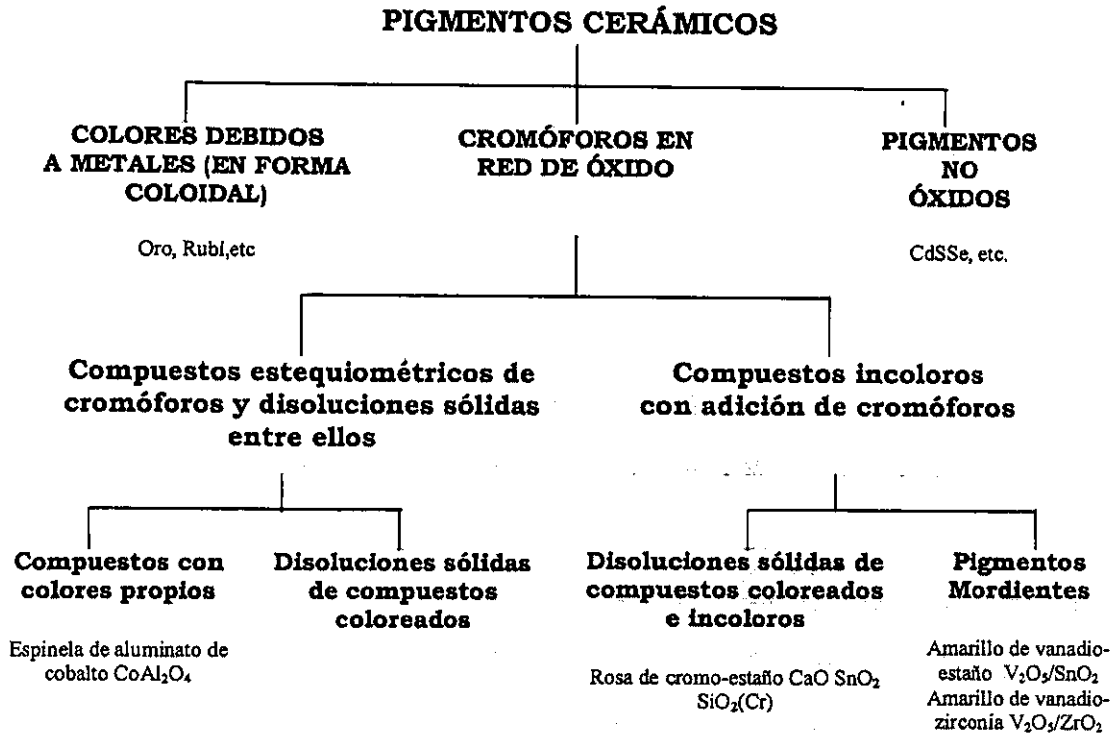


Figura 9 - Clasificación de pigmentos cerámicos de Evans.

La clasificación más racional de estos materiales se ha realizado últimamente con base a los requerimientos de la "Toxic Substances Control Act. (TSCA)", ley norteamericana 94-469, que incluye a todas las sustancias químicas, sean tóxicas o no, que son procesadas, manufacturadas o importadas a los Estados Unidos. El problema básico era como cumplir con las exigencias del inventario de la TSCA, es por ello que en septiembre 1977, representantes de fabricantes de pigmentos cerámicos reunidos bajo los auspicios de la "Dry Color Manufacturers Assn. Ecology Committee (DCMA)", reunieron todos los colores cerámicos fabricados desarrollando una terminología uniforme. La clasificación resultante, conocida como DCMA,⁽¹⁹⁾ tiene un criterio de clasificación químico-estructural, y se presenta en la tabla I.

Tabla I - Clasificación estructural de los pigmentos cerámicos por la DCMA.

Número DCMA	Nombre y estructura cristalina
	I. Badeleyita
1-01-4	Badeleyita amarilla de circonio-vanadio, $(Zr, V)O_2$
	II. Borato
2-02-1	Borato púrpura de cobalto-magnesio, $(Co, Mg)B_2O_3$
	III. Corindón-Hematita
3-03-5	Corindón rosa de cromo alúmina, $(Al, Cr)_2O_3$
3-04-5	Corindón rosa de manganeso-alúmina, $(Al, Mn)_2O_3$
3-05-3	Hematita verde oscura de plomo
3-06-7	Hematita marrón de hierro
	IV. Granate
4-07-3	Granate verde victoria, $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$
	V. Olivino
5-08-2	Olivino azul de silicato de cobalto, Co_2SiO_4
5-45-3	Olivino verde de silicato de níquel, Ni_2SiO_4
	VI. Periclasa
6-09-8	Periclasa gris de cobalto-níquel, $(Co, Ni)O$
	VII. Fenancita
7-10-2	Fenancita azul de silicato de cobalto-cinc, $(Co, Zn)_2SiO_4$
	VIII. Fosfato
8-11-1	Fosfato violeta de cobalto, $Co_3(PO_4)_2$
8-12-1	Fosfato violeta de cobalto-litio, $LiCoPO_4$
	IX. Priderita
9-13-4	Priderita amarillo-verdosa, $Ba_3Ni_2Ti_{17}O_{39}$
	X. Pirocloro
10-14-4	Pirocloro amarillo de antimonio de plomo, $Pb_2Sb_2O_7$
	XI. Rutilo-Casiterita
11-15-4	Rutilo amarillo de níquel, titanio y antimonio $(Ni, Ti, Sb)O_2$
11-16-4	Rutilo amarillo de níquel, titanio y niobio, $(Ni, Ti, Nb)O_2$
11-17-6	Rutilo ante de titanio, cromo y antimonio, $(Ti, Cr, Nb)O_2$
11-18-6	Rutilo ante de titanio, cromo y niobio, $(Ti, Cr, Nb)O_2$
11-19-6	Rutilo ante de titanio, cromo y wolframio, $(Ti, Cr, W)O_2$
11-20-6	Rutilo ante de titanio, manganeso y antimonio, $(Ti, Mn, Sb)O_2$
11-21-8	Rutilo gris de titanio, vanadio y antimonio, $(Ti, V, Sb)O_2$
11-22-4	Casiterita amarilla de estaño-vanadio, $(Sn, V)O_2$
11-23-4	Casiterita roja de romo-estaño, $(Sn, Cr)O_2$
11-24-8	Casiterita gris de estaño-antimonio, $(Sn, Sb)O_2$
11-46-7	Rutilo marrón de Ti-Sb-Cr-Mn, $(Ti, Sb, Cr, Mn)O_2$
11-47-7	Rutilo marrón de titanio, niobio y manganeso, $(Ti, Nb, Mn)O_2$
	XII Esfena
12-25-5	Esfena carmín de estaño-cromo $CaSnSiO_3 \cdot Cr_2O_7$
	XIII Espinela
13-26-2	Espinela azul de aluminato de cobalto, $CoAl_2O_4$
13-27-2	Espinela gris-azul de estannato de cobalto, Co_2SnO_4
13-28-2	Espinela azul de aluminato de cobalto y zinc, $(Co, Zn)Al_2O_4$
13-29-2	Espinela verde-azul de cromo aluminato de cobalto, $Co(Al, Cr)_2O_4$
13-30-3	Espinela verde de cromato de cobalto, $CoCr_2O_4$
13-31-3	Espinela verde de titanato de cobalto, Co_2TiO_4
13-32-5	Espinela rosa de cromo-aluminato de cinc, $Zn(Al, Cr)_2O_4$
13-33-7	Espinela marrón de hierro-cromo, $Fe(Fe, Cr)_2O_4$
13-34-7	Espinela marrón de titanato de hierro, Fe_2TiO_4
13-35-7	Espinela marrón fe ferrita de níquel, $NiFe_2O_4$
13-36-7	Espinela marrón deferrita de cinc, $(Zn, Fe)Fe_2O_4$
13-37-7	Espinela negra de cromita de cinc-hierro $(Zn, Fe)(Fe, Cr)_2O_4$
13-38-9	Espinela negra de cromita de cobre, $CuCr_2O_4$
13-39-9	Espinela negra de hierro-cobalto, $(Fe, Co)Fe_2O_4$
13-40-9	Espinela negra de cromita de cobalto hierro, $(Fe, Co)(Fe, Cr)_2O_4$
13-41-9	Espinela negra de ferrita de manganeso, $(Fe, Mn)(Fe, Mn)_2O_4$
13-48-7	Espinela marrón de manganeso, hierro y cromo, $(Fe, Mn)(Fe, Mn, Cr)_2O_4$
13-49-2	Espinela azul de aluminio, estaño y cobalto, $(Sn, Co)(Al, Co)_2O_4$
13-50-9	Espinela negra de níquel, hierro y cromo, $(Ni, Fe)(Fe, Cr)_2O_4$
13-51-7	Espinela marrón de cinc, cromo y manganeso, $(Zn, Mn)(Mn, Cr)_2O_4$

Tabla I - continuación.

Número DCMA	Nombre y estructura cristalina
	XIV Circón
14-42-2	Circón azul vanadio-zirconio, (Zr,V)SiO ₄
14-43-4	Circón amarillo de praseodimio-zirconio, (Zr,Pr)SiO ₄
14-44-5	Circón rosa de hierro-zirconio, (Zr,Fe)SiO ₄

4.3 - Pigmentos cerámicos de circón

El descubrimiento del primer pigmento de circón (circón-vanadio) en 1948 por Seabring fue uno de los avances más significativos, en el área de los pigmentos cerámicos, que se logró en este siglo. Estos pigmentos han sido de gran interés ya que presentan una gran estabilidad química y térmica, la cual es atribuida a la estructura cristalina que presenta el circón y que ha permitido desarrollar nuevos pigmentos al aceptar diferentes iones metálicos como impurezas, así como concentraciones de éstas, para obtener pigmentos con diferentes colores y tonalidades; así, de la mezcla del circón con el vanadio se obtienen pigmentos de coloración azul turquesa y verde, rosas corales de hierro circón, ZrSiO₄-Fe, en la década de los 60, el rojo de sulfoseleniuro de cadmio-circón, SseCd- ZrSiO₄, en los setenta y a últimas, fechas los grises claros y oscuros de carbón-circón. ^(20,21,22,23)

Actualmente estos pigmentos son preparados a nivel industrial por el clásico método cerámico, pero se requiere el uso de grandes cantidades de mineralizadores como halogenuros de metales alcalinos. Como ya se comentó en el capítulo 3, el uso de mineralizadores conlleva una gran repercusión medioambiental, por lo que se debe evitar o intentar disminuir su utilización.

4.4 - Detalles estructurales del circón: ZrSiO₄

La estructura del circón está relacionada con la del granate y consiste de cadenas alternadas de tetraedros de |SiO₄| y dodecaedros de |ZrO₈| que comparten aristas a lo largo del eje c, figura 10. Las cadenas están unidas lateralmente por la compartición de aristas entre los dodecaedros; cada poliedro de |ZrO₈| comparte dos aristas con los grupos |SiO₄|, cuatro aristas con los otros dodecaedros y forma cadenas de dodecaedros a lo largo del eje b. ⁽²⁴⁾ La celda unitaria tiene los siguientes parámetros: a= b= 6.604 Å, c= 5.979 Å; el grupo espacial es I4₁/amd. El poliedro |SiO₄|, en el circón, tiene una simetría T_d, donde el oxígeno está coordinado en un arreglo planar por un Si

a una distancia de 1.622 Å y a dos Zr a 2.131 y 2.268 Å respectivamente. El poliedro de $[\text{ZrO}_8]$ puede ser descrito como un dodecaedro triangular, ⁽²⁵⁾ que posee una simetría D_{2d} .

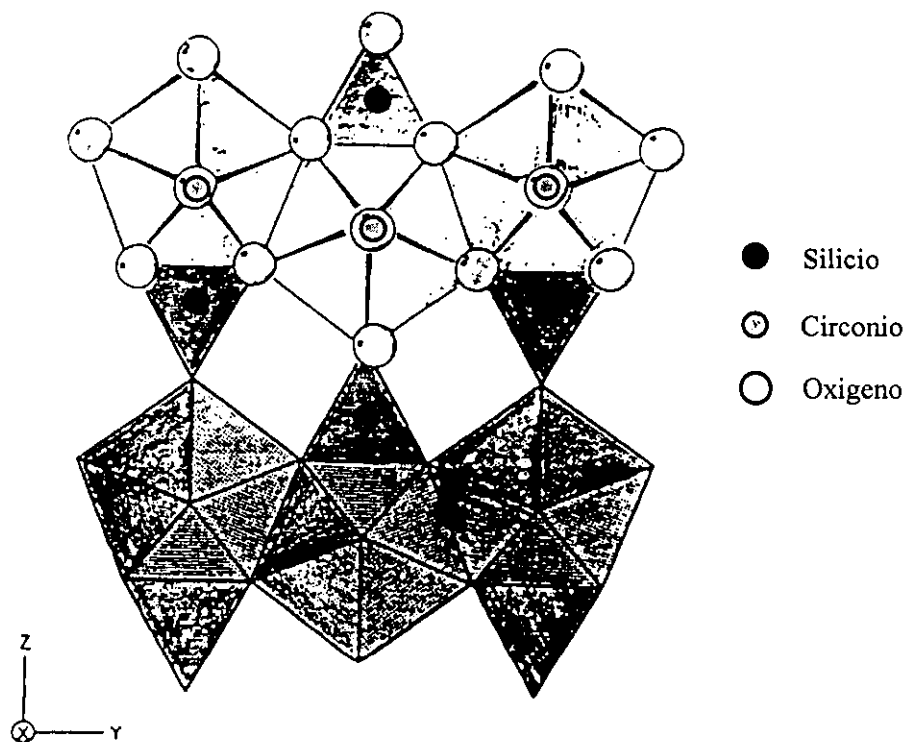


Figura 10 - Cadenas de dodecaedros de $[\text{ZrO}_8]$ intercaladas con tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ extendiéndose paralelamente al eje c (100).

4.5 - Pigmentos de circon-Fe

Particularmente, los pigmentos de circon-Fe son algunos de los pigmentos cerámicos que recientemente han sido objeto de estudio por diversos grupos de investigación a nivel mundial ^(6,26,27,28,29), debido a que el mecanismo de formación de dichos pigmentos, planteado en 1960 por Eppler, no es muy claro y presenta algunas controversias. Dentro de las que podemos destacar, es el análisis, poco fundamentado, que hace con los resultados obtenidos por medio del análisis térmico diferencial; así como cuando se afirma que tanto la temperatura de síntesis como en el color obtenido en los pigmentos, se ven favorecidos si primero se realiza una precalcificación de las especies ZrO_2 y Fe_2O_3 .

Mecanismo de formación

En 1970 Eppler⁽³⁰⁾ propone un mecanismo para la formación de los pigmentos de circón-vanadio cuando se emplean fluoruros de metales alcalinos en su síntesis. Dicho mecanismo está basado en la técnica de marcado (Técnica Marker), la cual consiste en separar las fases de ZrO_2 y SiO_2 , que previamente se han mezclado con un mineralizador (LiF o NaF), para posteriormente ser colocadas en un crisol, donde las fases han sido separadas por medio de un alambre de platino. Esto se hace con el objetivo de observar si se presenta un movimiento iónico de las especies de Zr^{4+} y Si^{4+} en las dos direcciones; lo cual se comprueba si es que la fase circón se forma en ambas capas.

Otra opción, es que el mecanismo se lleve a cabo por difusión en fase vapor de alguna de las especies, que se comprobará si el producto de la reacción se forma únicamente en la interfase de separación. Esto último es lo que se ha presentado en los pigmentos de circón-vanadio⁽³¹⁾ y circón praseodimio,⁽³²⁾ donde los precursores de vanadio o praseodimio, conjuntamente con los mineralizadores, se han dispersado homogéneamente en cada una de las fases reactantes (ZrO_2 y SiO_2), y al examinar los productos de la reacción se observa que la capa de sílice presenta una coloración blanca mientras en la interfase, así como la periferia, de la capa de circonia se forma el pigmento azul de circón-vanadio, figura 11.

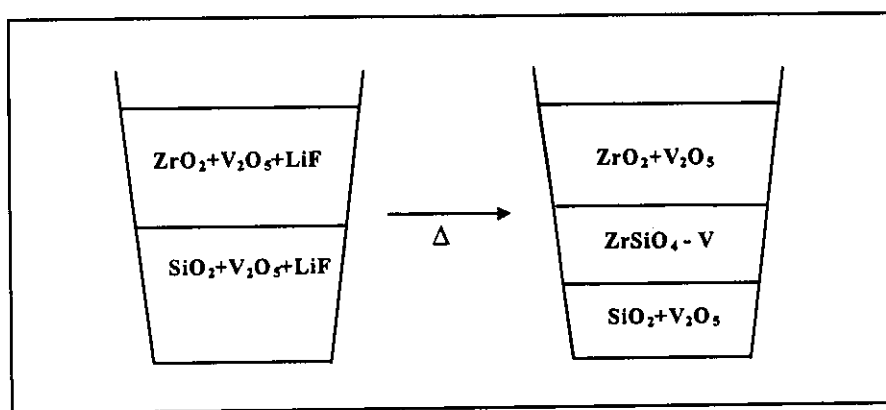
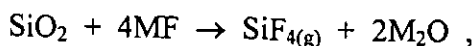


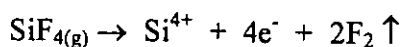
Figura 11 - Representación esquemática de la técnica Marker.

De acuerdo al mecanismo de síntesis propuesto por Eppler,⁽³⁰⁾ la formación del circón, a partir de sus óxidos (ZrO_2 y SiO_2) en presencia de un halogenuro, que generalmente es LiF, la reacción inicial ocurre entre el SiO_2 y el mineralizador, produciéndose especies volátiles de SiF_4 :

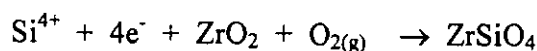


de esta forma, los iones Si son transportados hacia la interfase del ZrO_2 donde pueden ocurrir los siguientes procesos que llevan a la formación del circón:

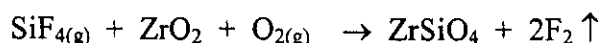
1) al llegar el SiF_4 a la interfase de productos, según el modelo de difusión iónica, se descompone de acuerdo a la siguiente reacción:



Posteriormente, los electrones y los iones silicio pasan a través de la capa de producto mediante un proceso de difusión, donde reaccionan con la circonia dando lugar a la formación del circón:



2) En el segundo caso, según el modelo de transporte en fase vapor, el SiF_4 , conjuntamente con el oxígeno, son transportados a través de poros, a la interfase del ZrO_2 donde se lleva a cabo la formación del circón



Para esta clase de pigmentos, el color depende de la cantidad de ion dopante (cromóforo) que puede ser atrapado en la red huésped. En el caso de los pigmentos de circón-vanadio y circón-praseodimio se ha encontrado la formación soluciones sólidas dentro del diagrama ternario, y se propone que el ion de transición se incorpora en los huecos octaédricos o en las posiciones que ocupa el silicio dentro de la red cristalina del circón.

En los rosas o corales de circón-Fe, se ha encontrado que el silicio reacciona con el fluoruro del mineralizador para formar la especie de SiF_4 y se ha propuesto que el Fe_2O_3 sirve de núcleo en la formación del circón, quedando encapsulado, sin formar parte en la red de éste último. Sin embargo, los estudios sobre la cinética de formación para estos pigmentos, reportada en la literatura, así como los detalles de la interacción entre el Fe_2O_3 y el circón aún no son claros.^(32,33,34)

En 1996 Qijie Yan⁽³⁵⁾ y sus colaboradores realizan la síntesis de diferentes composiciones, preparadas por el método de coprecipitación, en el sistema $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados por el método

de coprecipitación, para determinar la estructura y conducta de reducción que presentan cada una de las especies en este sistema. Dicho estudio está basado en las técnicas de difracción de rayos X, reducción a temperatura programada (RTP) y espectroscopía Mössbauer. Los resultados obtenidos muestran que la estructura y conducta de reducción de los óxidos de hierro y circonio, se ven afectados por la composición. El análisis por espectroscopía Mössbauer en muestras que contienen bajos porcentajes de hierro (menores al 20% atómico), sólo muestra la presencia de dos señales características de la especie paramagnética Fe^{3+} ; dichas especies son muy difíciles de reducir a Fe^0 al ser analizadas por RTP. En base a estos resultados, Yan ⁽³⁵⁾ infiere que los iones Fe^{3+} se encuentran dopando a la estructura cúbica de la circonia. Esto lo confirma al analizar composiciones con altos porcentajes de Fe_2O_3 (mayores al 70% atómico), donde sólo detecta la especie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tanto en el espectro de difracción de rayos X como en el de Mössbauer, esto indica que los iones Zr^{4+} entran a formar una solución sólida al estar dopando la estructura del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

En ese mismo año (1996) J. Berry y sus colaboradores ⁽²⁸⁾ reportan evidencias sobre la formación de una solución sólida, a concentraciones de hierro menores al 1% en masa, en los pigmentos de circón-hierro sintetizados a 1060 °C por el clásico método cerámico, y haciendo uso de mineralizadores (NaF, NaCl) para disminuir su temperatura de formación. La solución sólida formada es de tipo intersticial puesto que no observan ningún cambio en los parámetros en la red del circón; dicha solución sólida está basada en estudios realizados por difracción de rayos X, resonancia paramagnética electrónica y espectroscopía Mössbauer. Esta última técnica es fundamental para justificar la formación de la solución sólida en aquellas muestras cuyas concentraciones de Fe_2O_3 son muy bajas; el espectro Mössbauer registrado muestra una doble señal que es asociada a las especies paramagnéticas de Fe^{3+} , las cuales preferentemente se acomodan dentro de la estructura del circón. En muestras con altos porcentajes de Fe_2O_3 (mayores al 1% en masa), además de la introducción de átomos de hierro a la estructura del circón, también se observa la presencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, el cual queda ocluido por las partículas de ZrSiO_4 . Por lo tanto, el color en este tipo de pigmentos es asociado a la presencia de las especies de Fe^{3+} como las de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

En 1997 C.J. Serna ⁽²⁹⁾ y su grupo de colaboradores reportan, que en la síntesis de los pigmentos de $\text{ZrSiO}_4\text{-Fe}$, obtenidos por pirólisis de aerosoles, se lleva a cabo la formación de una solución sólida sustitucional entre la circonia tetragonal y el Fe_2O_3 . Esto lo comprueban al

determinar los parámetros de celda tetragonal de la fase ZrO_2 , donde se observa un decremento en los parámetros de dicha red, lo cual atribuyen a la formación de una solución sólida sustitucional, donde algunos átomos de circonio han sido remplazados por los átomos de hierro. En este proceso se generan vacancias que pueden favorecer la difusión limitada, lo cual explica el descenso en la temperatura de cristalización del circón dopado con hierro con respecto a la del circón puro.

Una vez formado el circón, a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, la única fase que detectan por espectroscopía Mössbauer es la de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, lo cual sugiere que la formación del circón va acompañada por una segregación térmica inducida de iones Fe^{3+} provenientes de la solución sólida previamente formada entre la circonia y el hierro. Dichas especies, al ser segregadas se transforman de la fase metaestable de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la cual es la que imparte la coloración rojiza en esta clase de pigmentos.

Por otro lado puntualizan que, al analizar por espectroscopía Mössbauer el pigmento sintetizado, no observan la presencia de una señal doble que indique la existencia de las especies de Fe^{3+} , como se ha reportado en la síntesis del mismo pigmento por vía cerámica.⁽²⁸⁾

Aunque el número de coordinación ocho no es muy común, en los últimos años ha aumentado rápidamente el número de compuestos que lo presentan y que, fundamentalmente, han sido analizadas por difracción de rayos-X. Dos factores favorecen este número de coordinación: el primero es que el tamaño del catión metálico sea lo suficientemente voluminoso como para acomodar con holgura a ocho ligantes relativamente pequeños. En segundo lugar, es necesario que el metal se encuentre en un alto estado de oxidación. Esta necesidad obedece al principio de electroneutralidad. La formación de ocho enlaces de tipo sigma hacia el metal en bajo estado de oxidación conduciría a un exceso de densidad electrónica en el metal. Los estados de oxidación comunes son, por lo tanto, de +3 o superiores.

Existen diferentes poliedros para la coordinación ocho. El más regular es el cubo, aunque las dos estructuras más comunes son la de antiprisma cuadrado y el dodecaedro triangular. Ambas se pueden considerar como distorsiones de la geometría cúbica simple. Desde el punto de vista de enlace valencia, la formación de un dodecaedro puede provenir de una hibridación sp^3d^4 . La teoría del campo cristalino y la teoría de los orbitales moleculares proporcionan esquemas semejantes, en los cuales tanto el antiprisma cuadrado como el dodecaedro producen un nivel no degenerado de menor energía (para aceptar uno o dos electrones d) y cuatro orbitales d en niveles más altos.⁽³⁶⁾

Aplicando, de forma general, la teoría del campo cristalino, se realiza un breve análisis del desdoblamiento que tendrían los orbitales d en el ion Fe^{3+} ante la posibilidad de que dicho ion pudiera incorporarse, sustituyendo a los átomos de circonio, dentro de la estructura del ZrSiO_4 para formar el pigmento cerámico de circón-hierro.⁽²⁸⁾

Considerando que inicialmente el ion Fe^{3+} (configuración electrónica d^5) se encuentra aislado (figura 12), los cinco orbitales d se encuentran degenerados, figura 13(a), diferenciándose entre sí sólo por su orientación en el espacio. Al colocar un campo de cargas negativas (aniones oxígeno) alrededor del ion metálico, aparecen fuerzas de atracción electrostática, pero al mismo tiempo se produce una repulsión entre el campo y los electrones del catión, es decir, los orbitales de éste experimentan un aumento de energía cuyo valor relativo depende de la intensidad y de la forma del campo. En el caso de que el catión se encuentre en el centro de un cubo y los aniones oxígeno en los vértices del mismo, figura 12, puede observarse que ahora los cinco orbitales d ya no tienen la misma energía puesto que los d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} están dirigidos en la dirección de los ligandos y los d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ entre ligandos; por tanto, los tres primeros experimentan un aumento de energía mayor que los últimos dos. La denominación E_g y T_2 , indica que está doble y triplemente degenerados, 13(b). El valor $10 Dq$ es la diferencia de energía entre los dos niveles energéticos. En el caso de que los iones oxígeno se encuentren rodeando al ion Fe^{3+} formando una geometría octaédrica, grupo puntual O_h , similar al que se presenta en el Fe_2O_3 , los orbitales d presentan el desdoblamiento mostrado en la figura 13 (c).

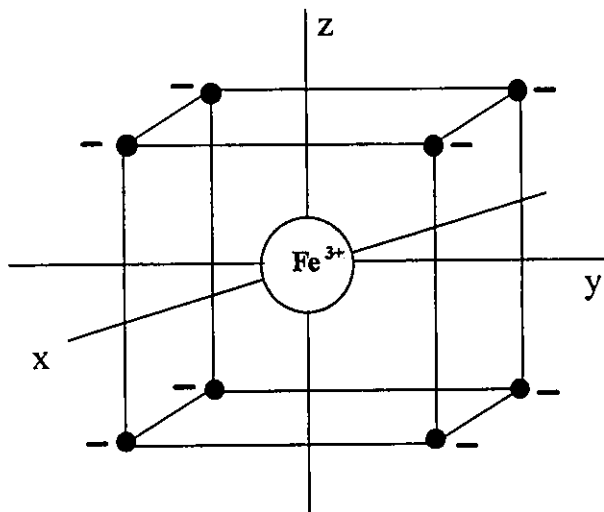


Figura 12. Ion Fe^{3+} rodeado por ocho aniones en una arreglo cúbico.

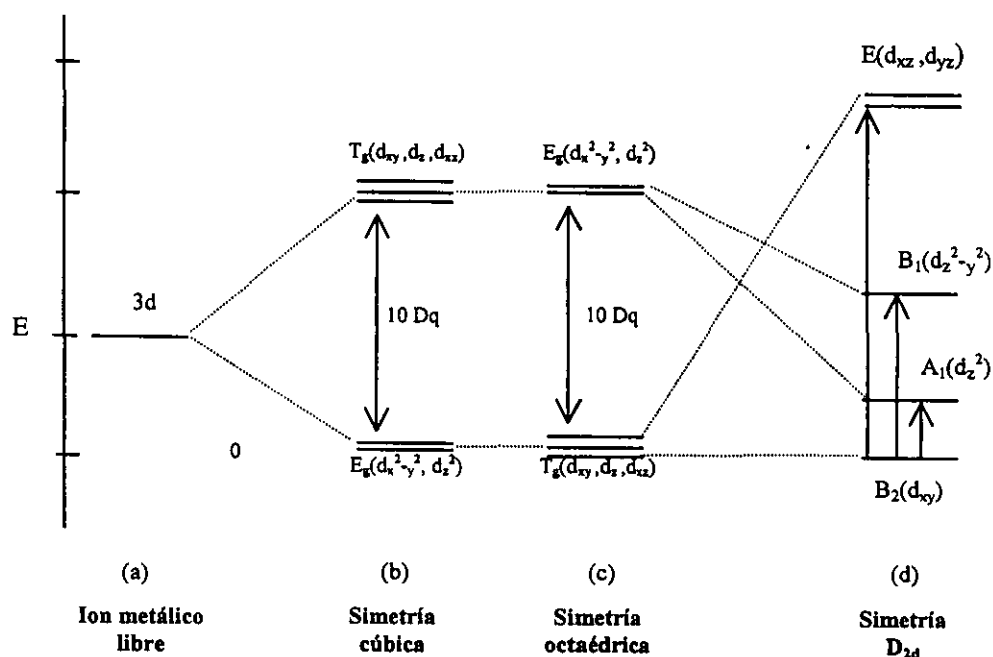


Figura 13. Niveles de energía de un ion de configuración $3d^5$ (a), en un campo de simetría cúbica (b), en un campo de simetría octaédrica O_h (c) y en un campo de simetría D_{2d} (d). $10Dq$: energía de separación entre los orbitales; E: estados con doble degeneración; A y B: estados únicos de energía.

La red de circón no es exactamente del tipo expresado en la figura 12, sino que posee una simetría cúbica modificada del tipo D_{2d} , que geoméricamente puede representarse en la figura 14. En dicha figura se observa que los iones oxígeno 1, 2, 7 y 8 están en el plano xz mientras que los 3, 4, 5 y 6 se encuentran en el plano yz . De acuerdo a la teoría de grupos de simetría y teniendo en cuenta la distancia interiónica se obtiene el dosdoblamiento de niveles dado por la figura 13(c), donde los orbitales d_{xz} y d_{yz} están doblemente degenerados (E) y tienen la máxima energía,⁽³⁷⁾ mientras el resto de los orbitales tienen un estado único de energía (tipos A y B).

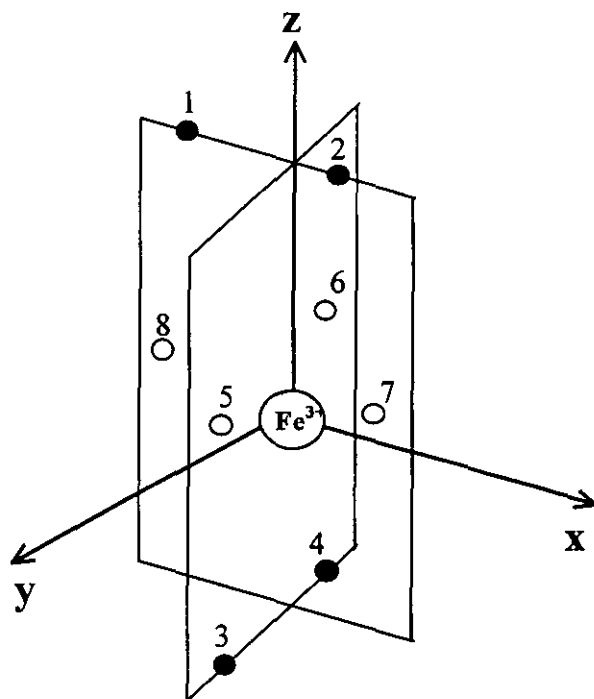


Figura 14. Ion Fe^{3+} en una simetría D_{2d} .

Al considerar que sólo se presentan interacciones electrostáticas en el modelo del campo cristalino se desprecia el carácter covalente de los enlaces formados al darse cierto traslape entre las funciones de onda de los orbitales s , p y d del metal con las funciones de onda de los ligandos. La teoría de los orbitales moleculares permite, mediante un análisis cualitativo, explicar los enlaces formados al proponer que éstos son el resultado de una combinación lineal de orbitales atómicos que conllevan a la construcción de orbitales moleculares. Aplicando la teoría de grupos es posible obtener las combinaciones lineales permitidas por simetría, obteniendo las representaciones irreducibles para cada orbital según las propiedades de simetría del mismo. Estas representaciones se pueden obtener de las tablas de caracteres para cada grupo puntual. Así, tomando en cuenta la tabla de caracteres del grupo puntual O_h , para el ion Fe^{3+} en una geometría octaédrica, es posible obtener las representaciones irreducibles de simetría de los orbitales del ion metálico. Se encuentra que el orbital s corresponde a la representación irreducible a_{1g} y los orbitales p_x , p_y , p_z tienen la representación irreducible t_{1g} , mientras que los orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_z^2 , por un lado y d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} por otro pertenecen a las representaciones e_g y t_{2g} respectivamente. Con base a lo anterior es posible construir el diagrama de orbitales moleculares para este ion, a escala cualitativa de energía, que se

presenta en la figura 15. Al plantear la existencia de dos series de orbitales separados por una diferencia energética $10Dq$ es posible atribuir a diferentes transiciones electrónicas, como $t_{1g}^* \leftarrow a_{1g}$, las bandas observadas en el espectro visible para este sistema.⁽³⁶⁾

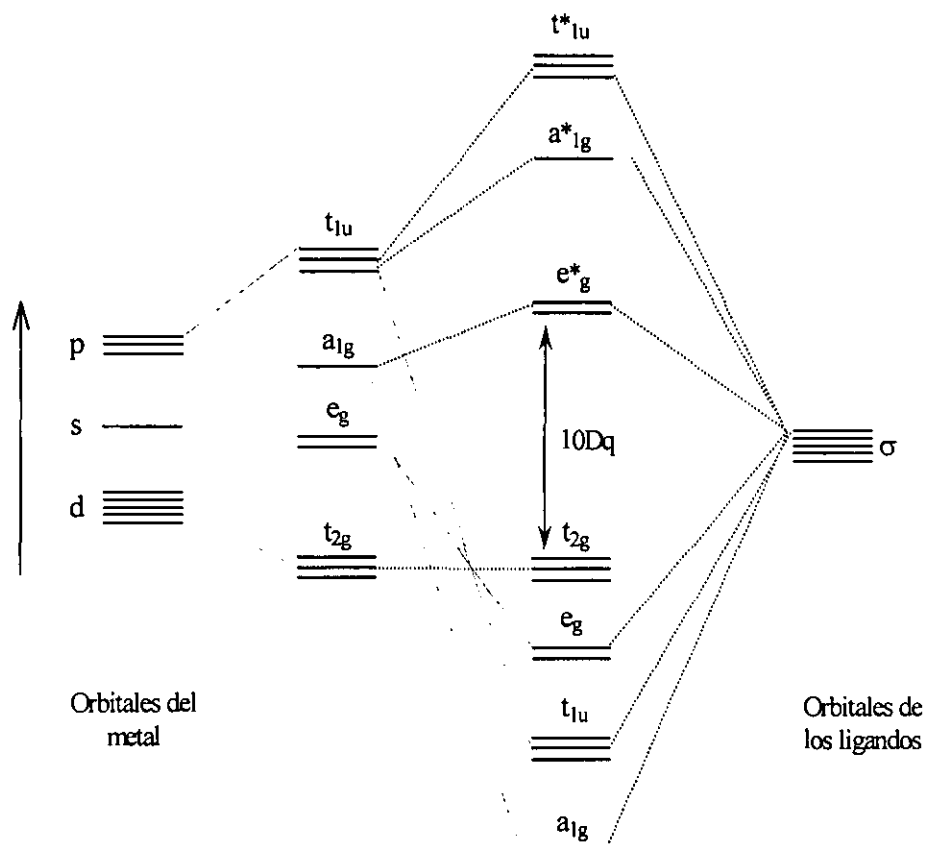


Figura 15. Diagrama de orbitales moleculares para el ion Fe^{3+} (configuración $3d^5$) en un entorno octaédrico de iones oxígeno.

4.6 - Polimorfismo de los óxidos empleados

A continuación se mencionan algunas de las características más importantes de los óxidos utilizados, en la síntesis de los pigmentos de circón-Fe por el método cerámico.

Circonia: ZrO₂

El ZrO₂ presenta diferentes formas polimórficas que tienen gran importancia tanto a nivel científico como industrial.⁽³⁸⁾ La forma monoclinica, conocida como el mineral baddeleyita, es estable hasta los 1170 °C; por arriba de esta temperatura dicha estructura se transforma a la fase tetragonal, la cual presenta un arreglo similar al de una fluorita distorsionada. Esta transición es de gran importancia práctica ya que limita el uso del óxido puro como material refractario, puesto que si se realiza repetidamente dicha transformación da lugar al agrietamiento del material y consecuentemente a la desintegración del mismo.⁽³⁹⁾ Finalmente, por arriba de los 2370°C se presenta la transformación de la fase tetragonal a cúbica que presenta un arreglo estructural similar a la fluorita. Lo anterior puede resumirse en el siguiente esquema:

monoclinica 1170 °C tetragonal 2370 °C cúbica 2700 °C fusión

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

Silice: SiO₂

La sílice a presión atmosférica presenta diferentes polimorfos (cuarzo, tridimita y cristobalita), que no son fácilmente convertibles como lo demuestra el hecho de que los tres se encuentran como minerales. La especie tridimita y cristobalita son raras de encontrarse en relación al cuarzo que, al someterlo a un tratamiento térmico, presenta las siguientes transformaciones en los intervalos de temperatura que a continuación se indican:

Cuarzo $\xrightarrow{870\text{ }^{\circ}\text{C}}$ tridimita $\xrightarrow{1470\text{ }^{\circ}\text{C}}$ cristobalita $\xrightarrow{1710\text{ }^{\circ}\text{C}}$ Líquido.

Las tres estructuras están construidas por cadenas de tetraedros de |SiO₄| los cuales se unen de forma tal que cada átomo de oxígeno es común a dos tetraedros, resultando así la composición SiO₂. El arreglo de las cadenas de |SiO₄| es diferente para cada estructura polimórfica, dentro de las que, adicionalmente, se presenta otro tipo de modificación a alta y baja temperatura (llamadas α y β respectivamente) y consisten en ligeras rotaciones de los tetraedros de |SiO₄| sin que se altere

la forma general en la que se encuentran unidos. Dichas modificaciones solo implican una distorsión estructural, por lo que el proceso es reversible y tiene los siguientes puntos de transición: α - β cuarzo a 573 °C, α - β tridimita a 110 °C y α - β cristobalita a 218 °C.⁽³⁹⁾

Hematita: Fe_2O_3

La hematita, α - Fe_2O_3 , presenta una estructura tipo corindón, con un empaquetamiento hexagonal compacto de iones oxígeno, donde los iones metálicos ocupan las dos terceras partes de los huecos octaédricos. La estructura consiste de octaedros de $[FeO_6]$ los cuales comparten caras; la celda unitaria es hexagonal.⁽⁴⁰⁾

4.7 - Soluciones sólidas

Las denominadas soluciones sólidas (s.s.), son habituales en los materiales cristalinos y básicamente se trata de una fase que puede presentar composición variable.⁽⁴¹⁾ Esta posibilidad tiene implicaciones interesantes en el diseño de nuevos materiales con determinadas propiedades, ya que en función del binomio estructura-composición se pueden conseguir propiedades específicas, tales como conductividad, ferromagnetismo, etc.

Los tipos más sencillos de s.s. son dos: sustitucionales e intersticiales. En las s.s. sustitucionales, un átomo o ion dentro de la red cristalina es sustituido por otro átomo o ion de la misma carga en la estructura huésped; mientras que en el caso de las s.s. intersticiales, las especies introducidas ocupan una posición que normalmente está vacía en la estructura cristalina.

A partir de las s.s. sustitucionales e intersticiales, puede desarrollarse una considerable variedad de mecanismos más complejos de formación de soluciones sólidas, ya que ambos mecanismos pueden presentarse conjuntamente y/o al introducir iones de carga diferente a los que inicialmente se encuentran en la estructura huésped.

4.7.1 - Soluciones sólidas Sustitucionales.

Para la formación de s.s. sustitucionales sencillas dentro de un intervalo de composiciones deben de satisfacerse ciertos requisitos mínimos. Así, los iones que sustituyen a los primitivos deben tener la misma carga (ya que de lo contrario se crearían vacancias o posiciones intersticiales) y un tamaño similar. En el caso de la formación de aleaciones metálicas, una revisión de los datos

experimentales indica que una diferencia del 15% en el tamaño de los átomos metálicos, el que sustituye y el sustituido, es el límite que puede tolerarse cuando se tiene un intervalo amplio de s.s. En el caso de sistemas no metálicos, esta diferencia de radios parece ser mucho mayor al 15%, aunque cabe aclarar que es difícil cuantificar dicha diferencia puesto que no se puede conocer con exactitud el radio de estos iones. A manera de ejemplo, consideremos los radios iónicos de Pauling (en angstrom) de los cationes alcalinos $\text{Li}^+ = 0.60$; $\text{Na}^+ = 0.95$; $\text{K}^+ = 1.33$; $\text{Rb}^+ = 1.48$ y $\text{Cs}^+ = 1.69$. Considerando los pares K^+ y Rb^+ y Rb^+ y Cs^+ , vemos que en ambos casos la diferencia en el tamaño está dentro del 15%, siendo bastante frecuente encontrar s.s. entre las correspondientes sales de Rb^+ y Cs^+ . Sin embargo, las sales de Na^+ y K^+ también forman frecuentemente s.s. de una sal en otra (tal es el caso de KCl y NaCl a altas temperaturas); hay que señalar que el ion K^+ es aproximadamente 40% mayor que el ion Na^+ . Aun la diferencia es mayor entre el tamaño del Na^+ y el Li^+ , siendo el primero aproximadamente 60% mayor que el segundo, no obstante, en algunos casos y en intervalos limitados, ambos pueden sustituirse entre sí. Este mismo comportamiento se presenta en el caso del Li^+ y el K^+ , en los cuales la diferencia de tamaños parece ser demasiado grande como para que pueda formarse un intervalo significativo de composiciones de s.s.

Cabe destacar que en los sistemas en los que se presenta la formación de solución sólida en todo el intervalo de composiciones, las dos fases extremas, en el diagrama de fases, deben de ser isoestructurales. No obstante, la idea opuesta no es necesariamente verdadera, ya que aunque dos fases sean isoestructurales, esto no determina que sean miscibles entre sí. Así por ejemplo, el LiF y el CaO presentan ambos estructura de sal de roca y no son miscibles entre sí (es decir, no reaccionan para formar s.s.) en el estado cristalino.

En general, únicamente se presenta la formación de s.s. en un intervalo completo en casos propicios, como en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ a temperaturas altas,⁽⁴²⁾ siendo más frecuente tener intervalos parciales o limitados de s.s. En tales situaciones, la condición anteriormente mencionada, de que las dos fases extremas deben ser isoestructurales no debe cumplirse necesariamente. Un ejemplo de s.s. es el que se presenta en el mineral forsterita Mg_2SiO_4 (con estructura de olivino) y la willemita Zn_2SiO_4 , para composiciones próximas a ambas fases.⁽⁴³⁾

Ambas estructuras, olivino y willemita, son bastantes diferentes; mientras que el olivino contiene capas de oxígeno formando aproximadamente un empaquetamiento hexagonal compacto, estas no se presentan en la willemita y, aunque, ambas estructuras contienen tetraedros de SiO_4 , en

el olivino el magnesio está coordinando octaédricamente y en la willemita el zinc lo está tetraédricamente. Ambos iones magnesio y zinc, son flexibles en sus requerimientos de coordinación y se adaptan, relativamente bien en ambas coordinaciones. Así, en las s.s. de forsterita, $(Mg_{2-x}Zn_x)SiO_4$, el zinc sustituye al magnesio en las posiciones octaédricas; en las s.s. con estructura willemita $(Zn_{2-x}Mg_x)SiO_4$, el magnesio sustituye al zinc en las posiciones tetraédricas.

En general, se observa que en el caso de que los iones que participan en la sustitución difieran considerablemente en tamaño es usual que un ion sea sustituido por otro más pequeño, pero el caso inverso es mucho más difícil, es decir, que un catión sea sustituido por otro más grande.

4.7.2 - Soluciones sólidas intersticiales

Este tipo de s.s. se presenta ampliamente en metales, formándose la solución al entrar átomos pequeños, tales como H, C, N, etc., a ocupar posiciones intersticiales vacías dentro de la estructura huésped del metal. Un ejemplo bastante conocido es el del Pd metálico, que posee una gran capacidad de “atrapar” grandes volúmenes de hidrógeno formando una s.s. intersticial de fórmula PdH_x , con $0 \leq x \leq 0.7$, y ocupando los átomos de hidrógeno posiciones intersticiales en la estructura cúbica centrada en las caras del Pd. Aunque aun existe cierta incertidumbre sobre si el hidrógeno ocupa posiciones octaédricas o tetraédricas, lo que si parece claro es que las posiciones ocupadas pueden depender de la composición x .

Desde el punto de vista tecnológico, la s.s. intersticial más importante es posiblemente la de carbono ocupando posiciones octaédricas en la estructura cúbica centrada en las caras del Fe.

4.7.3 - Mecanismos de soluciones sólidas complejas

Cuando la sustitución de cationes se produce entre cationes de carga diferente, hay cuatro posibilidades y se resumen en el siguiente esquema:

1. Sustitución por cationes de valencia más alta:

- *vacante catiónicas,
- *aniones intersticiales.

2. Sustitución por cationes de valencia más baja:

- *vacante aniónicas,
- *cationes intersticiales.

Un esquema similar se puede presentar para sustituciones aniónicas, aunque no se considerarán en esta revisión ya que dicha sustitución es poco frecuente.

a) En el caso de que el catión a sustituir en la red huésped tenga una carga menor que el catión que sustituye, se deben producir cambios adicionales para poder mantener la electroneutralidad. Uno de estos posibles mecanismos es la creación de vacancias catiónicas.

Un ejemplo de este tipo de s.s., es la que se forma en el sistema MgAl_2O_4 - Al_2O_3 a altas temperaturas.⁽⁴⁴⁾ En este caso los iones Mg^{2+} que ocupan posiciones tetraédricas en la espinela son sustituidos por Al^{3+} , en la relación $3\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+}$, pudiendo representarse la s.s. por la expresión $\text{Mg}_{1-3x}\text{Al}_{2+2x}\text{O}_4$ y creandose x posiciones vacantes catiónicas, que presumiblemente serán tetraédricas.

b) El otro mecanismo por el que un catión puede sustituirse por otro de carga mayor es la creación de aniones intersticiales. Así, el fluoruro de calcio puede disolver pequeñas cantidades de fluoruro de ytrio. En este caso el número total de cationes permanece constante y, por tanto, se crean fluoruros intersticiales para dar una s.s. de fórmula $(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{F}_{2+x}$. Estos fluoruros intersticiales ocupan los intersticios más grandes en la estructura fluorita.

c) Si el catión a reemplazar tiene una carga mayor que el que lo sustituye, para mantener el balance de cargas deben de crearse vacancias aniónicas o tenerse cationes intersticiales. Un ejemplo, en el que se presentan vacancias aniónicas es la circonita cúbica estabilizada con calcio, $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_{2-x}$ con $0.1 \leq x \leq 0.2$.⁽⁴²⁾ La circonita cúbica presenta estructura de fluorita y en las s.s., con óxido de calcio, el número total de cationes permanece constante, por lo que la sustitución de Zr^{4+} por Ca^{2+} requiere de la creación de vacancias de oxígeno. Cabe destacar que estos materiales tienen gran importancia como refractarios y como electrolitos sólidos.

d) Un mecanismo alternativo, al comentado en el inciso anterior, es la creación de cationes intersticiales al sustituirse a los cationes por otros de menor carga. Un ejemplo conocido son las denominadas fases “sílice rellena” (stuffed silica), que son silicoaluminatos en los que la estructura de la sílice (cuarzo, tridimita o cristobalita) puede ser modificada por la sustitución parcial de Si^{4+}

por Al^{3+} , y al mismo tiempo deben entrar cationes metálicos que ocupan posiciones intersticiales vacías en la red de sílice. Las estructuras de “cuarzo relleno” tienen la fórmula $\text{Li}_x(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$, siendo $0 \leq x \leq 0.5$.⁽⁴⁵⁾

e) Existen casos en los que se realizan simultáneamente dos sustituciones. Así por ejemplo, en olivinos sintéticos, se pueden sustituir simultáneamente Mg^{2+} por Fe^{2+} y Si^{4+} por Ge^{4+} , para formar la s.s. $(\text{Mg}_{2-x}\text{Fe}_x)(\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y)\text{O}_4$. Un ejemplo en donde se producen las sustituciones tanto de cationes como de los aniones son el bromuro de plata y el cloruro de sodio, los cuales forman una s.s. en todo el intervalo de composiciones y que se pueden expresar por $(\text{Ag}_{1-x}\text{Na}_x)(\text{Br}_{1-y}\text{Cl}_y)$, siendo $0 \leq x \leq 1$. En el caso de que los iones a sustituir sean de diferente carga se puede formar s.s. en todo el rango de composiciones, pero manteniendo la electroneutralidad del sistema en conjunto, como es el caso de los feldespatos plagioclasa, formando s.s. en el intervalo completo entre anortita, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, y albita $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.⁽⁴²⁾ Así, la fórmula de la s.s. será $(\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x)(\text{Al}_2-x\text{Si}_{2+x})\text{O}_8$, con $0 \leq x \leq 1$, y pudiendo presentar simultáneamente dos sustituciones $\text{Na} \leftrightarrow \text{Ca}$ y $\text{Si} \leftrightarrow \text{Al}$.

4.7.4 - Comentarios generales sobre los requerimientos para la formación de soluciones sólidas.

Cabe destacar que los factores que gobiernan la formación de s.s., especialmente los más complejos, solo son comprendidos cualitativamente. Por lo que, en definitiva, para un sistema determinado no es posible predecir si se formarán s.s., y en el caso de que se formen, tampoco la extensión de las mismas, por lo que necesariamente las s.s. han de estudiarse experimentalmente. Es evidente que la formación de las s.s. se debe a que estas se encuentran bajo condiciones de equilibrio termodinámico, puesto que tienen una energía libre menor que cualquier otra fase o conjunto de fases con la misma composición. No obstante, es posible preparar mediante técnicas de síntesis no convencionales, s.s. en condiciones de no equilibrio con un intervalo de composiciones más amplio que las preparadas bajo condiciones de equilibrio. Como ejemplo se tienen a las β -alúminas de composición $\text{Na}_2\text{O} \sim 8\text{Al}_2\text{O}_3$, en las que pueden sustituirse el ion Na^+ , total o parcialmente, por otros iones monovalentes, incluyendo Li^+ , K^+ , Ag^+ , y Cs^+ , aunque la mayor parte de estos materiales intercambiados no son termodinámicamente estables.⁽⁴²⁾

4.7.5 - Métodos experimentales para estudiar soluciones sólidas

Como se ha comentado anteriormente, es necesario establecer experimentalmente en primer lugar la formación de la posible solución sólida y a continuación el límite de solubilidad. Entre las técnicas experimentales que permiten obtener datos de interés para las s.s. destacan la difracción de rayos X, la determinación de densidades, espectroscopía infrarroja y análisis térmico, de las que se comentarán algunos aspectos generales.

Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica se permite estudiar la formación de s.s. por dos vías. Una es simplemente el análisis cualitativo de fases mediante la identificación de éstas en el difractograma obtenido, sin necesidad de medir el registro con gran exactitud. El segundo camino consiste en realizar medidas exactas del patrón de polvos para obtener información sobre la composición de las s.s. En general, la celda unitaria sufre una pequeña contracción o expansión al variar la composición de la s.s., de manera que una vez obtenida la curva de calibrado de los espaciados "d" o volumen de la celda unitaria frente a la composición, puede obtenerse la composición de la s.s. mediante la medida con precisión de los parámetros de la celda unitaria o de sus espaciados "d" de ciertas líneas en el difractograma.

En general, la celda unitaria sufrirá una expansión si un ion de la misma se sustituye por otro más grande, y viceversa. Así, considerando la ley de Bragg y la fórmula de espaciados, d, el patrón obtenido se desviará hacia valores de ángulos mayores o menores, aunque hay que destacar que todas las líneas no tendrán el mismo desplazamiento. En cristales no cúbicos, la expansión o contracción de la celda unitaria con la composición puede no ser la misma para los tres ejes, y algunas veces un eje se expande mientras los demás se contraen o viceversa.

De acuerdo con la ley de Vegard, los parámetros de la celda unitaria deben cambiar linealmente con la composición. No obstante, como se muestra en la figura 16, esta ley sólo en ocasiones se cumple de forma aproximada ya que una medición precisa revela desviaciones de esta linealidad.⁽⁴⁶⁾

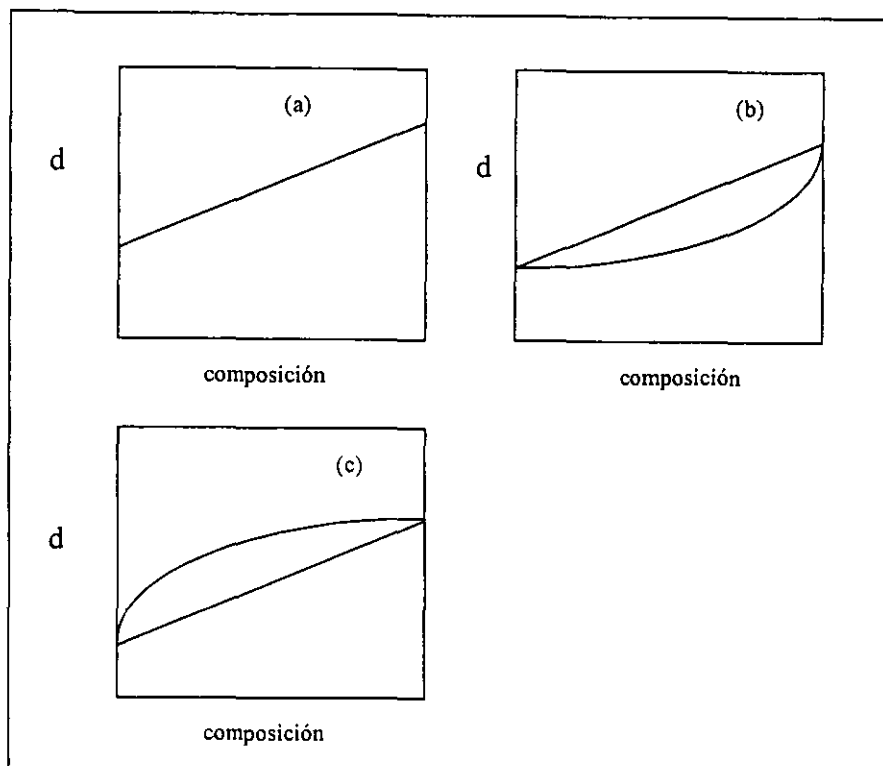


Figura 16. a) Comportamiento de la ley de Vegard. b) desviación negativa, c) desviación positiva.

En realidad, la denominada ley de Vegard, no es realmente una ley, sino mas bien una generalización aplicada a s.s. formadas por sustitución o distribución de iones al azar, en la que implícitamente se asume que los cambios de los parámetros de la celda unitaria con la composición están gobernados únicamente por los tamaños relativos de los átomos o iones que participan en la formación de la s.s.

En muchas series de s.s., especialmente metálicas, se han observados desviaciones del comportamiento de la ley de Vegard. En el caso de los metales, no parece haber una correlación o tendencia sistemática entre la dirección de la desviación (positiva o negativa) de la ley de Vegard y las características estructurales de las s.s. En el caso de las s.s. no metálicas si se ha observado una correlación entre las desviaciones positivas de esta ley y la presencia de dominios de inmiscibilidad dentro del diagrama temperatura-composición. Así, en el caso de las s.s. de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ^(47,48), se observa un intervalo completo de s.s. entre los 2100 y 950 °C, pero por debajo de esta última temperatura se presenta un dominio de inmiscibilidad dentro del cual se tienen dos fases cristalinas.

Una desviación negativa de la ley de Vegard en sistemas no metálicos puede evidenciar una interacción atractiva entre diferentes iones, así, por ejemplo, en sistemas A-B, las interacciones A-

B pueden ser más fuertes que las interacciones A-A y B-B. En casos en los que las interacciones A-B son muy fuertes, se puede producir una ordenación de cationes dando lugar a una superestructura periódica que puede detectarse mediante difracción de rayos X (como es el caso de los átomos de Zn y Cu en el bronce β' CuZn).

4.8 - Reacciones en estado sólido (síntesis de colorantes cerámicos)

En la antigüedad se creía que los cuerpos sólo reaccionaban en estado líquido, como lo dice la siguiente expresión: “Corpora non agunt nisi fluida” los cuerpos no reaccionan si no están en estado líquido”, o sea, que para que dos sólidos reaccionaran era necesaria la presencia de una fase líquida como medio de reacción. Este postulado que se atribuye a Aristóteles no es correcto ya que lo que en realidad dijo fue “τα υγρα μικτα μαλιστα των σωματων“, que quiere decir “Los líquidos son los que reaccionan mejor de entre todos los cuerpos. Hasta hace relativamente poco tiempo, era idea común que los sólidos solamente reaccionaban en presencia de una fase líquida intermediaria, y fueron Tamann y Hedvall los primeros en demostrar la existencia de reacciones en estado sólido en ausencia de fase líquida.⁽⁴⁹⁾

Desde tiempos pasados, se había ido acumulando una gran cantidad de conocimientos que permitieron tener un avance significativo de tecnologías que hacían uso de reacciones en estado sólido, como lo son las cerámicas, el vidrio, metales y aleaciones, pólvora y explosivos, etc., pero su aplicación tenía bases empíricas. El desarrollo de la química moderna (con Lavoisier) supuso un gran avance, puesto que permitió conocer la composición de las materias primas y establecer las reacciones estequiométricas entre ellas. Mas adelante, el desarrollo de las técnicas de difracción de rayos X (con Bragg) posibilitó el conocimiento de la naturaleza íntima de los sólidos, lo cual dió lugar a los primeros intentos para racionalizar todo un cúmulo de conocimientos empíricos disponibles y profundizar la comprensión de los mecanismos de las reacciones en estado sólido.

En el caso de las reacciones en disolución o fase gaseosa, los reactantes se encuentran dispersos a nivel iónico o molecular, por lo que la interacción entre ellos es fácil y las velocidades de reacción son altas. Por el contrario, en las reacciones en fase sólida, los reactivos se encuentran en forma de partículas de dimensiones considerables, del orden de 0.1 μm en el mejor de los casos o mayores (si bien actualmente se disponen de técnicas preparativas que permiten la dispersión de reactivos a escala cuasiatómica) esto hace que el mecanismo de reacción sea mucho más complejo.

En la actualidad se sabe que cualquier reacción en estado sólido transcurre a través de tres etapas bien definidas:

- nucleación
- difusión
- reacción en el límite de grano.

Lo anterior ocurre con independencia de la naturaleza última del mecanismo de reacción; así, en un primer momento se produce la reacción en puntos del sistema en los que: primero, existe contacto entre la superficie de las partículas de los reactivos y segundo, la energía local es máxima. Posteriormente, los iones deben difundirse hasta las interfases reactivo/producto de reacción, donde, en el límite de grano se produce la reacción química propiamente dicha, dando lugar a la formación del producto.

En un sistema real estos pasos no representan una secuencia temporal con etapas bien diferenciadas y, aunque siempre se inicie el proceso con la etapa de nucleación, normalmente se superponen con el tiempo. Evidentemente, y a semejanza con la cinética de reacciones en fase fluida, la velocidad total del proceso está controlada por la etapa más lenta, por lo que hay reacciones controladas por nucleación, por difusión y por reacción en el límite de grano. Un análisis de los datos del grado de avance de reacción, α , con respecto al tiempo, t , generalmente permite establecer que proceso controla la velocidad total de una reacción ya que, en ocasiones, el propio mecanismo cambia con el avance de la reacción y la etapa limitante, considerada como la más lenta, no es la misma al inicio que cuando se ha alcanzado un grado de transformación considerable.

En cualquier caso, el análisis de los datos de $\alpha = f(t)$, sólo permite identificar el paso que controla la velocidad a que tiene lugar el proceso global (lo que se llama cinética formal), pero no proporciona información del mecanismo íntimo de reacción, es decir, que enlaces se rompen, cuales se forman, en que orden lo hacen, que caminos recorren los iones, como se reordenan los iones poliatómicos (lo que se llama el mecanismo en sentido estricto). No obstante, este tipo de información es cada día más accesible gracias a las técnicas dinámicas de caracterización que, al permitir seguir la evolución de la naturaleza de las fases presentes en un sistema frente al tiempo y/o la temperatura, se obtiene información acerca del mecanismo real de la reacción.

El conocimiento de la cinética formal, y del mecanismo real, permiten establecer las condiciones experimentales en las que la reacción transcurre en condiciones óptimas, aunque éste es un proceso normalmente complejo y laborioso dado el gran número de variables que intervienen, como lo son: la composición química, estructura de los reactivos, estequiometría, tamaño de partícula y superficie específica, temperatura y tiempo de reacción, mineralizadores, etc.

A continuación se analizan, brevemente, como influyen estos parámetros en la velocidad de las etapas que comprende la cinética formal:

a). Nucleación

El número de núcleos, así como su velocidad de formación, se incrementan cuando:

- El tamaño de partícula es pequeño, dado que mejora el contacto entre los granos.
- Los cristales de los reactivos tienen una concentración alta de defectos, puesto que en ellos se concentra la energía libre, especialmente cuando se encuentran en la superficie del cristal.
- La temperatura aumenta, ya que con ello se incrementa el número de posiciones con alta energía susceptibles de actuar como núcleos.
- La estructura cristalina de los reactivos y productos es similar porque la energía requerida para la reacción es menor.

b). Difusión

La difusión de los iones hasta las interfases está controlada básicamente por:

- La superficie específica. Cuanto mayor es ésta o menor es el tamaño de partícula, la velocidad de difusión es mayor, lo cual se cuantifica con la ley de Fick.
- La temperatura. Para que los iones se difundan a través de la capa de producto ya formado, se requiere en primer lugar, romper los enlaces que mantienen la estructura de los reactivos, y posteriormente vencer las barreras de potencial producidas por los iones que constituyen el cristal del producto de reacción. Se ha comprobado que para cada tipo de compuestos existe una temperatura, denominada temperatura de Tamann,⁽⁵⁰⁾ a la cual la movilidad de los iones experimenta un incremento bastante brusco y por lo tanto su reactividad. Esta temperatura se define como un cierto porcentaje de la temperatura

de fusión, que es característico del tipo de material y varía según el tipo de enlace químico de los compuestos, tabla II.

Tabla II – Temperatura de Tamann típica de algunos compuestos

Compuesto	Temperatura de Tamann
Metales	$(0.3 - 0.4) T_f$
Sales iónicas	$(0.57) T_f$
Silicatos	$(0.8 - 0.9) T_f$

c). Reacciones en el límite de grano

El conjunto de fenómenos que tiene lugar en la interface reactivo-producto constituyen la reacción química propiamente dicha, en cuanto dan lugar a la formación de cantidades progresivamente mayores de productos de reacción, cuyos granos van creciendo de tamaño con el transcurso de la misma.

d). Relaciones estructurales

Estos fenómenos son realmente complejos, por ello su análisis resulta ser bastante difícil. No obstante, se ha podido comprobar que la velocidad con la que transcurre la reacción en el límite de grano es tanto mayor cuanto mas semejantes son las estructuras que estan a cada lado de la interfase. La similitud puede afectar a toda la estructura, como es el caso de las reacciones topotácticas, o solo a la superficie de contacto, reacciones epitácticas, observándose que en estos casos la reacción transcurre a mayor velocidad que cuando la relación entre las estructuras de reactivos y productos es inexistente. Esto puede entenderse si tenemos en cuenta que en aquellos casos las modificaciones que deben producirse son mínimas y por tanto lo es en la energía puesta en juego.

e). Mineralizadores

La síntesis de pigmentos cerámicos mediante el método cerámico, como toda reacción en estado sólido, presenta el inconveniente de que el mecanismo de reacción está cinéticamente controlado por los procesos lentos de difusión atómica en la red cristalina, los cuales dependen, fundamentalmente, de la proporción de defectos iónicos en la red, de su movilidad y de la fuerza termodinámica directora del proceso. Debido a la lentitud de estos procesos, en la síntesis de los pigmentos se necesitan frecuentemente elevadas temperaturas y largos tiempos de retención, que

conlleven gastos energéticos sumamente altos en el proceso, así como la posibilidad de alterar la estequiometría del producto final debido a la volatilización de algunos elementos durante la calcinación.

La adición a un sistema de pequeñas cantidades de compuestos capaces de interaccionar con alguna de las fases presentes, normalmente reactivas, pueden modificar el mecanismo de la reacción, haciéndola más fácil al formar compuestos intermedios altamente móviles o dando lugar a la formación de productos de reacción diferentes. Este es el objetivo de los denominados mineralizadores, cuya función en ningún caso es equivalente a la de los catalizadores clásicos, ya que su uso llega a ser crucial, bajo las condiciones en las que llevan a cabo los sistemas sólidos complejos, como en el caso de la síntesis de algunos de los pigmentos cerámicos.

4.9 - Cinética de reacción en estado sólido

En general, se han usado dos métodos alternativos para el estudio de cinética de reacciones que se llevan a cabo en estado sólido. En el primero, los reactantes son sometidos a una temperatura constante (temperatura conocida) y la transformación de éstos a productos se conoce tomando muestras a diferentes tiempos. En el segundo método la formación del producto se determina variando, simultáneamente, de forma controlada la temperatura y el tiempo. Ambos métodos han sido ampliamente usados en la determinación cinética de las reacciones en estado sólido.

En la práctica, el mantener la temperatura constante durante el estudio es algo ideal, puesto que se requiere un tiempo finito para calentar el material a la temperatura deseada. Consecuentemente, el segmento inicial de la curva α vs t , (descomposición fraccional) no puede considerarse que se está llevando en condiciones isotérmicas, aunque puede considerarse que tales desviaciones se minimizan mediante un diseño muy cuidadoso del equipo empleado.

La etapa determinante de una reacción en fase sólida puede ser: (i) la difusión, esto es, el transporte de los reactivos participantes hacia las zonas de reacción; (ii) la velocidad con la que una reacción se realice en la interface de reacción, ya que puede realizarse en una o más etapas. Conductas intermedias y regiones de transición de un tipo a otro también son conocidas, y estas dependen de la masa total de reactantes, tamaño de partícula, distribución y disposición, la presión y composición de todas las sustancias volátiles, etc.

Las características de las curvas α vs tiempo para reacción en sólidos, son analizadas haciendo referencia a la figura 17. **A** indica una reacción inicial, algunas veces asociada con la descomposición de impurezas o material superficial inestable. **B** es el periodo de inducción, usualmente relacionado con el desarrollo de núcleos estables (frecuentemente formados a valores bajos de α). **C** es el periodo de aceleración y crecimiento de estos núcleos, quizá acompañados de una posterior nucleación, que se extiende hasta alcanzar el punto **D**. Posteriormente, el crecimiento de núcleos ya no es posible debido a impedimentos y consumo de los reactantes, lo cual conduce a una desaceleración o periodo de decaimiento **E**, que continúa hasta completarse la reacción en el punto **F**.

Uno o más de estos puntos característicos (excepto el punto **D**) pueden no presentarse o considerarse; estas variaciones tienen relativa importancia puesto que dan lugar a una gran variedad de conductas y tipos de cinéticas en las cuales el máximo de conversión, punto **D**, es alcanzado a diferentes valores de α .⁽⁵¹⁾

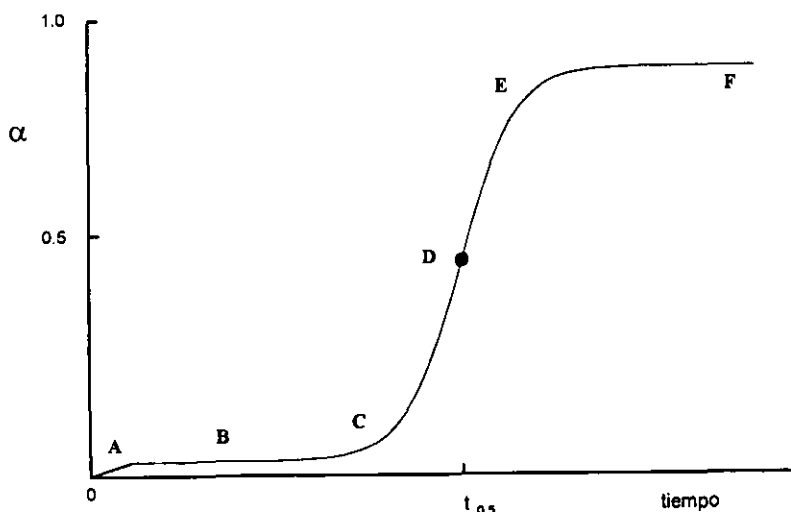


Figura 17. Conducta cinética generalizada observada en las reacciones isotérmicas en sólido.

Experimentalmente, es mucho más fácil medir el grado del avance de una reacción como un proceso global, de la transformación que tratar por separado las etapas de nucleación y crecimiento,

especialmente si la sustancia en estudio es un polvo. Muchos resultados son analizados haciendo uso de la ecuación de Avrami: $\alpha = 1 - \exp(-kt)^n$, (también llamada ecuación de Avrami-Johnson-Mehl-Erofe'ev).⁽⁴²⁾

5 - TECNICAS INSTRUMENTALES

En este capítulo se hará una breve descripción de las diferentes técnicas que se han utilizado para realizar la caracterización de las muestras sintetizadas en este trabajo, señalando a su vez las condiciones de medición en cada caso.

5.1 - *Difracción de rayos X*

Los rayos X consisten en ondas electromagnéticas de longitud de onda pequeñas. Se forman cuando un haz de electrones incide a gran velocidad sobre una superficie metálica llamada ánodo. Los electrones proceden de la energía liberada por átomos metálicos cuyos electrones han sido excitados y arrancados de sus orbitales normales por bombardeo de partículas. La longitud de onda de la radiación de rayos X producida de esta forma depende del tipo de material utilizado como ánodo. Al impacto de los electrones con el ánodo se generan los rayos que son irradiados produciendo dos tipos de espectros: el continuo, cuya intensidad varía en forma continua con la longitud de onda y el característico, formado básicamente por radiaciones cuyas energías varían de manera discreta.

Si el potencial que se aplica al tubo es débil sólo aparecerá la radiación continua, pero cuando la tensión del tubo presenta un valor conveniente viene la superposición de otra radiación, denominada característica, que varía con el ánodo empleado. Para que un átomo del ánodo emita la radiación característica, es necesario que sufra el impacto de un electrón procedente de un haz de rayos catódicos con energía suficiente como para alterar la configuración regular de los electrones internos. Las radiaciones que se suelen utilizar, son las de la serie K y entre ellas la $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$ y $K_{\beta 2}$. Las dos primeras son debidas a los cambios electrónicos desde los distintos subniveles de la órbita L al de la K, y la tercera y la cuarta desde las capas M y N a la misma K. ⁽⁵²⁾ Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por la estructura del cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación.

En 1912, W.L. Bragg estudió la difracción de rayos X por cristales y formuló lo que hoy se conoce como la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

Cuando un rayo X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo θ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la siguiente capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la Difracción del haz, figura 18.

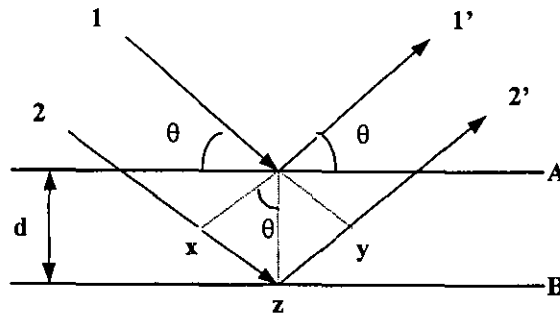


Figura 18 - Derivación de la ley de Bragg para la Difracción de rayos X.

5.1.1 - Método del polvo cristalino

El método del polvo fue ideado por P. Debye y P. Scherrer en 1916 en Alemania e independientemente por Hull en EE.UU. Este es un método de gran utilidad en la identificación de materiales sólidos cristalinos y en el estudio de su comportamiento frente a diferentes agentes (temperatura, composición, etc.). Aunque presenta limitaciones en el análisis estructural, es una poderosa herramienta cuando no se puede disponer de monocristales lo suficientemente grandes como para estudiarlos aisladamente.⁽⁵³⁾ Por otra parte, la forma en que tiene lugar la Difracción en el método de polvos, pone de manifiesto algunas de sus cualidades, que compensan las limitaciones en el análisis de la estructura cristalina, entre las que se pueden citar:

- la facilidad de preparación de una muestra sin necesidad de una previa orientación,

- todo el registro de la difracción puede realizarse en un solo evento,
- proporciona una medida precisa de los espaciados reticulares **hkl**.

El método también se puede aplicar a la determinación del índice de cristalinidad, análisis cuantitativo de fases cristalinas en mezclas y con muchas limitaciones permite conseguir información sobre el poder reflectante del material.

5.2 - Análisis térmico

Muchos materiales sufren cambios bruscos en su estructura y/o propiedades al someterlos a la acción del calor. Estos cambios pueden estudiarse fácilmente por Análisis Térmico Diferencial (ATD) ya que estos cambios llevan asociados una entalpía de transición apreciable, esta técnica es una vía muy sensible para el estudio de la evolución con la temperatura de diferentes fases cristalinas así como para el seguimiento de la ruptura y formación de enlaces en las diferentes fases del material que se sintetiza. Con el Análisis Térmico Gravimétrico (ATG) se estudia las pérdidas de masa de la muestra en estudio con la temperatura, que pueden deberse a la evaporación del disolvente utilizado, combustión de materia orgánica, pérdida de otros componentes, etc.

La combinación de ambas técnicas, junto con la de difracción de rayos X, proporciona una información valiosa para el diseño de del ciclo de calcinación adecuado para cada muestra.

5.3 - Microscopía electrónica

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 prácticamente 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 figura 19. 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 barremos 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 Transmisión). 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.⁽⁵⁴⁾

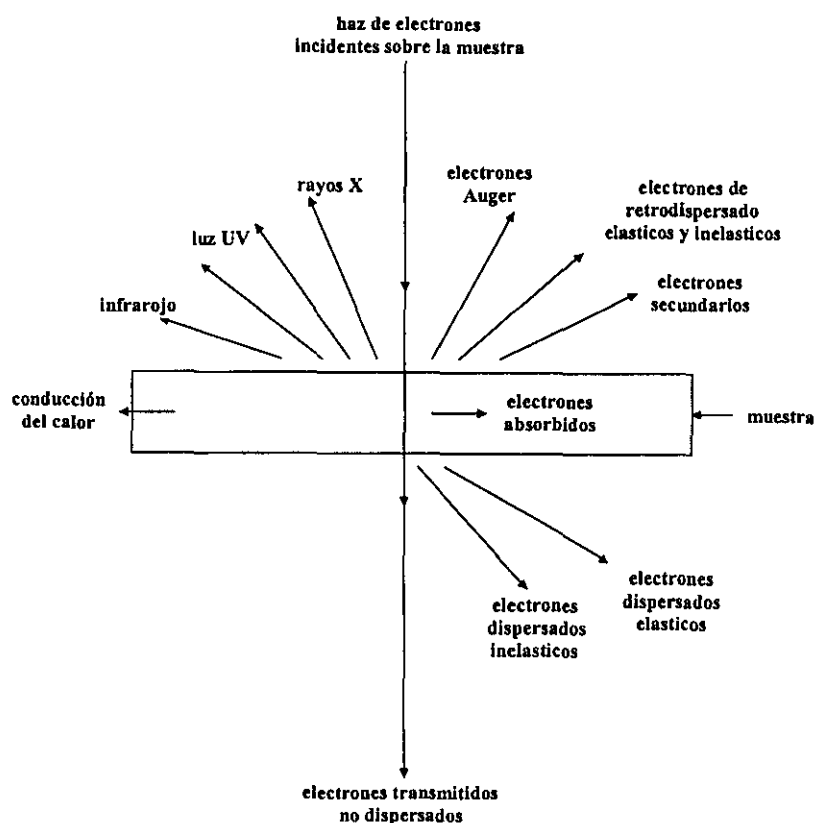


Figura 19 - Reacciones e interacciones de un haz electrónico incidiendo en un sólido.

5.3.1 - Microscopía electrónica de barrido

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.

5.4 - *Espectroscopía Mössbauer*⁽⁴²⁾

El principal del uso de la espectroscopía Mössbauer en la química del estado sólido es la determinación de la estructura local, así como la del estado de oxidación y número de coordinación, la configuración electrónica, y en el caso del hierro si es que éste se encuentra con una configuración electrónica de alto o bajo espín, así como poder determinar si se encuentra en una simetría octaédrica o tetraédrica distorsionada. Esta técnica ha sido muy útil para las determinaciones estructurales (Fe^{2+} y Fe^{3+}) que no pueden ser distinguidas por difracción de rayos X, y en algunos casos la pureza y calidad de una sustancia cristalina.

El principio de la técnica Mössbauer o espectroscopía de rayos γ es muy similar al de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear, ya que está relacionada con las transiciones que tiene lugar dentro del núcleo atómico. La técnica está basada en los cambios que experimenta una muestra cuando se le hacen incidir rayos γ , altamente monocromados, y cuya energía puede ser variada mediante el efecto Doppler. La absorción de los rayos γ por la muestra es monitoreada en función de la energía, obteniéndose un espectro que presenta picos con poca resolución.

En la práctica el espectro se obtiene modificando la energía de los rayos γ haciendo uso del efecto Doppler; moviendo la fuente de rayos γ con velocidad constante ya sea acercándola o alejándola de una muestra es estudio, la cual permanece estacionaria. En el caso de que la fuente de rayos γ y la muestra sean idénticas se obtiene un pico de absorción resonante similar al presentado en la figura 20. Cuando el emisor y la muestra sean diferentes el pico de absorción cambia de posición, esto es conocido como el desplazamiento químico, δ , que es sensible a los cambios de la estructura local y estado de oxidación del elemento que está presente en la muestra analizada, puesto que se está originando una modificación en los niveles de energía nuclear en los átomos de la muestra. En particular, el desplazamiento químico está relacionado con el estado de oxidación, número de coordinación y el tipo de enlace. En la figura 21 se presenta la influencia que tienen la carga y el número de coordinación del hierro, en muestras sólidas, sobre el desplazamiento químico.

Para los núcleos que tienen un número cuántico de espín $I > \frac{1}{2}$, la distribución de la carga positiva dentro del núcleo no es esférica, resultando un momento cuadrupolar Q . El efecto neto de esto es lo que causa el desplazamiento de los niveles de energía nuclear y por lo tanto el desplazamiento de los picos en el espectro Mössbauer. Para el caso de ^{57}Fe y ^{119}Sn (fuentes de rayos γ), los picos se dividen en dos. La separación de estas dos señales es conocida como el desdoblamiento cuadrupolar, Δ , y es al igual que el desplazamiento químico, δ , sensible a los cambios de la estructura local y estado de oxidación.

Un segundo tipo de división lineal que es importante en el estudio de las interacciones magnéticas es el desdoblamiento magnético hiperfino Zeeman. Este se origina cuando un núcleo, de espín I , es colocado en un campo magnético; cada desdoblamiento del nivel de energía nuclear dentro de $2I+1$ subniveles. El campo magnético usualmente origina efectos de intercambio magnético en las muestras en ferro, antiferro o paramagnéticas. El estudio del desdoblamiento o estructura hiperfina y especialmente su dependencia con la temperatura proporciona información sobre el orden magnético.

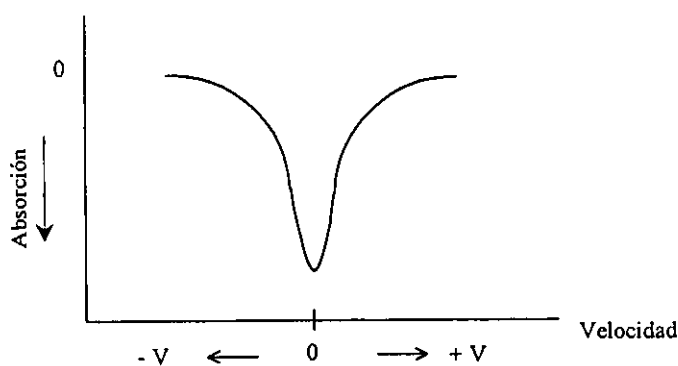


Figura 20 - Espectro de absorción Mössbauer cuando la fuente de rayos γ y la muestra son los mismos.

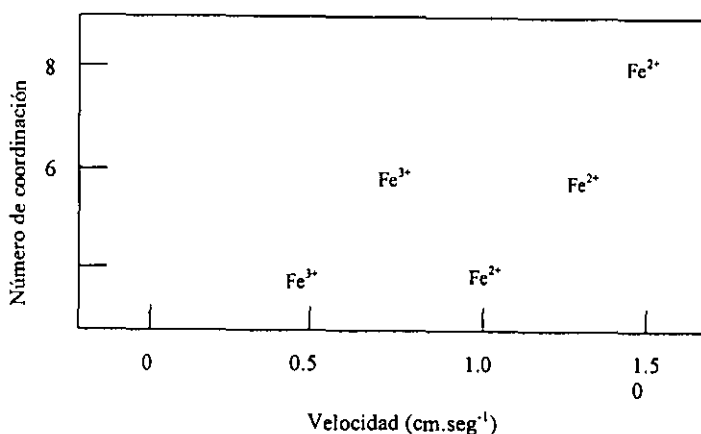


Figura 21 - Influencia del desplazamiento químico en función de la carga y número de coordinación del hierro en muestras sólidas.

5.5 - Espectroscopía UV-visible⁽⁵⁵⁾

Las transiciones de los electrones entre los niveles energéticos más externos están asociados a cambios energéticos en el rango de $\approx 10^2$ hasta 10^3 kJmol⁻¹. Estas energías cubren el rango del infrarrojo cercano y pasan por la región del campo visible hasta el ultravioleta y son asociadas, por lo tanto, muchas veces a los fenómenos del color.

Una gran variedad de tipos de transiciones electrónicas ocurren y pueden ser detectadas a través de las técnicas espectrofotométricas.

Cuando dos átomos, A y B, se encuentran juntos en alguna estructura sólida, por ejemplo un anión y un catión en un cristal iónico los electrones de las capas más internas permanecen en su átomo particular. En cambio, los más externos pueden saltar para formar bandas desplazadas de niveles de energías. En la figura 22 se representan algunas transiciones que pueden ocurrir:

- (i) Salto de un electrón a un nivel energético mayor dentro de un mismo orbital. Este fenómeno se conoce como excitación de banda y en esta categoría se encuentran las transiciones en los subniveles d-d y f-f en los compuestos de transición interna.
- (ii) Transición de un electrón de un nivel de energía más alto en el átomo vecino, pero en el mismo orbital del átomo adyacente. Estas bandas de absorción son conocidas como transferencia de carga, responsable, por ejemplo, por el intenso color amarillo de los cromatos, un electrón es transferido de un átomo de oxígeno en el tetraedro (CrO₄)²⁻ al átomo central de cromo.

- (iii) Promoción de un electrón de un determinado orbital para la banda de conducción de un átomo adyacente, efecto común en los vidrios fotoconductorivos.
- (iv) Promoción de un electrón de una banda de energía (banda de valencia) a otra banda de mayor energía (banda de conducción), fenómeno típico de los semiconductores.

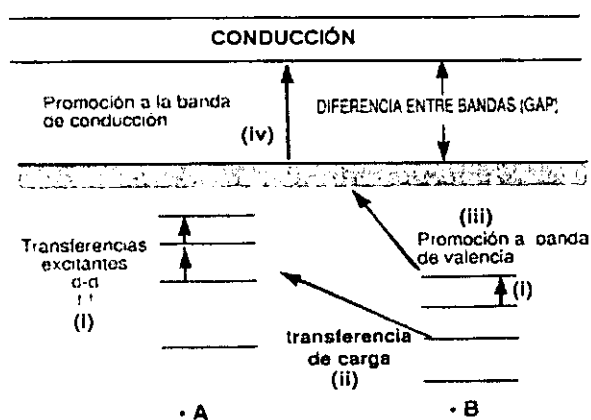


Figura 22 - Representación de las transienciencias de fase.

6 - PARTE EXPERIMENTAL

6.1 - Síntesis por el método cerámico

En este método de síntesis se utilizaron como precursores los siguientes reactivos comerciales: ZrO_2 (monoclínica, Aldrich 99.99%), α -cuarzo SiO_2 (Aldrich 99.99%) y Fe_2O_3 (Baker 99%).

En primer lugar se pesaron las cantidades estequiométricas de ZrO_2 y SiO_2 requeridas para obtener la estructura del circón. Posteriormente, se adicionaron cantidades variables de Fe_2O_3 con el fin de estudiar la influencia de este en el pigmento final. Ya que el método cerámico, como se ha mencionado anteriormente, requiere de altas temperaturas de síntesis, se incorporaron también distintas cantidades de LiF como mineralizador en vistas a optimizar dicha cantidad. Una vez pesados todos los reactivos, en una balanza analítica, 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 así aumentar el área superficial de contacto entre los componentes.

Posteriormente, las muestras se colocaron en crisoles de platino y se calcinaron en hornos eléctricos (Lindberg ± 5 °C) a diferentes temperaturas, dependiendo de la cantidad de mineralizador y Fe_2O_3 presente en cada muestra. Ya que la síntesis del $ZrSiO_4$ como fase única 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), tras cada ciclo de calcinación las muestras se remolturaron con objeto de mejorar la reactividad entre las fases sólidas.

Con la finalidad de estudiar el carácter mineralizador del LiF, así como la influencia que tiene el porcentaje de Fe_2O_3 en la síntesis de los pigmentos de circón-Fe, se prepararon diferentes composiciones donde se mantuvo constante la relación 1:1 molar de ZrO_2 y SiO_2 , variando la cantidad molar de Fe_2O_3 y adicionando 1% y 0.2% en mol de LiF.

En la tabla III se muestran las composiciones preparadas usando 1% en mol de LiF.

Tabla III- Composiciones con 1% en mol de LiF.

No. de muestra	Composición (% en mol)		
	ZrO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
M1	49.75	49.75	0.50
M2	49.25	49.25	1.50
M3	49.00	49.00	2.00
M4	48.75	48.75	2.50
M5	48.50	48.50	3.00

Para estudiar la diferencia la influencia del mineralizador, se preparó otra serie con un 0.2% en mol de LiF; las composiciones se presentan en la tabla IV.

Tabla IV – Composiciones con 0.2% de LiF.

No. de muestra	composición (% en mol)		
	ZrO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
M6	49.75	49.75	0.5
M7	49.50	49.50	1.0
M8	49.25	49.25	1.5
M9	49.00	49.00	2.0
M10	48.75	48.75	2.5
M11	48.50	48.50	3.0
M12	48.25	48.25	3.5
M13	48.00	48.00	4.0
M14	47.50	47.50	5.0

Al finalizar cada tratamiento térmico, las muestras se molieron finamente en un mortero de ágata y posteriormente se lavaron con agua caliente ($\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) con la finalidad de eliminar especies solubles.

6.2 - Síntesis por método sol-gel

En la figura 23 se representa de manera esquemática la metodología llevada a cabo en este estudio en donde la caracterización de los productos sin calcinar, el estudio de los tratamientos térmicos más adecuados y la posterior caracterización de las muestras calcinadas indican si debe modificarse el método de síntesis, cambiar únicamente los precursores o por el contrario si debe continuar realizándose el estudio siguiendo el mismo método.

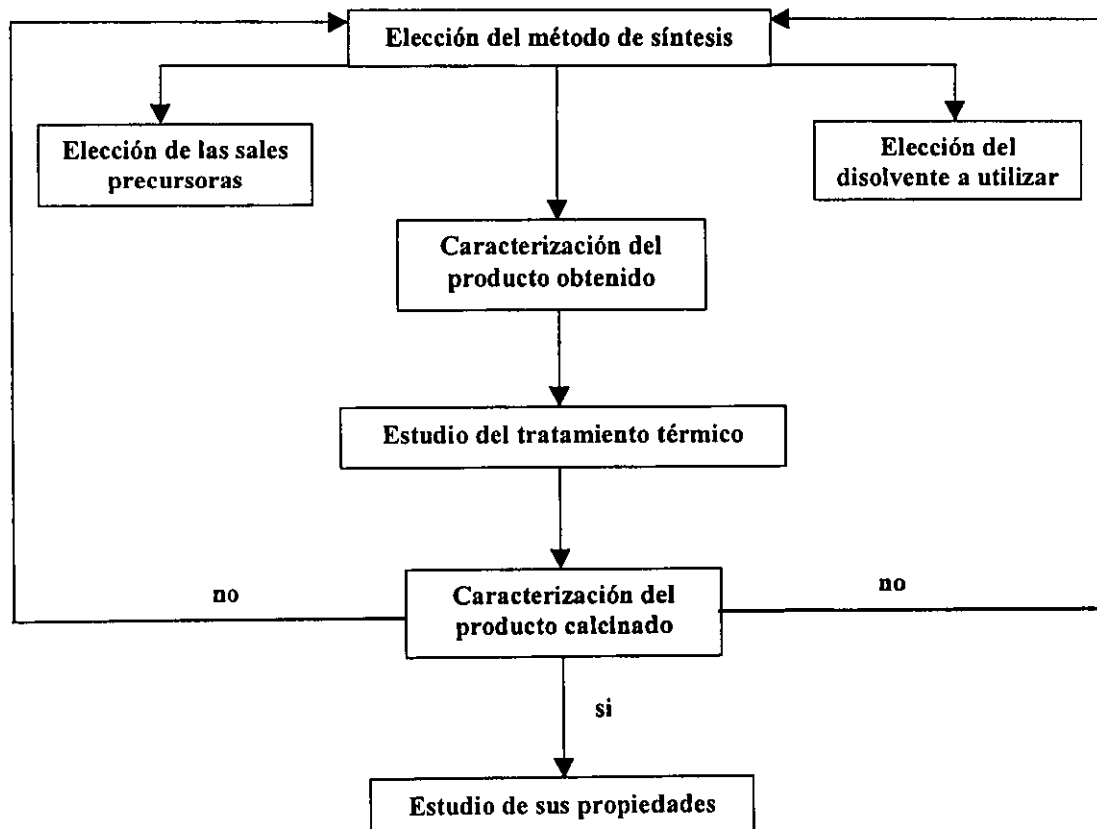


Figura 23 - Diagrama del método seguido en este trabajo.

6.2.1 - Método sol-gel coloidal

La síntesis de los pigmentos por el método gel-coloidal se realizó a partir de los precursores mostrados en la tabla V.

Tabla V - Precursores empleados para la síntesis sol-gel coloidal.

Óxido	Precursor	Pureza
ZrO ₂	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	99.0 %, Aldrich
SiO ₂	SiO ₂ ·nH ₂ O	83.3 %, Aldrich
Fe ₂ O ₃	FeCl ₃ ·6H ₂ O	98.1 %, Baker

n = 13%

Tabla VI- Composición de las muestras sintetizadas por el método gel-coloidal.

No. de muestra	Composición (% en mol)		
	ZrO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
M15	49.75	49.75	0.5
M16	49.25	49.25	1.5
M17	49.00	49.00	2.0
M18	48.75	48.75	2.5
M19	48.25	48.25	3.5
M20	48.00	48.00	4.0
M21	47.50	47.50	5.0

Los geles fueron preparados disolviendo las cantidades requeridas de ZrOCl₂·8H₂O, conjuntamente con el FeCl₃·6H₂O (necesarias para obtener las estequiometrías mostradas en la tabla VI), y 0.2% en mol de LiF en agua. Las disoluciones obtenidas fueron calentadas a 70 °C con agitación; posteriormente se adicionó el ácido silícico dispersado en 100 ml de agua. La gelificación se llevó a cabo por la adición de NH₄OH a la solución, hasta alcanzar un pH de 4.

Posteriormente, los geles fueron filtrados y lavados con agua destilada y secados a 90 °C en una estufa eléctrica (modelo Heraeus) durante doce horas. Finalmente, las muestras fueron molturadas y calcinadas a diferentes temperaturas.

En el diagrama de la figura 24, se sintetiza la metodología seguida para realizar la síntesis de los pigmentos mediante el método gel coloidal:

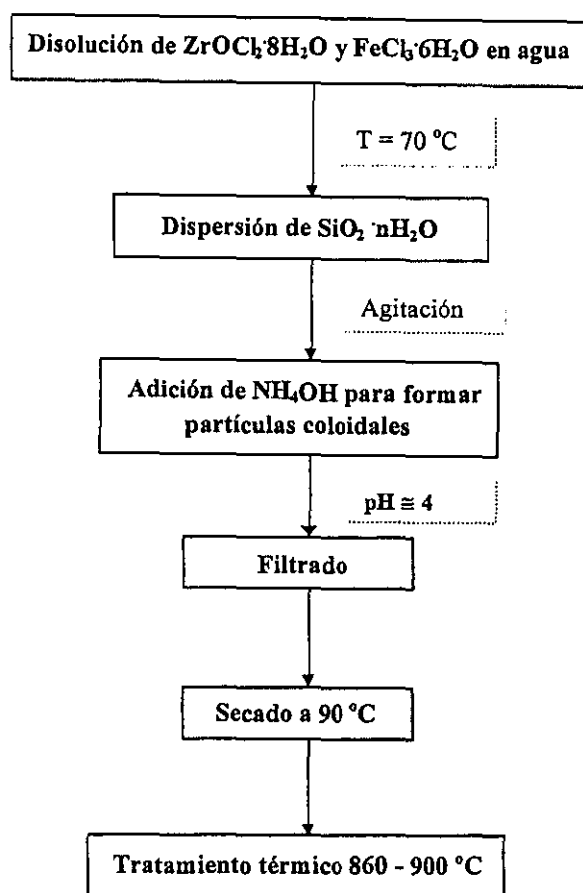


Figura 24 - Etapas del método sol-gel coloidal.

Para determinar la pureza de las fases y el proceso de la reacción de las muestras calentadas a diferentes temperaturas, se realizaron estudios de difracción de rayos X por el método de polvos, en un difractómetro Siemens modelo D5000, con radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) en el intervalo de $5 < 2\theta < 65$ grados. Las medidas se han efectuado con un voltaje de 40 kV y 20 mA, con una velocidad de barrido de $0.05^\circ 2\theta/s$ y tiempo de medición de cuentas y paso de 1s (constante de tiempo).

El equipo utilizado para realizar los análisis, tanto ATD como ATG, ya que los realiza al mismo tiempo, ha sido un TGA/SDTA 850^e de la marca Mettler Toledo, empleando crisoles de

platino con capacidad de 70 μl en el intervalo de temperatura comprendido entre 25° y 1050 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en aire.

En el presente trabajo se ha hecho uso de la técnica MEB; el aparato utilizado ha sido el microscopio electrónico (Leica, Leo 440). Las condiciones de operación para la observación de la microestructura de las muestras fueron: voltaje de aceleración = 20 kV, intensidad de sonda = 150 – 500 pA. En la caracterización microscópica, las muestras se depositaron en portamuestras de aluminio cubiertas de una lámina de grafito. Posteriormente fueron sometidas a la acción de una corriente de aire comprimido para eliminar las partículas no adheridas al portamuestras y el posible polvo o impurezas por la exposición al ambiente, a fin de evitar problemas con el sistema de vacío del microscopio y errores de interpretación.

Las medidas de espectroscopía Mössbauer que se presentan en este trabajo, fueron realizadas utilizando un espectrómetro con aceleración constante con una fuente de 10 mCi de $^{57}\text{Co/Rh}$ a 298 K.

Todas las medidas espectrofotométricas realizadas en el trabajo, se han realizado mediante un espectrofotómetro de reflectancia difusa para sólidos Perkin Elmer, Lambda 19 UV/vis/NIR, calibrado con pastilla de MgO, en el intervalo de 1100 a 400 nm.

Se registraron los espectros infrarrojos de las muestras preparadas en un espectrómetro Perkin-Elmer 2000, en el intervalo de 3500 a 280 cm^{-1} . Para ello se hicieron pastillas con 90% de KBr (Merk) con respecto a la cantidad de pigmento adicionada.

7. RESULTADOS Y DISCUSION

7.1 Análisis térmicos

Con la finalidad de determinar los diferentes cambios que se producen al variar la temperatura, así como las posibles transformaciones polimórficas, las muestras fueron analizadas por análisis térmicos.

Los termogramas obtenidos del estudio realizado por análisis térmico diferencial y análisis térmico gravimétrico, muestran el mismo comportamiento tanto para aquellas muestras en las que se adicionó 0.2 y 1 % en mol de LiF como mineralizador. En la figura 25 se presenta el termograma de análisis térmico diferencial de la muestra M9.

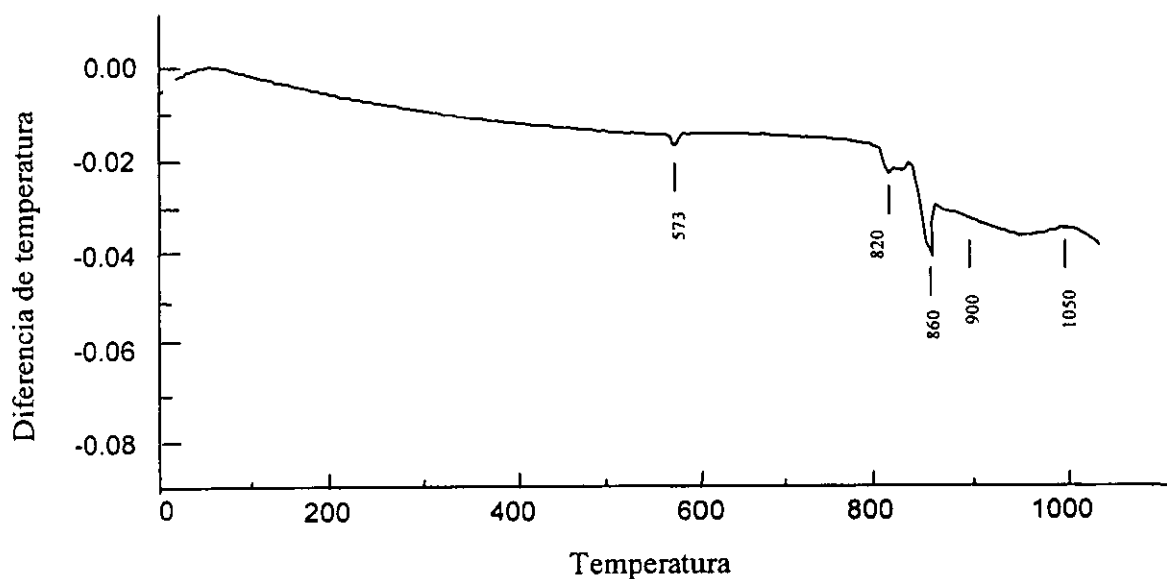


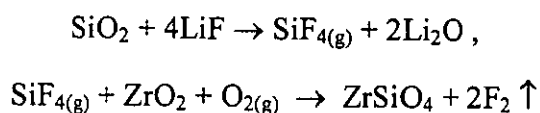
Figura 25 - Análisis térmico diferencial de la muestra M9, 2% en mol de Fe_2O_3 y un 0.2% en mol de LiF.

A partir de los datos obtenidos mediante esta técnica se pueden inferir los siguientes resultados:

El termograma presenta cuatro bandas endotérmicas con máximos a 573°, 820°, 860° y una banda amplia entre 900 y 1050 °C.

La primera banda, a 573°C, se asigna a la transformación polimórfica $\alpha \leftrightarrow \beta$ del cuarzo ⁽⁴²⁾ ya que no se ve acompañada de una pérdida de peso en el TG.

La señal a 820°C se asigna a la descomposición del LiF que da lugar a la formación de la especie volátil de SiF₄. La banda a 860 °C se asigna a la reacción de SiF₄ con la circonia y el oxígeno que da lugar a la formación de pequeñas cantidades de ZrSiO₄. De acuerdo al mecanismo propuesto por Eppler, ⁽²²⁾ en estas etapas se lleva a cabo la reacción del LiF con el SiO₂ para formar la especie volátil SiF₄, transportando a los iones silicio a la interface del ZrO₂ para dar lugar a la formación del ZrSiO₄. Lo anterior se esquematiza más claramente en la siguiente reacción:



Estos resultados se corroboran por la pérdida de peso observada por análisis termogravimétrico en el intervalo de temperatura comprendido entre 725° y 950 °C, figura 26.

Finalmente, la señal comprendida en el intervalo entre 900 y 1050 °C, es atribuida al crecimiento de los núcleos de circón, formados a 860 °C, mediante la difusión de las especies reaccionantes en el sistema.

Los resultados obtenidos de este análisis se pueden resumir en la tabla VII.

Tabla VII - Asignación de los picos observados en la figura 24 (ATD)

Temperatura	Tipo de pico	Reacción atribuida
573 °C	Endotérmico	Transformación polimórfica α cuarzo \leftrightarrow β cuarzo ⁽⁴²⁾
820 °C	Endotérmico	Reacción de descomposición del LiF y formación de SiF ₄
860 °C	Endotérmico	Reacción de SiF ₄ + ZrO ₂ + O ₂ para formar núcleos de ZS ⁽²²⁾
900°- 1050 °C	Endotérmico	Crecimiento de núcleos de ZS, proceso de difusión.

ZS = ZrSiO₄

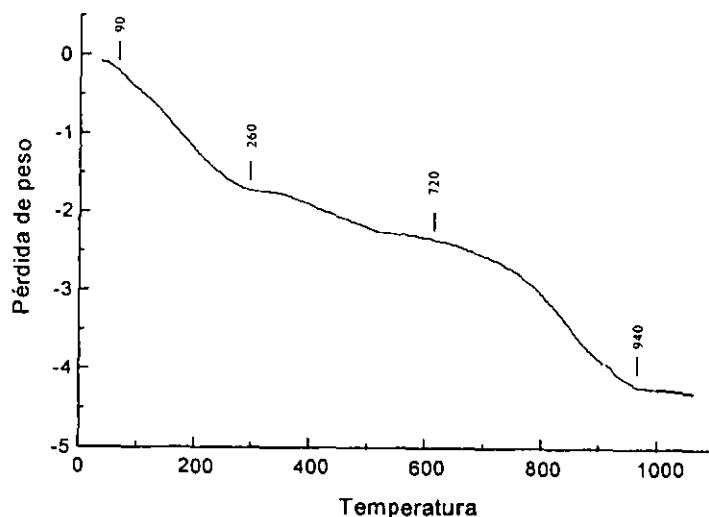


Figura 26 - Análisis térmico gravimétrico de la muestra 8, 2% en mol de Fe_2O_3 y 0.2% en mol de LiF.

La figura 26 muestra el termograma de análisis térmico gravimétrico para la muestra M9. Como puede apreciarse, las muestras presentan dos pérdidas significativas de peso. La primera de ellas, en el intervalo comprendido entre 90 y 260 °C, se podría atribuir a la eliminación de agua absorbida por las muestras así como de compuestos volátiles (como acetona remanente al realizar el mezclado de las muestras). La segunda pérdida, entre los 720 y 940 °C, puede ser atribuida a la pérdida de F_2 y SiF_4 , producto de la descomposición de LiF, como se discutirá a continuación. La tabla VIII resume las pérdidas que se producen y las temperaturas en que ocurren.

Tabla VIII - Pérdida de masa observada en la figura 25 (ATG)

Peso inicial (g)	Primera pérdida (g) 1.4 % en peso	Segunda pérdida (g) 1.4% en peso
2.7108	0.0373 pérdida de agua y compuestos volátiles (entre 90°- 260 °C)	0.0374 pérdida de F_2 y SiF_4 (entre 720°- 940 °C)
<i>peso final:</i>	2.6725	2.6351

7.2 *Análisis de rayos X*

Con el fin de corroborar las asignaciones realizadas en el análisis térmico, determinar la pureza de las fases y los pasos implicados en la formación del producto final, las muestras se sometieron a diferentes ciclos de calcinación donde, una vez alcanzada la temperatura y tiempos de retención deseados, fueron retiradas del horno y posteriormente analizadas por difracción de rayos X.

7.2.1 Muestras preparadas con 1% en peso de mineralizador

Las muestras preparadas con un 1% en mol de mineralizador, se calcinaron a 780, 860, 1000 y 1100 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, de acuerdo al ciclo de calcinación que se indica en la figura 27:

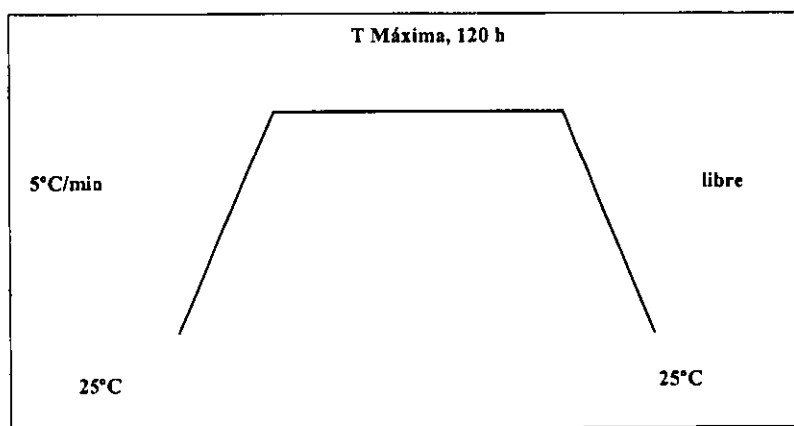


Figura 27 - Ciclo de calcinación para las muestras con 1% en mol de LiF como mineralizador.

Los resultados de difracción de rayos X presentaron un comportamiento similar, y por ello, se elige la composición M3 para mostrar los resultados obtenidos. Los espectros de difracción, representados en la tabla IX, indican que la conversión de los reactivos a la fase circón se inicia a temperaturas alrededor de los 860 °C; dicha reacción se completa a 1000 °C, ya que a partir de esa temperatura no se observa una mayor proporción de la fase circón en los espectros. Cabe mencionar que, aun cuando las muestras sean calcinadas a temperaturas más altas o tiempos de reacción más largos, no se observan cambios en las fases formadas.

Tabla IX - Efecto de la temperatura en la formación del $ZrSiO_4$ en la muestra M3.

No. de muestra	composición (% en mol)			T °C	Tiempo h	Rayos X
	ZrO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃			
M3	49.00	49.00	2.0	780	14	Z+S+F _{trz}
				860	120	Z+S _p +ZS _p
				1000	120	Z _p +ZS
				1100	112	Z _p +ZS

1% en mol de mineralizador con respecto a la composición indicada. S:SiO₂ ASTM 33-1161; Z:ZrO₂ ASTM 36-420; F:Fe₂O₃ ASTM 33-664; ZS: ZrSiO₄ ASTM 6-0266.

p: poco < 30% ; trz: pequeñas cantidades < 7%. La cantidad indicada de cada fase indica la intensidad relativa respecto al 100%, correspondiente a ZrSiO₄ 2θ = 27.13°, ASTM 6-0266.

En la figura 28 se presenta el difractograma obtenido correspondiente a la composición M3 con 2% en mol de Fe₂O₃ a 1000 °C; en el se observan dos fases: la fase circón, que cualitativamente se encuentra como fase mayoritaria, y la fase circonia.

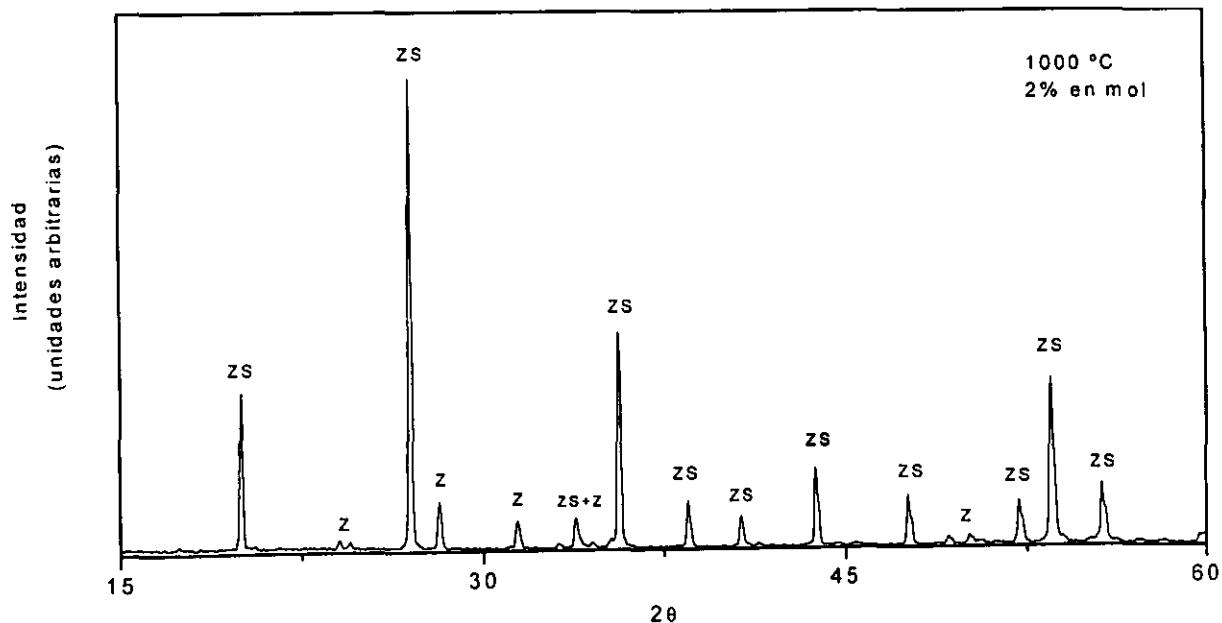


Figura 28 - Difractograma de rayos X de la muestra M3, calcinada a 1000 °C.

Como la cantidad de circón no varía al aumentar la temperatura desde 1000 a 1100 °C, se tomó la temperatura de 1000 °C como la más adecuada para los siguientes ensayos en los que se abordará la influencia del contenido de Fe₂O₃ en la síntesis del ZrSiO₄. Para

ello se calcinaron muestras con cantidades variables de Fe_2O_3 entre 0.5 y 3% en mol, con 1% de LiF. En la tabla X se muestra el análisis cualitativo de fases, que están presentes después del tratamiento térmico a 1000 °C, en función del contenido de Fe_2O_3 . A partir de estos resultados, puede observarse que el porcentaje de Fe_2O_3 no influye en la síntesis de estos pigmentos puesto que todas las composiciones presentan las mismas fases e idénticos difractogramas.

Tabla X - Efecto del contenido de Fe_2O_3 en la formación del ZrSiO_4 en muestras con 1% en mol de LiF como mineralizador.

No. de muestra	composición (% en mol)			T °C	Tiemp. h	Rayos-x
	ZrO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃			
M1	49.75	49.75	0.5	1000	125	Z _p +ZS
M2	49.25	49.25	1.5	1000	220	Z _p +ZS
M3	49.00	49.00	2.0	1000	120	Z _p +ZS
M4	48.75	48.75	2.5	1000	150	Z _p +ZS
M5	48.50	48.50	3.0	1000	196	Z _p +ZS

1% en mol de mineralizador con respecto a la composición indicada. S:SiO₂ ; Z:ZrO₂; ZS: ZrSiO₄
 p: poco < 30% ; trz: pequeñas cantidades < 7%. La cantidad indicada de cada fase indica la intensidad relativa respecto al 100%, correspondiente a ZrSiO₄ 2θ = 27.13°, ASTM 6-0266.

7.2.2 Muestras preparadas con 0.2% en mol de mineralizador

Con el fin de determinar si la disminución de la cantidad de mineralizador a un 0.2% en mol de LiF, influye en la temperatura de formación del circón, se eligió una de las composiciones mostradas en la tabla IV (muestra M9), y fue sometida al ciclo de calcinación que a continuación se indica en la figura 29:

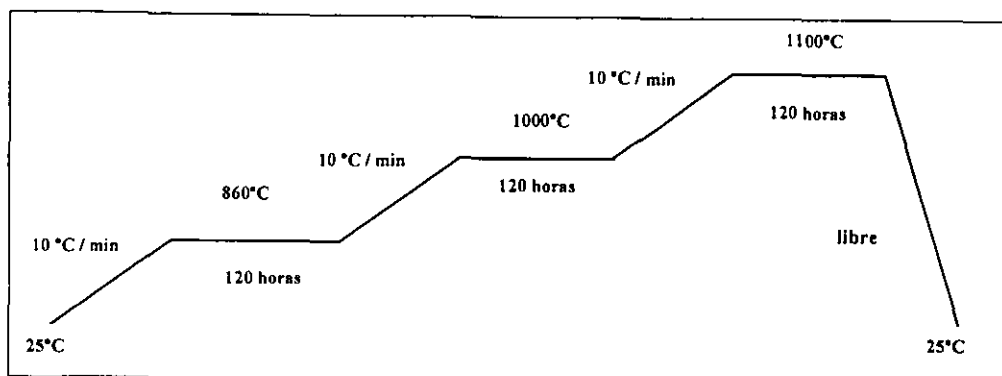


Figura 29 - Ciclo de calcinación para las muestras con 0.2% en mol de LiF como mineralizador.

En la tabla XI se presentan las fases cristalinas obtenidas en cada una de las temperaturas finales para la muestra M9 cuya composición es 2% en mol de Fe_2O_3 , 49% mol de ZrO_2 , 49% en mol de SiO_2 y 0.2% en mol de LiF. Se observa que mediante esta ruta de síntesis, la formación de pequeñas cantidades de la fase circón se inicia a partir de los 860 °C como en el caso de las muestras calcinadas con 1% en mol de mineralizador. Como puede deducirse de la figura 30, el mayor grado de conversión se alcanza a 1100 °C, con periodos de reacción muy largos (hasta 120 horas de tratamiento en el horno) y moliendas intercaladas durante la calcinación.

Tabla XI - Resultados del análisis por difracción de rayos X, muestras con 0.2% mol de LiF.

No. de muestra	composición (% en mol)			Tiempo horas *	T °C	Fases presentes en Rayos X
	ZrO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃			
M9	49.00	49.00	2.0	120	860	ZS _p + Z + S _p
				120	1000	ZS + Z _p + S _{trz}
				120	1100	ZS + Z _p

*0.2% en mol de LiF como mineralizador con respecto a la composición indicada. S:SiO₂; Z:ZrO₂; ZS: ZrSiO₄
 p: poco < 30%; trz: pequeñas cantidades < 7%. La cantidad indicada de cada fase indica la intensidad relativa respecto al 100%, correspondiente a ZrSiO₄ 2θ = 27.13°, ASTM 6-0266.

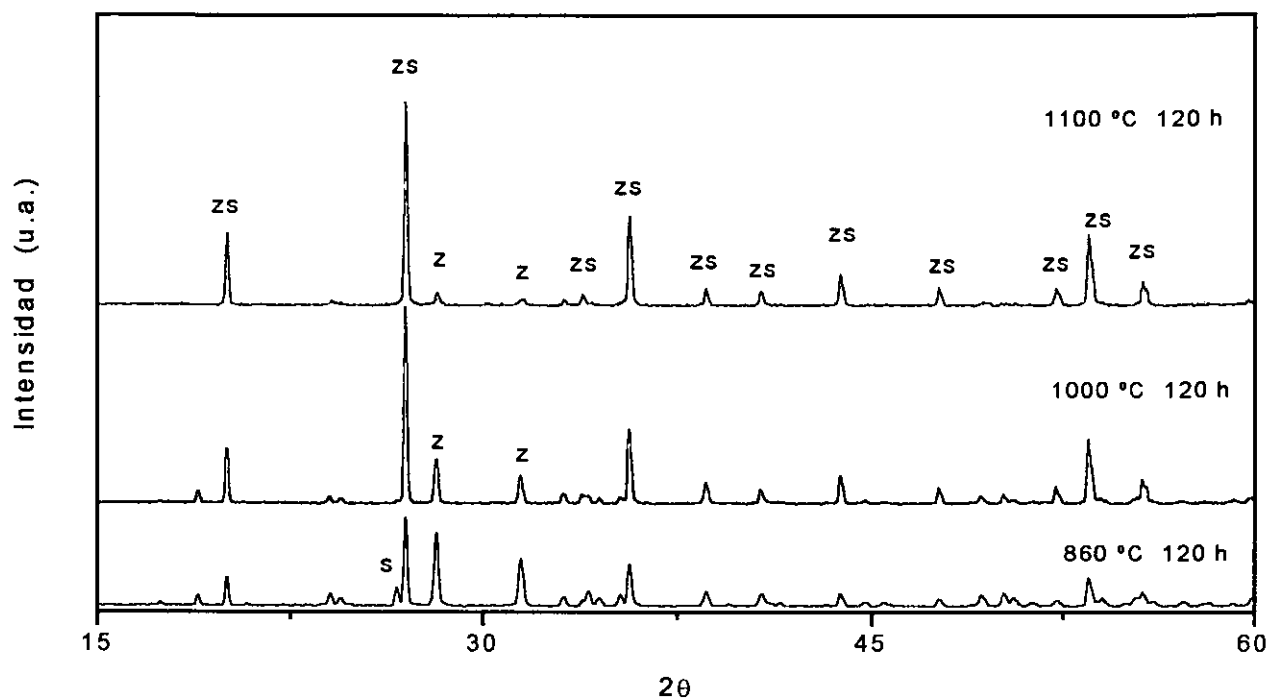


Figura 30 - Difractogramas obtenidos a diferentes temperaturas para la composición 2% en mol de Fe_2O_3 , ZrO_2 : SiO_2 1:1 y 0.2% en mol de LiF como mineralizador.

En base a los resultados observados en la tabla XI, se eligió la temperatura de 1100 °C como la más adecuada para determinar si el contenido de Fe_2O_3 tenía alguna influencia en la formación de la fase ZrSiO_4 . Para realizar dicho estudio se calcinaron muestras con diferentes porcentajes de Fe_2O_3 . En la tabla XII, se presentan los resultados del análisis cualitativo de las fases observadas en los espectros de difracción de rayos X de las muestras calcinadas a 1100 °C con diferentes cantidades de Fe_2O_3 . Como puede verse en nuestras condiciones de trabajo, un incremento de Fe_2O_3 no origina un cambio significativo en la síntesis de los pigmentos puesto que se detectan las mismas fases en todos los difractogramas. En la figura 31, se muestran los difractogramas de las muestras con diferentes porcentajes de Fe_2O_3 , después del tratamiento a 1100 °C.

Tabla XII - Resultados del análisis por difracción de rayos X, muestras con 0.2% mol de LiF.

No. de muestra	composición (% en mol)			Tiempo horas *	T °C	Fases presentes en Rayos X
	ZrO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃			
M8	49.25	49.25	1.5	150	1100	ZS + Z _p
M9	49.00	49.00	2.0	120	1100	ZS + Z _p
M10	48.75	48.75	2.5	120	1100	ZS + Z _p
M12	48.25	48.25	3.5	120	1100	ZS + Z _p
M13	48.00	48.00	4.0	130	1100	ZS + Z _p
M14	47.50	47.50	5.0	130	1100	ZS + Z _p

* 0.2% en mol de LiF como mineralizador con respecto a la composición indicada.

Z = ZrO₂, S = SiO₂, ZS = ZrSiO₄, trz = pequeñas cantidades < 7%, p = poco ≤ 30%

El porcentaje indica la intensidad relativa respecto al 100%, correspondiente a ZrSiO₄ a 2θ=27.13°.

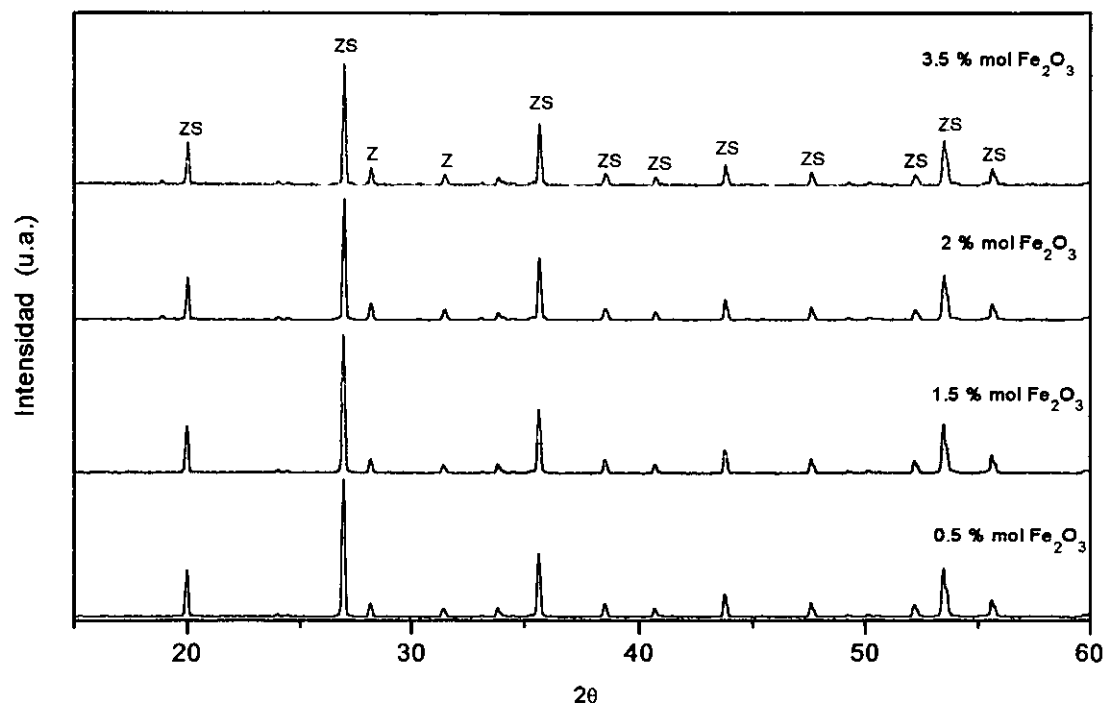
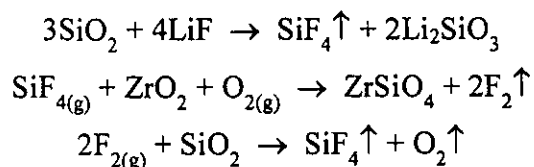


Figura 31 - Difractogramas de muestras con 0.5, 1.5, 2.0 y 3.5 % en mol de Fe₂O₃, ZrO₂: SiO₂ 1:1, de las muestras tratadas a 1100 °C.

En los difractogramas obtenidos a la última temperatura de síntesis, tanto de las muestras sintetizadas con 0.2% y 1% en mol de LiF como mineralizador, se observa la presencia de pequeñas cantidades de circonia, lo que indica que el SiO_2 y ZrO_2 no se encuentran en cantidades estequiométricas para dar lugar a la formación del 100% de ZrSiO_4 ; esto puede atribuirse a que, en un inicio, parte del SiO_2 reacciona con el catión del metal alcalino del mineralizador (LiF) para dar lugar a la formación tanto de las especies volátiles de SiF_4 como del Li_2SiO_3 , de acuerdo a la siguiente secuencia de reacciones:



Por otro lado, es probable que otra parte del SiO_2 , inicialmente pesado, se consuma en la formación de una fase no cristalina, tal como se indica en los trabajos realizados por Ying y sus colaboradores.⁽⁵⁶⁾

7.3 Estudio cuantitativo de la síntesis de pigmentos de $\text{ZrSiO}_4\text{-Fe}$ por el método cerámico

7.3.1 Cuantificación de Li_2SiO_3 por fotometría de llama

Para cuantificar la cantidad de óxido de silicio que se consume en la formación de silicato de litio durante la reacción de formación del circón, las muestras preparadas con 0.2% y 1% en mol de LiF, fueron lavadas con agua caliente; posteriormente se realizaron estudios de flamometría para determinar, mediante una curva de calibración, la cantidad de Li presente en dichas aguas de lavado. Los resultados de estos análisis se presentan en la tabla XIII y XIV.

Tabla XIII – Lecturas realizadas para las composiciones con 0.2% en mol de LiF.

muestra	Concentración (% en mol de Fe)	Lectura Li (ppm)	Cantidad de Li (mg)	Li ₂ SiO ₃ formado (g)
M6	0.5	13.063	3.274	
M7	1.0	13.370	3.439	
M8	1.5	14.331	3.123	
M10	2.5	14.370	3.894	
M11	3.0	13.913	3.712	
M12	3.5	14.666	3.200	
M13	4.0	14.331	3.196	
M14	5.0	14.331	3.586	
		<i>promedio</i>	3.320	

Tabla XIV- Cantidad de Li₂SiO₃ formada con diferentes porcentajes de mineralizador.

muestra	% en mol de LiF	g de LS formados	SiO ₂ Consumidos (g)	% de SiO ₂ consumidos
M9	0.2	0.0215	0.0144	1.22
M3	1.0	0.0449	0.0230	2.03

LS = Li₂SiO₃

Los resultados mostrados en la tabla XIV confirman la hipótesis de que parte del SiO₂ reacciona con el metal alcalino del mineralizador adicionado (LiF), para dar lugar a la formación de Li₂SiO₃; además, la cantidad de esta última fase se incrementa cuando se aumenta porcentaje de mineralizador de 0.2 a 1% en mol.

7.3.2 Cuantificación de ZrSiO₄ por difracción de rayos X

Con la finalidad de realizar una determinación cuantitativa de la cantidad de ZrSiO₄ formado en cada una de las muestras, a diferentes tiempos y temperaturas, se realizó la construcción de una curva patrón a partir de la medida del área encerrada bajo los picos de difracción de rayos X (método de integración para curvas gaussianas) con respecto a la composición. Para ello, se hicieron mezclas con diferentes porcentajes en peso de cada uno de los óxidos utilizados como reactivos (ZrO₂, SiO₂ y Fe₂O₃) con circón puro. Posteriormente, las composiciones se mezclaron con acetona y se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X para medir el valor del área bajo el pico localizado a $2\Theta = 20.63^\circ$, ficha ASTM 6-0266, la gráfica obtenida se presenta en la figura 32. En la tabla XV se

presenta el porcentaje en peso de circón adicionado, así como el valor del área e intensidad medidos en cada una de las mezclas realizadas.

Tabla XV - Porcentaje de circón empleado para la construcción de la curva patrón.

% peso de ZS	Área	Intensidad
100	79.30	581
80	69.78	512
70	65.08	515
65	53.48	405
60	51.74	381
50	46.27	334
45	36.37	296
40	26.94	235
20	18.78	213

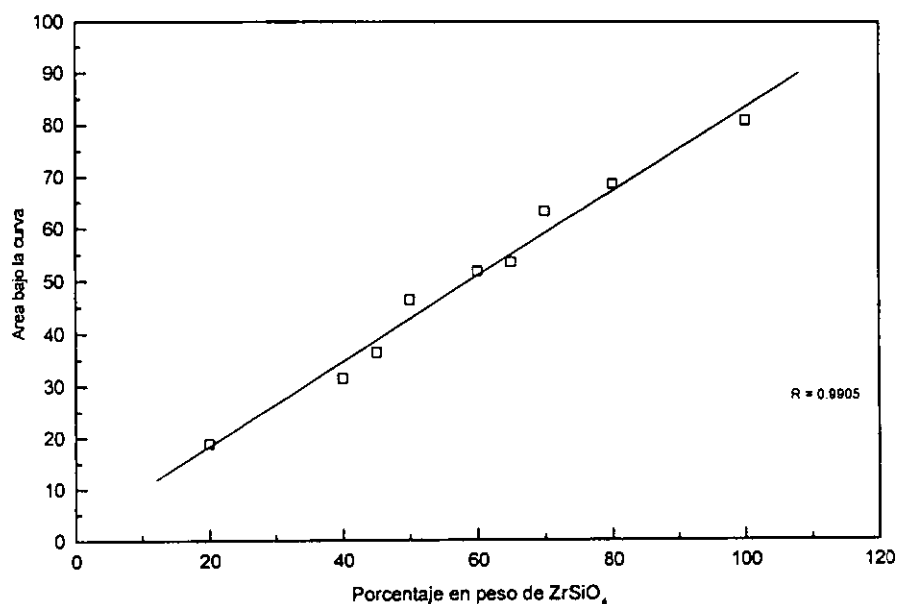


Figura 32 - Curva patrón obtenida para la determinación de circón formado.

Para realizar el análisis cuantitativo se eligieron las muestras con 2% en mol de Fe_2O_3 , 49% mol de ZrO_2 , 49 % en mol de SiO_2 y sintetizadas con 0.2 y 1% en mol de LIF como mineralizador (muestras M3 y M9). Los resultados obtenidos por extrapolación en la curva de la figura 32 se muestran en la tabla XVI. Como puede apreciarse, a medida que se

incrementa la cantidad de LiF en las muestras, el grado de conversión de los reactivos a la fase circón disminuye puesto que se favorece la formación de Li_2SiO_3 .

Tabla XVI - Cantidad de circón formado con 2% en mol de Fe_2O_3 y diferentes porcentajes de mineralizador.

muestra	% en mol de LiF	Área medida por DRX para ZS	% en peso de ZS formado	g de ZS formados
M3	1.0	69.46	82.99	2.8674
M9	0.2	78.45	93.32	3.3527

ZS = ZrSiO_4

En base a los resultados obtenidos mediante las técnicas de difracción de rayos X y flamometría, se realizó la cuantificación de ZrSiO_4 formado, realizando el balance de la cantidad de sílice ocupada para la formación de cada una de las especies. Este análisis se presenta en las siguientes tablas:

Balance de la cantidad de óxido de silicio ocupados para la formación de circón, composición 0.2% en mol de LiF

	Masa (g)	%
Cantidad de Si inicial	1.1776	100.00
Cantidad de Si que forma LS	0.0144	1.22
Si restante para formar ZS	1.1632	98.78

	ZrSiO_4	%
Teóricamente 1.1632 de SiO_2 forman	3.5490	98.78
Por medición de área mediante DRX se encuentra	3.3527	93.32
	Diferencia	5.46

**Balance de la cantidad de óxido de silicio ocupados para la formación de circón,
composición 1% en mol de LiF**

	Masa (g)	%
Cantidad de Si inicial	1.1324	100.00
Cantidad de Si que forma LS	0.0449	2.03
Si restante para formar ZS	1.1094	97.97

	ZrSiO ₄	%
Teóricamente 1.1094 de SiO ₂ forman	3.3849	97.97
Por medición de área mediante DRX se encuentra	2.8674	83.00
	Diferencia	14.97

La tabla XVII resume los resultados obtenidos del análisis cuantitativo en las muestras con 0.22 y 1% en mol de LiF como mineralizador.

Tabla XVII - Porcentaje de circón formado con diferentes porcentajes de mineralizador.

% en mol de LiF	% de LS formado	% de ZS formado teóricamente	% de ZS formado en el análisis cuantitativo por DRX
0.2	1.22	98.78	93.32
1.0	2.03	97.97	83.00

Del análisis realizado en las tablas anteriores, se observa que la diferencia entre los valores teóricos y los encontrados por medio de la cuantificación de fases por difracción de rayos X para polvos, aumenta conforme se incrementa el porcentaje de LiF en las muestras (de 0.2 a 1% en mol). Esta diferencia se debe a que, en los cálculos teóricos, no se considera la formación de SiO₂ amorfo y SiF₄; hecho que parece ser evidente según los datos reportados en la bibliografía.^(56, 57)

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X y por análisis cuantitativo muestran que aun cuando la disminución del 1 al 0.2% en mol de LiF, como mineralizador, incrementa la temperatura de síntesis de los pigmentos en 100 °C, presenta la ventaja de obtener un mayor grado de conversión de los reactivos a la fase circón, así como una menor emisión de agentes contaminantes a la atmósfera (F₂ y SiF₄).

En base a lo anteriormente expuesto en el presente trabajo, a partir de ahora se realizarán los estudios empleando aquellas muestras que contienen 0.2% en mol de LiF como mineralizador.

7.4 Cálculo de los Parámetros de celda unitaria

Con la finalidad de comprobar si la presencia del Fe₂O₃ no modifica los parámetros de la red cristalina del circón, las muestras sintetizadas fueron molturadas y tamizadas por malla de 250 μ m; posteriormente se calcularon los parámetros a y c de la celda tetragonal empleando silicio como estándar interno (Aldrich 99.99%). Para ello se registró el espectro de difracción de cada muestra en el intervalo de $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$, con una velocidad de barrido de $1^\circ 2\theta/\text{min}$.

La variación de los parámetros de red se llevó a cabo midiendo el cambio en posición de los picos de difracción a $2\theta = 52.13^\circ$, $d = 1.751 \text{ \AA}$, (321); 53.42° , $d = 1.712 \text{ \AA}$, (312) y 55.60° , $d = 651 \text{ \AA}$, (400) para el circón, y a $2\theta = 47.28^\circ$, $d = 1.920 \text{ \AA}$, (220); $2\theta = 56.11^\circ$, $d = 1.637 \text{ \AA}$, (311) y $2\theta = 69.14^\circ$, $d = 1.357 \text{ \AA}$, (400) para el silicio (estándar interno). Los valores de a y c, así como el volumen de la celda se muestran en la tabla XVIII.

TABLA XVIII. Parámetros de la celda tetragonal del circón en función del contenido de Fe_2O_3 .

Muestra	% mol Fe_2O_3	a = b (Å) (± 0.002)	c (Å) (± 0.001)	V (Å ³)	c/a
M0	0.0	6.6037	5.9784	260.7112	0.9053
M6	0.5	6.5989	5.9852	260.6284	0.9070
M7	1.0	6.5970	5.9833	260.3957	0.9070
M8	1.5	6.5947	5.9855	260.3098	0.9076
M9	2.0	6.5956	5.9766	259.9953	0.9061
M10	2.5	6.5963	5.9766	260.0489	0.9061
M12	3.5	6.5960	5.9786	260.1122	0.9064
M13	4.0	6.5965	5.9793	260.3241	0.9064
M14	5.0	6.5966	5.9783	260.2885	0.9063

En las figuras 33 (a), (b) y (c) se presentan las gráficas de la variación de los parámetros a y c, así como del volumen de la celda tetragonal del circón, con respecto al porcentaje molar de óxido ferrico. De estas gráficas se pueden hacer las siguientes apreciaciones:

- Se observa que las muestras con bajos contenidos de Fe_2O_3 (de 0.5 a 1.5% en mol) presentan una pequeña contracción en la magnitud del parámetro a, mientras que el parámetro c muestra un incremento, figuras 33 (a) y (b). En general, se aprecia que la celda tetragonal tiene una ligera elongación en dirección c, lo cual se puede deducir a partir de la relación c/a, figura 34.
- En general, la celda unitaria sufre una contracción tanto en el parámetro a como en el volumen a medida que se incrementa el porcentaje de Fe_2O_3 , desde 0 hasta 1.5% en mol de Fe_2O_3 . En base a los valores de radio iónico de las especies involucradas (Zr^{4+} , NC=8, $r = 98 \times 10^{-6} \mu\text{m}$; Fe^{3+} , NC=8, $r = 92 \times 10^{-6} \text{pm}^{(36)}$), la contracción en este parámetro y consecuentemente en el volumen de la celda unitaria, puede atribuirse a un posible intercambio de iones Zr^{4+} por iones Fe^{3+} , dentro de la celda, para dar lugar a la formación de una solución sólida sustitucional.

- Al incrementar el porcentaje de Fe_2O_3 ($>1.5\%$ en mol) el parámetro a no sufre una variación significativa, mientras que la magnitud de c comienza a disminuir. Consecuentemente, la relación c/a también disminuye indicando la contracción de la celda a lo largo del eje c .
- Para muestras cuyo porcentaje de Fe_2O_3 es superior al 2% en mol (de M10 a M14) se observa que la magnitud de los parámetros a y c , así como el volumen de la celda unitaria del circón se incrementan. Este comportamiento sugiere que, para estas composiciones, la formación de la fase circón es acompañada por una segregación térmica de los iones Fe^{3+} que se transforman en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

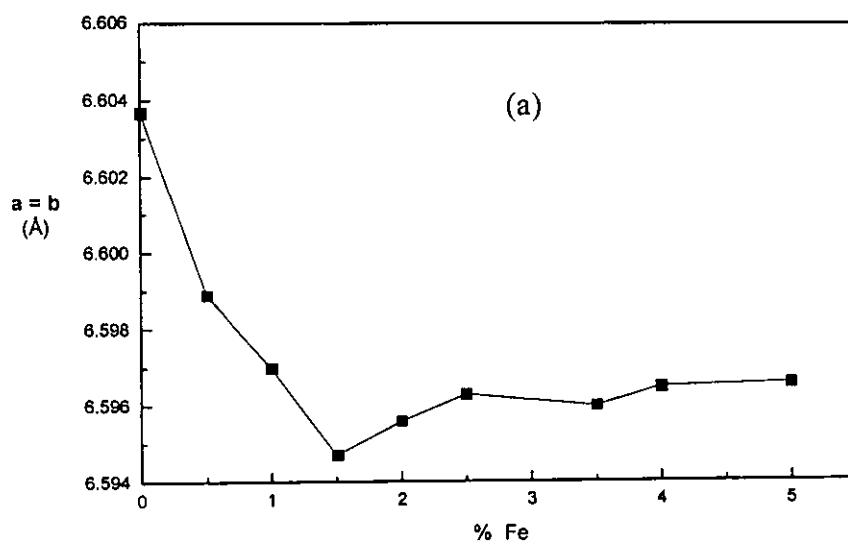


Figura 33 (a). Variación del parámetro a de celda unitaria del circón en función del contenido de hierro.

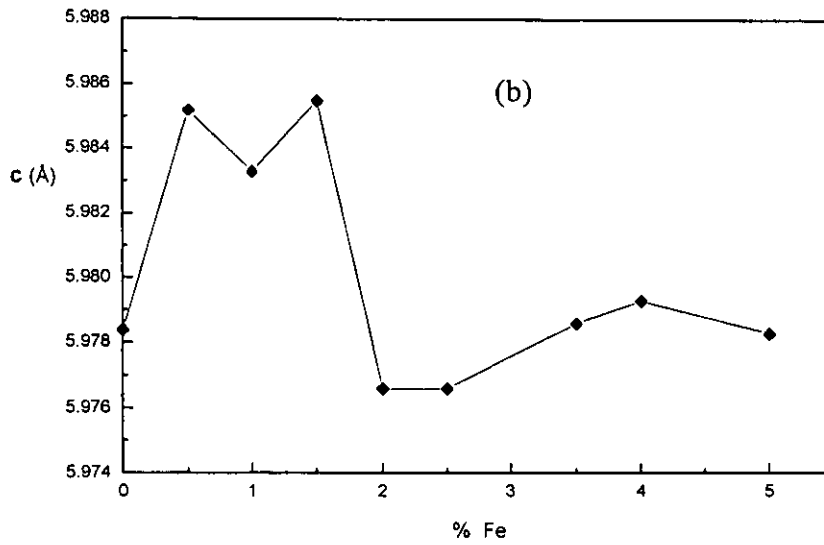


Figura 33 (b). Variación del parámetro c de celda unitaria del circon en función del contenido de hierro.

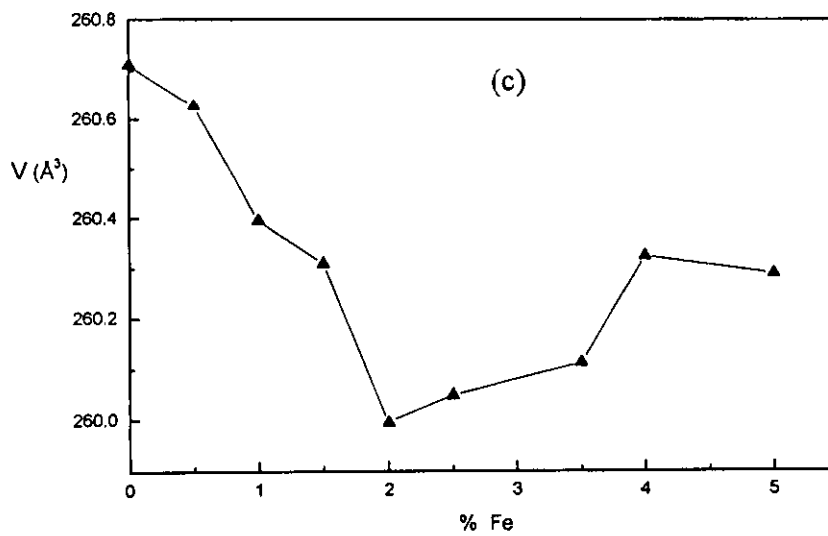


Figura 33 (c). Variación de volumen de la celda unitaria del circon.

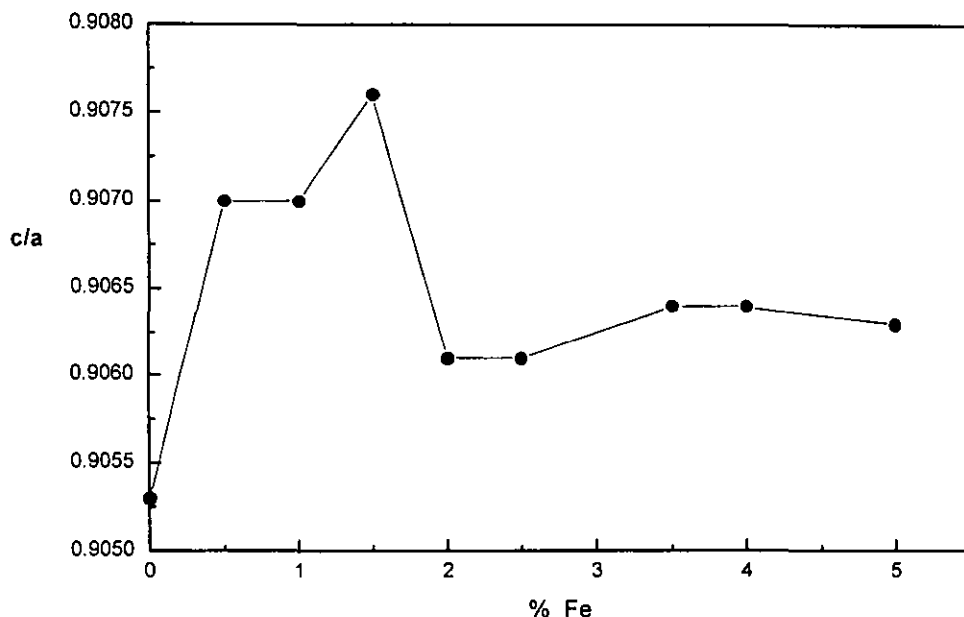


Figura 34. Relación c/a en función del contenido de hierro en las muestras preparadas.

7.5 *Análisis por microscopía electrónica de barrido*

La determinación del tamaño y forma de partícula de los pigmentos, se realizó por estudios de microscopía electrónica de barrido. Las micrografías obtenidas del análisis realizado en las muestras sintetizadas por la vía cerámica con 0.2 y 1 % en mol de LiF se presentan en las figuras 35 y 36. Como puede observarse en la figura 35, muestra M3, el uso de bajos porcentajes de mineralizador en las composiciones calcinadas a 1100 °C provoca que se formen partículas con una morfología muy similar, con un tamaño promedio de 2.87 μm , lo que indica una buena homogeneidad de las muestras. Además, dichas partículas se encuentran formando aglomerados.

Para el caso de las composiciones en donde se adicionó un alto porcentaje de mineralizador, figura 36 muestra M9, se puede apreciar que se tienen partículas con diferente tamaño y morfología, presentándose una distribución menos homogénea que la observada en las muestras con bajos porcentajes de mineralizador. De acuerdo al análisis cualitativo realizado por difracción de rayos X realizado en el apartado 7.3.2, para las muestras calcinadas a 1000 °C, esta diferencia de morfología puede atribuirse a la mezcla de las fases circón y circonia.

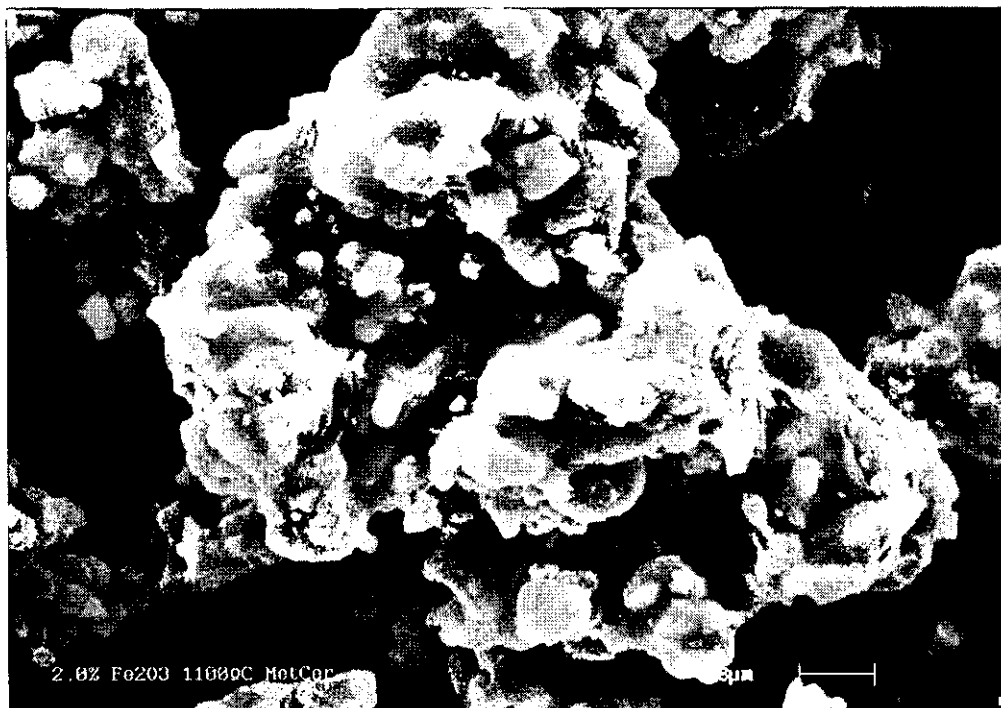


Figura 35 - Micrografía de barrido a 5 000X correspondiente a la composición M3 con 2% mol de Fe_2O_3 , empleando 0.2% en mol de LiF como mineralizador, sintetizada por el método cerámico.

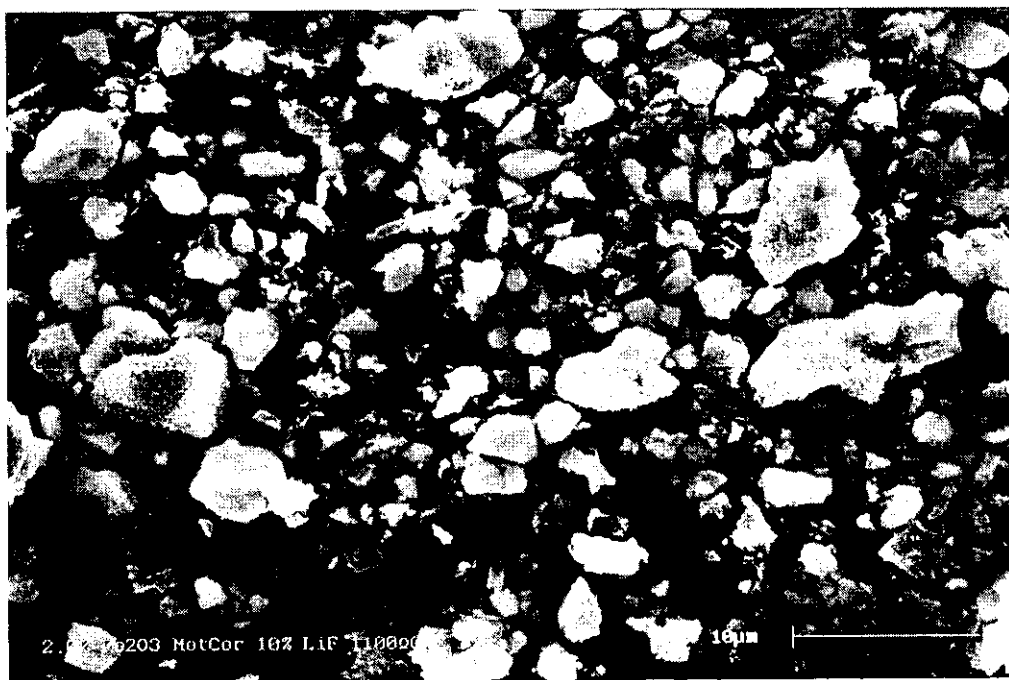


Figura 36 - Micrografía de barrido a 5 000X correspondiente a la composición M9 con 2% mol de Fe_2O_3 , empleando 1% en mol de LiF como mineralizador, sintetizada por el método cerámico.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

7.6 Análisis espectroscópico de los pigmentos

7.6.1 Espectroscopía infrarroja

Con el fin de observar los posibles entornos de coordinación que presenta el Fe en las muestras sintetizadas, y lavadas con agua caliente, se hizo el registro de los espectros infrarrojos. En la figura 37 se muestra el espectro característico de las composiciones analizadas por esta técnica.

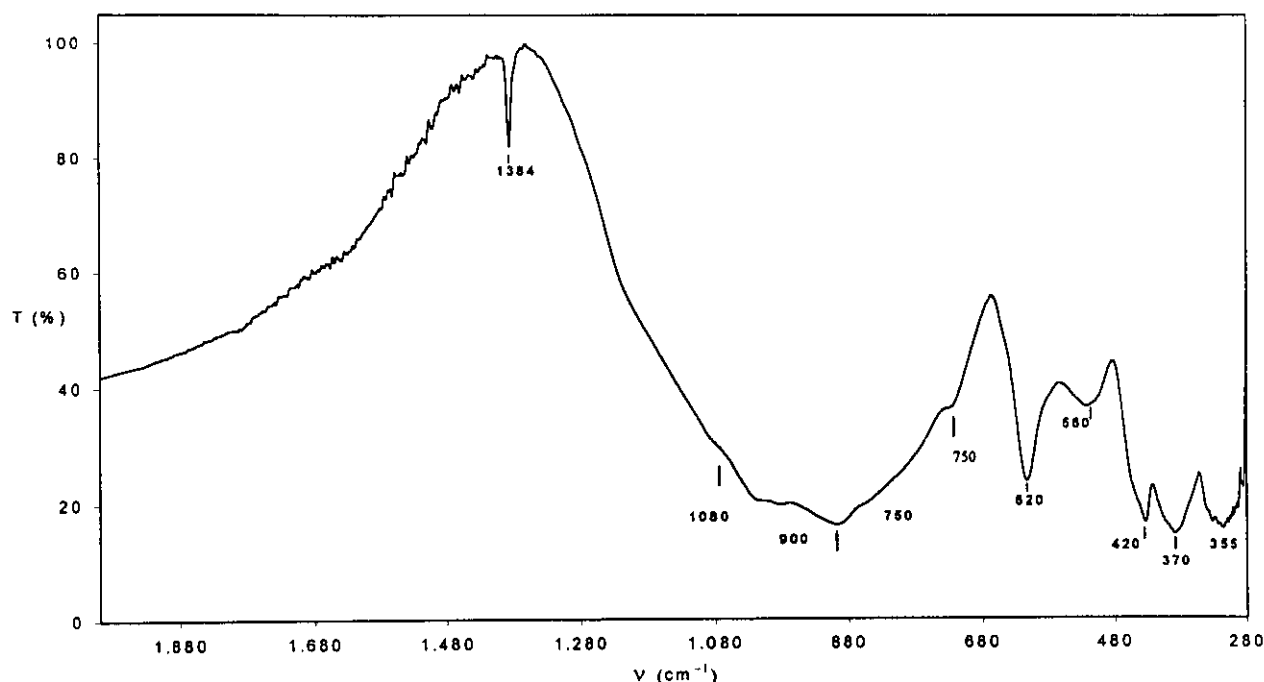


Figura 37 - Espectro infrarrojo de la muestra M9 sintetizada por el método cerámico.

Para el análisis del espectro se realizó una búsqueda bibliográfica de las bandas de infrarrojo características que se muestran en la tabla XIX para el ZrSiO_4 y Fe_2O_3 .

Tabla XIX - Bandas IR detectadas en las muestras.^(58,59)

Especie	Frecuencia (cm^{-1}).
ZrSiO_4	1080 ^a , 1050 ^h , 900 ^p , 760 ^h , 620 ^a , 427 ⁱ , 385 ⁱ , 312 ⁱ
Fe_2O_3	1384 ^a , 560 ^p , 530 ^h , 465 ^h , 370 ^h , 355 ^p

Banda a: aguda, h: hombro, p: amplia e i: intensa.

Como puede observarse en la figura 37, las bandas a 1384, 560, 530, 465, 370 y 355 cm^{-1} se asignan a las diferentes vibraciones de enlace Fe-O en un entorno octaédrico.⁽⁵⁷⁾ La formación del circón se evidencia por la presencia de las bandas a 1080, 1050, 900, 760, 620, 427 y 385 cm^{-1} .^(57,58)

Las bandas a 1080, 1050, 427 y 760 cm^{-1} se asignan a las vibraciones Si-O; la primera banda a 1080 cm^{-1} se asocia a la vibración de estiramiento Si-O, y las otras dos bandas a 760 y 427 cm^{-1} son atribuidas a las vibraciones de deformación Si-O-Si y O-Si-O.⁽⁶⁰⁾

Las bandas a 900, 427 y 385 cm^{-1} , son atribuidas a las vibraciones Zr-O. Particularmente la banda a 620 cm^{-1} que es asociada a las vibraciones de enlace Zr-O en los grupos $[\text{ZrO}_8]$,⁽⁵⁹⁾ no muestra un cambio significativo que permita concluir que se está llevando a cabo la sustitución de los átomos de circonio por átomos de hierro en la red del circón, como lo muestran los resultados obtenidos por difracción de rayos X. Sólo se aprecian las bandas atribuidas a las distintas vibraciones del ion Fe^{3+} , dentro del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, en los pigmentos analizados.

7.6.2 Espectroscopía UV-visible

Para determinar los posibles cambios del entorno de coordinación y el estado de oxidación que presenta el Fe en los pigmentos, las muestras crudas y calcinadas a diferentes temperaturas fueron analizadas por espectroscopía ultravioleta-visible.

En la figura 38 se presentan los espectros UV-visible del Fe_2O_3 y de la muestra M6 sin calcinar (cruda), de composición 0.5% mol de Fe_2O_3 , $\text{ZrO}_2:\text{SiO}_2$ 1:1 y 0.2% en mol de LiF como mineralizador.

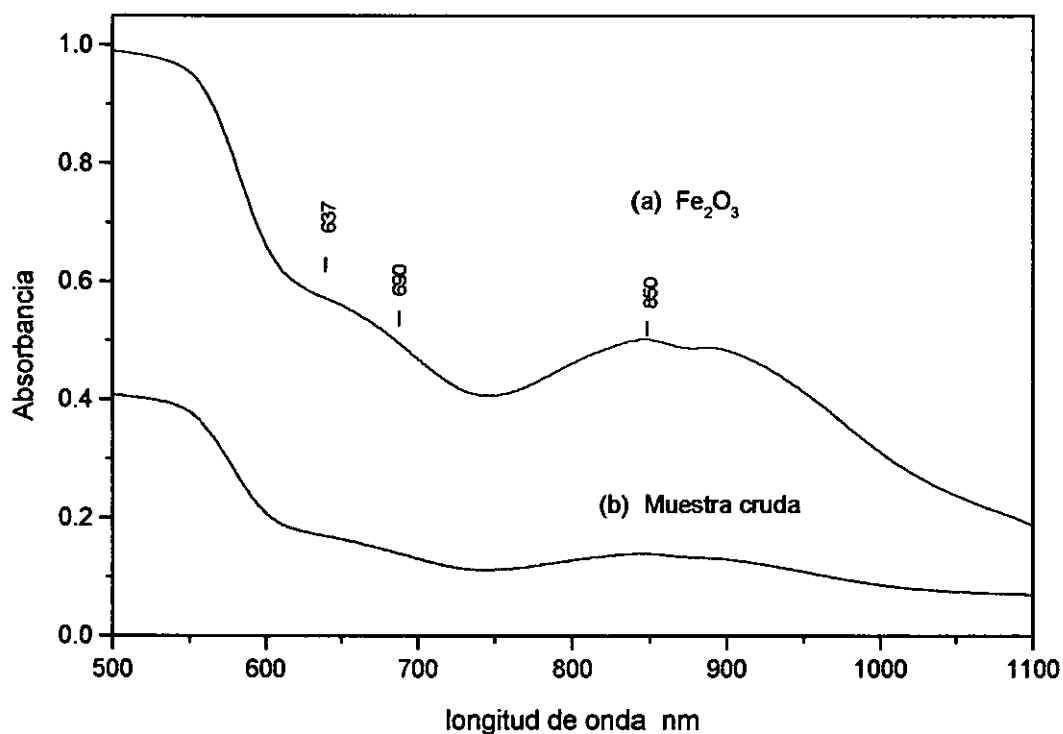


Figura 38. Espectros UV-visible (a) Fe₂O₃ y (b) muestra M6 sin calcinar (0.5% mol de Fe₂O₃, ZrO₂:SiO₂ 1:1 y 0.2% en mol de LiF como mineralizador).

De acuerdo a los datos registrados en la literatura, las bandas observadas en ambos espectros pueden asignarse a la presencia del ion Fe³⁺ en un entorno octaédrico,⁽⁶⁰⁾ donde pueden hacerse las siguientes apreciaciones:

- La banda amplia, alrededor de los 526 nm, es atribuida a la transferencia de carga metal-ligando (Fe-O); dicha transferencia es asociada con la intensidad del color en los pigmentos.
- Debido a que la banda de transferencia de carga es muy intensa, las bandas correspondientes a las diferentes transiciones d-d, son muy débiles.
- Las bandas alrededor de 637, 690 y 850 nm pueden atribuirse a las transiciones electrónicas ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^6A_{1g}$, ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^6A_{1g}$ y ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^6A_{1g}$ respectivamente.
- Todas las bandas se atribuyen a la presencia del ión Fe³⁺ en un entorno octaédrico.⁽³⁵⁾

En la figura 39, se muestra la evolución que siguen los espectros UV-visible con el incremento de temperatura, para aquellas composiciones cuyo porcentaje de Fe₂O₃ se encuentra en el intervalo de 0.5 a 1.5% en mol de óxido férrico.

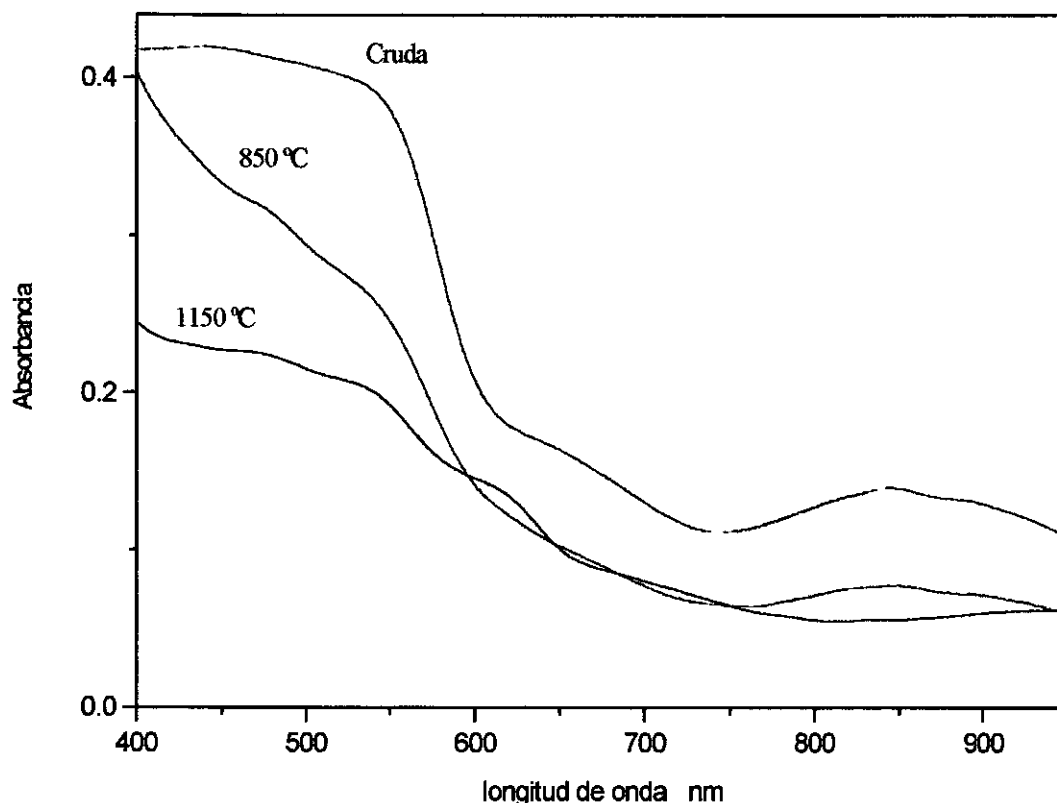


Figura 39. Evolución de los espectros UV-visible con la temperatura, en muestras con composiciones de 0.5 a 1.5% en mol de óxido férrico ($\text{ZrO}_2\text{:SiO}_2$, 1:1).

Como puede apreciarse en la figura 39, los espectros registrados para cada una de las temperaturas de calcinación muestran una diferencia bastante marcada con respecto al de la muestra cruda. Se observa un desdoblamiento de las bandas asignadas a las transiciones d , ⁽⁶¹⁾ y en general, un desplazamiento de bandas en los espectros. Lo anterior se puede resumir en los siguientes puntos:

- La banda asignada a la transferencia de carga Fe-O disminuye considerablemente de intensidad conforme se incrementa la temperatura de síntesis; además, se ve desplazada hacia longitudes de onda más cercanas a la región ultravioleta, lo cual se refleja en la disminución de la tonalidad del color que presentan las muestras al concluir el tratamiento térmico.
- Se observa un mejor desdoblamiento de las bandas correspondientes a las distintas transiciones d a 1150 °C, lo que indica un cambio en el entorno de coordinación del Fe^{3+} , probablemente del entorno octaédrico que tiene en el Fe_2O_3 en la muestra cruda

hacia un entorno dodecaédrico, al llevarse cabo la sustitución de átomos de circonio por átomos de hierro en la estructura del $ZrSiO_4$ para dar lugar a la formación de una solución sólida sustitucional de acuerdo con los resultados observados por difracción de rayos X.

La tabla XX, resume las asignaciones realizadas para cada una de las diferentes bandas observadas en los espectros de las muestras crudas y calcinadas a $1150\text{ }^\circ\text{C}$, cuyo contenido en Fe_2O_3 es menor al 2% en mol.

Tabla XX. Asignación de las bandas observadas experimentalmente en los espectros UV-visible. ^(60,61)

Muestra sin calcinar		Muestra calcinada	
λ nm	Transición asignada	λ nm	Transición asignada
850	${}^4T_{1g} \leftarrow {}^6A_{1g}$	945	${}^4T_{1g} \leftarrow {}^6A_{1g}$
690	${}^4T_{2g} \leftarrow {}^6A_{1g}$	737	${}^4T_{2g} \leftarrow {}^6A_{1g}$
637	${}^4T_{1g} \leftarrow {}^6A_{1g}$	643	${}^4A_{1g} \leftarrow {}^6A_{1g}$
		605	${}^4E_g \leftarrow {}^6A_{1g}$
526	T.C. Fe-O	531	${}^4T_{1g} \leftarrow {}^6A_{1g}$
		479	T.C. Fe-O

T.C. : Transferencia de carga.

El desdoblamiento y desplazamiento de las bandas, observadas en los espectros ultravioleta-visible, es menos significativo en las muestras cuyo porcentaje de Fe_2O_3 es superior al 1.5% en mol, figura 40, lo cual sugiere que el ion Fe^{3+} puede encontrarse dos entornos de coordinación diferentes, uno octaédrico y otro dodecaédrico. Esto se encuentra en concordancia con los resultados obtenidos por difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer.

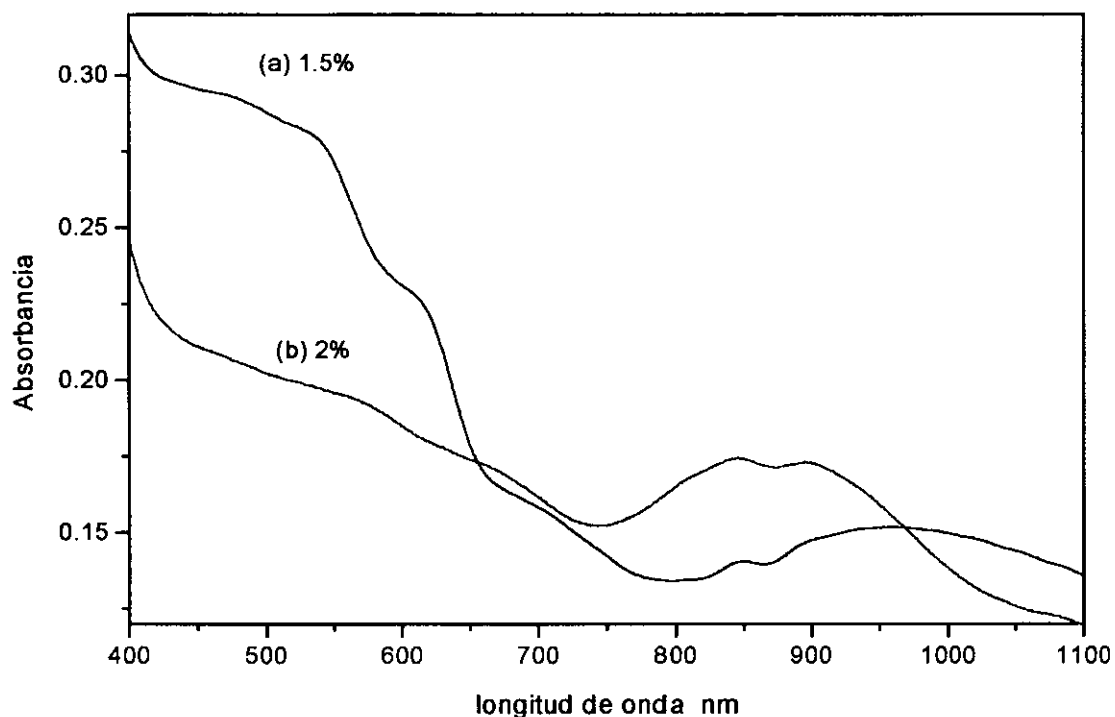


Figura 40. Espectros UV-visível (a) muestra M8, 1.5% mol de Fe_2O_3 y (b) muestra M9, 2% mol de Fe_2O_3 .

7.6.3 Espectroscopía Mössbauer ⁽⁶²⁾

Para estudiar el estado de oxidación de los iones Fe y su distribución entre los diferentes entornos, se ha hecho uso de la espectroscopía Mössbauer en las muestras preparadas con cantidades variables de Fe_2O_3 (0.5 y 3% en mol), calcinadas a 1100 °C.

Los espectros Mössbauer de las muestras analizadas y sus correspondientes parámetros son mostrados en la figura 41 a), b) y c), así como en la tabla XXI respectivamente.

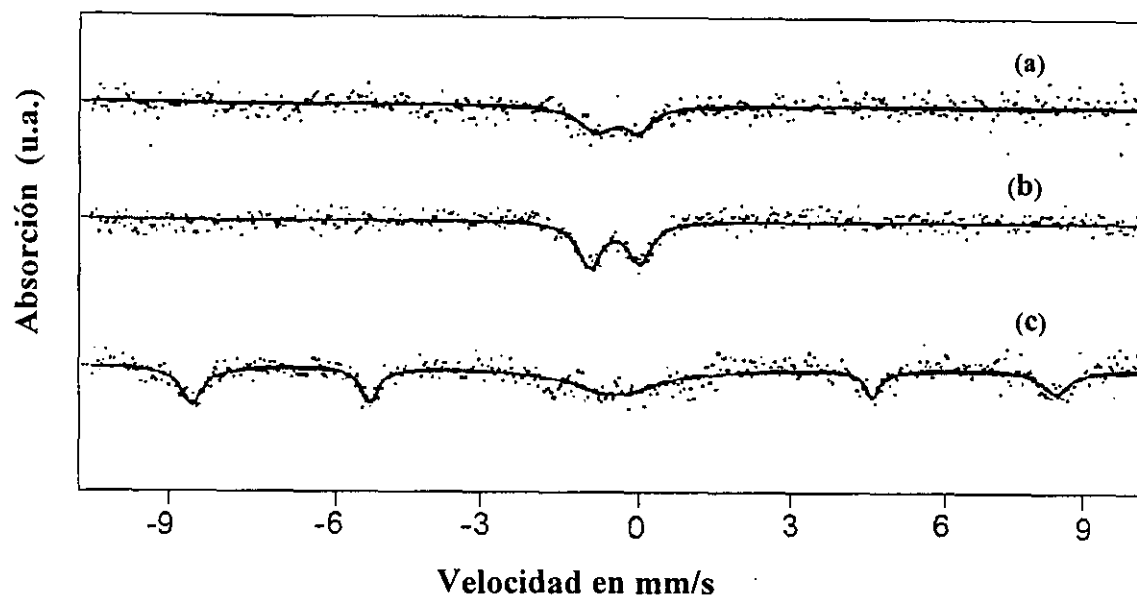


Figura 41. Espectros Mössbauer registrados para las composiciones (a) y (b) M6, M7 (0.5 y 1.0 % mol de Fe_2O_3 respectivamente); (c) muestra M11, 3% mol de Fe_2O_3 .

Tabla XXI. Resultados de los parámetros obtenidos por espectroscopia Mössbauer en las muestras de circón-Fe registrados a 298 K

Parámetros Mössbauer ^a					
Muestra	% mol de Fe_2O_3	δ (+/-) mm s^{-1}	Δ (+/-) mm s^{-1}	H (+/-) Koerst	% area relativa $\text{Fe}^{3+}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
M6	0.5	0.17	0.92		100
M7	1.0	0.26	1.03		100
M8	1.5	0.34	0.98		60
		0.22		515.74	40
M9	2.0	0.27	1.03		55
		0.21		518.31	45
M10	2.5	0.31	1.08		30
		0.31		528.60	70
M11	3.0	0.27	1.11		30
		0.36		522.15	70
M12	3.5	0.31	1.09		40
		0.31		526.96	60

^a δ = corrimiento isomérico, Δ = desplazamiento cuadrupolar, H = campo hiperfino.

De los datos presentados en la tabla XXI se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El ion hierro se encuentra únicamente en el estado de oxidación +3 en todas las muestras analizadas ya que no se observan valores de δ superiores o iguales a 1 mm s^{-1} , que indiquen la presencia de la especie Fe^{2+} en los espectros registrados.
- Como puede observarse en la figura 41 (a) y (b), los espectros Mössbauer de las composiciones con bajos contenidos de óxido férrico, de 0.5% a 1% en mol (M6 y M7 respectivamente), sólo registran la presencia de una señal doble que es asignada a la existencia de las especies paramagnéticas Fe^{3+} las cuales, probablemente, han sido incorporadas en la red cristalina del circón. Estos resultados confirman las aseveraciones realizadas en el análisis de difracción de rayos X para estas composiciones, donde se observa que los parámetros de la celda tetragonal del ZrSiO_4 han sufrido una contracción, lo cual sugiere que, durante el proceso de síntesis, pequeñas cantidades de iones Fe^{3+} han desplazado a los iones Zr^{4+} en la red cristalina del circón. Así también, dichos resultados confirman lo observado en espectroscopía ultravioleta-visible donde se observa un cambio del entorno de coordinación que tiene el Fe^{3+} en estas muestras.
- Las muestras con un contenido medio de Fe_2O_3 tienen un comportamiento completamente diferente al observado en composiciones con bajo contenido de óxido férrico (<2 mol%). El registro de una señal doble y una séxtuple en los espectros Mössbauer de estas muestras (M8 y M9) indica que se tiene la coexistencia de dos tipos de estructuras de Fe^{3+} : la señal doble es asignada a las especies paramagnéticas de Fe^{3+} y la señal séxtuple a partículas ferromagnéticas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Se asume que, una parte de los cationes Fe^{3+} , en estado paramagnético, se encuentran dopando la estructura del circón, formando una solución sólida sustitucional, mientras que los iones restantes Fe^{3+} forman la fase magnética $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la cual queda ocluida (encapsulada) en la matriz de circón.
- Para el caso de las muestras con un contenido mayor al 2% en mol de Fe_2O_3 (de M9 a M12) los espectros muestran tanto la presencia de la doble señal, asignada al Fe^{3+} paramagnético, así como la de la sextuple atribuida a la existencia de partículas de la fase ferromagnética $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, figura 41 c); sin embargo, el área con la que contribuye la

señal doble en el espectro Mössbauer decrece mientras que la señal sextuple va aumentando conforme se incrementa el contenido de Fe_2O_3 en las composiciones preparadas, indicando que mas partículas de la fase magnética $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ son formadas durante la síntesis de estos pigmentos.

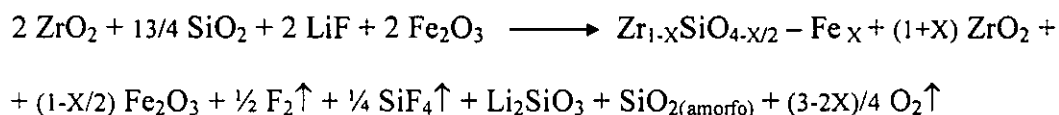
- A medida que aumenta el contenido de hierro en las muestras, por encima del 1% en mol, aumenta la proporción de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con respecto a la del Fe^{3+} en la estructura del circón, pudiendo apreciarse un límite en la concentración de iones Fe(III) que puede albergar la estructura del circón. Esta afirmación también es fundamentada por los resultados de difracción de rayos X y espectroscopía ultravioleta visible presentados en los anteriores apartados.

De los datos presentados en la tabla XXI se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El ion hierro se encuentra únicamente en el estado de oxidación +3.
- Para composiciones en las que la proporción de Fe_2O_3 es menor o igual al 1.0% en mol, el ion Fe(III) se encuentra en un entorno químico en el que podría estar ocupando las posiciones del Zr en la estructura del circón.
- Para las muestras con composiciones en las que el porcentaje de Fe_2O_3 es superior al 1.0 % en mol, se puede detectar la presencia de iones Fe(III) en dos entornos distintos: uno correspondiente al Fe^{3+} en la estructura del circón y otro que es idéntico al que se encuentra para el compuesto $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
- A medida que aumenta el contenido de hierro en las muestras, por encima del 1.0% molar, aumenta la proporción de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con respecto a la del Fe^{3+} en la estructura del circón, pudiendo apreciarse un límite en la concentración de iones Fe(III) que puede albergar la estructura del circón.⁽⁶²⁾

7.7 Reacción propuesta en la síntesis del pigmento

En base a los resultados obtenidos, bajo las condiciones así reportadas, mediante las técnicas calorimétricas, difracción de rayos X, flamometría y las técnicas espectroscópicas, así como por la cuantificación realizada para la formación del $ZrSiO_4$, se propone que síntesis de estos pigmentos se lleva a cabo bajo la siguiente reacción de formación:



Donde $0 < X < 0.015$ mol

De la reacción anterior se observa que los productos de reacción son: la formación de una solución sólida sustitucional de $Zr_{1-X}SiO_{4-X/2} - Fe_X$, circonia libre, hematita no incorporada en la estructura del circón, silicato de litio, sílice amorfa y las fases volátiles de fluor y tetrafluoruro de silicio.

7.8 Cinética de formación

En base a los resultados obtenidos por medio las técnicas termométricas (ATD y ATG), así como por difracción de rayos X, se realizó la determinación experimental de la cinética de reacción isotérmica, en cada una de las temperaturas de interés, para las muestras sintetizadas por el método cerámico con 0.2% en mol de LiF como mineralizador. Para ello, fue seleccionada la composición 2% en mol de Fe_2O_3 , $ZrO_2:SiO_2$ 1:1 (M9), como muestra representativa para estudiar el comportamiento cinético que tiene el sistema circón-hierro. Se prepararon tres series, con nueve muestras cada una de ellas, de la composición seleccionada, las cuales fueron calcinadas en un horno precalentado a diferentes tiempos de reacción en el intervalo de 1 a 12 horas en cada una de las temperaturas seleccionadas (860, 900 y 1150 °C).

El estudio de la cinética de reacción isotérmica se realizó por medio de la técnica de difracción de rayos X por el método de polvos, calculando la cantidad relativa de circón formado a diferentes tiempos (grado de conversión α), por medio de la medición tanto del

área como la intensidad del pico observado a $2\theta = 19.8^\circ$ en el patrón de difracción, el cual fue seleccionado para realizar dicha cuantificación.

La tabla XXII muestra los resultados obtenidos del grado de conversión (α) de los reactivos a silicato de circonio, calculado a diferentes tiempos de reacción, en cada una de las temperaturas elegidas. Las gráficas de α vs tiempo de reacción, para cada temperatura, se presentan en las figuras 42 a), b) y c).

Tabla XXII. Grado de conversión a diferentes tiempos y temperaturas para la muestra M9.

Tiempo (h)	α a 860 °C	α a 900 °C	α a 1150 °C
0.0	0.0000	0.0000	0.0000
1.0	0.0041	0.0168	0.2727
1.5	0.0072	0.0409	0.5075
2.0	0.0063	0.0571	0.6936
4.0	0.0083	0.217	0.7469
6.0	0.2279	0.2397	0.6778
8.0	0.2206	0.2395	0.7272
10.0	0.2985	0.3032	0.7472
12.0	0.1823	0.2044	0.7686

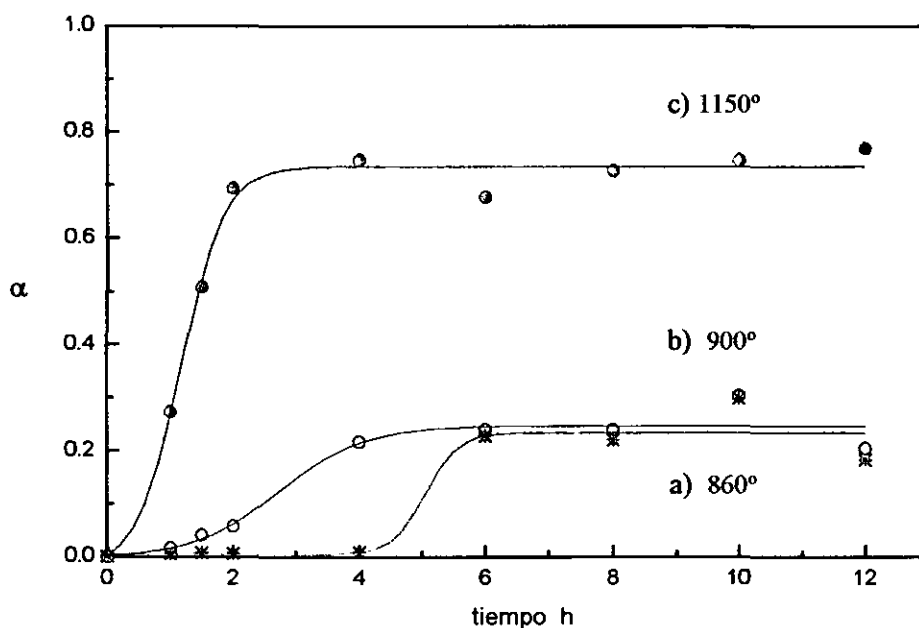


Figura 42. Gráficas de α vs tiempo: a) 860°C, b) 900°C y c) 1150 °C.

De las isotérmicas presentadas en la figura 42 se pueden hacer las siguientes apreciaciones:

- aparentemente existe un límite de conversión en cada una de las temperaturas estudiadas;

Isoterma a 860 °C

- analizando la isotérma obtenida a 860 °C, figura 42 a), se observa que durante las primeras cuatro horas se tiene la formación de cantidades ínfimas de circón. Esta etapa involucra el proceso de formación de pequeños núcleos (núcleos germinales), como resultado de la interacción de las especies volátiles de SiF_4 con la circona para dar lugar a la formación del ZrSiO_4 de acuerdo a lo propuesto por Eppler; ⁽³⁰⁾
- después de las primeras cuatro horas de reacción, se presenta la formación acelerada de circón, la cual dura aproximadamente dos horas. En esta etapa se lleva a cabo el proceso de crecimiento de los núcleos estables. Posteriormente, este crecimiento disminuye debido, principalmente, a que el producto formado, impide la difusión de los reactantes para producir más ZrSiO_4 , conduciendo a una desaceleración o período

de decaimiento, lo cual se confirma en los difractogramas obtenidos para esta temperatura.

- α adquiere su máximo valor (~23%), durante el intervalo de 4 a 6 horas y, en general, dicho porcentaje permanece constante con el tiempo.

Isoterma a 900 °C

- el período de formación de núcleos germinales se lleva a cabo en tiempos más cortos, (aproximadamente una hora),
- el tiempo de crecimiento de núcleos es mayor (aproximadamente tres horas) que el obtenido en la isoterma a 860 °C,
- α solo muestra un ligero incremento (~24%), mostrando con ello que aun a esta temperatura, los iones no tienen la suficiente energía para poder difundirse con facilidad en la interface de reacción.

Isoterma a 1150 °C

- puede considerarse que la formación de núcleos germinales se inicia tan pronto como las muestras son tratadas térmicamente,
- la etapa de nucleación se realiza de forma acelerada, aproximadamente dos horas. La difusión se ve notablemente favorecida a esta temperatura.
- α adquiere su máximo valor (~80%) a cuatro horas de iniciar el tratamiento térmico de las muestras. A esta temperatura se favorece notablemente la difusión de los iones en la interfase de reacción. Cabe señalar que este porcentaje de conversión difiere del encontrado en el apartado 7.3.2, debido a que en este último caso las muestras fueron sometidas a moliendas intercaladas y tiempos de reacción mucho más grandes.

Las gráficas mostradas en la figura 42, basadas en el mecanismo de nucleación y crecimiento, presentan un comportamiento sigmoideal que puede ser expresado por la ecuación de Avrami-Erofe'ev^(42,51,61):

$$\alpha = 1 - \exp(-kt)^n ,$$

siendo α la fracción de sustancia transformada, k una constante, t la temperatura y n es una constante cuyo valor depende tanto de la naturaleza de la nucleación así como del tipo de proceso que se este llevando a cabo (orden de reacción).

En la tabla XXIII se presentan los valores de “ n y k ” para cada una de las temperaturas, así como la asignación del tipo de proceso que predomina en cada una de las temperaturas estudiadas. Estos valores fueron encontrados al realizar una regresión lineal de los datos obtenidos en graficos del $\ln.\ln(1/1-\alpha)$ contra el logaritmo natural del tiempo.

Tabla XXIII. Valores de n y k calculados para cada una de las temperaturas analizadas.

Temperatura °C	valor de “ n ”	valor de “ k ”	Asignación
860	1.8771~ 2.0	0.0475	Difusión de SiF_4 . Formación de nucleos germinales de circón.
900	1.1352~ 1.0	0.0349	Mecanismo regido principalmente por el proceso de nucleación
1150	0.3755~ 0.3	0.2593	Crecimiento de núcleos mecanismo regido por el proceso de difusión

7.9 Síntesis por método sol-gel coloidal

En esta parte del trabajo se realizará el estudio de la síntesis de los pigmentos de circón-Fe mediante el procesado sol-gel vía coloidal con la finalidad de ver la influencia que tienen distintos precursores de Zr, Si y Fe en la obtención de la fase circón.

7.9.1 Análisis térmico

La reacción de formación de los pigmentos con la temperatura, a partir del método gel-coloidal, fue estudiada por análisis térmico diferencial y análisis térmico gravimétrico; el termograma registrado para la composición 3.5% en mol de Fe_2O_3 , (muestra M19, tabla VI) se presenta en las figura 43.

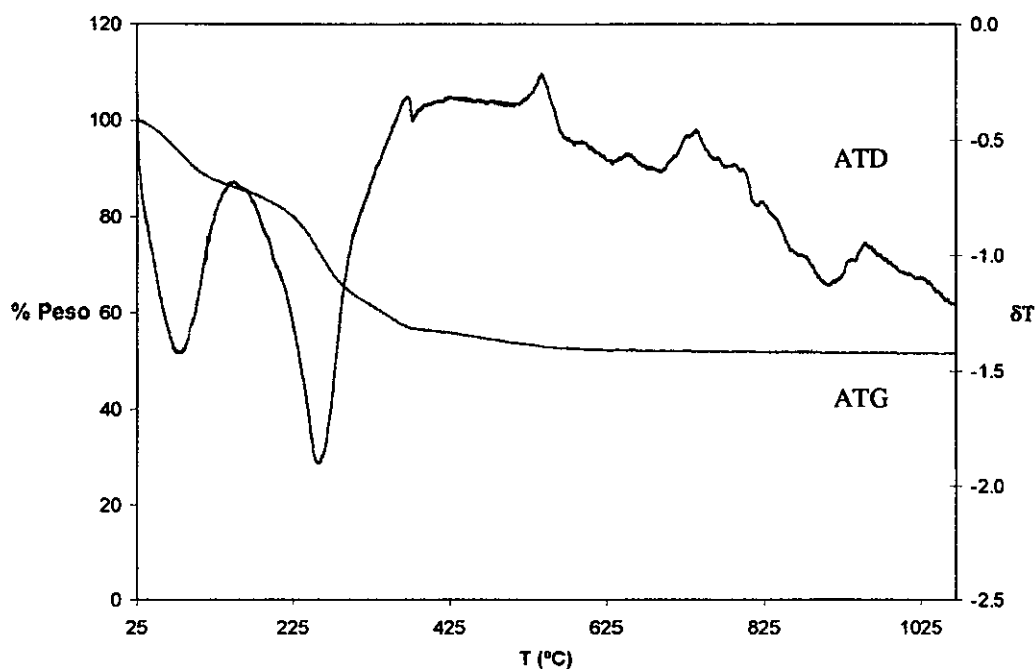


Figura 43 - ATD y ATG de la composición 3.5% en mol de Fe_2O_3 , sintetizada a partir del método gel-coloidal.

Como se puede apreciar en el termograma de análisis térmico gravimétrico, la muestra presenta tres pérdidas de peso alrededor de 100, 270 y 345 °C. La primera pérdida, alrededor de los 100 °C, se asigna a la evaporación de agua absorbida. La señal a 270 °C es atribuida a la pérdida de agua proveniente de la eliminación de los grupos -OH de los diferentes compuestos presentes en gel. Finalmente la pérdida registrada a 345 °C se atribuye a la descomposición del NH_4Cl . Estos resultados se resumen en la tabla XXIV.

Tabla XXIV - Asignación de las pérdidas de masa observadas en la figura 43.

Pérdida	T (°C)	Perdida (%)	Asignación
1	100	13.68	pérdida de agua
2	270	25.04	pérdida de agua (grupos OH)
3	345	4.43	descomposición de NH_4Cl ⁽⁶³⁾

En la tabla XXV se resumen los resultados obtenidos del análisis diferencial; el espectro muestra cuatro bandas endotérmicas a 100, 270, 368 y 905 °C, y 2 exotérmicas a 530 y 739 °C. Las bandas a 100 y 270 °C pueden atribuirse a la pérdida de agua de los geles; la tercera banda a 368 °C se puede asignar a la eliminación del NH_4Cl . Finalmente, la cuarta banda exotérmica a 905 °C se asigna a la cristalización de la fase circón. Las señal exotérmica a 530 °C puede atribuirse a la cristalización de la fase ZrO_2 , mientras que la banda a 739 °C se puede atribuir a una cristalización simultánea de las fases sílice y circón respectivamente. Finalmente, la cuarta banda exotérmica a 905 °C se asigna a la cristalización de la fase circón.

Tabla XXV - Asignación de las señales correspondientes al análisis térmico diferencial presentado en la figura 43.

Temperatura °C	Tipo de pico	Reacción atribuida
100	endotérmico	Evaporación de agua atrapada en el precipitado
270	endotérmico	Evaporación de agua (grupos OH)
368	endotérmico	Eliminación de NH_4Cl
530	exotérmico	Cristalización de ZrO_2 monoclinico
739	exotérmico	Cristalización de $\text{ZrSiO}_4 + \text{SiO}_2$
905	endotérmico	Cristalización del ZrSiO_4

7.9.2 Análisis de rayos X

Para corroborar las asignaciones realizadas en el análisis calorimétrico, una vez seca la muestra se colocó en un crisol de platino y fue sometida a calentamientos de 350, 600, 740, 900 y 1000 °C, en un horno eléctrico durante doce horas en cada una de las temperaturas de interés, como se indica en el ciclo de calcinación mostrado en la figura 44.

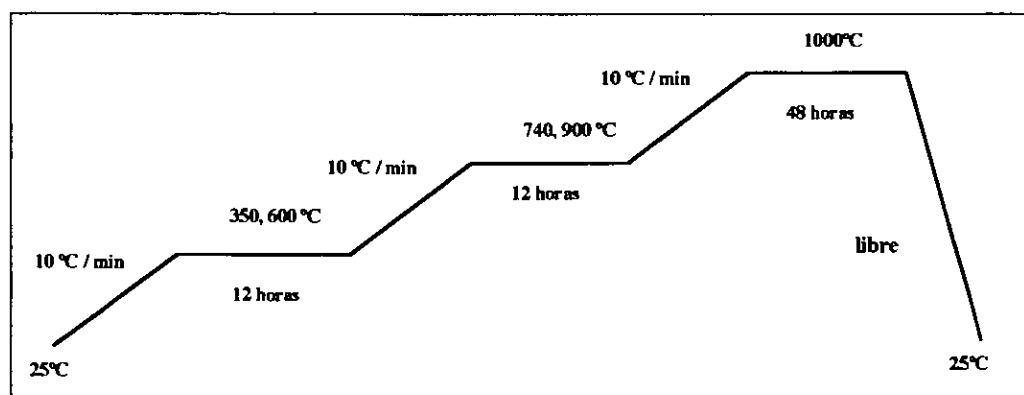


Figura 44 - Ciclo de calcinación para las muestras con 0.2% en mol de LiF como mineralizador.

En la figura 45 y la tabla XXVI se presentan los resultados del análisis por difracción de rayos X, para la muestra con 3.5% en mol de Fe_2O_3 , sometida a diferentes temperaturas de calcinación.

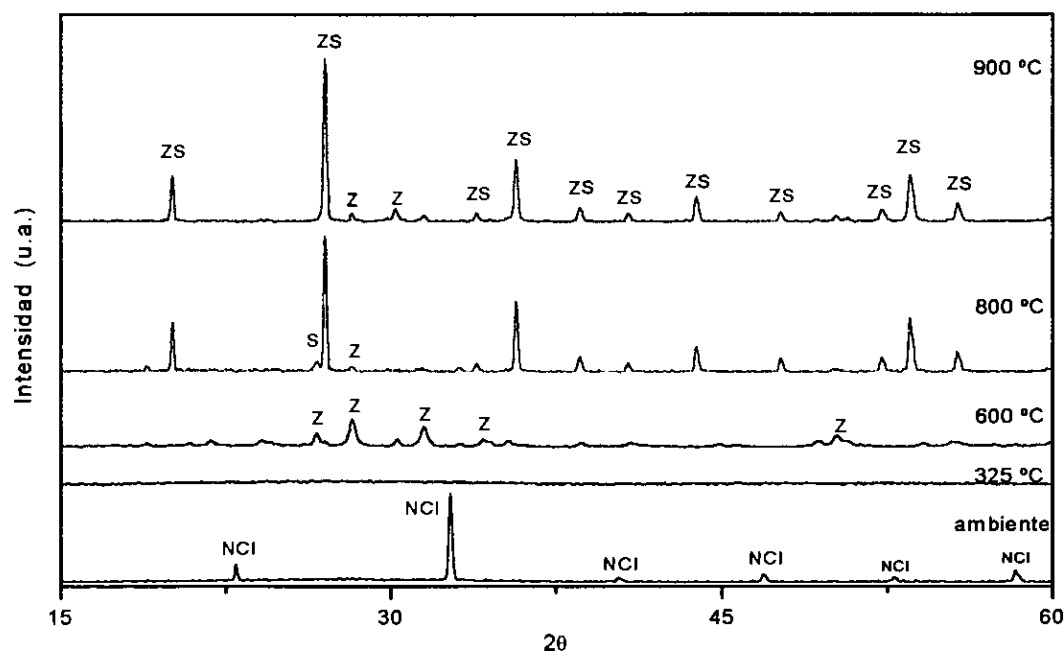


Figura 45 - Difractogramas obtenidos a diferentes temperaturas para la muestra M19, sintetizada por el método gel-coloidal (NCI = NH_4Cl).

Tabla XXVI - Resultados del análisis por difracción de rayos X de la muestra M19 con 3.5% de Fe_2O_3 con 0.2% mol de LiF como mineralizador, sintetizada por el método gel-coloidal.

No. de muestra	Composición (% en mol)			Tiempo horas	T °C	Fases presentes en Rayos X
	ZrO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃			
M19	49.75	49.75	0.5	0	ambiente	NH ₄ Cl
				12	100	NH ₄ Cl
				12	200	NH ₄ Cl
				12	315	material amorfo
				12	600	Z
				12	740	Z + S _p + ZS
				12	825	Z + ZS
				12	860	Z _p + ZS
				56	900	ZS + Z _{trz}
				48	1000	ZS + Z _{trz}

p: poco < 30% ; trz: pequeñas cantidades < 7%. La cantidad indicada de cada fase indica la intensidad relativa respecto al 100%, correspondiente a ZrSiO_4 , $2\theta = 27.13^\circ$, ASTM 6-0266.

Se observa que la primera fase cristalina que se forma, a partir de la mezcla de polvos amorfos, es la de ZrO_2 alrededor de 600°C . Al incrementar la temperatura hasta los 740°C se detecta la cristalización de pequeñas cantidades SiO_2 así como de una segunda fase cristalina que corresponde a ZrSiO_4 ; esta última fase termina de formarse cuando se alcanzan los 900°C . Cabe mencionar que, cualitativamente, la cantidad formada de circón permanece constante aun cuando las muestras sean sometidas a temperaturas más elevadas o a tiempos de reacción mas largos.

En base a los resultados observados en la tabla XXVI, se eligió la temperatura de 900°C como la más adecuada para estudiar el efecto que tienen diferentes porcentajes de Fe_2O_3 en la formación del circón mediante esta vía de síntesis. La tabla XXVII muestra el análisis cualitativo de fases por difracción de rayos X de cada una de las composiciones después de someterlas a calcinación a 900°C .

Tabla XXVII - Composición de las muestras sintetizadas por el método gel-coloidal.

No. de muestra	Composición (% en mol)			Tiempo horas *	T °C	Fases presentes en Rayos X
	ZrO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃			
M15	49.75	49.75	0.5	12	1000	ZS + Z _{trz}
M16	49.25	49.25	1.5	56	900	ZS+Z _{trz}
M17	49.00	49.00	2.0	12	900	ZS+Z _{trz}
M18	48.75	48.75	2.5	12	900	ZS+Z _{trz}
M19	48.25	48.25	3.5	12	900	ZS+Z _{trz}
M20	48.00	48.00	4.0	100	900	ZS+Z _{trz}
M21	47.50	47.50	5.0	100	900	ZS+Z _{trz}

Z = ZrO₂, ZS = ZrSiO₄, ZS = ZrSiO₄, S = SiO₂, p = poco ≤ 30%, trz = pequeñas cantidades < 7%

Como puede observarse en la tabla XXVII, el porcentaje de Fe₂O₃ no influye en la síntesis de los pigmentos obtenidos por esta ruta de síntesis, ya que en el espectro de difracción de cada de composición registra las mismas fases cristalinas.

Los resultados anteriores muestran una clara diferencia con respecto a los obtenidos mediante el método cerámico donde, para obtener cualitativamente el mismo rendimiento, se requieren de períodos de reacción más largos (120 horas) así como de más altas temperaturas (1100 °C). Las ventajas observadas en la síntesis de estos pigmentos se atribuyen a la obtención de partículas más pequeñas, y en estado amorfo, las cuales mantienen un contacto mas estrecho entre ellas, lo que permite que se favorezca la difusión de las especies en estado sólido.

7.9.3 Análisis espectroscópico de los pigmentos (Infrarrojo)

Las composiciones sintetizadas por la vía sol-gel coloidal, exhiben el mismo comportamiento en el estudio realizado mediante esta técnica de análisis. La evolución de los espectros infrarrojos obtenidos, para la muestra M19 con 3.5% en mol de Fe₂O₃ calcinada a diferentes temperaturas se presenta en la figura 46.

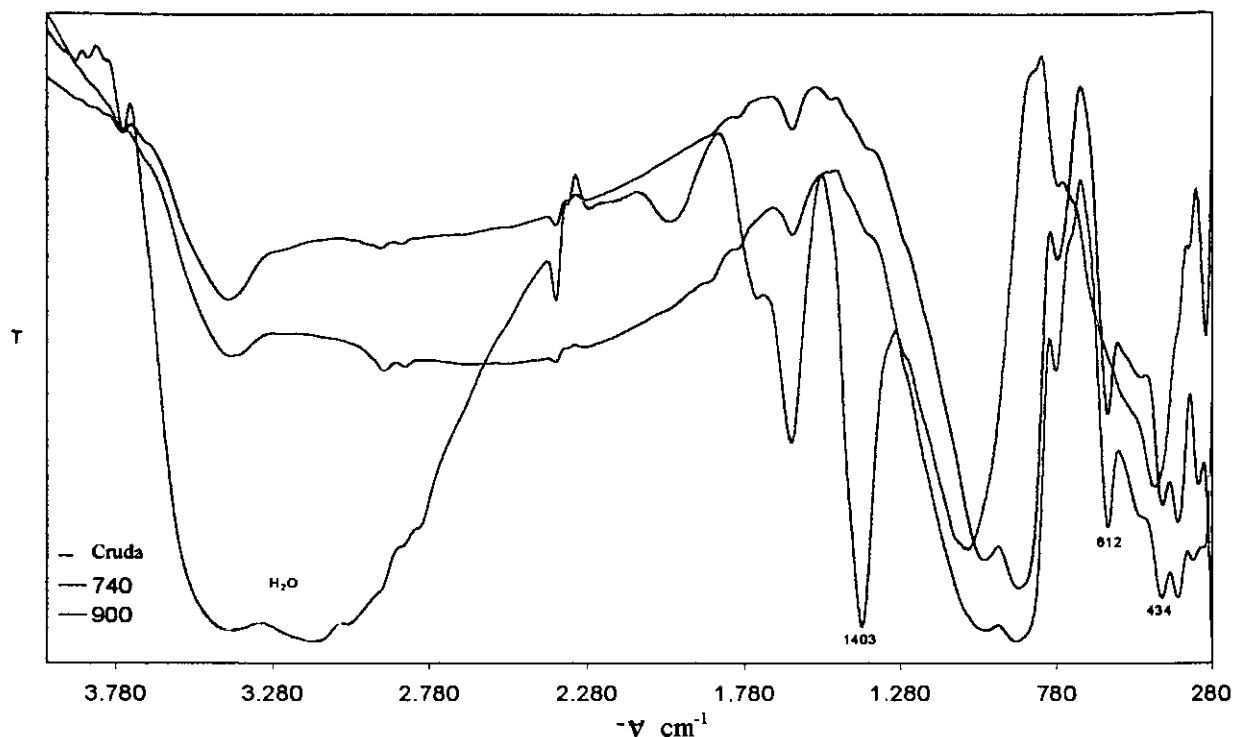


Figura 46 - Espectro infrarrojo de la muestras M19 sintetizadas por la vía sol-gel coloidal.

En base a los estudios reportados en la bibliografía, sobre la síntesis de pigmentos de $ZrSiO_4$ por el método gel-coloidal,⁽⁶³⁾ se realizó la asignación de bandas del espectro infrarrojo mostrada en la tabla XXVIII.

Tabla XXVIII - Asignación de las bandas IR detectadas en las muestras. ^(64,65)

	Cruda	740 °C	900 °C
O-H	3430	3437	---
Si-O	1073, 785, 468	1008, 778, 480, 389	1055, 800, 434
ZrO	---	500	395
ZrO ₈	---	389	612, 434, 320
NH ₄ ⁺	1403	---	---
Fe ₂ O ₃	---	1370	1379, 550, 370

Como puede observarse en la figura 46, el espectro infrarrojo no presenta cambios significativos con respecto al registrado en los pigmentos sintetizados por la vía cerámica. La formación del circón se detecta por la resolución de las bandas a 1055, 612, 434 y 320 cm^{-1} ⁽⁶¹⁾; tampoco se presenta un cambio significativo de las bandas asignadas a las diferentes vibraciones de enlace en el Fe_2O_3 . ⁽⁵⁸⁾

7.9.4 Microscopía electrónica de barrido

La morfología y tamaño de partícula característica de los pigmentos sintetizados por esta vía se muestra en la figura 47. Como puede observarse, esta técnica favorece la formación de grandes aglomerados de partículas (superiores a los 30 μm) con un alto grado de homogeneidad y sinterización, respecto a las obtenidas por el método cerámico.



Figura 47 - Micrografía de barrido a 5 000X correspondiente a la composición 2% mol de Fe_2O_3 , empleando 0.2% en mol de LiF como mineralizador, M17, sintetizada por la vía gel-coloidal.

8 CONCLUSIONES

La cuantificación de cada una de las fases detectadas al llevarse a cabo la formación de los pigmentos de circón-Fe mostró que el empleo de 1% en mol LiF como mineralizador, en las composiciones sintetizadas por la vía cerámica, permite obtener los pigmentos cuando éstas son sometidas 120 horas a 1000 °C, presentando el inconveniente de formar las fases secundarias Li_2SiO_3 y SiO_2 amorfo, que cambian significativamente la estequiometría inicial.

El uso de 0.2% mol de LiF en las muestras permite obtener un mayor porcentaje de la fase circón a temperaturas cercanas a los 1100 °C durante 120 horas.

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X de las muestras cuyo porcentaje de Fe_2O_3 se encuentra en el intervalo de 0.5 a 2% en mol, sintetizadas a 1100 °C por el método cerámico, muestran que existe una contracción de los parámetros y volumen de la celda unitaria del circón, que puede atribuirse a un posible intercambio de iones Zr^{4+} por Fe^{3+} en la red del circón formando una solución sólida sustitucional.

El análisis por espectroscopía ultravioleta visible de las composiciones calcinadas a 1100 °C, con 0.5 a 1.5% en mol de Fe_2O_3 , muestra que el hierro presenta un cambio en su entorno de coordinación, probablemente del octaédrico que tiene en el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hacia uno dodecaédrico al sustituir a los átomos de circonio en la red del ZrSiO_4 .

Los resultados obtenidos por espectroscopía Mössbauer muestran que solo una fracción del hierro, alrededor del 1.5% en mol, es incorporada en la estructura del circón como especies paramagnéticas Fe^{3+} mientras que los cationes restantes forman partículas magnéticas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ las cuales quedan encapsuladas por las partículas del circón.

La síntesis de los pigmentos por la vía sol-gel coloidal, con la adición de 0.2% de LiF como mineralizador permite obtener la fase circón a temperaturas cercanas a los 900 °C y con tiempos de reacción más cortos (12 horas) que los obtenidos por el método cerámico.

La vía sol-gel coloidal favorece la obtención de partículas con un alto grado de homogeneidad y sinterización respecto a las obtenidas por el método cerámico.

9 BIBLIOGRAFIA

1. M. Kakihana, Invited Review Sol-gel preparation of High Temperature Superconducting Oxides, *J. of Sol-gel Sci. and Tech.*, 6 (1996), 7.
2. C. Sanchez, F. Ribot and B. Lebeau, Diseño molecular de nanocompuestos híbridos orgánico-inorgánicos sintetizados por la via sol-gel, *J. Mat. Chem.*, 9 (1999), 35.
3. E. Cordoncillo, M.A. Tena, Métodos de síntesis: cerámico, sol-gel, otras técnicas de síntesis. Aplicación de materiales compuestos, vítreos, vitrocerámicos y pigmentos cerámicos, *Cerámica Información*, 209, Castellón, 5-12, 1995.
4. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics.*, Ed. Wiley New York, 1976.
5. E. Cordoncillo, F. Del Rio, J. Carda, M. Llusar and P. Escribano, Influence of some mineralizers in the syntesis of sphene-pink pigments, *J. Europ. Cer Soc.* 18 (1998), 1115.
6. M. Llusar, J.A. Badenes, J. Calvo, M.A. Tena, G. Monrrós, Estudio del efecto de la adición de distintos mineralizadores en la síntesis cerámica del pigmento rosa coral de hierro-circón, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 38 (1999), 201.
7. M. Llusar, Optimización mediambiental de la síntesis de pigmentos cerámicos: Aplicación de métodos sol-gel, Tesis de Doctorado, ESTCE, Universitat Jaume I, 1998.
8. H. Beltrán, Síntesis y caracterización de la Perovskita ferroeléctrica de PMN $[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3]$ mediante procesado Sol-gel, Tesis de Licenciatura, ESTCE, Universitat Jaume I, 1998.
9. G. Monrós, J. Carda, M. A. Tena, V. Cantavella, P. Escribano, J. Alarcón, The stoichiometry of the blue vanadium doped zircon obtained by sol-gel methods, *Mat. Res. Bul.*, 27 (1992), 753.
10. J. Carda, G. Monrós, M. A. Tena, V. Cantavella, P. Escribano, Solid solutions of YAG-Uvarovite garnets obtained by sol-gel processing: comparison with regard to ceramic processing, *International Ceramics Journal*, 25 (1993), 16.
11. E. Cordoncillo, P. Escribano, G. Monrós, M. A. Tena, V. Orera, J. Carda ,The preparation of CdS particles in silica glasses by a sol-gel method, *J. Sol. State Chem*, 118 (1995), 1.

12. E. Cordoncillo, B. Viana, P. Escribano, C. Sánchez, Room Temperature synthesis of hybrid organic-inorganic nanocomposites containing Eu^{2+} , *J. Mat. Chem.*, 8 (1998), 507.
13. E. Cordoncillo, F. del Río, J. Carda, M. Llusar, P. Escribano, Influence of some mineralizers in the synthesis of sphene-pink pigments, *J. Europ. Cer. Soc.*, 18 (1998), 115.
14. F. J. Guaita, H. Beltrán, E. Cordoncillo, J. B. Carda, P. Escribano, Study of the influence of precursors and synthesis methods in the developing of ZnFe_2O_4 structure, *J. Europ Cer Soc.*, 19 (1999), 363.
15. G. Monrós, J. Carda, M.A. Tena, P. Escribano, J. Alarcón, Nuevos procesos en la fabricación de Pigmentos Cerámicos; Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos. Su fabricacuón y utilización, Ed. Faenza Editrice Iberica, S.L., 39-48, 1992.
16. J. Carda, G. Monrós, M.A. Tena, P. Escribano, V. Cantavella y J. Alarcón, Enfoques actuales en la búsqueda de Pigmentos Cerámicos, Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos. Su fabricación y utilización, Ed. Faenza Editrice Iberica, S.L., 165-181, 1992.
17. R.A. Eppler., *Encyclopedia of Science an Technology*, Vol. A5, 1986.
18. W.D.J. Evans, *Ceramic Pigments: a structural approach*, *Trans. J. Brit Ceram. Soc.*, 67 (1968), 397.
19. DCMA Clasification and Chemical description of the mixed Metal Oxide Inorganic Colored Pigments, 2ª. ed., Metal Oxides and Ceramics Colors Subcommittee, Dry Color Manufacturer's Assn., Washington D.C., 1982.
20. R. A. Eppler., *Selecting Ceramic Pigments*, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66 (1987), 1600.
21. R. Carter, *Zircon-Ceramic Pigments*, *Ceram. Eng. Sci.Proc.*, 8 (1987), 1156.
22. R. Olazcuaga, G. Le Flem, J. Alarcón, Evolución cromática del Pigmento $\text{Ce}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$: del rojo al amarillo, *Bol. Soc. Esp. Ceram.Vidrio*, 32 (1993), 251.
23. A.C. Airey, W Roberts, *Advances in Ceramic Colors*, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 8 (1987), 1168.
24. K. Robinson, G.V. Gibbs, P.H. Ribbe, *The Structure of Zircon: A comparation with Garnet*, *Amer. Mineral.*, 56 (1971), 782.

25. 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 V^{4+} : $ZrSiO_4$, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993), 2555.
26. I.Núñez, J.V.Poré, E.Cordoncillo, V.Esteve and J.Cardá, Study of synthesis methods to obtain the ceramic pigment pink coral, $Fe-ZrSiO_4$, Euro-Ceramics V European Ceram. Soc. Conf., june 1997. Trans Tech Publications LTD, Switzerland.
27. I. Núñez, J.V. Poré, E. Cordoncillo, P. Escribano, V. Kozhukharov, J.V. Cardá, Estudio de las condiciones de síntesis del pigmento cerámico pink coral, $Fe-ZrSiO_4$, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 37 (1998), 291.
28. F.J. Berry, D. Eadon, J. Holloway and L.E. Smart, Iron doped zirconium silicate. Part 1- The location of iron, *J. Mater. Chem.*, 6 (1996), 221.
29. P.Tartaj, T.González-Carreño, C.J.Serna and M. Ocaña, Iron Zircon Pigments Prepared by Pyrolysis of Aerosols, *J. Solid State Chem.*, 128 (1997), 102.
30. R.A Eppler, Mechanism of Formation of Zircon Stains, *J. Am. Cer. Soc.*, 53 (1970), 457.
31. G.Monrós, J.Cardá, P.Escribano, J.Alarcón., Synthesis of $V-ZrSiO_4$ solid Solutions, *J. Mater. Sci. Lett.*, 9 (1990), 184.
32. R. Carter, Zircon-Ceramic Pigments, *Ceram. Eng. Sci.Proc.*, 8 (1987), 1156.
33. Chi-Hang Li, Iron Zircon Pigments, *Ceram. Eng. Sci.Proc.*, 13 (1992), 109.
34. C.T. Decker, Zircon Iron Corals: Improved Corals for the 1990s, *Ceram. Eng. Sci.Proc.*, 13 (1992), 119.
35. Kaidong Chen, Y.Fan, Zheng Hu and QijieYan, Study on the structure and reduction behaviour of the iron-zirconium oxide system, *J. Mater. Chem.*, 6 (1996), 1041.
36. J.E.Huheey, E.A.Keiter and R.L.Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, fourth edition, Ed.Harper Collins College Publisher, 1993.
37. M.A. del Rio, I. Jimenez, Visión estructural de los pigmentos cerámicos y pautas para la investigación de nuevos colores, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 3 (1986), 203.
38. A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*; Ed. Oxford, 1984.
39. 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).
40. N.N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Ed. Pergamon Press (1964).
41. W.G. Moffatt, G.W. Pear Sall and J. Wulff, *Introducción a la Ciencia de los Materiales Vol. I: Estructura*, Ed. Limusa, 1986.

42. A.R. West., *Solid State Chemistry and Its Applications*, John Wiley and Sons Ltd, 1984.
43. E.R. Segnit and A.E. Holland, *Phase Diagram for the System, Forsterite (Mg₂SiO₄) – Willemite (Zn₂SiO₄)*, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48 (1965), 412.
44. D.M. Roy, R. Roy and E.F. Osborn, *Phase Diagram for part of the System MgAl₂O₄-Al₂O₃, Showing solid solutions of the Spinel Phase*, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 36 (1953), 149.
45. R.A. Hatch, *Phase Diagram for part of the System SiO₂ – LiAlO₂*, *Amer. Mineral.* 28 (1943), 471.
46. M. A. Castellanos and A.R. West, *Deviations from Vegard's law in oxide solid solutions The systems Li₂TiO₃ – MgO and Li₂TiO₃ – Na₂TiO₃*, *J. Soc Faraday*, 76 (1980), 2159.
47. E.N. Bunting, *J. Res. Natl. Bur. Stds*; 6 (1931), 948.
48. D.M. Roy, R.E. Barks, *Nature Phys. Sci.* 235 (1972), 118.
49. J.A. Hedvall, *Solid State Chemistry*, Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, 1966.
50. P.P. Budnikov and A.M. Ginstling, *Solid State Chemistry*, Ed. Mc Laren and Sons, 1968.
51. C.H. Bamford and C.F.H. Tipper, *Comprehensive Chemical Kinetics Reactions in the solid State*, Vol. 22, Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.
52. J.E. Enrique, M. Monzó, S. Marques, *La difracción de rayos X aplicada a las materias primas cerámicas*, *Cerámica Información*, 4312, Castellón, 646-652, 1997.
53. L.V. Azaroff, W.J. Burger, *The powder method in X-ray Crystallography*. Ed. Mc Graw-Hill Book, Co., New York 1958.
54. R.A Barrio., *Formación de Imágenes en el Microscopio Electrónico*, Cuadernos del Instituto de Investigación de Materiales, UNAM, México, 1982.
55. G.P. Emiliano, F. Corbara eds, *Tecnología Cerámica: le materie prime*; Vol. 1, Ed. Gruppo Editoriale Faenza Editrice, Faenza Italia, 1999.
56. F.J. Berry, D. Eadon, J. Holloway and L.E. Smart, *Iron-doped zircon: the mechanism of formation*, *J. Mat. Sci.*, 34 (1999), 3631.
57. Ying Shi, Xiaoxian Huang, Meiling Ruan and Dongsheng Yan, *TEM and HREM Characterization of hot-pressed zircon ceramics*; *Mater. Letters.*, 23 (1995), 247.
58. J.A. Gadsden., *Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds*, Ed. Butterwoths, 1975.
59. G. Monros, J. Carda, M .A. Tena y J. Alarcón., *Effects of ZrO₂ precursors on the synthesis of V- ZrSiO₄ solid solutions by the sol gel method*, *J. Mat. Sci.*, 27 (1992), 351.

60. A.B. Lever, *Studies in Physical and Teorical Chemistry: Inorganic Electronic Spectroscopy: Vol. 3*, Ed. Elsevier Science Publishers (1986).
61. S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura, *Multiplets of transition – metal ions in crystals*, Ed. Academic Press Inc., 1970.
62. E. Carreto, C. Piña, H. Arriola, C. Barahona, N.Nava y V. Castaño, *J.Radianal. Nucl. Chem.*, en prensa.
63. R.A. Eppler, *Kinetics of Formation of an Iron – Zircon Pink Color*, *J. Amer. Cer. Soc.*, 62 (1979), 47.
64. M.J. Astle, W.H. Beyer, *Handbook of Chemistry and Physics a Ready Reference Book of Chemical and Physical Data*, Editor Robert C. Weast, David R. Lide 77th ed.
65. G. Monros, J. Carda, M.A. Tena y J. Alarcón., *Efecto de la Adición de Fluoruros sobre la Síntesis del azul de Vanadio y Circón*, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 30 (1991), 165.