

00582
8



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ESTUDIO CRISTALOQUÍMICO DE PIGMENTOS
CERÁMICOS CON ESTRUCTURA DE ESPINEL**

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA
ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO

DIRECTOR DE TESIS:
LIBERTO DE PABLO GALÁN

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



MÉXICO, D.F. 2003



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.

Agradecimientos

Agradezco primeramente a mi tutor, el Dr. Liberto de Pablo, por haber dirigido este trabajo, por su experiencia compartida conmigo.

A todos los miembros del jurado mi más sincero agradecimiento por su predisposición permanente, por las sugerencias para modificar este trabajo, que para mi fueron enseñanzas.

Agradezco al Dr. Bokhimi por haberme mostrado el camino para realizar trabajo de investigación en materiales y por revisar detalladamente este trabajo.

De la misma manera agradezco al Dr. José Manuel Saniger Blesa por sus acertados comentarios y por su contribución al desarrollo de este trabajo, en el Laboratorio de Materiales y Sensores (CCADET), en donde aprendí técnicas nuevas de caracterización y en donde además encontré un grupo de excelentes amigos.

Especialmente quiero agradecer al Dr. Jaime Keller Torres quien durante su periodo como director de FESC desarrolló la infraestructura para implementar los laboratorios de Difracción de rayos X y de Química de materiales cerámicos.

Mi más amplio reconocimiento al apoyo brindado por CONACYT.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas
UNAM a difundir en formato electrónico el
contenido de mi trabajo.
NOMBRE: Aria Leticia
Fernández Osorio
FECHA: 28 Mayo 2003
FIRMA: Aria Leticia Fernández O.

Indice

Resumen -----	1
Abstract -----	2
Introducción -----	3
Objetivos de la Tesis -----	4
1. Antecedentes -----	5
1.1 Síntesis de Pigmentos AB_2O_4 -----	12
1.2 Síntesis de Compuestos $2SiO_2 \cdot 3Al_2O_3$ -----	13
1.3 Aspectos Estructurales -----	15
1.4 Desarrollo del Color -----	20
2. Condiciones Experimentales -----	26
2.1 Síntesis de Pigmentos -----	28
2.2 Caracterización Estructural -----	30
3. Presentación de Resultados Sistema AB_2O_4 -----	34
3.1 Cromitas -----	35
3.2 Discusión -----	46
3.3 Aluminatos -----	50
3.4 Discusión -----	62
3.5 Manganitas -----	64
3.6 Discusión -----	78
3.7 Ferritas -----	81
3.8 Discusión -----	87
4. Presentación de Resultados Sistema $2SiO_2 \cdot 3Al_2O_3$ -----	89
4.1 Discusión -----	93
4.2 Tabla Global de Resultados -----	95
5. Conclusiones -----	96
6. Referencias Bibliográficas -----	99

TECNOLOGIA
FALLA DE ORIGEN

Resumen

En la presente investigación se estudian algunos pigmentos inorgánicos con estructura de espinela, los que se caracterizan por presentar una gran estabilidad térmica y química lo cual los hace aplicables a productos cerámicos cuyos procesos de manufactura involucran temperaturas elevadas.

Ellos pertenecen a los grupos de cromitas, manganitas, aluminatos y ferritas, sin embargo forman un número reducido de pigmentos y la información acerca de los efectos cristalquímico y de nanopartículas sobre el desarrollo del color es escasa.

El color desarrollado en ellos se debe a transiciones electrónicas en metales de transición dentro de la estructura de espinela y depende también de la temperatura de síntesis del pigmento.

El objetivo general de este trabajo fue sintetizar pigmentos de tipo espinela, AB_2O_4

$A^{2+} = Ni, Co, Mn, Zn, Fe$ y $B^{3+} = Fe, Cr, Mn$, mediante una ruta química de bajas temperaturas y desarrollar modelos que relacionen la estructura cristalina y el tamaño de partícula del pigmento con su color e intensidad

El método de síntesis fue coprecipitación en solución acuosa y posterior calcinación partiendo de precursores tales como cloruros, sulfatos y oxalatos; las técnicas de caracterización fueron difracción de rayos X, refinamientos Rietveld; espectroscopía U.V-V-I.R.cercano y microscopía electrónica de barrido.

El método de síntesis produjo pigmentos de alta pureza en colores azules, azules oscuros verdes, verdes oscuros, amarillos oscuros, cafés negros y uno de color blanco, todos ellos en un intervalo de tamaño de cristalito comprendido entre 0.7- 2.5 μm .

Se muestra que el color desarrollado depende de la distribución de cationes de transición dentro de la estructura y que la intensidad del color aumenta con el tamaño de cristal.

En este trabajo se sientan las bases para continuar la investigación al tratar de incluir un tercer metal de transición dentro de la estructura formando soluciones sólidas y ampliar así la variedad de colores que presentan estos pigmentos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Abstract

In this work various inorganic pigments with spinel structures have been studied, they are stable to high temperatures and corrosive environments. They are highly applicable in ceramic products where resistance to high processing temperature is essential.

The most important property of a ceramic color is its stability at high temperatures and corrosive environments. This requirement limits ceramic colours to a very small number of refractory systems which are fully reacted and relatively inert to the medium in which they are dispersed.

Pigments having a spinel structure cover a wide range of colors and are thermally stable up to 1400°C, and are resistant to molten glass; chemically, they are quite simple materials and include chromites, manganites, ferrites and aluminates.

The colour in these pigments results from the incorporation of transition metal ions into the structures of the stable host oxide.

In the design of novel ceramic colours, it is desirable to know the chemical states and behaviour of the coloring elements, however, this information is rarely found.

The aim of this work is to develop low temperature routes for the production of spinel pigments of the general formula AB_2O_4 , where $A^{2+} = Ni, Co, Mn, Zn, Fe$ and $B^{3+} = Fe, Cr, Mn$.

The spinel pigments in this work were prepared by coprecipitation from aqueous solutions using suitable precursors and posterior calcination.

The colour properties in these systems mainly depends on the preparation methods and the cation distribution, which have been determined by X ray powders diffraction, using Rietveld refinements and visible near infrared absorption spectra, the morphology are determined by scanning electronic microscopy.

All the prepared pigments revealed the formation of a single spinel structure, in some cases residual amounts of the raw materials were found, but no other phases were present. They cover a wide range of colors from dark brown to blue, dark blue, green, dark green, yellow, marron and white.

Basically, it was shown that the colour development depends on the cation distribution and the color tone is completely dependent on the particle size.

Future studies could cover the inclusion of a third transition metal ion into the crystalline structure, given that these pigments are intermiscibilities, this could allow the formation of solid solutions providing the possibility of a greater range of colors.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Introducción

Los pigmentos son importantes componentes de los materiales cerámicos, donde su aplicación reside en su capacidad de impartir color. Por la naturaleza misma de los productos cerámicos, se requiere que los pigmentos tengan gran estabilidad térmica y química. La primera porque, con contadas excepciones, han de soportar temperaturas superiores a los 1000° C sin descomposición, transformación o modificación del color; la segunda porque es condición que no se disuelvan, transformen o destruyan en el medio químico en que se aplican.

Los pigmentos de naturaleza inorgánica, son más estables químicamente que aquellos de composición orgánica pero, al mismo tiempo, son más limitados en cuanto a la amplia gama de colores y tonalidades que caracteriza a estos últimos. Por ello el interés en analizar el origen del color en los pigmentos inorgánicos, a manera de eventualmente modificar o ampliar sus aplicaciones o desarrollar nuevos colores y tonalidades.

Los pigmentos que actualmente se usan en la industria cerámica incluyen óxidos, óxidos complejos, silicatos, sulfatos, seleniuros, etc., cuya estabilidad física y química es limitada. Entre estos, los más estables, pero de menor amplitud en cuanto a color, son los óxidos y, entre estos, destacan los óxidos complejos dobles con estructura de espinel, susceptibles de soportar temperaturas superiores a los 1200° C y los ambientes químicos más severos. Sus características han sido ampliamente estudiadas, particularmente en lo relativo a su mineralogía, estructura, termodinámica y aplicación en los llamados cerámicos técnicos. No así en cuanto a su color, origen, dependencia, modificación y aplicación del mismo en cerámica. De aquí el interés en el presente proyecto de estudiar la estructura de diversos espineles y su relación con el color y estabilidad que desarrollan.

La investigación que se presenta incluye la síntesis de espineles de composición variable a partir de coprecipitación de soluciones acuosas y posterior calcinación, la caracterización de su estructura, color y estabilidad, y la interpretación de las correlaciones que pudieran darse entre ellos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Objetivos de la Tesis

La presente investigación tiene como principal objetivo la preparación de pigmentos cerámicos de tipo espinela, incluyendo cromitas, cobaltitas, manganitas, aluminatos y ferritas y pigmentos de tipo mullita, por procesos de baja temperatura, con la caracterización de la distribución de cationes dentro de las estructuras desarrolladas, el color y las relaciones entre ellas.

Los objetivos particulares son:

- Sintetizar los pigmentos

(1), tipo espinela, AB_2O_4 $A^{2+} = Ni, Co, Mn, Zn, Fe$; $B^{3+} = Fe, Cr, Mn$ y

(2), tipo mullita, $2SiO_2 \cdot 3X_2O_3$ ($X^{3+} = Fe, Cr, Mn$).

Mediante el método de coprecipitación de soluciones acuosas y posterior calcinación.

- Determinar la distribución de cationes por medio de refinamientos Rietveld

- Caracterizar los precipitados o geles por medio de análisis térmicos y de espectroscopía de infrarrojo.

- Caracterizar el color de los pigmentos por medio de espectroscopía UV-V-NIR

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El color se imparte a los materiales mediante pigmentos y colorantes. Los primeros esencialmente de composición inorgánica son insolubles en el medio en que se aplican mientras que los segundos que suelen ser orgánicos son mayormente solubles en los medios en que se usan [1,2]. Los colorantes orgánicos, que permiten amplias combinaciones entre átomos de carbón y grupos funcionales, desarrollan una multiplicidad de colores y tonos, del orden de 6000, mientras que los pigmentos inorgánicos de estructuras más rígidas son considerablemente más escasos [3,4]

El color de un pigmento se atribuye a su estructura cristalina, a los átomos que la integran y a la absorción de la radiación visible. La absorción en el espectro visible se asocia a tres tipos de transiciones electrónicas: (1), transiciones entre electrones d desapareados de metales de transición; (2), transferencias de carga metal-metal y (3), transferencias de carga oxígeno-metal. Estos pigmentos de aquí en adelante serán referidos como pigmentos cerámicos [5,6]. Los pigmentos cerámicos se producen en forma de polvos finos con tamaño de partícula inferior a las 30 micras. En su empleo, tanto en cerámica como en plásticos, fibras, papel, hule, cemento, vidrio, porcelana, tintas impresoras, cosméticos, marcadores, etc., se dispersan en el medio que van a colorear sin disolverse. Originalmente el término pigmento se aplicaba solamente a estos polvos finos capaces de colorear, pero en la década de los 90 la definición de pigmentos se extendió para incluir polvos metálicos dispersables con propiedades magnéticas y anticorrosivas [7,8].

Algunos pigmentos cerámicos eran ya conocidos desde los inicios de la civilización, de hecho algunos aparecieron en las antiguas cerámicas chinas y persas mientras que otros fueron desarrollados a finales del siglo pasado. A pesar de los grandes avances científicos, los pigmentos usados para introducir color en materiales cerámicos no han cambiado significativamente y su desarrollo ha sido producto más de una experiencia empírica que de un estudio científico [9].

Las bases científicas sobre las estructuras, estados y características de los iones que imparten el color no siempre son conocidas, a pesar de que ello se consideraría esencial para el desarrollo de nuevos colores o modificación de los ya conocidos [10]. La estabilidad

térmica y la fuerza tintorial son las propiedades más apreciadas en los pigmentos cerámicos. Esta última depende principalmente del tamaño de partícula, 0.1 – 10 μm para aplicaciones óptimas, y no sólo tiene que ver con la intensidad que desarrolla el pigmento sino también con su brillantez; la estabilidad térmica es importante y se espera que algunos pigmentos puedan soportar temperaturas superiores a los 1200°C, manteniendo sus propiedades cuando son expuestos a ambientes corrosivos [11,12]. Ello limita la población de pigmentos a unos cuantos sistemas químicos.

Los pigmentos son principalmente óxidos, sulfuros, cromatos, silicatos, fosfatos carbonatos; su síntesis en pequeña escala es simple, sin embargo, su producción industrial es complicada y demanda un riguroso control el proceso de manufactura, en cuanto a que se requiere desarrollar características físicas y químicas que dependen de la estructura cristalina, tamaño y forma de partícula, composición química y pureza [13,14]. El color de los pigmentos está íntimamente asociado al medio en el que se aplican y propiedades tales como color, tono, intensidad, opacidad, estabilidad térmica y reología suelen calificarse conjuntamente para el pigmento y para el medio [15].

Al incidir la radiación sobre un medio pigmentado, es absorbida o dispersada. Los pigmentos blancos la dispersan totalmente mientras que los negros la absorben; los varios colores resultan cuando se absorbe radiación de ciertas longitudes de onda del espectro visible y dispersan el resto. La opacidad del pigmento depende del tamaño de partícula y de la diferencia que existe entre los índices de refracción del pigmento y del medio en el que esta disperso [16].

La composición química de los pigmentos se determina por métodos químicos húmedos, espectroscopía de absorción atómica o fluorescencia de rayos X; la estructura cristalina, composición mineral y grado de cristalinidad se analizan por difracción de rayos X [17]. El tamaño, distribución de partícula y la reología del medio en que se dispersan, suelen medirse por sedimentación asumiendo que se comportan como partículas esféricas [18].

Los pigmentos cerámicos son mayormente hidrofílicos, mojándose y dispersándose fácilmente en disolventes polares como el agua. Cuando su aplicación requiere de dispersión del pigmento en matrices orgánicas (polímeros, solventes) ésta puede ser mejorada por absorción química de compuestos de superficies activas que contienen grupos polares tales como NH_2^- , o cadenas alifáticas largas, sobre las partículas del pigmento.

En algunos casos, las resistencias química y térmica del pigmento se modifican encapsulando las partículas en óxidos o hidróxidos de silicio, incoloros, que evitan el contacto directo entre la superficie del pigmento y la matriz orgánica en la que se dispersan [19].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los pigmentos cerámicos se clasifican en la forma indicada en la Figura 1.1.

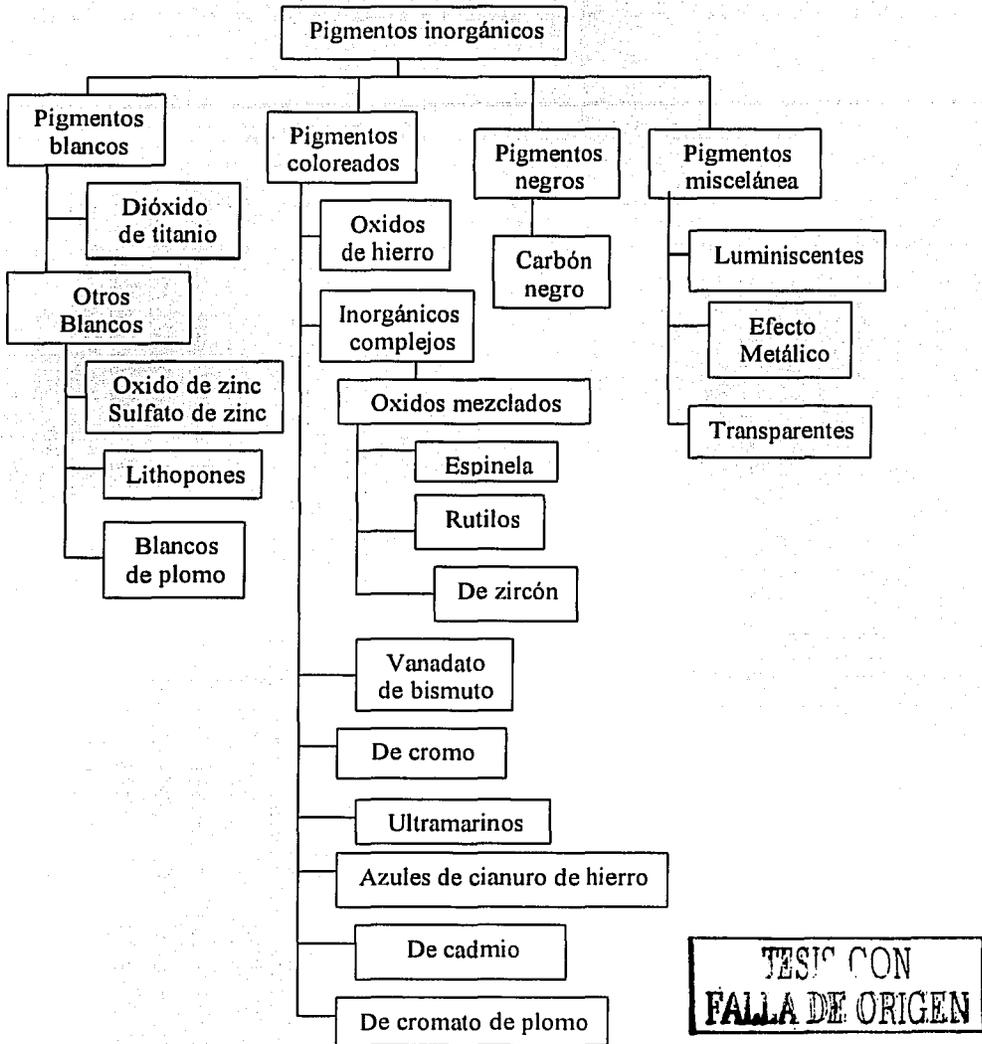


Figura 1.1 Clasificación de Pigmentos Inorgánicos

Se clasifican en:

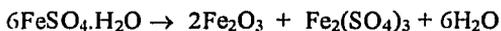
- Pigmentos blancos, como dióxido de titanio, óxido de zinc, sulfuro de zinc y mezclas de sulfuro de zinc y sulfato de bario. El dióxido de titanio ocurre en las formas cristalinas de rutilo, anatasa y brookita. El primero es de estructura tetragonal y color blanco azul; el segundo es también tetragonal pero su color es blanco amarillo, mientras que la brookita es ortorrómbica y no es apreciada como pigmento. El dióxido de titanio presenta el más alto índice de refracción de los pigmentos blancos y se emplea ampliamente en las industrias cerámica y de pinturas, lacas, plásticos, papel, tintas impresoras, fibras sintéticas, hule y cosméticos. Es el pigmento inorgánico más usado, con una producción de 3.7×10^6 T en el año de 1993. Se produce partiendo de esponja de titanio o del mineral ilmenita según la reacción



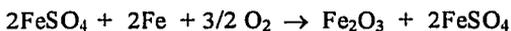
En la etapa final del proceso se forma un gel de color blanco que calcinado a 900°C desarrolla el pigmento.

Otro pigmento blanco es el óxido de zinc, de poder tintorial muy inferior al dióxido de titanio, se le usa en vulcanizado y en algunos recubrimientos [20,21].

- Pigmentos de óxidos de hierro, cuyo abundante consumo representa el 40% de la producción total de los pigmentos no blancos. Su composición corresponde a goethita $\text{FeO}(\text{OH})$, Fe_2O_3 hematita, y Fe_3O_4 magnetita. La producción de hematita es superior a las 650 000 T anuales, para uso en las industrias de recubrimientos y de construcción. Se produce mayormente del sulfato ferroso según las reacciones:



También se produce por procesos hidrotermales y precipitación directa, de acuerdo a la reacción:



El pigmento se caracteriza por su densidad de 4.5 g/cm^3 , tamaño de partícula de $0.3 - 0.4 \mu\text{m}$ e índice de refracción entre 2.94 - 3.22.

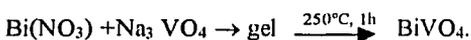
La hematita Fe_2O_3 es un pigmento rojo, la goethita $\text{FeO}(\text{OH})$ es amarillo rojiza, esta última es estable hasta los 177°C en que se transforma a hematita [22,23].

- Pigmentos complejos u óxidos complejos, obtenidos por solución sólida entre óxidos simples o por cristalización de estructuras más complejas. La asociación de productores de pigmentos coloreados (CPMA) distingue 53 pigmentos inorgánicos dentro de 14 categorías de pigmentos complejos, aunque algunos como Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ y CoLiPO_4 podrían no ser considerados como óxidos complejos. En estos pigmentos el color es atribuido a la incorporación de cromóforos en la estructura de un óxido huésped, como espinela, rutilo o granate. La mayoría de los óxidos huéspedes son incoloros en estado puro; su estabilidad proporciona la alta estabilidad térmica y resistencia química que los caracteriza. Algunos óxidos huésped son zirconia ZrO_2 , zircón ZrSiO_4 , casiterita SnO_2 , espinela MgAl_2O_4 , corundum Al_2O_3 ; rutilo TiO_2 y granate $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$. Los iones cromóforos son de metales de transición como Fe, Cr, Mn, Ni, Co, Cu y V y de las tierras raras Ce, Pr y Nd; se caracterizan por impartir color a la estructura huésped.

Los pigmentos con estructura de tipo espinela son estables arriba de los 1400°C , son los de mayor estabilidad térmica y permiten el mayor número de sustituciones catiónicas en su estructura., generando así una amplia gama de colores [24,25]. La espinela es un mineral que ocurre en forma de octaedros de colores variados rojo, rosa, violeta., azul, verde, naranja, amarillo, café, negro y blanco. Los pigmentos de tipo espinela son ampliamente usados en la industria cerámica y de plásticos para impartir colores oscuros, marrones y negros. Se preparan por calcinación de óxidos precursores a $900\text{-}1100^\circ\text{C}$ [26]. Su composición corresponde a aluminatos, cobaltitas, ferritas, manganitas y cromitas.

- Pigmentos cerámicos de zirconio son relativamente nuevos, el azul se descubrió en 1948, el amarillo en 1950 y el rosa en 1960. Se derivan del ZrSiO_4 , de estructura tetragonal ligeramente distorsionada. Se les prefiere para aplicaciones de muy alta temperatura y como opacificantes en porcelanas y recubrimientos vítreos. El silicato de zirconio sirve como huésped para cromóforos como vanadio, praseodimio y hierro. Se produce por calcinación directa de los óxidos $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{ZrSiO}_4$. El color se modifica de blanco a rosa coral por adición de Fe_2O_3 y a verde por adición de Cr_2O_3 [27].

- Pigmentos de vanadato de bismuto BiVO_4 son de color amarillo. Fueron desarrollados como substitutos del cromato de plomo, que no satisface regulaciones ambientales. Se produce de la calcinación de nitrato de bismuto y vanadato de sodio



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Carece de estabilidad térmica y química y requiere ser encapsulado [28].

- Pigmentos de Cr^{3+} , Cr_2O_3 , presentan resistencia química en ambientes ácidos y alcalinos, y son térmicamente estables. El Cr_2O_3 se usa en cementos, concreto, recubrimientos industriales y hule. Muestra una característica especial refleja la radiación infrarroja, por lo que es ampliamente usado en aplicaciones militares [29].

- Pigmentos ultramarinos, derivados del mineral lazurita, fueron por muchos años fuente natural del azul ultramarino, es actualmente producido como pigmento azul, rosa o violeta. Su estructura es de tipo zeolita, su preparación es a base de aluminato de sodio, alúmina y sílica. Se usan en tintas impresoras, textiles, hules, colores para pintura y cosméticos [30].

Pigmentos azules de cianuro de hierro o de azul de Prusia son de los más antiguos pigmentos inorgánicos. Su color se atribuye al anión $\{\text{Fe}^{2+} [\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{-}\}$, producido por precipitación entre ferrocianuro de amonio y sulfato ferroso. Se usa exclusivamente en tintas de impresión [31].

- Pigmentos de cadmio, de colores amarillo, naranja, rojo y marrón. Aunque de coloración intensa y brillante, su importancia ha disminuido por las regulaciones ambientales que limitan el uso de pigmentos que contengan cadmio, selenio y mercurio. El sulfuro de cadmio es amarillo oro; cuando se le adiciona zinc el color cambia a verde y cuando se le agrega selenio el color cambia de naranja a marrón. Por las consideraciones ambientales a que están sujetos, su volumen de producción se redujo en 1995 a 1/3 de lo que era en 1990 [32].

- Pigmentos de cromato de plomo, PbCrO_4 ocurre en la naturaleza en la forma del mineral rojo-naranja crocoita y se prepara sintéticamente por precipitación en medio acuoso. Se le suele mezclar con PbSO_4 ó con PbMoO_4 pero su uso ha disminuido considerablemente por sus características contaminantes, toxicidad y naturaleza carcinógena del plomo. Los límites establecidos para plomo y cadmio son un máximo de 5 ppm por m^3 de aire para un periodo de trabajo de 8 hr. Aproximadamente el 80% de los pigmentos de cadmio son usados para colorear plásticos, aunque están siendo substituidos por otros pigmentos. Tanto el cromato de plomo como el molibdato de plomo se usan exclusivamente para señales de tráfico, automóviles y algunas pinturas industriales y no se permite su aplicación en cerámica [33].

- Pigmentos negros. El carbón negro es uno de los más antiguos pigmentos, se usaba en épocas prehistóricas y era producido comercialmente por los chinos 3000 A.C. Más del 90% de su producción se utiliza en la industria del hule en la producción de neumáticos y el resto en tintas de impresión, plásticos y pinturas. Se obtiene por oxidación parcial de hidrocarburos $C_xH_y + y/4 O_2 \rightarrow xC + y/2 H_2O$ [34].

- Pigmentos Luminiscentes. Luminiscencia es la propiedad de la materia de emitir luz después de absorber energía. Si la emisión de luz cesa rápidamente, 10^{-8} s después de remover la fuente, el proceso se llama fluorescencia y, si perdura más tiempo, se califica como fosforescencia. Un pigmento luminiscente típico es el ZnS-CdS-Cu, empleado en aplicaciones militares, plásticos y pinturas [35].

Los pigmentos se emplearon en las antiguas cerámicas chinas. En la era neolítica (7000 a.C.- 2000 a.C.) la cerámica fue la primera manifestación del arte. En tumbas se encontraron vasijas pintadas clasificadas dentro de la primera dinastía china; la cerámica del periodo Song se caracteriza por vasijas de cerámica blanca cubiertas con barniz transparente color marfil y decoraciones coloreadas de capullos de loto. A mediados del siglo XIV los mongoles fabricaron las primeras piezas de porcelana decorada, como los grandes vasos que se conservan en la Fundación Percival David de Londres. En el periodo Yuan se descubrió que el mineral de cobalto adquiría un color azul profundo cuando se cocía a temperaturas altas, y durante la dinastía Ming se desarrolló la producción de cerámica recubierta con vidriados coloreados. Estos vidriados se lograban con vidrio de plomo de colores verde, amarillo y rojo [36]. Posteriormente, en el arte y arquitectura islámica se desarrolló un intenso uso de azulejos decorados predominantemente con pigmentos azul y amarillo, como el Palacio de la Alhambra en Granada. Las culturas prehispánicas de Mesoamérica también hicieron abundante uso de los pigmentos. Destaca el uso del llamado azul maya, un pigmento azul derivado de la planta de añil adsorbido en una matriz de arcilla [37].

Un importante grupo de pigmentos corresponde a los de tipo espinela, considerados como óxidos complejos coloreados (Tabla 1.1), que presentan una amplia variedad de colores y son térmicamente estables a temperaturas superiores a los 1400°C. Son de estructura cúbica centrada en las caras, empaquetamiento compacto que origina su alta estabilidad térmica y química [38,39]. La mayoría de los pigmentos de espinela son oscuros, como los marrones de Fe-Cr-Zn y los negros de Fe-Cr-Zn-Co. Se emplean para colorear esmaltes, recubrimientos,

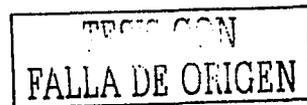
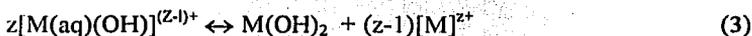
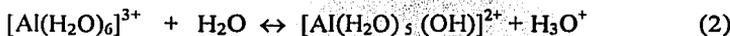
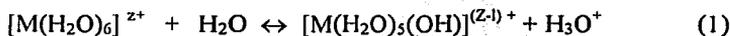
productos cerámicos y plásticos [40]. Se producen a partir de mezclas de óxidos calcinadas a temperaturas entre 900 -1200°C. La literatura sobre métodos alternos de síntesis, desarrollo del color, su modificación, tono e intensidad es muy escasa. La información es mínima en cuanto a efectuar dobles sustituciones en la estructura para modificar los colores ya existentes [41].

**1.1 Síntesis de Pigmentos de Tipo Espinela AB_2O_4 $A^{2+} = Ni, Co, Mn, Zn, Fe;$
 $B^{3+} = Fe, Cr, Al, Mn$**

En este trabajo los pigmentos se prepararon por coprecipitación, partiendo de precursores inorgánicos en soluciones acuosas y posterior calcinación [42,43].

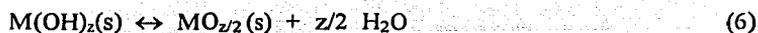
El procedimiento tiene la gran ventaja de lograr un mezclado homogéneo de los átomos que forman la espinela, partiendo de sus especies químicas solubles tales como oxalatos, acetatos, cloruros y sulfatos. En su posterior calcinación se logra además de un mezclado y asociación íntima un tamaño de partícula muy fino (0.3 - 0.2 μm) que impartirá estabilidad, color, tono e intensidad óptimos al pigmento [44]. La diferencia puede ser notable respecto al método tradicional de producción de estos pigmentos por mezcla de óxidos y calcinación a alta temperatura.

Las reacciones que se dan en el medio acuoso (Ecuaciones 1, 2, 3 y 4), indican que el hidróxido metálico precipita a un pH igual al pK del ion metálico (Ecuación 5)



Cuanto menor sea el pK del ion metálico menos básica es la solución
 $pH = pK - (1/2) \log [M^{z+}] - 5.6/z$ (5)

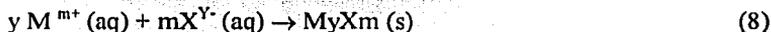
y se favorece la precipitación del hidróxido metálico [45]. Los hidróxidos metálicos (insolubles) pierden agua para formar óxidos insolubles (Ecuación 6)



o se calcinan para desarrollar los óxidos complejos (Ecuación 7).



Algunas sales metálicas, principalmente de metales de transición, precipitan en solución acuosa dentro de un intervalo definido de pH, la formación de complejos se espera que ocurra en un intervalo de pH, abajo del cual los aniones están presentes en forma de especies iónicas individuales en solución y encima del cual se encuentran como moléculas. Las reacciones se basan en la termodinámica de la precipitación o, el inverso, el proceso de disolución de una sal iónica (Ecuación 8).



En una reacción química de precipitación a temperatura ambiente, el término de entropía ($T\Delta S$) en la expresión de la energía libre de Gibbs (Ecuación 9)

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (9)$$

es muy pequeño en comparación con el término de entalpía (ΔH) por lo que aquel puede ser ignorado. Se ha sugerido que el cambio de entropía en una reacción de precipitación es independiente del producto cristalino formado [46]. En la precipitación de una sal iónica, la evaluación de la entalpía puede valorarse dividiendo el proceso de precipitación en tres etapas: (1), el catión hidratado es deshidratado y convertido a catión gaseoso; (2), el anión es deshidratado y transformado a gas; (3), el catión y el anión forman el sólido iónico.

Finalmente los precipitados formados son lavados, secados y calcinados a 400 - 600°C aproximadamente por 3 horas para formar los óxidos.

1.2 Síntesis de Compuestos $2SiO_2 \cdot 3X_2O_3$ ($X^{3+} = Fe, Cr, Mn$)

Estos pigmentos se prepararon de igual forma que los óxidos AB_2O_4 anteriores, empleando como reactivos silicato sódico y cloruros de cromo o manganeso y sulfato férrico según el caso, regulando el pH por adición de hidróxido de amonio hasta desarrollar un gel.

Cuando los precursores son sulfatos, como los de manganeso y hierro, el pH debe ajustarse entre 6 - 8 para completar la precipitación. Las soluciones alcalinas de silicatos forman rápidamente aniones de polisilicato microcoloidal cuando son neutralizadas o acidificadas. La adición de sales de cromo, manganeso o hierro genera absorción de iones y una rápida floculación de aniones de polisilicato. Finalmente se lleva a cabo la deshidratación de los geles a 100°C y su calcinación a 600°C durante 3 h [47].

1.3 Aspectos Estructurales

La estructura de la espinela, AB_2O_4 , es de empaquetamiento compacto, cúbico centrado en las caras. La celda unitaria contiene 8 unidades AB_2O_4 , con 32 átomos de oxígeno que actúan como átomos empacantes, 32 sitios octaédricos y 64 sitios tetraédricos; 1/8 de los sitios tetraédricos y 1/2 de los octaédricos son ocupados por cationes, el grupo espacial de la espinela es el $Fd3m$, con los cationes ocupando las posiciones 8a y 16d y los aniones en las posiciones generales 32e [48,49].

Las espinelas son de dos tipos: (1), $A^{2+}B^{3+}_2O_4$ o espinela 2-3 y (2), $A^{4+}B^{2+}_2O_4$ o espinela 4-2. En la espinela normal los cationes A de la fórmula unitaria ocupan los sitios tetraédricos y los cationes B se mantienen en las posiciones octaédricas. Los sitios tetraédricos se suelen representar por paréntesis () y los octaédricos por corchetes []; la distribución puede escribirse en la forma $(A)[B_2]O_4$. Este arreglo es denominado espinela normal, para diferenciarlo del de la espinela inversa $(B)[AB]O_4$ [50].

La estructura de espinela presenta tres grados de libertad, a saber a_0 o parámetro de red, u o parámetro posicional de oxígeno y x o parámetro de inversión. El parámetro de red varía de acuerdo con los radios iónicos efectivos de los cationes según la Ecuación 10;

$$a_0 (\text{Å}) = 5.815 + 4.143 [r(M)] \quad (10)$$

Los radios iónicos efectivos de los cationes dependen de su entorno de coordinación [51], para espinelas 2-3 se calculan de acuerdo a la ecuación 11;

$$[r(M)] = 0.33 r_{A(\text{tetraed})} + 0.67 r_{B(\text{oct.})} \quad (11)$$

Los radios iónicos efectivos se toman de la compilación de Shannon y Prewitt [51].

Existen datos publicados exclusivamente para óxidos de tipo espinela en la compilación de Hill et al., [52] la lista incluye espinelas de tipo 2-3, 4-2 y 6-1

El parámetro de inversión x se define como la fracción de sitios tetraédricos ocupados por cationes B; x puede variar entre cero, que corresponde a una espinela normal y uno a una espinela inversa. Puede además presentarse una distribución aleatoria de los cationes $(A_{1/3} B_{2/3})[A_{2/3} B_{4/3}]O_4$ [53].

La estructura de espinela consiste de cadenas de octaedros unidos por aristas y cadenas de tetraedros compartiendo vértices con los octaedros (Figura 1.2).

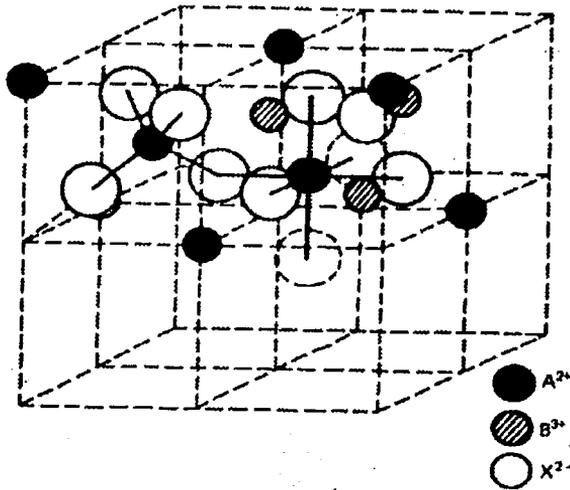


Figura 1.2 Estructura de espinela inversa

Su grupo espacial $Fd3m$ permite dos posibles orígenes, ubicados en dos diferentes puntos equivalentes $43m$ y $3m$ [54]. El $43m$ se ubica sobre la posición de un catión en sitio A (tetraédrico) y el $3m$ lo hace en una vacancia octaédrica que corresponde a un centro de inversión.

Las coordenadas de los aniones, en $32e$, no son especiales y varían de acuerdo al parámetro u . Para un empaquetamiento compacto perfecto, $u_{43m} = 3/8$ y $u_{3m} = 1/4$

Cuando los aniones están desplazados de su posición ideal, los desplazamientos generan cambios en longitudes y ángulos de enlace, volúmenes de sitios intersticiales y simetrías de coordinación poliédrica. La distancia catión-anión en sitios octaédricos es 1.15 veces mayor que la distancia catión-anión en sitios tetraédricos; si a_0 es la longitud de la celda unitaria, estas distancias están dadas por las Ecuaciones 12 y 13.

$$R_{tet} = a_0 \sqrt{3(u - 1/8)} \quad (12)$$

$$R_{oct} = a_0(3u^2 - 2u + 3/8)^{1/2} \quad (13)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tanto u como a_0 son únicamente determinados por la combinación de estas longitudes de enlace catión-anión.

En la medida que los aniones se desplazan de sus posiciones ideales tienden a hacerlo en la dirección (111) incrementando el volumen de los sitios A, y reduciendo el de los sitios octaédricos. De aquí que la subred de aniones pueda expandirse ó contraerse variando u hasta que los volúmenes de los sitios A y B lleguen a una relación de estabilidad en función de los radios iónicos de los cationes constituyentes. La simetría del tetraedro regular que está asociada con los sitios A no cambia con el desplazamiento de la red de aniones, sin embargo los sitios B sufren una reducción en simetría de $m\bar{3}m$ a $3m$; cambios en la simetría de sitios por desplazamiento de aniones implican variaciones en los ángulos de enlace que podrán afectar las propiedades de la espinela [55]. En las espinelas, un sitio A tetraédrico está aislado de otro pero comparte vértices con sitios B octaédricos sin compartir aristas entre sitios AA o B; sin embargo, en sitios B se comparten 6 de 12 aristas con octaedros, formando cadenas en la red en la dirección (1 1 0).

Los compuestos con estructura de espinela distribuyen sus cationes divalentes y trivalentes en intersticios tetraédricos y octaédricos. Verwey y Heilmann [56] fueron los primeros que introdujeron los términos de espinela normal e inversa. El grado de inversión se puede determinar por difracción de rayos X [57], absorción infrarroja, resonancia magnética nuclear [58], resonancia paramagnética, difracción de neutrones y espectroscopia Mössbauer [59].

Las espinelas se desordenan muy rápidamente por calentamiento y, al enfriarse, permanece el desorden. El parámetro de oxígeno se relaciona con el parámetro de inversión (Ecuación 14); (en contraste, el parámetro de celda no cambia con el grado de inversión).

$$u = 0.26 - 0.01x \quad (14)$$

Las longitudes de los enlaces en sitios tetraédricos y octaédricos varían en función de la temperatura, por expansión térmica y cambio en el parámetro de inversión. Los enlaces catión-oxígeno en sitios tetraédricos tienden a disminuir en tamaño con la temperatura; debido a la ocupación de los sitios octaédricos por cationes trivalentes pequeños. En algunas espinelas el volumen se incrementa con la temperatura, pudiendo ser en algunos casos anormalmente alto [60,61]. El conocimiento del grado de desorden a diferentes temperaturas permite determinar la expansión térmica y el ambiente de coordinación de cationes de metales de transición.

La distribución de los cationes puede ser explicada en términos de la teoría de campo cristalino. Dunitz y Orgel [62] mostraron que un catión presenta energía de estabilización de campo cristalino dependiente del ambiente de coordinación en que se encuentre. En las

espinelas la teoría es válida por ocurrir enlaces iónicos en su estructura. Los iones en estas estructuras pueden agruparse en tres grupos: (1), los que muestran alta preferencia tetraédrica Zn^{2+} , Cd^{2+} ; (2) los que son de pequeña o nula preferencia tetraédrica como Fe^{3+} , Ga^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} o Fe^{2+} ; (3), los que muestran alta preferencia octaédrica como: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Mn^{3+} o Cr^{3+} .

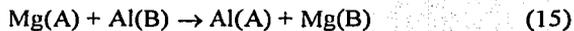
En espinelas 2-3 hay una fuerte tendencia electrostática a favor de colocar en las posiciones tetraédricas el ión de mayor radio [63]. Si la diferencia entre las energías preferencial es de los cationes es grande, entonces el arreglo será normal ó inverso; cuando la diferencia es pequeña, se obtiene una distribución intermedia como en el caso de las manganitas.

El parámetro de inversión depende de factores más complejos. Los principales factores que lo afectan son temperatura, contribución electrostática a la energía de red, radios catiónicos, cargas de cationes y efectos de campo cristalino. Los efectos electrostáticos son evidentes de acuerdo a la constante de Madelung, puede darse el caso que los cationes se distribuyan aleatoriamente en un sitio y se distribuyan ordenadamente en otro. Subredes con sitios B ordenados ocurren en algunas espinelas, como en magnetita y ferrita de litio [64,65].

Las espinelas de tipo 2-3 normales presentan un mayor potencial electrostático y por lo tanto son más estables que las 2-3 inversas; sin embargo, en las espinelas 4-2 la estructura inversa es la más estable. Las espinelas sintéticas generalmente presentan cierto grado de inversión, mientras que los cristales naturales no; de la misma manera las temperaturas elevadas incrementan el parámetro de inversión, conforme se incrementa el desorden disminuye el parámetro de oxígeno u debido a que los iones trivalentes ocupan sitios tetraédricos. De aquí que el parámetro de oxígeno también proporcione una medida del desorden de los cationes [66].

El principio de Verwey- Heilmann [67] mantiene que la neutralización de la carga se localiza alrededor de los cationes. Los cationes de alto número de oxidación tendrán números de coordinación grandes, de tal manera que la carga se neutraliza eficientemente por numerosos aniones en el primer nivel de coordinación. Sin embargo, cationes de alto número de oxidación poseen radios iónicos pequeños que de acuerdo con la primera ley de Pauling [68] pueden quedar atrapados entre aniones. Cuando se incrementa el número de oxidación del catión, pequeños intersticios y bajos números de coordinación son preferidos. A esto se atribuye el desorden catiónico en espinelas.

La energía necesaria para intercambiar sitios (Ecuación 15) es menor que cualquier otra energía de defectos cristalinos [69].



Las variaciones de la distribución de cationes con la temperatura observadas en espinelas proveen un medio para estimar las diferencias en energías entre espinelas normales e inversas. La distribución de cationes debe tratarse como un equilibrio químico en donde la reacción de intercambio (Ecuación 16)



representa la inversión de una espinela normal $(\text{A})[\text{B}_2]\text{O}_4$. La constante de equilibrio queda definida por la Ecuación 17 al haber un sitio tetraédrico por cada dos sitios octaédricos [70].

$$K = \frac{[\text{A}][\text{B}]}{(\text{A})(\text{B})} = \frac{x^2}{(1-x)(2-x)} \quad (17)$$

La entalpía del intercambio está dada por la Ecuación 18

$$\ln K = -\Delta G / RT = \Delta S / R - \Delta H / RT \quad (18)$$

y el cambio en la entropía configuracional sobre el intercambio de sitios es derivado de la ecuación de Boltzman (Ecuación 19)

$$A + Bx = RT \ln K \quad (19)$$

La entalpía de una espinela con distribución catiónica intermedia respecto a una con distribución normal es expresada como una función del grado de inversión (Ecuaciones 20 y 21).

$$\Delta G = -RT \ln K = -RT \ln \frac{x^2}{(1-x)(2-x)} = \Delta H_{\text{intercambio}} \quad (20)$$

$$\Delta H = \alpha x + \beta x^2 \quad (21)$$

COPIA CON
FALLA DE ORIGEN

Combinando este con la entropía configuracional de distribución intermedia de cationes, el cambio en energía libre con respecto a una espinela normal queda expresado por la Ecuación 22.

$$\Delta G = \alpha x + \beta x + RT \sum N_j X_i^j \ln X_i^j \quad (22)$$

en la que X_i^j es la fracción de cationes i en el sitio j y N_j es el número de sitios j por fórmula unidad.

Derivando esta última ecuación con respecto a x se obtiene la relación de equilibrio que describe el ordenamiento para espinelas 2-3 (Ecuación 23)

$$-RT \ln x^2 / (1-x)(2-x) = \alpha + 2\beta x \quad (23)$$

el término α está relacionado con las energías preferenciales que muestran los iones de metales de transición y que son medidas a partir del desdoblamiento de orbitales por campos cristalinos [71].

La tabla 1.1 [72] muestra valores de estas energías (energías de estabilización de campo cristalino); se reportan valores aproximados de α comprendidos entre 17 - 50 k/mol y para β un valor promedio de -20 kJ/mol [73].

Tabla 1.1 Datos de energías de estabilización para iones de metales de transición en complejos acuosos

Número de electrones d	Ion	Edo. fund campo octaédrico	Edo. fund campo tetraédrico	Energías de estabilización en C.O kJ/mol	Energías de estabilización en C.T kJ/mol	Energías preferen. Sit. Oct kJ/mol
3	Cr ³⁺	t _{2g} ³	e _g ² t _{2g} ¹	251	55.6	195.4
4	Mn ³⁺	t _{2g} ³ e _g ¹	e _g ² t _{2g} ²	150	44.4	105.9
5	Mn ²⁺	t _{2g} ³ e _g ²	e _g ² t _{2g} ³	0	0	0
5	Fe ³⁺	t _{2g} ³ e _g ²	e _g ² t _{2g} ³	0	0	0
6	Fe ²⁺	t _{2g} ⁴ e _g ²	e _g ³ t _{2g} ³	47.7	31.4	16.3
7	Co ²⁺	t _{2g} ⁵ e _g ²	e _g ⁴ t _{2g} ³	71.5	62.8	8.8
8	Ni ²⁺	t _{2g} ⁶ e _g ²	e _g ⁴ t _{2g} ⁴	122.6	27.2	95.4
10	Zn ²⁺	t _{2g} ⁶ e _g ⁴	e _g ⁴ t _{2g} ⁶	0	0	0

1.4 Desarrollo del color en pigmentos con estructura de espinela

El color en los pigmentos con estructura tipo espinela se asocia a la absorción de la radiación en la región visible del espectro, por las transiciones electrónicas en los cationes de metales de transición, y a la dispersión de la radiación por las partículas del pigmento.

La energía de estas transiciones depende de las configuraciones electrónicas de los metales de transición así como de su ambiente de coordinación. El color desarrollado está definido por estas energías, y son los espectros de absorción en la región visible los que indiquen el color de estos óxidos. El color queda definido por la forma en que se distribuyen los átomos en la estructura. La distribución de átomos en la estructura y el tamaño de partícula son en cierta forma dependientes de las condiciones de síntesis del pigmento, particularmente de la temperatura [74].

La teoría de campo cristalino considera que las fuerzas que actúan entre los átomos son esencialmente electrostáticas, sin referencia a los enlaces entre el ion metálico y los ligantes excepto en aquellos casos debidos a la polarización de pares de electrones no compartidos de los ligantes. La teoría proporciona resultados aceptables en compuestos que presentan enlaces iónicos, como son los óxidos de tipo espinela [75].

La variedad de colores que muestran los diferentes complejos es interesante, por ejemplo el ion $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ presenta coordinación octaédrica en solución acuosa y es de color rosa, mientras que el $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ que presenta coordinación tetraédrica es de color azul en solución acuosa.

La mayoría de los colores de complejos se deben a transiciones electrónicas entre niveles cuyas diferencias de energía corresponden a longitudes de onda en la región visible del espectro electromagnético (cuando un fotón de luz visible es absorbido, el color complementario es el que se observa). En complejos estas transiciones son frecuentemente referidas como transiciones $d \rightarrow d$ porque implican transiciones entre orbitales d del metal (los orbitales t_{2g} y e_g ó e_g y t_{2g}) en complejos octaédricos y tetraédricos, respectivamente.

Los colores producidos están relacionados con el desdoblamiento de campo cristalino, Δ , que depende de factores tales como la geometría de complejos, la naturaleza de los ligantes y del estado de oxidación del ion metálico central [76].

El espectro UV-V de los complejos de metales de transición puede proporcionar información valiosa respecto al enlace y la estructura de complejos; en algunos espectros de complejos se

observa que el número de bandas varía. En la interpretación de los espectros electrónicos es importante conocer las absorciones esperadas para un complejo dado; aquí se requiere conocer diagramas de niveles de energía para el complejo de interés así como las reglas de selección que gobiernan las transiciones electrónicas.

En las funciones de onda para S, P, D, F, etc, los términos tienen la misma simetría que las funciones de onda para los correspondientes conjuntos de orbitales s, p, d, f, etc implicando que el término D es desdoblado por un campo octaédrico de la misma manera que un conjunto de orbitales d y que el desdoblamiento para un término F es el mismo que para un conjunto de orbitales f. Las degeneraciones de orbitales asociadas con los términos A, E, T, D y F son 1, 2, 3, 4, 5 y 7 respectivamente; la suma de degeneraciones de las componentes individuales en un campo octaédrico es igual a la del término original, esto es, la degeneración se conserva. La multiplicidad de espín de cada componente será la misma que el término original porque el estado de espín de un electrón no se afecta por la simetría de un campo externo, entonces el estado fundamental de término $3F$ para una configuración d^2 se desdoblará en tres términos en un campo octaédrico ${}^3T_{1g}$, ${}^3T_{2g}$ y ${}^3A_{2g}$ [77].

Cualquier transición que viole una regla de selección se dice que es prohibida, pero hay transiciones que son más prohibidas que otras; la primera regla de selección, conocida como regla de Laporte, enuncia que sólo habrá transiciones en donde exista un cambio de paridad: par a impar ($g \rightarrow u$) ó de impar a par ($u \rightarrow g$), así que todos los orbitales d tienen simetría par en moléculas centro simétricas y las transiciones d-d son formalmente prohibidas [78]. La espectroscopía óptica es un importante soporte experimental para analizar las teorías de enlace en compuestos complejos.

Existen varios mecanismos por los cuales las reglas de selección pueden permitir transiciones que pueden ocurrir sólo si sus intensidades son bajas, por ejemplo, las vibraciones no simétricas de un complejo octaédrico pueden temporalmente destruir su centro de simetría y permitir transiciones.

La segunda regla de selección enuncia que cualquier transición es prohibida cuando $\Delta S = 0$. Para que la transición sea permitida no debe implicar cambio en el espín. El diagrama de correlación para configuraciones d^2 en campo octaédrico indica que el estado fundamental tiene multiplicidad de 3 ($S = 1$) y que hay tres estados excitados con la misma multiplicidad: ${}^3T_{2g}$, ${}^3A_{2g}$ y ${}^3T_{1g}$ pudiéndose esperar las tres transiciones permitidas de espín

${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ y ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$. De aquí que un complejo octaédrico d^2 deberá dar un espectro electrónico que consista de 3 bandas de absorción [79].

Otra forma de representar los estados fundamentales y excitados de la misma multiplicidad para una configuración particular son los diagramas de Orgel, que muestran estados de energía como función de la intensidad del campo. Son más simples porque los estados excitados de multiplicidad diferente al estado fundamental son omitidos y sólo los casos de campo débil son incluidos. Los diagramas de Orgel proporcionan una medida conveniente de predecir el número de bandas de absorción permitidas en espectros UV-visible. Sin embargo, para efectuar una interpretación completa de espectros es común usar los diagramas de Tanabe-Sugano que proporcionan un medio alterno de observar las variaciones de términos de energía con campo fuerte. En campos octaédricos débiles, el estado fundamental para un complejo d^6 es ${}^5T_{2g}$, el cual se origina de un ion libre de término 5D . En el espectro de cualquier complejo octaédrico d^6 puede observarse, para especies de alto espín como el $[CoF_6]^{3-}$, que la única transición permitida de espín es ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ y solamente una banda de absorción debe ser observada, el color azul de este complejo resulta de una absorción centrada en $13\,000\text{ cm}^{-1}$ [80]

El color que presentan los pigmentos se relaciona con la presencia de metales de transición dentro de estructuras cristalinas, específicamente con transiciones electrónicas relacionadas con orbitales d que predominan sobre otras causas de color, incluyendo el fenómeno de dispersión y difracción y electrones atrapados en vacancias debidas a defectos cristalinos como ocurre en zirconia, topacio y diamante.

Los colores en pigmentos cerámicos se deben a la absorción de la radiación en la región visible (400-700 nm), en el infrarrojo cercano (700-2500 nm) y en el ultravioleta (300-400 nm) atribuibles a transiciones electrónicas $d \rightarrow d$, de transferencia de carga metal-metal; y de transferencia de carga oxígeno-metal [81], el color en espinelas se origina cuando los electrones son excitados en niveles de energía $3d$ incompletos dentro de los metales de transición; las energías relativas de los orbitales $3d$ son controlados por energías repulsivas entre aniones o ligantes coordinados al catión y sus electrones que ocupan los 5 orbitales d .

Los principales parámetros derivados de bandas de absorción en el espectro son: el parámetro de desdoblamiento de campo cristalino, el cual contribuye a propiedades termodinámicas, y los parámetros de Racah que proveen una medida del carácter covalente del enlace catión-

anión.

Los factores que contribuyen al espectro de campo cristalino en óxidos inorgánicos son:

1.- Tipo de anión que coordina al catión, por ejemplo oxígeno en silicatos y en espinelas, sin embargo puede ser H_2O y O_2^- en hidratos simples y óxidos, OH^- en micas, arcillas, en enlaces puente Si-O en granates y olivinas y en enlaces puente en Si-O-Si en piroxenos.

2.- La valencia del catión, el desdoblamiento de campo cristalino es más grande para cationes trivalentes (Cr^{3+} , Fe^{3+}) que para divalentes (Cr^{2+} , Fe^{2+})

3.- El número de coordinación del catión, el cual disminuye en las series octaédrico > cúbico > dodecaédrico > tetraédrico; como resultado, las energías de estabilización de campo cristalino pueden ser más altas para coordinación octaédrica, como en olivinas, piroxenos, espinelas y en la coordinación cúbica en granates es mayor que para los correspondientes cationes en perovskita cuyos cationes presentan coordinación 8-12 y para sitios tetraédricos en espinelas [82].

4.- Distancias interatómicas catión-oxígeno, R, donde $\Delta \approx 1/R^5$

Cuando se ejerce presión sobre estructuras de tipo espinela, generalmente se comprimen distancias interatómicas, con lo que se incrementa y por lo tanto se esperan bandas de absorción que exhiben un corrimiento hacia longitudes de onda más cortas.

Las intensidades de las bandas de absorción en los espectros obtenidos dependen de:

1.- Tipo de catión, transiciones prohibidas de espín como en Fe^{3+} son dos ordenes de magnitud menos intensas que las transiciones permitidas de espín como en Fe^{2+} , Cr^{3+} y Ti^{3+}

2.- Transiciones permitidas de Fe^{2+} ocurren en infrarrojo cercano, pero transiciones prohibidas se encuentran en visible.

3.- Simetría de coordinación, cationes en ambientes no centrosimétricos (sitios tetraédricos) pueden producir bandas de absorción una ó dos ordenes de magnitud más intensas que la de cationes en sitios centro simétricos (sitios octaédricos) [83].

A presiones y temperaturas elevadas las intensidades en bandas de absorción generalmente se incrementan debido a efectos de covalencia y efectos de vibración.

Los pigmentos desarrollados en este trabajo, muestran colores oscuros (azul, marrón y verde) y algunos de ellos son negros, a excepción de la espinela de zinc-aluminio que es blanco.

El número y posición de las bandas de un espectro dependen del estado de oxidación del metal. Así, los espectros de $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ y $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ son diferentes entre si, con distintos números, forma e intensidad de bandas [84].

Los factores que determinan un espectro son: (a), la configuración electrónica del metal, el número de electrones, y si el complejo es de alto ó bajo espín, es decir, diferentes configuraciones electrónicas dan diferentes transiciones; (b), el estado de oxidación del metal, si la configuración electrónica es la misma pero el estado de oxidación es diferente (Mg^{2+} , d^5 alto espín y Fe^{3+} , alto espín) el número de bandas será similar pero el incremento en Δ para el estado de oxidación mayor dará bandas con diferentes energías; (c), cambio de geometría, el complejo octaédrico $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ es rosa, el complejo tetraédrico $[CoCl_4]^{2-}$ es azul; (d), los ligantes alrededor del metal, lo cual es una manifestación de la serie espectroquímica, ejemplo $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ es azul violeta y $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ es verde, la forma de las bandas será similar pero las transiciones ocurrirán a diferentes frecuencias debido a los valores diferentes de Δ [85].

Ley de absorción de Lambert-Beer

Cuando una radiación electromagnética de intensidad I_0 incide sobre un cuerpo de espesor l capaz de absorber la radiación, la radiación transmitida es de intensidad I diferente a I_0 . Se representa por la Ecuación 25.

$$\log I_0 / I = A = \epsilon / c \quad (25)$$

siendo A absorbancia, I_0 intensidad de la radiación incidente, I la intensidad de la radiación transmitida, ϵ coeficiente de extinción molar, l espesor del material y c concentración de las especies absorbentes. La ecuación de Beer-Lambert puede aplicarse ignorando los fenómenos de dispersión y reflexión de la luz. [86]. Los espectros obtenidos proporcionan la variación de la reflectancia con la longitud de onda (λ).

La interpretación del concepto de color en los compuestos de coordinación requiere conocer el fenómeno de los colores complementarios. Así, si un compuesto absorbe luz de un color, se observa el color complementario, de manera que cuando luz blanca incide sobre un cuerpo y éste absorbe luz roja, el color observado es el verde [87]. La radiación incidente es la suma de las radiaciones dispersada, reflejada, absorbida y transmitida. La región visible del espectro electromagnético corresponde a un intervalo de longitudes de onda comprendido entre 400- 700 nm. Como referencia, la Tabla 1.2 muestra colores complementarios y longitudes de onda de los principales colores en el espectro visible.

Tabla 1.2 Colores complementarios

λ (nm)	Color absorbido	Color complementario
<400	U.V	
400-450	violeta	Amarillo
450-490	Azul	Naranja
490-550	Verde	Rojo
550-580	amarillo	Violeta
580-650	naranja	Azul
650-700	rojo	Verde
>700	I-R	

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los pigmentos cerámicos, de alta estabilidad térmica, son producidos por reacción entre óxidos a temperaturas de 800-1200°C durante varias horas, este proceso, conocido como de reacción en estado sólido, es de muy baja eficiencia y alto costo debido a que la reacción suele ser incompleta y sólo se desarrollan el color e intensidad óptimas después de una prolongada calcinación [88,89,90].

Un objetivo del presente proyecto es estudiar la síntesis de pigmentos de alta estabilidad térmica vía bajas temperaturas. El proceso de co-precipitación de hidróxidos o de sales simples en solución acuosa y calcinación [91,92,93] demostró ser adecuado. El procedimiento se aplicó a partir de mezclas de soluciones de sales de iones complejos (oxalatos, cloruros y sulfatos) que a un pH determinado precipitaron, para ser posteriormente secados y calcinados a 500-600°C. El proceso es simple, reduce substancialmente los costos de manufactura respecto al proceso tradicional, mejora la calidad del color y expande la gama de pigmentos cerámicos de alta temperatura.

Se partió de reactivos de grado analítico, tales como cloruros y sulfatos de metales de transición,

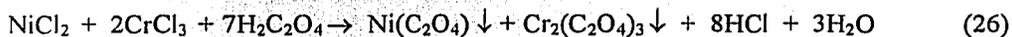
2.1 Síntesis de pigmentos

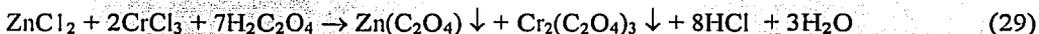
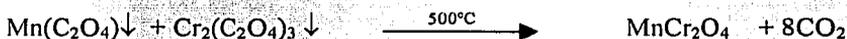
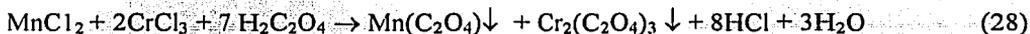
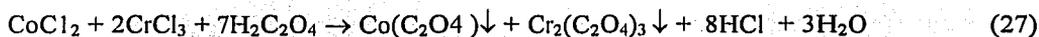
2.1.1 Síntesis de AB_2O_4 ($A^{2+} = Ni, Co, Mn, Zn, Fe; B^{3+} = Fe, Cr, Al, Mn$)

Las espinelas de $NiCr_2O_4$, $CoCr_2O_4$, $MnCr_2O_4$, $ZnCr_2O_4$ y $FeCr_2O_4$, cromitas, se prepararon mezclando $CrCl_3$ 2M y cloruros metálicos 1M, en iguales proporciones, y ajustando el pH de la solución con ácido oxálico 1M hasta formar precipitados formados por oxalatos, la precipitación requirió calentamiento a 90°C por de 10 min, el precipitado se lavó con agua destilada, se secó a 100°C y se calcinó a 500°C por 4 h [94,95].

El ion oxalato, $(C_2O_4)^{2-}$ produce sales insolubles con iones n^+ y es frecuente encontrarlo como ligante formando enlaces múltiples con el mismo catión como ocurre en $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$

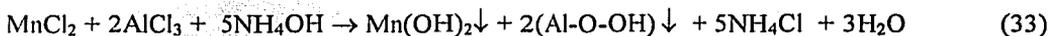
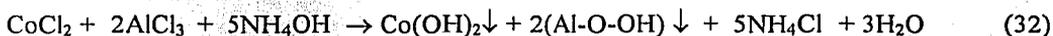
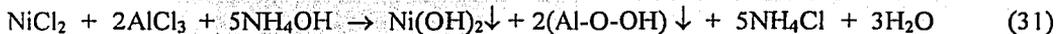
Las reacciones propuestas se indican a continuación (Ecuaciones 26, 27,28,29 y 30).

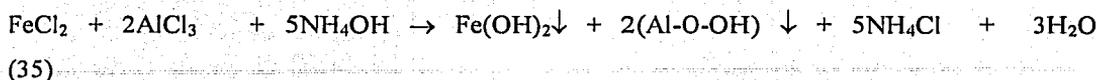
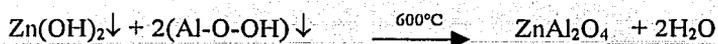
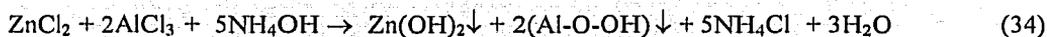




2.1.2 Las espinelas de NiAl_2O_4 , CoAl_2O_4 , MnAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 y FeAl_2O_4 , aluminatos, se prepararon a partir de cloruro de aluminio 2M con cloruros metálicos 1M, ajustando el pH con hidróxido de amonio hasta precipitación de los hidróxidos a un $\text{pH} = 8.5 \pm 0.5$, a 90°C bajo agitación constante. El precipitado se lavó, se secó a 100°C y se calcinó a 500°C durante 4h [96,97].

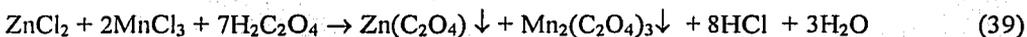
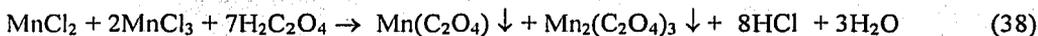
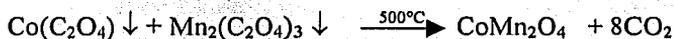
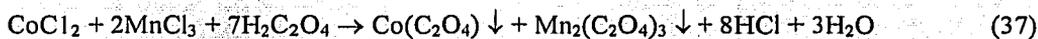
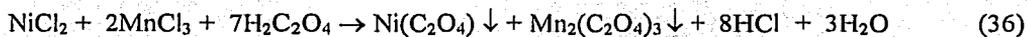
Las reacciones propuestas corresponden a las Ecuaciones 31, 32, 33, 34 y 35





2.1.3 Las espinelas de manganeso o manganitas NiMn_2O_4 , CoMn_2O_4 , MnMn_2O_4 y ZnMn_2O_4 se prepararon con cloruro de manganeso 2M y cloruros metálicos 1 M, ajustando el pH con ácido oxálico 1M hasta precipitación de los oxalatos a un $\text{pH} = 5.5 \pm 0.5$, el precipitado se lavó tres veces con agua destilada, se secó y se calcinó a 550°C por 4 h [98,99].

Las reacciones propuestas se indican en las Ecuaciones 36,37,38 y 39.

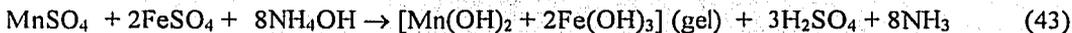
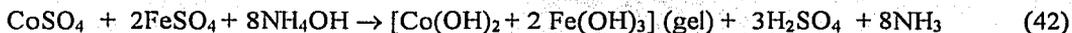
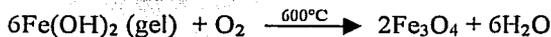
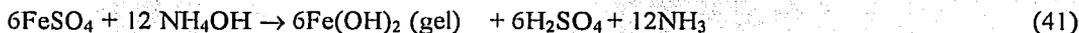
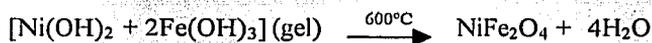
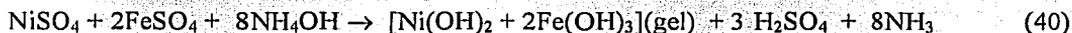


2.1.4 Las espinelas de hierro, ferritas, NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 y FeFe_2O_4 se prepararon a excepción de la de zinc, mezclando sulfato ferroso 2M y sulfato metálico 1M, agregando hidróxido de amonio 0.7M hasta formar un gel formado por hidróxidos a un $\text{pH} = 8.0$

± 05, con agitación constante, a 90°C.

El gel se lavó con agua, se secó y se calcinó a 600°C durante 3 h [100,101]. La síntesis de la magnetita requirió calcinación en medio reductor, agregando carbón de leña y calcinando en recipiente cerrado. La ferrita de zinc se preparó a partir de oxalatos de zinc y de hierro, diluidos en agua en relación 1:1 y calentando hasta evaporación y precipitación del oxalato doble de hierro y zinc, lavado, secado y calcinado a 600°C durante 3 h.

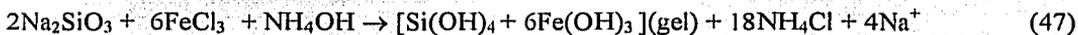
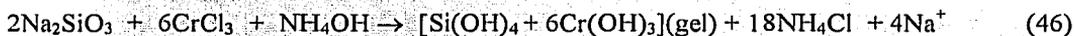
Las reacciones propuestas corresponden a las siguientes Ecuaciones 40, 41, 42, 43 y 44.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.1.5 Síntesis de $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{X}_2\text{O}_3$ donde $\text{X}^{3+} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}$

Los pigmentos con estructura y composición correspondientes a mulita $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{X}_2\text{O}_3$ se obtuvieron de mezclas de silicato de sodio 2M y cloruros metálicos 6M, a las cuales se agregó hidróxido de amonio 0.4M hasta formar geles a un pH = 8.5 - 9.0; los cuales se lavaron con agua destilada, se secaron y calcinaron a 540°C durante 3 h. [102,103]. Las reacciones propuestas corresponden a las Ecuaciones 45, 46 y 47.



2.2 Caracterización estructural

Los pigmentos se caracterizaron por difracción de rayos X sobre polvos de tamaño de cristal inferior a las 40 micras, empleando un difractómetro D5000 Siemens con radiación K_α de Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y condiciones de operación de 30 kV y 20mA. La difracción se aplicó para determinar las estructuras cristalinas de los pigmentos y para confirmar su estabilidad térmica [104,105]. La identificación se hizo con referencia al banco de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción, el tamaño de cristal de los pigmentos se estimó aplicando la ecuación de Scherrer a las reflexiones características.

La técnica de difracción de rayos X se basa en incidir un haz de radiación X sobre una muestra cristalina y obtener un patrón de difracción (los haces difractados por los electrones de los átomos en la muestra).

Existen tres condiciones para que se presente la difracción, la primera es satisfacer la ecuación de Bragg (el fenómeno de difracción desde el punto de vista geométrico); la segunda es satisfacer las ecuaciones de Laue (ecuaciones vectoriales que relacionan vectores en el espacio real y en el espacio recíproco); y la tercera es satisfacer la ecuación de Ewald (representación vectorial del haz difractado).

Anteriormente los patrones de difracción se obtenían sobre pantallas fotográficas, actualmente los patrones de difracción se obtienen por contadores electrónicos que van a una computadora, en la cual se generan gráficos que muestran las intensidades de la radiación difractada en función de los ángulos de incidencia, a estos gráficos se les conoce como difractogramas [106].

Existen dos métodos de análisis dentro de esta técnica, los cuales dependen de las características

físicas de la muestra, el método de polvos analiza muestras policristalinas, en éste, la radiación monocromática de rayos X incide sobre una muestra en forma de polvo muy fino, cada cristalito difracta cuando su orientación es tal que contiene planos que forman con el haz incidente un ángulo θ que satisface la ecuación de Bragg, los haces difractados salen formando un cono que tienen al haz incidente como eje y que forman con éste un ángulo 2θ .

En el caso que la muestra se encuentre en forma de monocristal, el método se llama de cristal giratorio, debido a que el haz incidente de radiación X se mantiene fijo sobre el cristal, el cual gira alrededor de un eje fijo, el haz se difracta en cada rotación cuando θ satisface la ecuación de Bragg.

Cuando el tamaño promedio de cristal en un polvo policristalino, es inferior a $\approx 2000\text{\AA}$ se presenta un ensanchamiento adicional de los haces difractados, entonces es posible medir el tamaño de cristal, utilizando la fórmula de Scherrer:

$$t = 0.9\lambda / B \cos \theta_B$$

donde t es el espesor del cristal (en angstroms), λ es la longitud de onda de la radiación X, θ_B es el ángulo de Bragg; el ensanchamiento B se obtiene midiendo el ancho del pico de máxima intensidad [107].

El origen del color en los pigmentos se ha atribuido, entre otros, a la distribución de los cationes en la estructura de espinela, para caracterizar esta distribución fue necesario realizar el refinamiento de las estructuras, aplicando el método de Rietveld según el programa DBWS-9411 [108,109]. Los difractogramas necesarios se obtuvieron en tiempos largos de $4 \text{ seg}/0.4^\circ$ para un intervalo de 2θ comprendido entre $2.5-110^\circ$. Los parámetros refinados fueron entre otros: parámetro de red, parámetro de inversión y parámetro de oxígeno.

El método de Rietveld se ha utilizado para analizar los datos de difracción de polvos obtenidos por diferentes técnicas experimentales que se clasifican de acuerdo a la constitución del haz primario, es decir si es radiación X o es un haz de neutrones.

El programa usa el algoritmo de Newton-Raphson para minimizar la cantidad:

$$S_Y = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2$$

donde $w_i = 1/y_i$ y_i = intensidad observada en el paso i ; y_{ci} = intensidad calculada en el paso i

Este método modela y parametriza con m parámetros de fondo y n parámetros de microestructura y genera un difractograma con n parámetros de los cuales algunos pueden ser variables [110].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los espectros en el visible e infrarrojo cercano se obtuvieron por el método reflectancia difusa empleando un espectrómetro Cary / Varian optimizado para infrarrojo cercano (500-2500 nm). El color de los pigmentos y el entorno de coordinación de los cationes de transición se determinaron interpretando la forma general del espectro y la presencia de bandas de absorción permitidas [111,112].

La técnica de espectroscopía visible y ultravioleta se debe a transiciones de electrones en niveles de energía externos y se asocian con cambios de energía en el intervalo de $\sim 10^4$ a 10^5 cm^{-1} estas energías cubren el intervalo del infrarrojo cercano, visible y ultravioleta y están asociadas con el color.

El método de reflectancia difusa se caracteriza por la reflexión de la radiación visible por los polvos finos que integran la muestra, es difícil obtener información acerca de la intensidad de la absorción, porque las intensidades de las bandas varían considerablemente con el estado de subdivisión de la muestra, no así las posiciones de éstas.

Los precipitados y los geles se caracterizaron por FT-IR y su evolución térmica por análisis térmicos (análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial) [113,114].

Estos análisis fueron obtenidos de un analizador térmico NETZSCH STA 449C, para un intervalo de temperatura ubicado entre 20-1000°C y flujo dinámico de aire de 50 ml/min.

Los análisis térmicos se pueden definir como las mediciones de propiedades físicas y químicas de los materiales en función de la temperatura. Las dos principales técnicas de análisis son: análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial.

Termogravimetría es una técnica que proporciona cambios en el peso de una sustancia en función de la temperatura, la muestra de unos cuantos miligramos es calentada a velocidad constante, el peso de la muestra cambia a un cierto intervalo de temperatura, la diferencia en peso es una propiedad fundamental de cada muestra y proporciona datos cuantitativos de cambios en la composición.

El análisis térmico diferencial es una técnica en la cual la temperatura de una muestra es comparada con la de un material de referencia inerte durante un cambio programado de temperatura, y nos proporciona información sobre la fusión y cambios de fase en la estructura cristalina que ocurran en la muestra, por reacciones endotérmicas o exotérmicas.

El calentamiento de las muestras se proporciona a razón de 1 – 50°C /min en atmósfera dinámica de aire, oxígeno o gas inerte.

La espectroscopía de infrarrojo en muestras sólidas se basa en que los átomos en éstas vibran a frecuencias de aproximadamente 10^{12} a 10^{13} Hz, los modos vibracionales están relacionados con pares o grupos de átomos enlazados, que pueden ser excitados a estados de energía más altos por absorción de energía de frecuencia apropiada [115].

Los espectros de infrarrojo son gráficos de intensidad de absorción en función de la frecuencia o del número de onda; en la técnica de infrarrojo la frecuencia de la radiación incidente es variada y se obtiene la cantidad de radiación absorbida o transmitida por la muestra.

La técnica de infrarrojo es muy utilizada para la identificación de grupos funcionales específicos especialmente en moléculas orgánicas. En sólidos inorgánicos con enlaces covalentes como grupos hidroxilos, moléculas de agua atrapadas, oxianiones, carbonatos, sulfatos, nitratos, etc .

Los sólidos inorgánicos presentan espectros característicos y pueden usarse para la identificación de los mismos.

La microscopía electrónica de barrido se aplicó para determinar la morfología de los pigmentos y su composición por fluorescencia de rayos X de energía dispersiva [116].

Dentro de esta técnica se presentan dos métodos de análisis, la microscopía electrónica de barrido con la cual se analiza la textura, la morfología y las características de las superficies de las muestras sólidas, esta técnica se basa en el fenómeno de reflexión de electrones; existe el otro método que es la microscopía de alta resolución que proporciona información a escala atómica con una resolución $\sim 2\text{Å}$.

Tanto la microscopía de barrido (reflexión) como la de transmisión pueden proporcionar adicionalmente análisis químicos de los elementos que integran la muestra, el método se conoce como de energía dispersiva y se basa en que cuando se hace incidir un haz de electrones de alta energía sobre una muestra, se genera radiación X en ésta, estos rayos X forman un espectro de emisión el cual es característico de cada elemento presente en la muestra, y de esta manera es posible identificarlos y cuantificarlos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los resultados que se presentan en este capítulo corresponden a los pigmentos de tipo espinela, incluyen difractogramas de todos los pigmentos obtenidos y refinamientos de sus estructuras en donde se logró identificar la fase espinela.

Se obtuvieron espectros UV-V-NIR para todos los pigmentos obtenidos.

Las micrografías de microscopía electrónica de barrido y los microanálisis químicos se llevaron a cabo solamente en algunos pigmentos.

Los análisis térmicos y los espectros de infrarrojo se obtuvieron sólo para algunos geles ó precipitados.

3.1 Cromitas (NiCr₂O₄ , CoCr₂O₄ , MnCr₂O₄ , ZnCr₂O₄, FeCr₂O₄)

En la síntesis de cromitas se partió de soluciones acuosas de cloruros del metal, preferidas por su fácil manejo, seguridad y bajo costo. Los cloruros metálicos son muy solubles en agua con respecto a otras sales como nitratos, acetatos y sulfatos [117,118].

Se utilizaron reactivos de grado analítico, la precipitación se logró con adición de ácido oxálico un pH entre 5.5 ± 0.5 con agitación constante a 90°C, los precipitados se lavaron 3 veces con agua destilada para eliminar residuos de cloro y posteriormente se calcinaron a 500°C por 4h.

La espinela de FeCr₂O₄ no se logró sintetizar partiendo de cloruros o de sulfatos debido a la inestabilidad del Fe²⁺ en soluciones acuosas [119]. Los difractogramas de rayos X permitieron identificar las fases presentes en estos compuestos; los microanálisis obtenidos por microscopía electrónica de barrido mostraron algunas escasas impurezas, todas mostraron ser espinelas normales lo que se atribuye a la alta energía de estabilización de campo cristalino que presenta el ion Cr³⁺ en sitios octaédricos [120].

3.1.1 CoCr₂O₄

Los análisis térmicos (Análisis Termo Gravimétrico y Análisis Térmico Diferencial) de los precipitados que calcinados a 500°C formaron el pigmento CoCr₂O₄ se muestran en la Figura 3.1

La línea roja corresponde al análisis termogravimétrico y la línea azul al análisis térmico diferencial

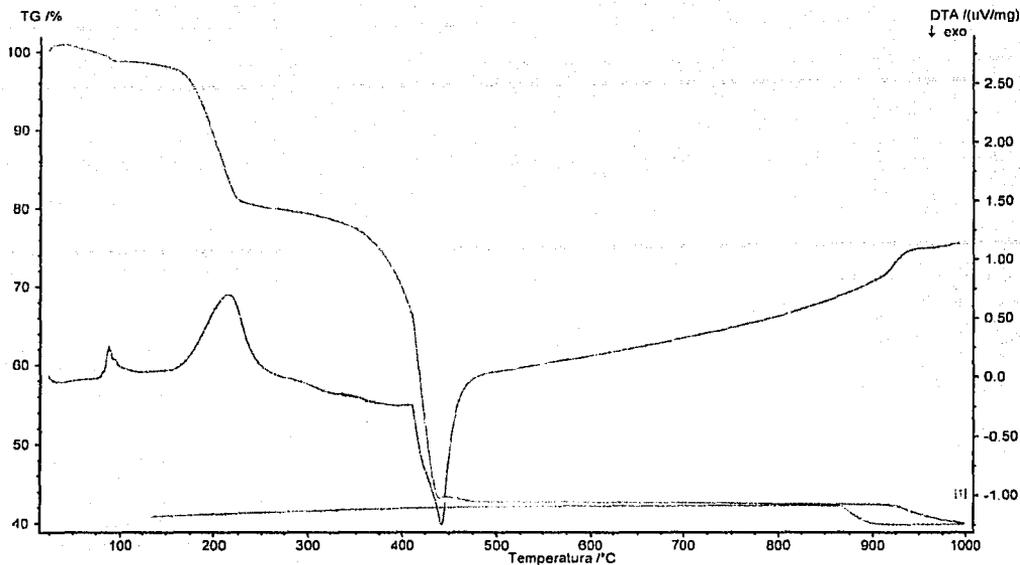


Figura 3.1 ATG y ATD de Precipitados (oxalatos de Co y Cr)

Se observa una pérdida de masa de un 58% en un intervalo de temperatura entre 20 – 440°C, el análisis térmico diferencial muestra dos picos endotérmicos que se asocian con pérdida de agua en 100 y 200°C y se observa un pico exotérmico que se asocia con la descomposición de oxalatos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El espectro de infrarrojo, FTIR para estos precipitados se muestra en la Figura 3.2

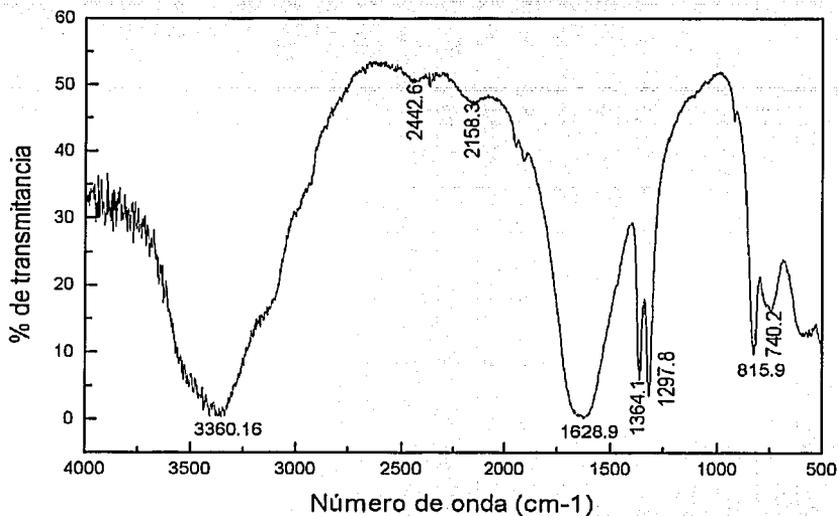


Figura 3.2 Espectro FTIR de Precipitados (oxalatos de Co y Cr)

La tabla 3.1 muestra la asignación de las bandas de este espectro [121]

Tabla 3.1 Asignación de Bandas de FTIR de oxalatos de Co y Cr

Bandas cm^{-1}	Asignación
3360.1	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
1628.9	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
1364.1	$\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$
1297.8	$\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$
815.9	$\nu(\text{M}-\text{O})$
740.2	$\nu(\text{M}-\text{O})$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La Figura 3.3 muestra el difractograma de este pigmento que se identifica como CoCr_2O_4 con número de tarjeta 221084.

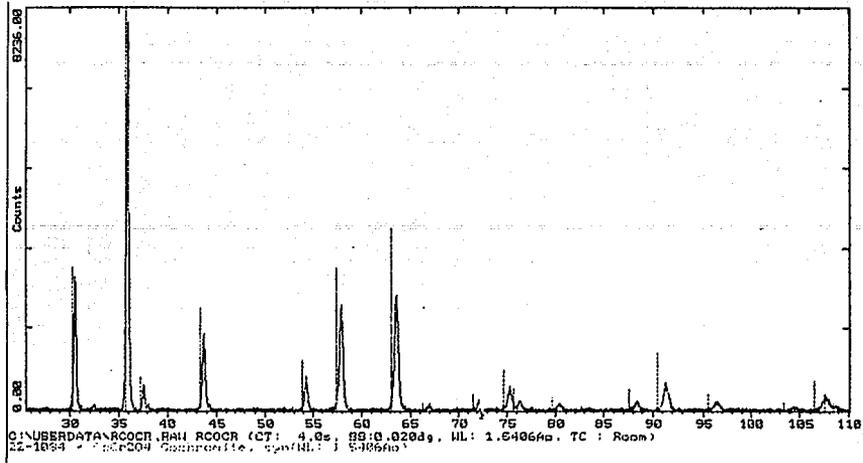


Figura 3.3 Difractograma de CoCr_2O_4

La figura 3.4 muestra el refinamiento de la estructura de este pigmento.

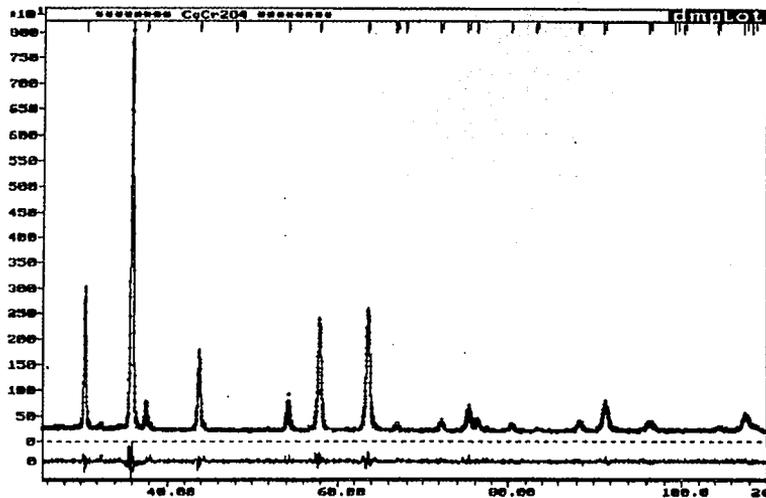


Figura 3.4 Refinamiento Rietveld de CoCr_2O_4

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los resultados del refinamiento se muestran los siguientes parámetros estructurales:

Parámetro de red, $a_0 = 8.3269\text{\AA}$; el parámetro de oxígeno, $u = 0.2625$ y el parámetro de inversión, $x = 0$, el tamaño promedio de cristal, obtenido por la ecuación de Scherrer, fue de $0.7\mu\text{m}$.

La figura 3.5 muestra el espectro UV-Visible de reflectancia difusa.

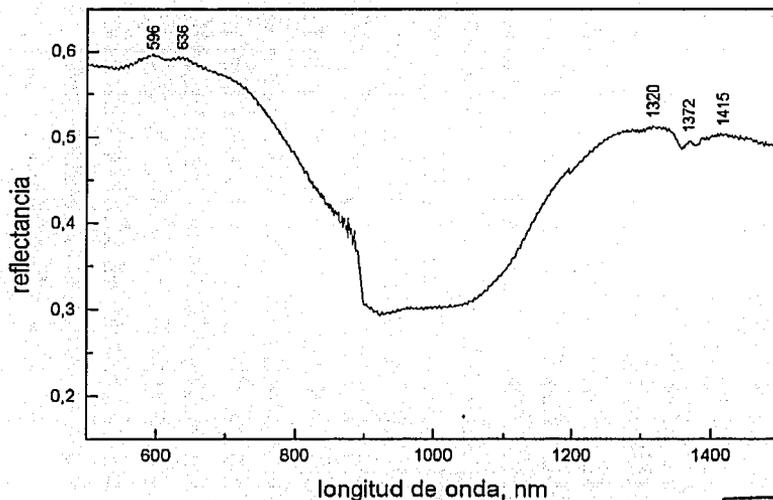
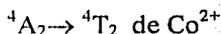


Figura 3.5 Espectro UV-V-NIR de CoCr_2O_4

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Se aprecian 4 bandas de absorción, la de 596 nm corresponde a la transición 4T_2 de Co^{2+} en campo tetraédrico, la de 636 nm corresponde a la transición ${}^4T_{1g}(F)$ y las bandas de 1320, 1372 nm corresponden a transiciones ${}^4T_{1g}(P)$ de Cr^{3+} y la banda de 1415 nm corresponde a la transición ${}^4T_1(4P)$ de Co^{2+} [122].

La banda de absorción máxima se ubica a 636 nm, el color del pigmento es azul verdoso oscuro.



La morfología de las partículas cambia con el incremento de temperatura, un mayor número de partículas adquiere las formas octaédricas y el aglomerado se hace menos denso [123] la figura 3.6 muestra la micrografía del pigmento CoCr_2O_4 a 450°C .

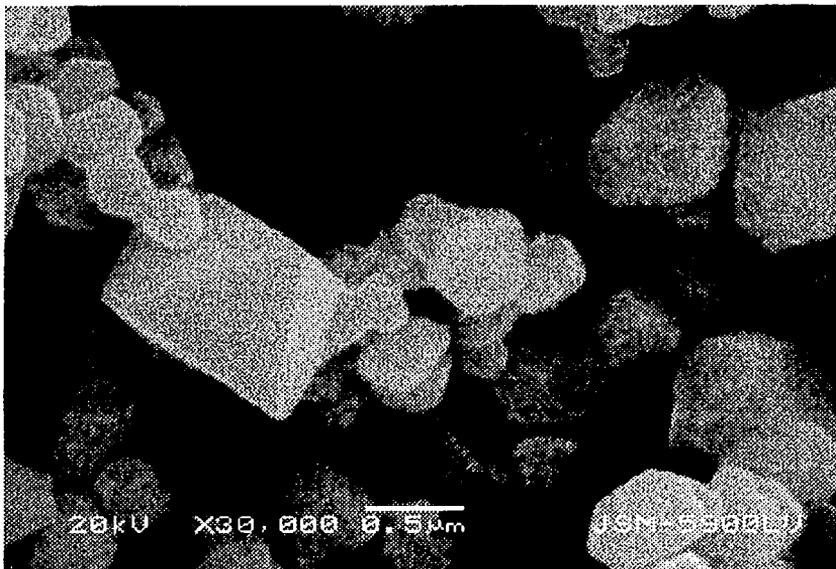


Figura 3.6 Micrografia de CoCr_2O_4 a 450°C

3.1.2 ZnCr_2O_4

La figura 3.7 muestra el difractograma del pigmento ZnCr_2O_4 y la figura 3.2 presenta el refinamiento de la estructura.

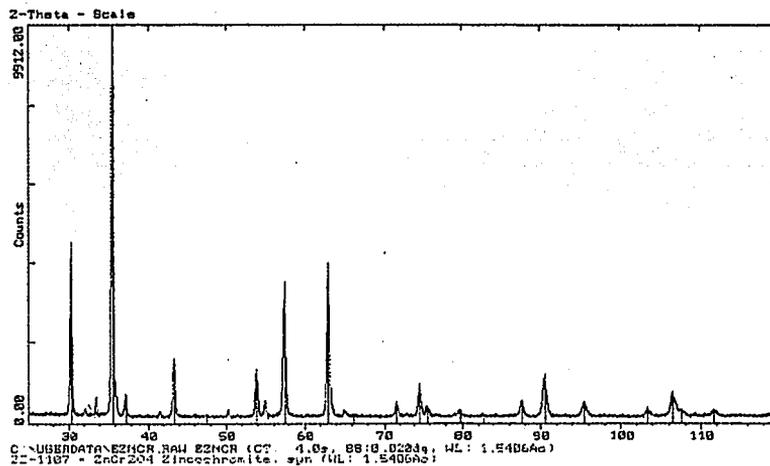


Fig.3.7 Difractograma de ZnCr_2O_4

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En el difractograma se aprecian algunas reflexiones de muy pequeña intensidad que no corresponden a la fase espinela, ellas se encuentran en 31° , 31.8° , 40.8° , 50.0° , 52.5° y 61.4° ; sin embargo, la fase espinela se puede identificar como ZnCr_2O_4 con tarjeta número 221107.

El refinamiento de esta estructura se muestra en la figura 3.8

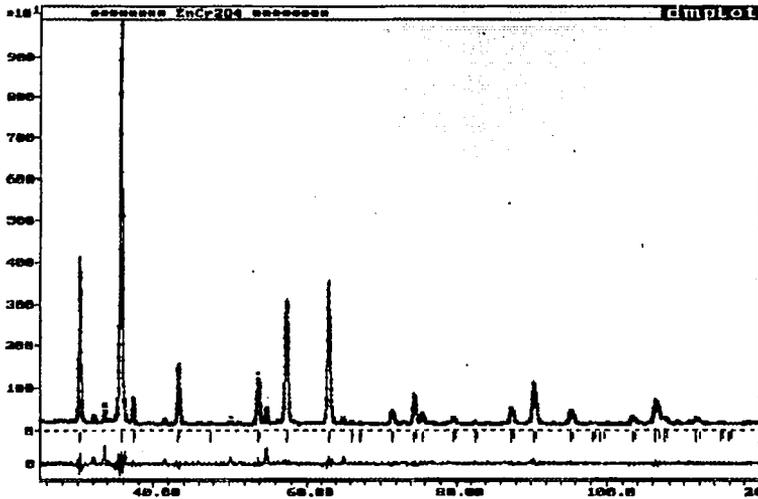


Fig.3.8 Refinamiento Rietveld de ZnCr_2O_4

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los parámetros estructurales, así como la distribución de cationes se determinaron por refinamiento Rietveld se propuso el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ con ocupación total de los sitios 8(a) por cationes divalentes y los sitios 16(d) por cationes trivalentes, y las posiciones 32(e) ocupadas por oxígeno [124].

Los resultados del refinamiento de la estructura se muestran en la tabla 3.2 los parámetros obtenidos son: parámetro de red, $a_0 = 8.3291 \text{ \AA}$, parámetro de oxígeno, $u = 0.2609$ y parámetro de inversión $x = 0$ y tamaño de cristal de $0.9 \mu\text{m}$

El espectro UV –Visible de reflectancia difusa para este pigmento se muestra en la Figura 3.9

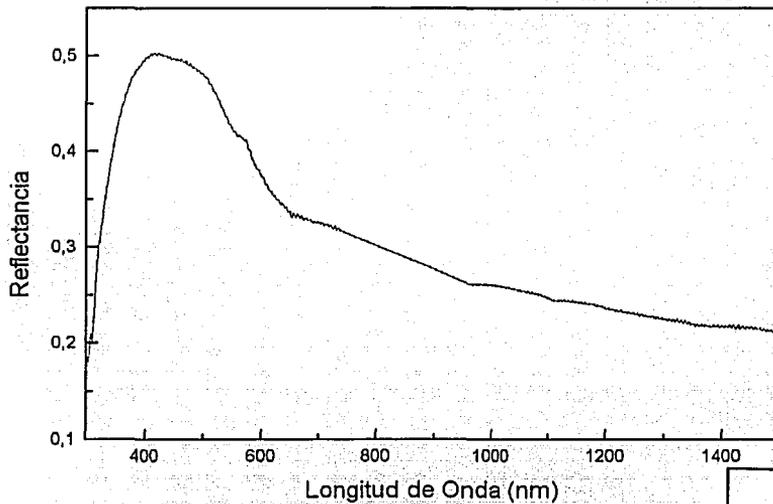


Figura 3.9 Espectro de reflectancia difusa de ZnCr_2O_4

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Se observan bandas de absorción a: 415, 580 y 1187 nm, características del ion Cr^{3+} en sitios octaédricos [125]. Las tres bandas de absorción corresponden respectivamente a las transiciones ${}^4A_{2g}$, ${}^4T_{2g}$ y ${}^4T_{1g}$ del Cr^{3+} .

El pigmento presenta su banda de absorción máxima a $\lambda = 415 \text{ nm}$, dentro del espectro visible, es de color café oscuro.

La micrografía de microscopía electrónica de barrido muestra partículas en forma de octaedros, características de espinelas, la Figura 3.10 muestra la micrografía para ZnCr_2O_4



Figura 3.10 Micrografía de $ZnCr_2O_4$ a $500^\circ C$

3.1.3 $NiCr_2O_4$

La figura 3.11 muestra el difractograma del $NiCr_2O_4$, el difractograma muestra algunas reflexiones de pequeña intensidad que no se lograron identificar, ellas se encuentran en 22.9 , 23.1 , 31.0 , 39.9 , 51.1 , 83.9 , 92.8 y 113.5° lo que permite suponer que contiene algún tipo de impureza, y la Figura 3.12 muestra el refinamiento de su estructura.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

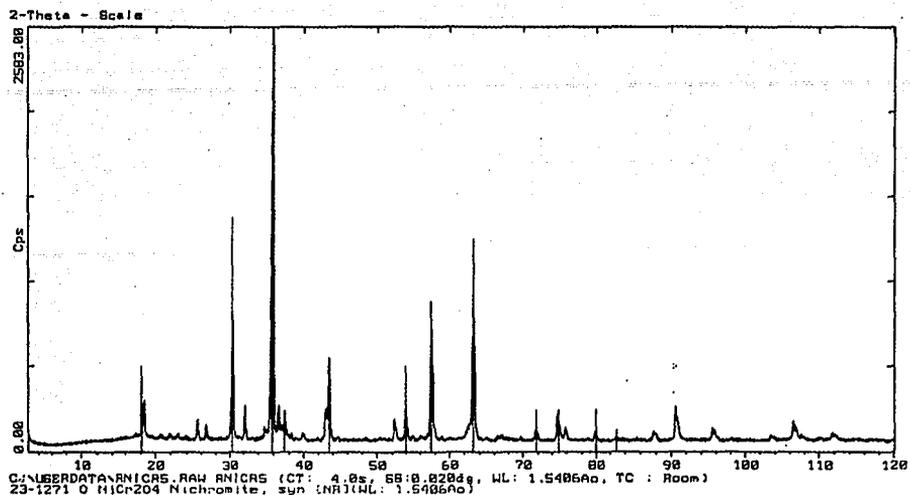


Figura 3.11 Difractograma de NiCr₂O₄

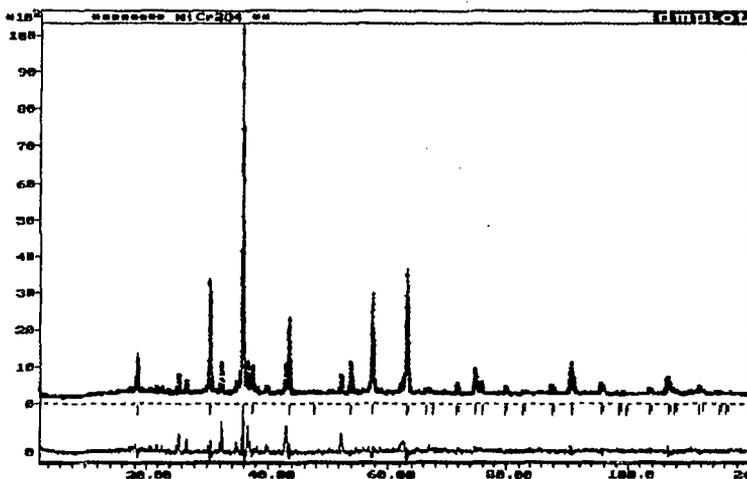


Figura 3.12 Refinamiento Rietveld de NiCr₂O₄

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los parámetros estructurales obtenidos del refinamiento son:

$a_0 = 8.3172 \text{ \AA}$ $u = 0.2586$ $x = 0$ y tamaño de cristal de 0.8 \mu m .

El pigmento muestra ser una espinela completamente normal, con el ion Ni²⁺ ubicado en sitios tetraédricos y el Cr³⁺ en sitios octaédricos.

La figura 3.13 muestra el espectro de reflectancia difusa de esta cromita.

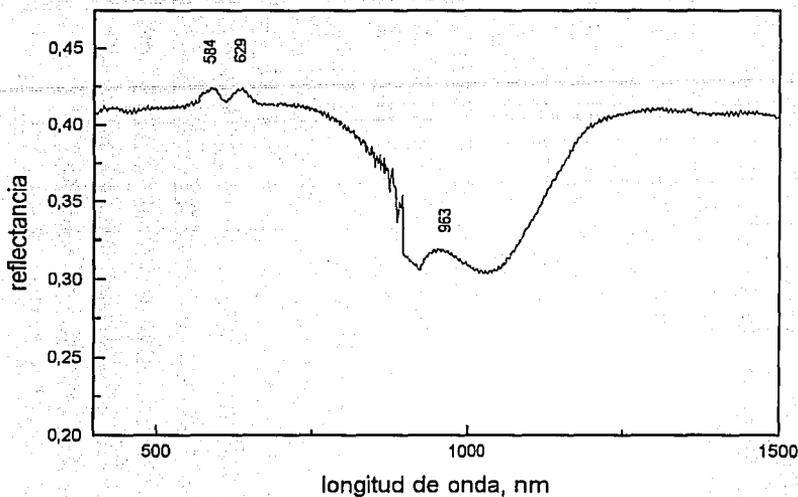


Figura 3.13 Espectro de reflectancia difusa de NiCr₂O₄

En este espectro se aprecian las siguientes bandas de absorción: 584 nm asignada a 4A_2 de Ni^{2+} , en campo tetraédrico, las de 629 y 963 nm asignadas a ${}^4T_{1g}$ y ${}^4T_{2g}$ del Cr^{3+} respectivamente. El color del pigmento es verde oscuro, el cual queda definido por la banda de absorción máxima en 629 nm, dentro de la región visible del espectro electromagnético.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.1.4 MnCr₂O₄

La figura 3.14 muestra el difractograma de este pigmento

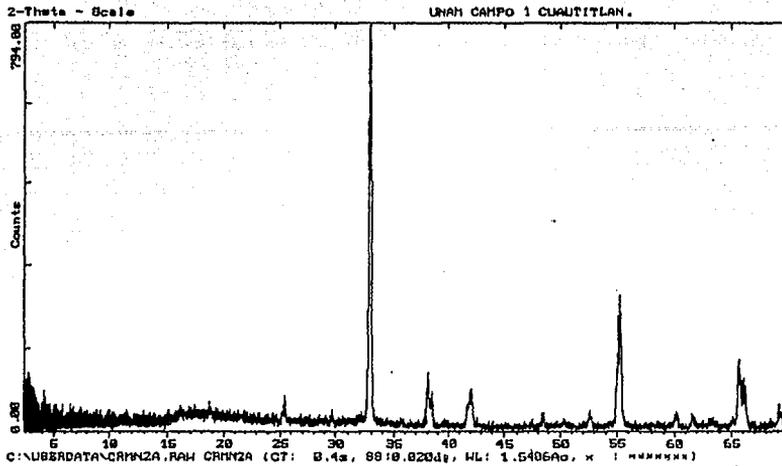


Figura 3.14 Difractograma del pigmento MnCr₂O₄

Este compuesto es un óxido de manganeso y cromo con estequiometría de espinela sin embargo no presenta la estructura típica de la espinela, es un sistema cúbico centrado en cuerpo [126].

Los parámetros estructurales de los refinamientos y el color de estos pigmentos de cromo se presentan en la tabla 3.2

Tabla 3.2 Parámetros estructurales y color en cromitas

Espinela Temp.Síntesis, °C	Parám. de red, a _o , Å	Parám de oxígeno, u	Parám de inversión, x	Tamaño de cristal, μ m	Color
ZnCr ₂ O ₄ 500	8.3291	0.2609	0	0.9	Café oscuro
CoCr ₂ O ₄ 500	8.3269	0.2625	0	0.7	Azul Verdoso oscuro
NiCr ₂ O ₄ 500	8.3172	0.2586	0	0.8	Verde oscuro

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.2 Discusión

3.2.1 Síntesis de cromitas

En la síntesis de estos pigmentos, los cloruros metálicos usados como precursores dieron buenos resultados, el pH de precipitación fue en todos los casos de 5.5 ± 0.5 y se logró con adición de ácido oxálico.

En las síntesis de cromitas, la precipitación se obtuvo con agitación constante de la solución, y llevando ésta a una temperatura de 90°C , los sólidos precipitados fueron oxalatos de los metales correspondientes.

Los precipitados formados en estas 3 cromitas estuvieron formados por los oxalatos correspondientes, en el caso de la cromita ZnCr_2O_4 fueron oxalatos de zinc y cromo; en el caso del compuesto CoCr_2O_4 fueron oxalatos de cobalto y cromo y en NiCr_2O_4 fueron oxalatos de níquel y cromo. Se realizaron solamente análisis térmicos en el precipitado formado por oxalatos de cobalto y cromo, en un intervalo de temperatura ubicado entre 20 y 1000°C .

El análisis termogravimétrico en el precipitado formado por oxalatos de cobalto y cromo muestra una pérdida de masa del 60% entre temperatura ambiente y 450°C como resultado de la evaporación de agua entre $100-200^{\circ}\text{C}$ y la descomposición de oxalatos entre 200 y 440°C .

El análisis térmico diferencial muestra descomposición de oxalatos por reacción exotérmica puesto que no se observa un pico exotérmico que pueda asociarse con un proceso de cristalización posterior.

La reacción propuesta para este intervalo es:



Peso molecular de $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4) = 146.9\text{g}$

Peso molecular de $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4) = 368.0\text{g}$

Peso molecular de $\text{CoCr}_2\text{O}_4 = 226.9\text{g}$

$$\% \Delta m = 515 - 226.9 / 515 = 55.9\%$$

$$\% \Delta m \text{ experimental} = 58\%$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La estequiometría propuesta fue en base a la del óxido de tipo espinela (CoCr_2O_4) en la mayoría de las síntesis presentadas en este trabajo, se lograron obtener los pigmentos más fácilmente si se partía de un 2% en exceso de reactivos [127].

La temperatura de síntesis fue de 500°C , sin embargo, como la estructura se mantiene estable a temperaturas elevadas, se puede obtener un pigmento con un color más intenso debido a que la intensidad del color depende del tamaño de partícula y a su vez este depende de la temperatura a la que se lleve el pigmento, ya sea la temperatura de síntesis del pigmento o la temperatura que involucre el proceso del material en el cual se aplique.

En las síntesis de cromitas, en las cuales se partió de cloruros, las condiciones de precipitación fueron a un pH ácido, se formaron partículas en forma de octaedros características de espinelas con tamaños de partícula comprendidos entre 0.7 y $0.9 \mu\text{m}$, a una temperatura de síntesis de 500°C .

El espectro FT-IR permite confirmar la presencia de ambos oxalatos, al identificar sus frecuencias de vibración como lo muestra la tabla 3.2, sin embargo aparecen dos bandas de muy baja intensidad ubicadas en 2442.6 y en 2158.3 cm^{-1} mismas que no se lograron identificar

El hábito cristalino que presentan las espinelas, en forma de octaedros, se puede apreciar en las micrografías obtenidas de microscopía electrónica de barrido, el aglomerado que presentan las partículas es mínimo lo cual es una ventaja considerable para la aplicación como pigmentos.

3.2.2 Aspectos Estructurales

El difractograma del CoCr_2O_4 se puede identificar con la tarjeta número 221084 y los resultados obtenidos de los refinamientos se observa que el parámetro de red en cromitas, es aproximado al calculado por medio de las ecuaciones 10 y 11.

$$a_0(\text{Å}) = 5.815 + 4.143[r(\text{M})]$$

$$[r(\text{M})] = 0.33 r_{\text{Atel.}} + 0.67 r_{\text{Boct.}}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tomando los datos de la tabla de radios iónicos efectivos de la compilación de Shannon (1976) en la cual se toma como referencia el radio del $\text{O}^{2-} = 1.38\text{Å}$, obtenemos los resultados que se

muestran en la tabla 3.3

Tabla 3.3 Comparación de Parámetros de Red

Ion	Radios en coord..tet.	Radios en coord.oct.	Rad.iónico efect. r(M)	a _o , calc.Å	a _o , exp.Å
Co ²⁺	0.60	0.74	CoCr ₂ O ₄ 0.6100	8.3422	8.3269
Ni ²⁺	0.57	0.69	NiCr ₂ O ₄ 0.5935	8.3012	8.3172
Zn ²⁺	0.59	0.73	ZnCr ₂ O ₄ 0.6067	8.3285	8.3291
Cr ³⁺		0.615			

Con respecto al parámetro de oxígeno el cual es sensible a cambios en la distribución de cationes como lo muestra la siguiente relación: $u = 0.2648 - 0.0118x - 0.0289x^2$, en donde x es el parámetro de inversión, para las cromitas normales obtenidas en este trabajo, u se ubica entre 0.25864 - 0.26277, lo cual es un intervalo aceptable por tratarse de espinelas normales ($x = 0$)

Las cromitas mostraron ser espinelas normales, el parámetro de inversión, x, fue cero.

En el modelo propuesto por O'Neill y Navrotsky (1983-84) [128], la distribución de cationes está descrita por la ecuación general:

$$\ln [x^2 / (1-x)(2-x)] = - (\alpha^{A-B} + 2\beta x - T\sigma^{A-B}) / RT$$

en donde el término de lado izquierdo de la ecuación anterior representa la constante de equilibrio para la reacción de distribución de cationes A y B y que en el grupo de cromitas corresponde a: Zn²⁺ y Cr³⁺; Co²⁺ y Cr³⁺; Ni²⁺ y Cr³⁺; α^{A-B} es la diferencia en energías preferenciales (energías de estabilización de campo cristalino octaédrico y tetraédrico), σ^{A-B} es un término de entropía análogo a α^{A-B} introducido para evaluar entropía no configuracional (de desorden), el cual es relativamente pequeño, β se toma del modelo para espinelas 2-3 y su valor es de -20 kJ/mol. Valores pequeños de x implican valores grandes de α^{A-B} y entonces $\alpha^{A-B} > 2\beta x$ y $\alpha^{A-B} > T\sigma^{A-B}$ y la ecuación se reduce a: $x = 2 \exp(-\alpha^{A-B} / 2RT)$

La energía de estabilización de campo cristalino del Cr³⁺ en campos octaédricos es de $\cong -160$ kJ/mol con valores de $\alpha^{Co, Ni, Zn} \cong 20$ kJ/mol, substituyendo se obtienen valores de $\alpha^{M-Cr} \cong 180$ kJ/mol

En óxidos con estructura de espinela, se puede mostrar que los iones oxígeno son ligantes de campo débil por mostrar energías de desdoblamiento de campo cristalino octaédrico muy pequeñas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.2.3 Desarrollo del Color

El color desarrollado en las espinelas de cromo va desde el café oscuro en la cromita de zinc, al azul oscuro en la cromita de níquel y al azul verdoso en la cromita de cobalto, los espectros están caracterizados por las bandas de absorción que presenta el ion Cr^{3+} , en coordinación octaédrica, la configuración electrónica del ion es $3d^3$, en coordinación octaédrica, es $t_{2g}^3 e_g^0$, y es representada por el término ${}^4A_{2g}$, en los espectros de cromitas aparecen dos bandas intensas de absorción correspondientes a transiciones permitidas de espín que ocurren en la región visible, ellas son ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ y ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ [129].

En el espectro de ZnCr_2O_4 estas dos transiciones corresponden a las bandas ubicadas en 415 y 580 nm; en CoCr_2O_4 corresponden a 596 y 636 nm y en NiCr_2O_4 corresponden a 584 y 629 nm. Los corrimientos de estas bandas se deben a la presencia de bandas de absorción del Co^{2+} en coordinación tetraédrica en el espectro de CoCr_2O_4 y a bandas de absorción del Ni^{2+} en coordinación tetraédrica en el espectro de NiCr_2O_4 .

La espectroscopía del ion Co^{2+} en sitios tetraédricos, en estas espinelas, muestra tres transiciones que ocurren del estado fundamental, 4A_2 a tres niveles excitados que son: 4T_2 , ${}^4T_1(\text{F})$ y ${}^4T_1(\text{P})$, esta última transición se ubica en la región verde-amarillo del espectro visible y genera el color azul en muchos sistemas en los cuales está presente el ion Co^{2+} .

Este grupo (cromitas) se caracterizó por presentar tamaños de cristal más pequeños, debido a que su temperatura de síntesis es la más baja comparada con los otros grupos de pigmentos presentados en este trabajo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.3 ALUMINATOS (CoAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 , NiAl_2O_4 , MnAl_2O_4 , FeAl_2O_4)

En la síntesis de estos pigmentos se utilizaron como precursores cloruros metálicos y cloruro de aluminio ajustando el pH de la solución con hidróxido de amonio hasta obtener precipitados a un pH entre 8 ± 0.5 , la calcinación posterior se llevó a cabo a temperaturas cercanas a 680°C , algunos no se lograron sintetizar.

3.3.1 CoAl_2O_4

La Figura 3.15 muestra los análisis térmicos de los precipitados que después de calcinarlos a 680°C formaron el pigmento CoAl_2O_4 , están formados de hidróxidos de cobalto y bohemita (AL-O-OH)

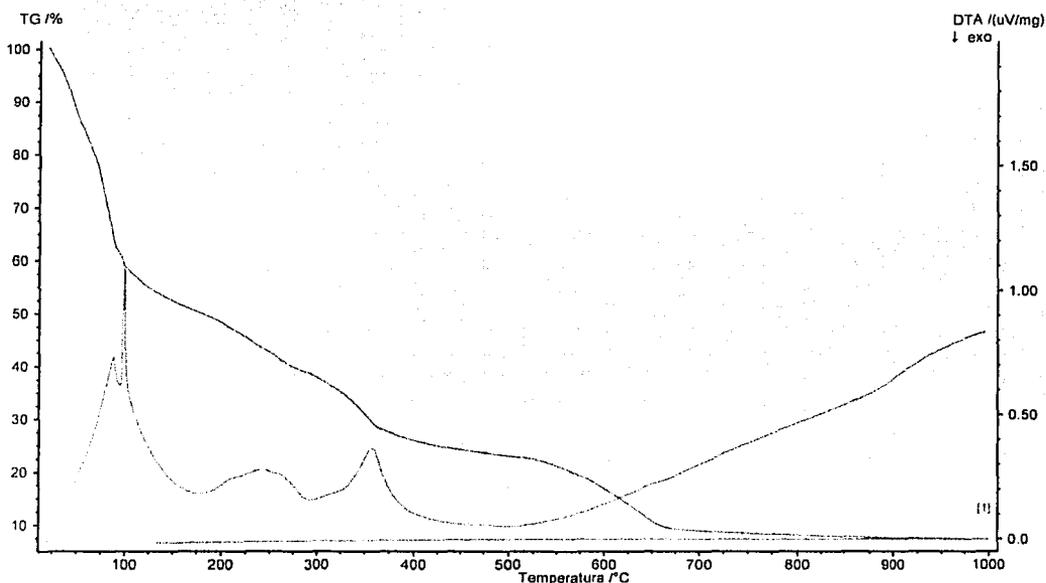


Figura 3.15 Análisis Térmicos de Precipitados de $\text{Co}(\text{OH})_2$ y AL-O-OH

Se observa una pérdida de masa del 90% en un intervalo de temperaturas entre $20 - 680^\circ\text{C}$, el análisis térmico diferencial muestra una serie de picos endotérmicos que pueden asociarse con pérdida de agua adsorbida en 100 y en 240°C y pérdida de agua de grupos hidroxilos a 360°C . La pérdida de masa final entre 500 y 650°C puede asociarse con la pérdida de amoníaco residual presente en los precipitados en forma de amonio.

La Figura 3.16 muestra el espectro de infrarrojo para estos precipitados.

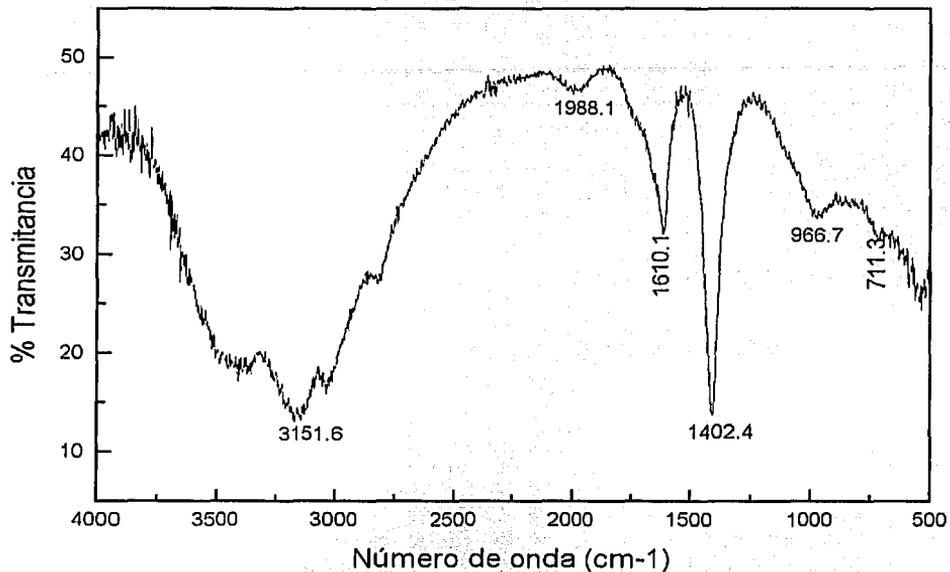


Figura 3.16 FTIR de Precipitados (hidróxidos de Co y Bohemita)

La tabla 3.4 muestra la asignación de bandas de este espectro [130].

Tabla 3.4 Asignación de Bandas del FTIR de hidróxidos de Co y Al-O-OH

Bandas cm^{-1}	Asignación
3151.6	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
1610.1	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
1402.1	$\nu(\text{NH}_4^+)$
966.7	$\nu(\text{MO})$
711.3	$\nu(\text{MO-OH})$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La espinela de cobalto se obtuvo, a un $\text{pH} = 8 \pm 0.5$, en forma de precipitado de color rosa el que cambió a azul rey intenso cuando ya seco se calcinó durante 3 h a 680°C , el difractograma de este pigmento se muestra en la Figura 3.17

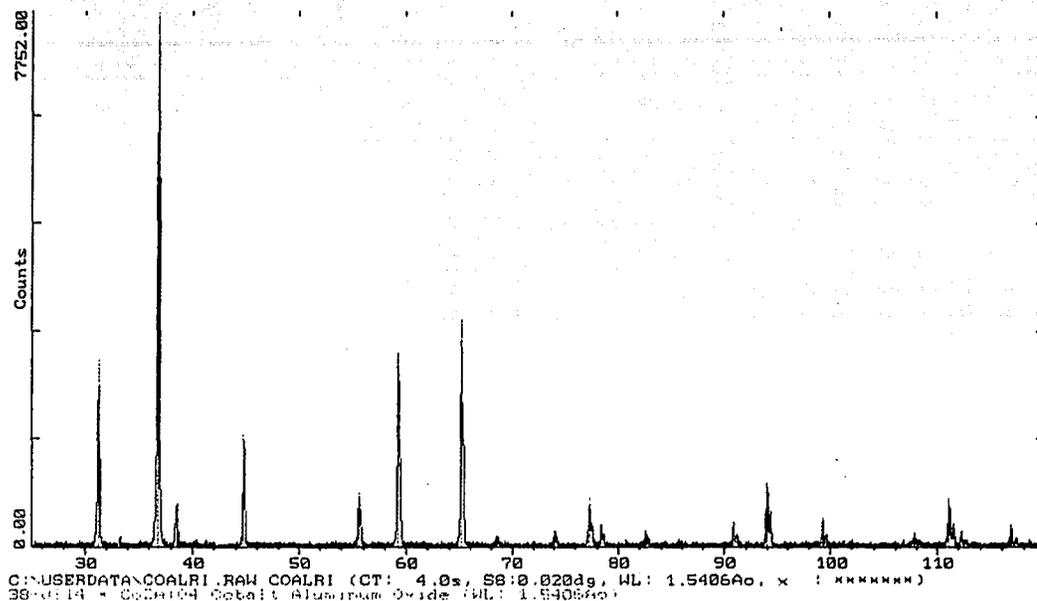


Figura 3.17 Difractograma de CoAl_2O_4

En el difractograma aparecen dos reflexiones de baja intensidad que no corresponden a la fase, ubicadas en 68.2° y 78.1° , mismas que no se lograron identificar. Con estos datos de difracción y mediante la ecuación de Scherrer, se determinó un tamaño de cristal de $1.2 \mu\text{m}$, los microanálisis químicos de microscopía de barrido no detectaron impurezas. El refinamiento de su estructura se muestra en la Figura 3.18

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

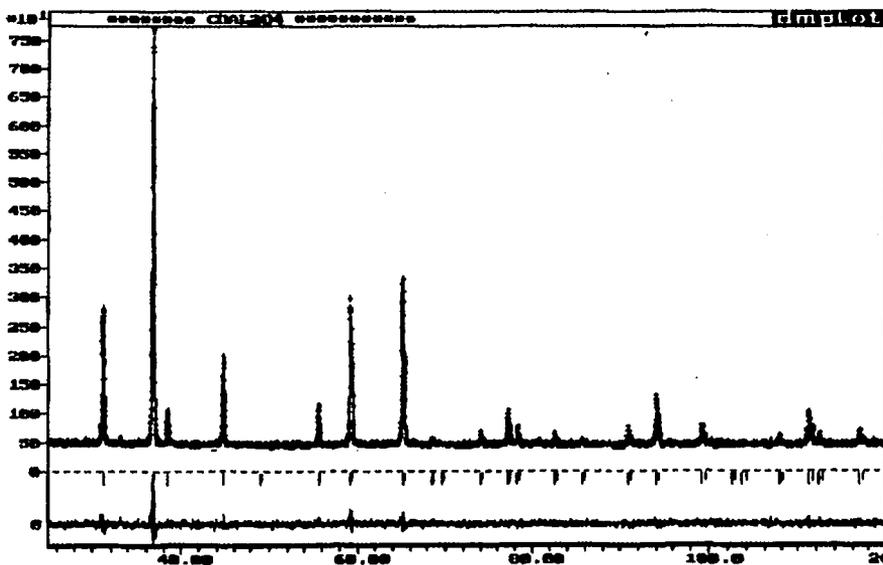


Figura 3.18 Refinamiento Rietveld de CoAl_2O_4

Muestra ser una espinela normal con los siguientes parámetros estructurales:

$a_0 = 8.082$ $u = 0.2642$ $x = 0$; la estructura muestra ocupación total de los sitios tetraédricos por Co^{2+} y ocupación total de los sitios octaédricos por Al^{3+} .

La distribución de cationes en este tipo de espinelas depende exclusivamente de las energías de estabilización de campo cristalino que presenten los iones de metales de transición, y no del Al^{3+} [131].

El espectro UV-V-NIR de reflectancia difusa se muestra en la figura 3.19

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

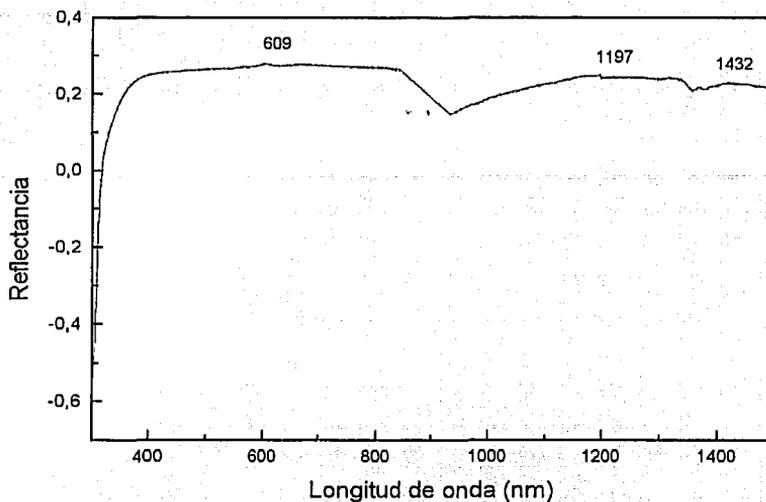


Figura 3.19 Espectro UV-V de Reflectancia Dífusa de CoAl₂O₄

Se aprecian bandas de absorción a: 609, 1197 y 1432 nm, siendo la primera de mayor intensidad, el color es azul rey, las tres bandas corresponden a las transiciones: 4T_2 , ${}^4T_1(F)$ y ${}^4T_1(P)$ del Co^{2+} en campo tetraédrico.

3.3.2 NiAl₂O₄

Este pigmento se obtuvo mezclando soluciones de cloruro de níquel y cloruro de aluminio y ajustando el pH de precipitación con hidróxido de amonio.

Los análisis térmicos para estos precipitados que calcinados formaron NiAl₂O₄ los cuales están formados de hidróxidos de níquel y bohemita (Al-O-OH), como se muestran en la Figura 3.20

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

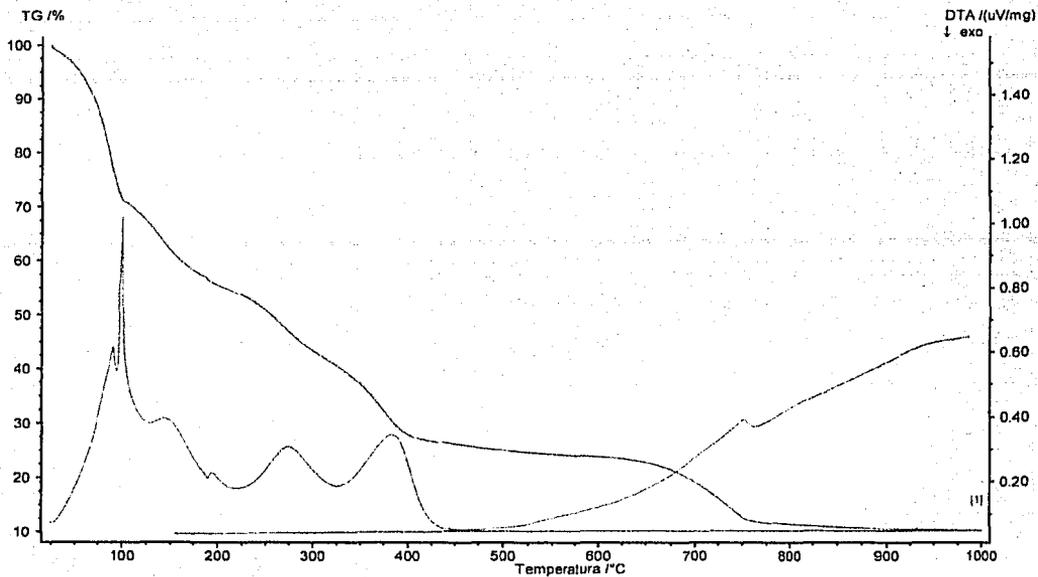


Figura 3.20 Análisis Térmicos de Precipitados de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y Al-O-OH

Se observa una pérdida de masa del 88% en un intervalo de temperatura entre 20 – 680°C, tanto el TGA como el el análisis térmico diferencial son consistentes con la pérdida de agua adsorbida en 100 y 260°C, pérdida de agua de grupos hidroxilo en 380°C, y con la pérdida de amoniacio entre 650 y 750°C. La fase cristalina de espinela se forma a 750°C.

La Figura 3.21 muestra el espectro FTIR para estos precipitados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

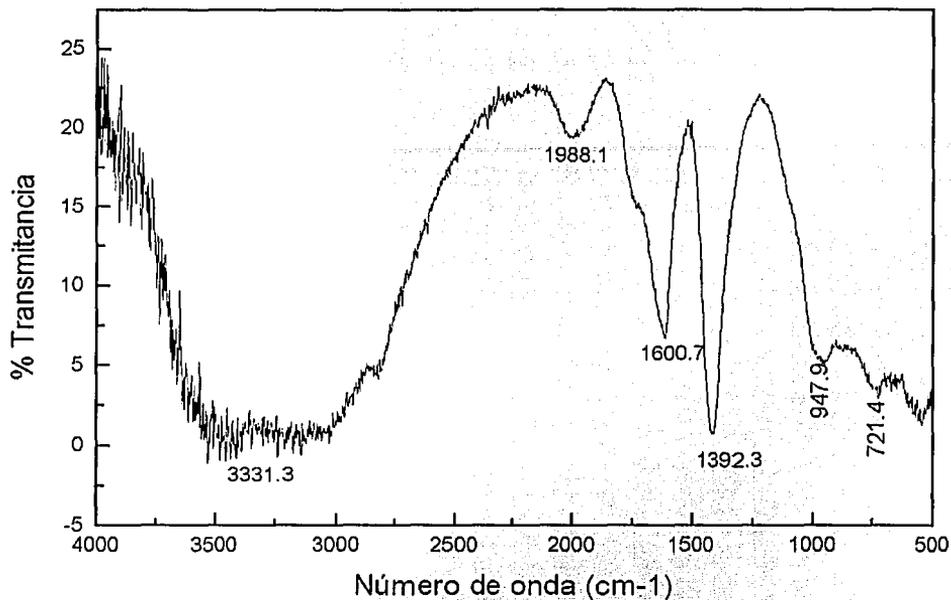


Figura 3.21 FTIR de Precipitados de hidróxidos de Ni y Al

Las bandas que presenta y sus asignaciones se muestran en la tabla 3.5 [132]

Tabla 3.5 Asignación de Bandas de FTIR de Ni(OH)₂ y Al-O-OH

Bandas cm ⁻¹	Asignación
3331.3	v(H ₂ O)
1600.7	v(H ₂ O)
1392.3	v(NH ₄ ⁺)
947.9	v(MO)
721.4	v(MO-OH)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El difractograma de este pigmento obtenido a temperatura de calcinación de 750°C por 3h se muestra en la Figura 3.22

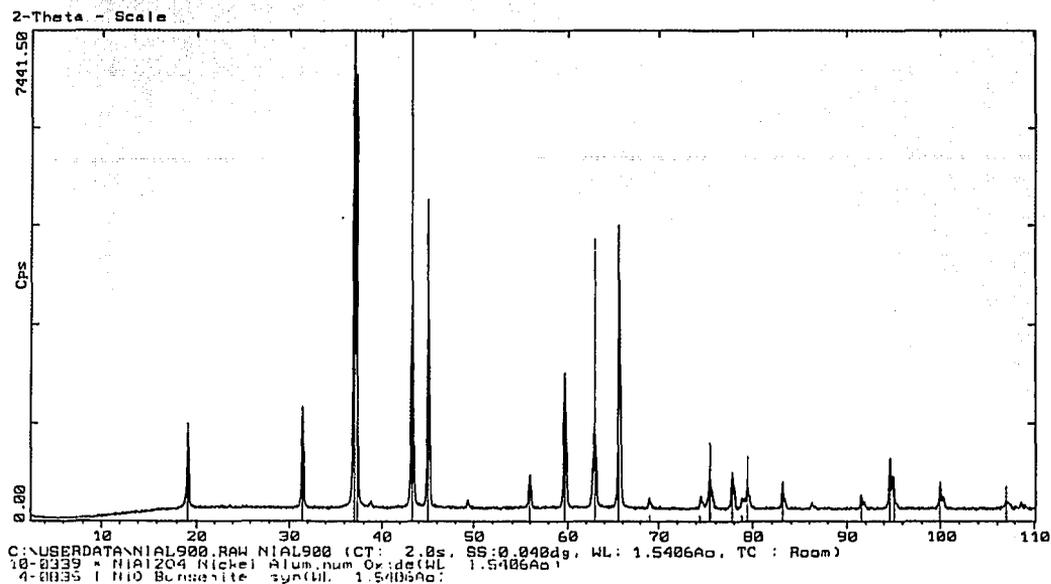


Figura 3.22 Difractograma de NiAl_2O_4

Se observa una fase adicional que corresponde al óxido de níquel.

El refinamiento de esta estructura se muestra en la Figura 3.23

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

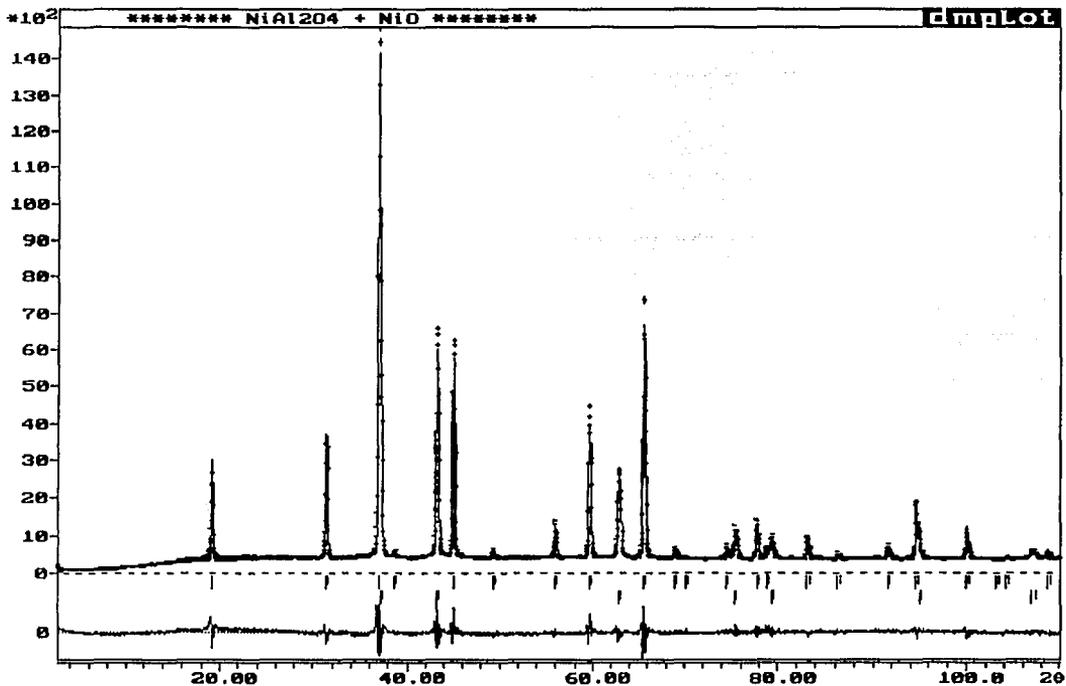


Figura 3.23 Refinamiento Rietveld de NiAl_2O_4

Los parámetros estructurales del refinamiento muestran que es una espinela inversa con los siguientes parámetros:

$a_0 = 8.0461 \text{ \AA}$ $u = 0.2534$ $x = 0.96$ y tamaño de cristal de 1.1μ , es de color verde olivo.

El % en peso de cada una de las fases es: NiAl_2O_4 97.3 % y NiO 2.7 %

3.3.3 ZnAl_2O_4

En la síntesis de este pigmento se obtuvo un precipitado blanco, a un pH entre 8.0 ± 0.5 , que secado y calcinado a 600°C durante 3h se mantuvo como pigmento blanco, su difractograma se muestra en la Figura 3.24, se identifica la fase espinela, el tamaño de cristal es de $1.3 \mu\text{m}$, el microanálisis químico se muestra en la Figura 3.25

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

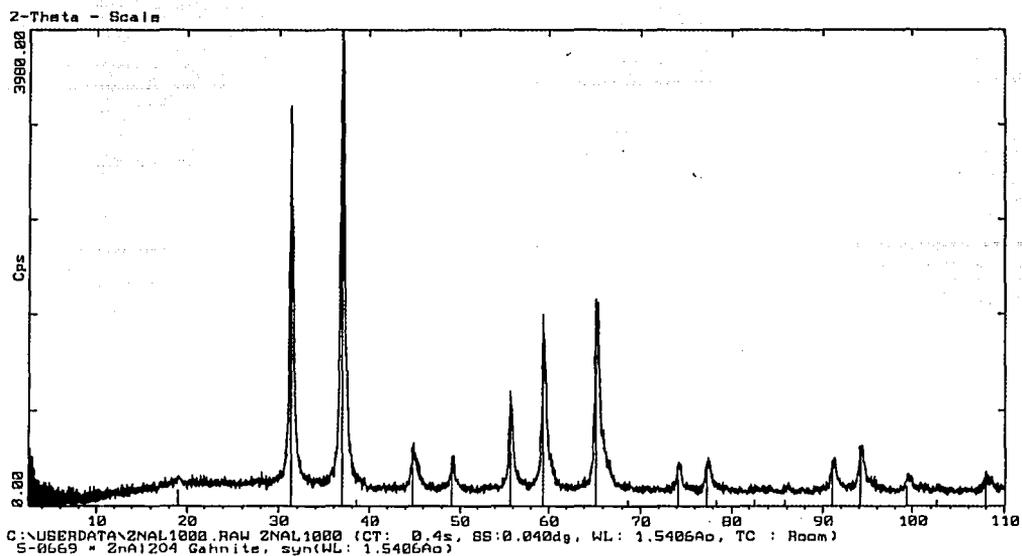


Figura 3.24 Difractograma de $ZnAl_2O_4$

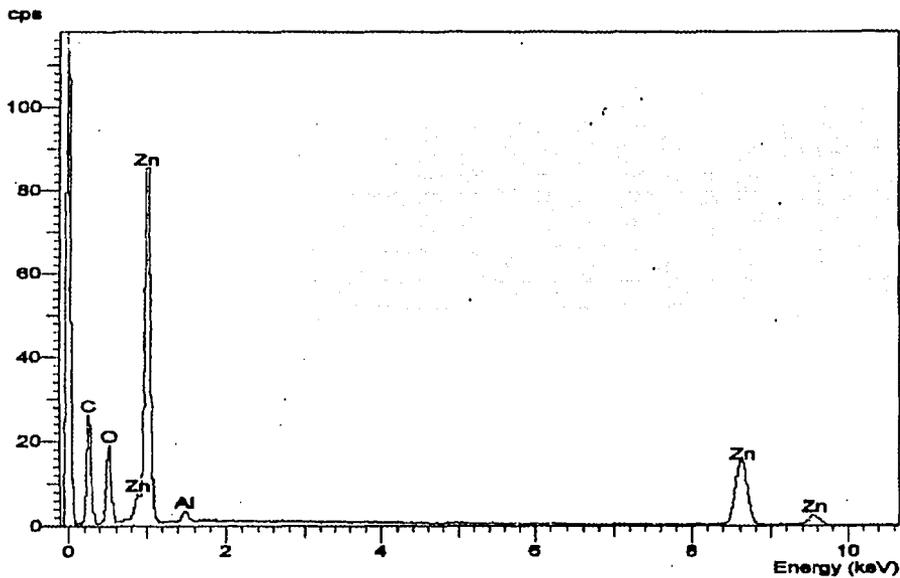


Figura 3.25 Microanálisis químico de $ZnAl_2O_4$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los resultados no muestran impurezas, se detecta exclusivamente Zn, Al y O en los porcentajes que se muestran en la tabla 3.6

Tabla 3.6 Microanálisis químico de ZnAl₂O₄

Elemento	% Elemento	% Peso atómico
Oxígeno	29.12	61.75
Aluminio	1.99	2.51
Zinc	68.88	35.74
Total	100.00	100.00

El refinamiento de su estructura se muestra en la figura 3.26 y su espectro UV-V en la 3.27

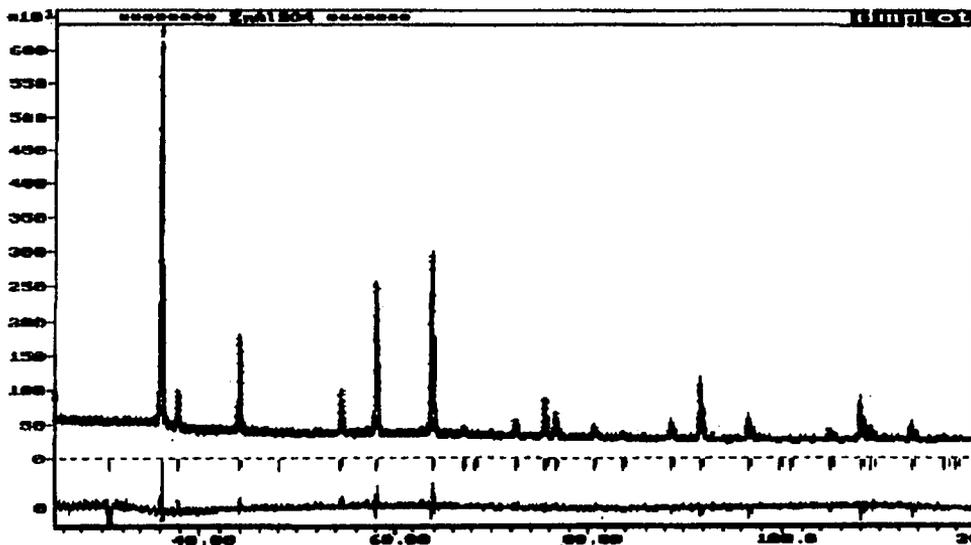


Figura 3.26 Refinamiento Rietveld de ZnAl₂O₄

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

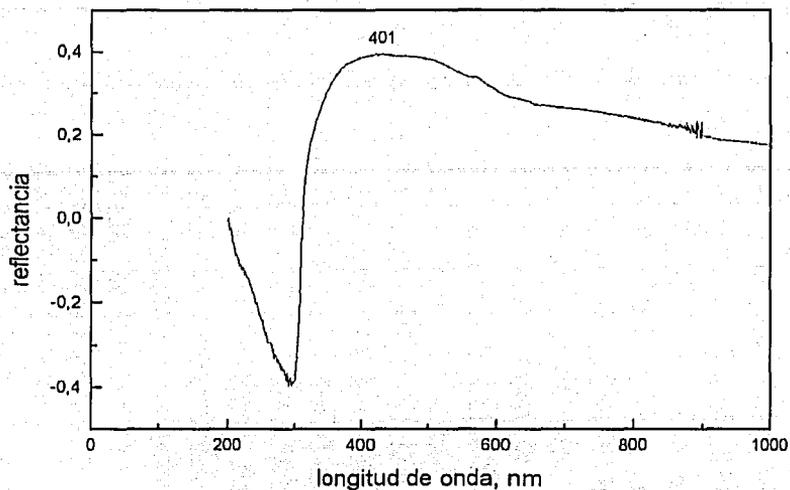


Figura 3.27 Espectro UV-V de reflectancia difusa de ZnAl₂O₄

Los parámetros estructurales obtenidos del refinamiento muestran que es una espinela normal:

$a_0 = 8.0924 \text{ \AA}$ $u = 0.2640$ $x = 0$ y tamaño de cristal de $1.3 \mu\text{m}$.

En el espectro se observa sólo una banda de absorción ubicada en 401 nm, el ion Zn²⁺ se encuentra coordinado tetraédricamente, la banda de absorción se debe a transiciones electrónicas entre orbitales 2p llenos del O²⁻ a orbitales 4s vacíos del Zn²⁺ [133] este pigmento es de especial interés dentro de los pigmentos blancos por la gran estabilidad térmica que presenta [134].

Los parámetros estructurales y el color que presentan estos pigmentos se presentan en la Tabla 3.7

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.7 Parámetros estructurales y color en aluminatos

Espinela / Temp..de Síntesis, °C	Parám de red a_0 , Å	Parám de oxígeno, u	Parám de inversión, x	Tamaño de cristal, μm	Color
CoAl ₂ O ₄ 680	8.0822	0.2642	0	1.2	Azul rey
ZnAl ₂ O ₄ 550	8.0924	0.264	0	1.3	Blanco
NiAl ₂ O ₄ 750	8.0461	0.2534	0.96	1.1	Verde olivo

3.4 Discusión

3.4.1 Síntesis

El pigmento CoAl₂O₄ se obtuvo a partir de cloruros y ajustando el pH de la mezcla de soluciones con hidróxido de amonio, los análisis térmicos del precipitado formado el cual estaba constituido de hidróxidos de cobalto y bohemita, mostró una pérdida de masa del 90% entre temperatura ambiente y 680°C, el análisis térmico diferencial indica que los precursores se descomponen endotérmicamente entre 80 y 100°C se pierde agua adsorbida, entre 200 y 300°C y entre 300 y 380°C se pierde agua de grupos hidroxilo, entre 500 y 680°C se observa el desprendimiento de amoniaco, finalmente la fase cristalina inicia su formación en 680°C; la pérdida de masa intrínseca a la formación de la fase a partir de los compuestos de partida supone la siguiente ecuación:



Peso molecular de Co(OH)₂ = 94g

Peso molecular de 2(AL-O-OH) = 120g

Peso molecular de CoAl₂O₄ = 177g

% $\Delta m = 213 - 177 / 213 = 16.9\%$

El resto de la pérdida de masa observada se justifica por el desprendimiento de vapor de agua y NH₃.

En la síntesis de pigmento NiAl₂O₄, primeramente se obtuvo un precipitado verde formado por hidróxidos de níquel y de aluminio (bohemita), el análisis termogravimétrico muestra una pérdida de masa del 90% en un intervalo de temperatura comprendido entre 25 - 740°C, el análisis

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

térmico diferencial muestra pérdida de agua adsorbida por reacción endotérmica en 100°C y pérdida de agua de grupos hidroxilo en 260 y 380°C.

A 750°C se observa la cristalización de la fase espinela, la formación de la fase a partir de los compuestos de partida supone la siguiente ecuación:



La pérdida de masa para el intervalo de temperatura 380 y 750°C se puede justificar como:

Peso molecular de $2\text{Ni}(\text{OH})_2 = 185.4\text{g}$

Peso molecular de $2(\text{Al-O-OH}) = 120\text{g}$

Peso molecular de $\text{NiAl}_2\text{O}_4 = 176.7\text{g}$

Peso molecular de $\text{NiO} = 74.7\text{g}$

$\% \Delta m = 305.4 - 251.4 / 305.4 = 17.6$

El resto de la pérdida de masa observada se asocia con el desprendimiento de vapor de agua y amoníaco.

El espectro de infrarrojo permite identificar bandas de transmisión correspondientes a frecuencias de vibración de grupos M-OH y M-O-OH.

La síntesis de FeAl_2O_4 no se logró debido a la inestabilidad que presenta. Fe^{2+} en soluciones acuosas, se oxida muy fácilmente a Fe^{3+} y no favorece la formación de la fase espinela la cual requiere del hierro divalente.

3.4.2 Aspectos estructurales

Los refinamientos de CoAl_2O_4 y ZnAl_2O_4 ambas estructuras muestran que son espinelas normales, debido a la alta preferencia que muestra el ion Al^{3+} por ocupar sitios octaédricos, así que los cationes divalentes de zinc y cobalto se ubican en sitios tetraédricos.

En cambio la espinela de NiAl_2O_4 muestra ser una espinela con alto grado de inversión, 0.96 debido a que el ion Ni^{2+} presenta alta energía de estabilización de campo cristalino en coordinación octaédrica [135,136].

3.4.3 Desarrollo del color

El pigmento CoAl_2O_4 desarrolla un color azul rey, este color queda definido exclusivamente por

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

las transiciones electrónicas en el ion Co^{2+} en coordinación tetraédrica.

La distribución de cationes así como el tamaño de partícula dependen de la temperatura de síntesis del pigmento, y por lo tanto del método de preparación [137]. Así, el color azul del aluminato de cobalto obtenido por el método de reacción en estado sólido, partiendo de una mezcla de óxido de cobalto y alúmina y llevados a 1300°C muestra una banda de absorción máxima a 650 nm y un tamaño de partícula de 4 μm ; y el aluminato de cobalto obtenido por el método de coprecipitación y posterior calcinación (sintetizado en este trabajo) muestra una banda de absorción máxima a 609 nm y tamaño de partícula de 1.2 μm y color azul rey, presentándose entonces variaciones en la intensidad del color.

El pigmento ZnAl_2O_4 presenta una única banda de absorción en UV este pigmento es blanco, con banda de absorción máxima en 401 nm.

Los colores que desarrollan estos pigmentos quedan definidos solamente por las transiciones electrónicas que presentan los cationes de transición dentro de la estructura de espinela, es decir el ion Al^{3+} no contribuye a la formación del color.

3.5 MANGANITAS (CoMn_2O_4 , NiMn_2O_4 , Mn_3O_4 , ZnMn_2O_4 , FeMn_2O_4)

A diferencia de aluminatos en estos pigmentos aparecen dos iones de metales de transición con estados de oxidación variable dentro de la estructura, siendo posible obtener una variedad de productos de reacción, entonces la estequiometría inicial durante las síntesis debe ser cuidadosamente calculada (sin exceso de reactivos) [138].

3.5.1 CoMn_2O_4

La síntesis de este pigmento se partió de cloruros de cobalto y manganeso, ajustando el pH con adición de ácido oxálico hasta precipitación de oxalatos a un $\text{pH} = 5.5 \pm 0.5$, obteniéndose un precipitado de color rosa, el cual cambia a azul oscuro cuando se calcinó a 500°C por 3h.

La Figura 3.28 muestra los análisis térmicos de los precipitados que calcinados dieron este pigmento, CoMn_2O_4 , los precipitados estaban constituidos por oxalatos de cobalto y manganeso.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

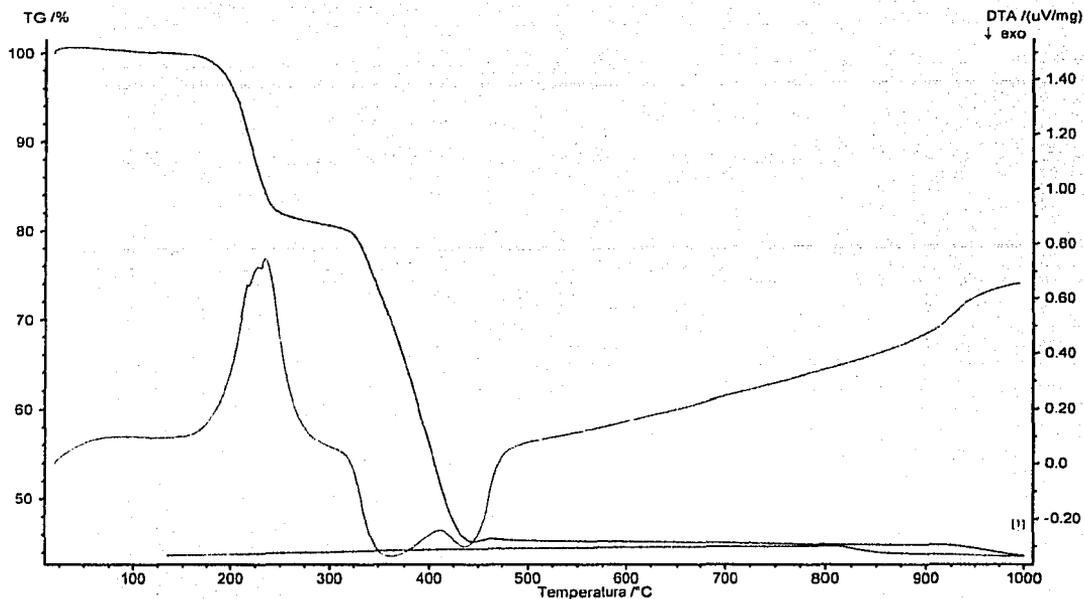


Figura 3.28 A.T.G. y A.T.D. de Precipitados (oxalatos de Co y Mn)

Se observa pérdida de masa de un 58% en un intervalo de temperatura entre 20 – 450°C, el análisis térmico diferencial muestra pérdida de agua adsorbida entre 180 y 300°C, y la descomposición de oxalatos se presenta entre 320 – 440°C, se presenta una reacción exotérmica en 450°C y es a esta temperatura que se presume el inicio de la formación de la fase espinela.

La Figura 3.29 muestra el espectro de infrarrojo de estos precipitados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

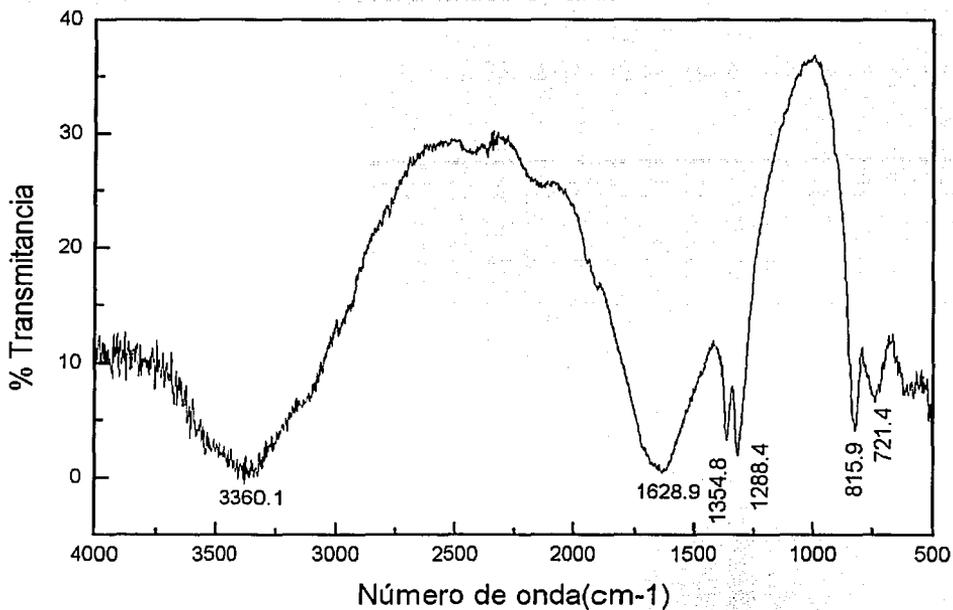


Figura 3.29 FTIR de Precipitados de oxalatos de Co y Mn

La tabla 3.8 muestra las bandas y su asignación [139].

Tabla 3.8 Asignación de Bandas de FTIR de oxalatos de Co y Mn

Bandas cm⁻¹	Asignación
3360.1	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
1628.9	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
1354.8	$\delta(\text{O-C=O})$
1288.4	$\delta(\text{O-C=O})$
815.9	$\nu(\text{M-O})$
721.4	$\nu(\text{M-O})$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El difractograma de este pigmento se presenta en la Figura 3.30

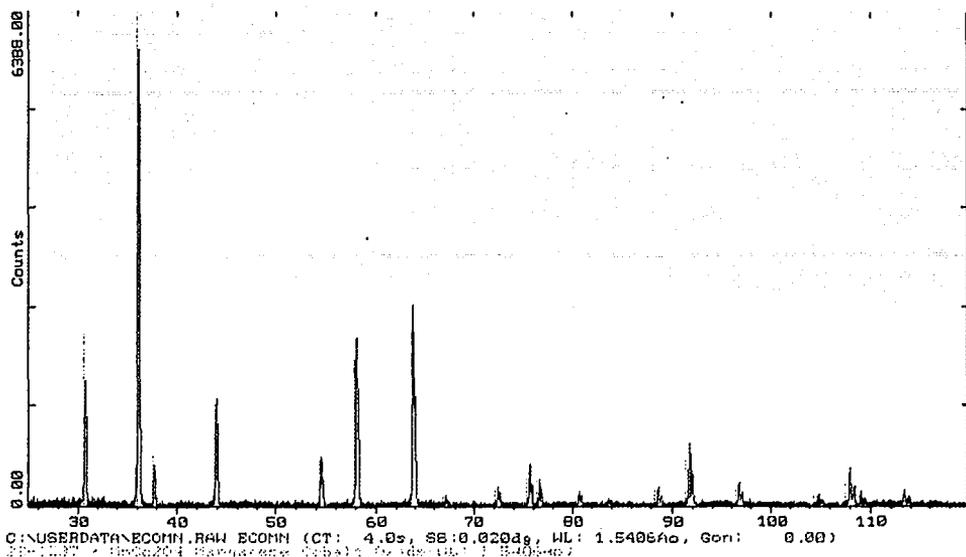


Figura 3.30 Difractograma de CoMn_2O_4

En el difractograma aparecen dos reflexiones de baja intensidad que no corresponden a la fase, la cual se puede identificar con estructura de espinela

El refinamiento de su estructura se muestra en la figura 3.31

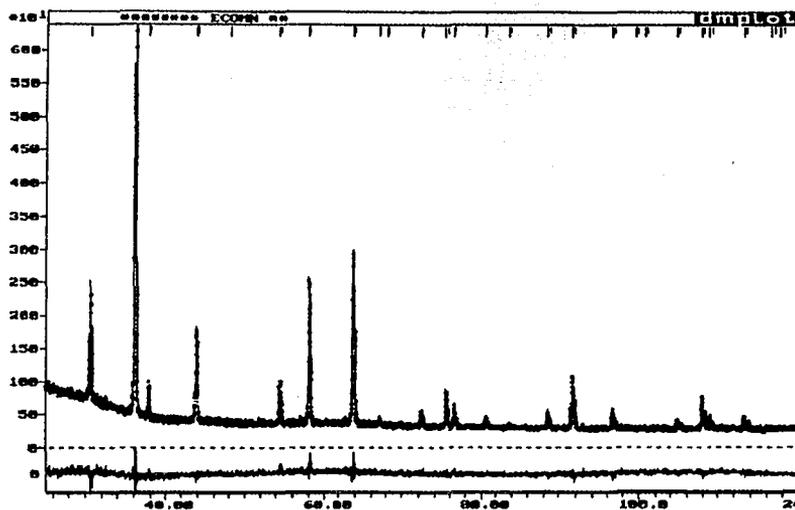


Figura 3.31 Refinamiento Rietveld de CoMn_2O_4

Los parámetros estructurales obtenidos del refinamiento son: $a_0 = 8.2609 \text{ \AA}$ $u = 0.2642$ $x = 0$.
presenta un tamaño de cristal de $1.2 \mu\text{m}$

Es una espinela normal con el Co^{2+} ubicado en los sitios tetraédricos y el Mn^{3+} ubicado en sitios octaédricos esto confirma que el Mn^{3+} tiene mayor energía de estabilización de campo cristalino en campo octaédrico la cual es de (150.2 kJ/mol) en cambio la del Co^{2+} es de sólo (71.5 kJ/mol) [140]. Se hicieron pruebas de estabilidad térmica llevando el pigmento a temperaturas de 600, 800, 900 y 1000°C durante 4 h en cada caso, los difractogramas no reportan cambios en la estructura, sin embargo se puede apreciar que las reflexiones se vuelven más intensas y angostas [141] como se aprecia en la figura 3.32

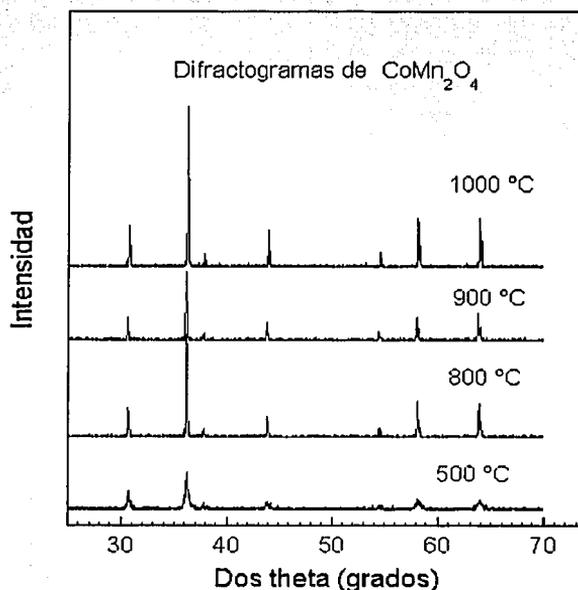


Figura 3.32 Difractogramas de CoMn_2O_4 a diferentes temperaturas

La tabla 3.9 muestra la variación del tamaño de cristal con la temperatura.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.9 Variación del tamaño de cristal con la temperatura de CoMn_2O_4

Temp. ° C	Tam de cristal, μm
600	1.20
800	1.29
900	1.38
1000	1.59

La figura 3.33 muestra la variación del tamaño de cristal con la temperatura.

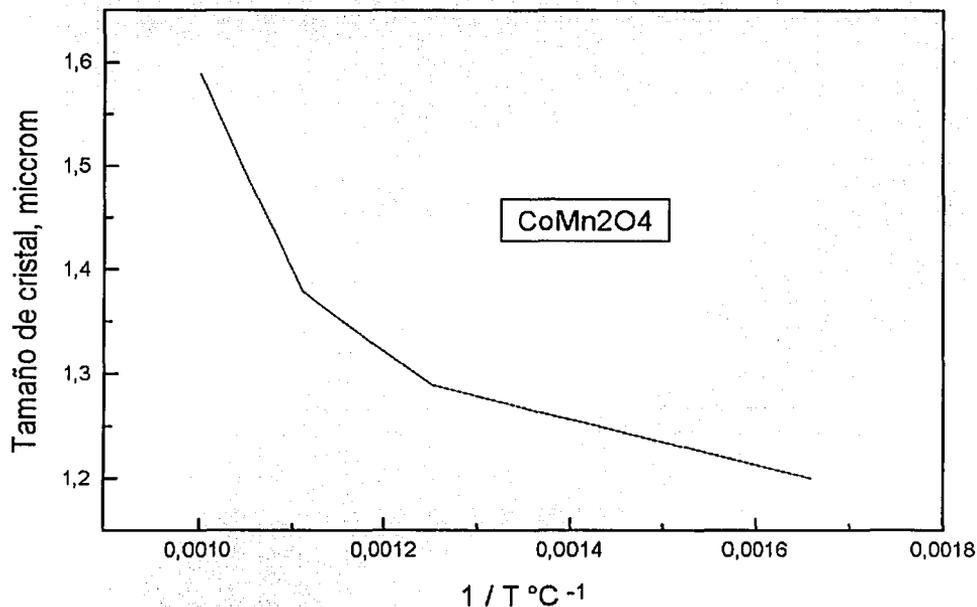


Figura 3.33 Variación del tamaño de cristal con el inverso de temperatura

El espectro UV-V de reflectancia difusa de este pigmento se presenta en la figura 3.34

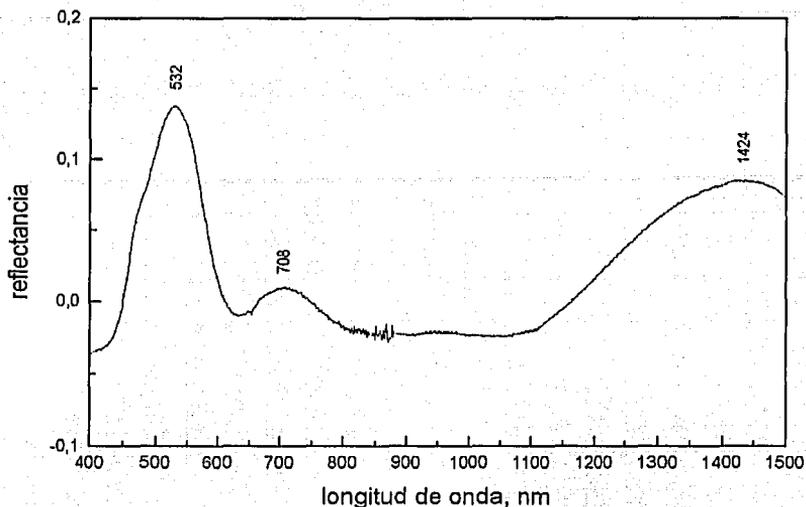


Figura 3.34 Espectro UV-V de Reflectancia Difusa de CoMn₂O₄

Se observan bandas de absorción a: 532, 708, 1424 nm, siendo la primera de mayor intensidad, este pigmento es marrón oscuro; la banda de 532nm corresponde a la transición 4T_2 (F) del ion Co^{2+} en campo tetraédrico; las bandas de 708 y 1424 corresponden a las transiciones 5E y 5T_2 del cation Mn^{3+} en campo octaédrico.

3.5.2 NiMn₂O₄

La temperatura de síntesis de este pigmento fue de 500°C, su difractograma se muestra en la figura 3.35

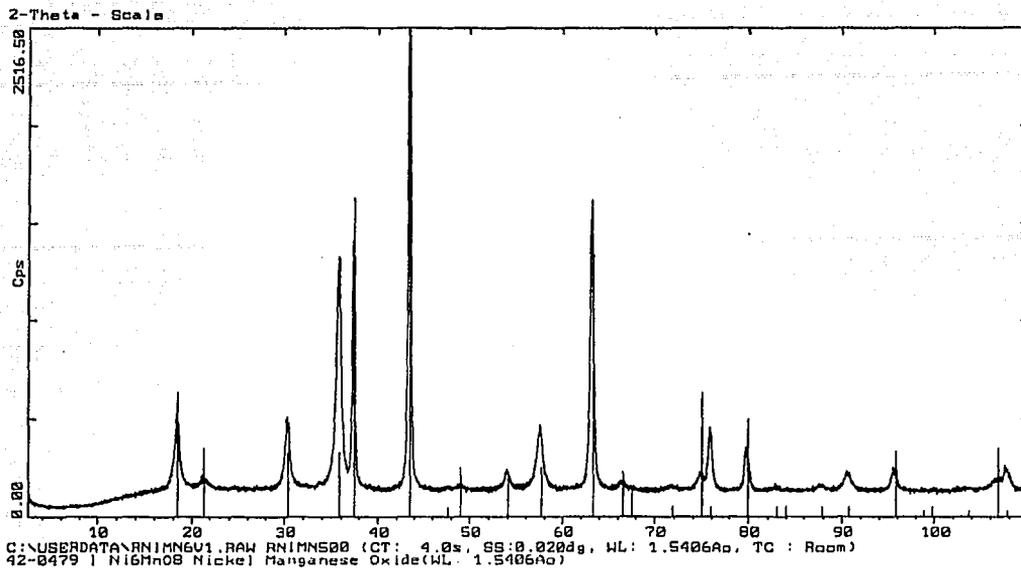


Figura 3.35 Difractograma de NiMn_2O_4

En el difractograma se aprecian algunas reflexiones de mínima intensidad que no corresponden a la fase, mismas que no se lograron identificar, la figura 3.36 muestra el refinamiento de su estructura.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

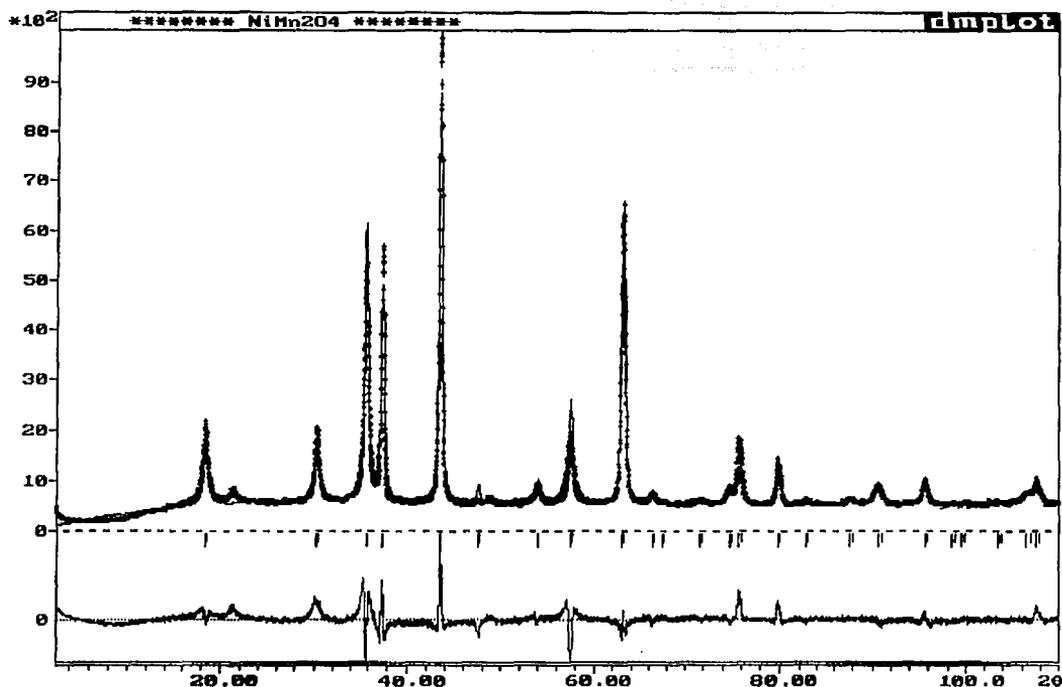


Figura 3.36 Refinamiento Rietveld de NiMn_2O_4

Los parámetros estructurales obtenidos del refinamiento son:

$a_0 = 8.3755\text{Å}$ $u = 0.2512$ $x = 0.3846$ y tamaño de cristal de $1.3\mu\text{m}$

Los parámetros estructurales obtenidos del refinamiento mostraron que es una espinela con cierto grado de inversión, lo cual se justifica por la alta energía de estabilización de campo cristalino en campo tetraédrico que presenta el ion Mn^{3+} de 44.4 kJ/mol , siendo la del ion Ni^{2+} de sólo 27.2 kJ/mol [142].

La figura 3.37 muestra el espectro UV-V de reflectancia difusa para esta manganita.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

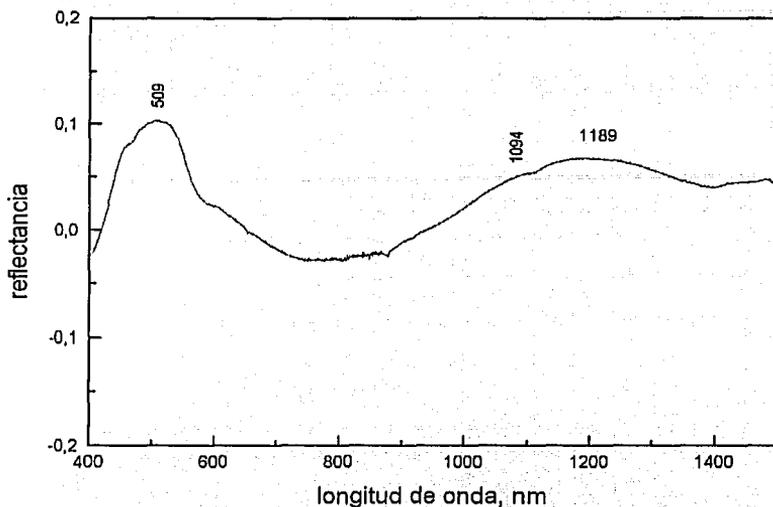


Figura 3.37 Espectro UV-V de NiMn₂O₄

Muestra bandas de absorción a: 509, 1094 y 1189 nm, siendo la de mayor intensidad la primera, este pigmento es rojizo oscuro, la banda de 509 nm corresponde a transiciones ${}^3T_{2g}$ del ion Ni^{2+} en campo tetraédrico; las bandas de 1094 y 1189 corresponden a transiciones 5E y 5T_2 del Mn^{3+} en campo octaédrico.

Se realizaron pruebas de estabilidad térmica para este pigmento, llevándolo a temperaturas de 700, 800, 900 y 1000°C durante 4 h en cada caso, se obtuvieron sus difractogramas a las diferentes temperaturas y se determinaron sus tamaños de cristal, los cuales se muestran en la tabla 3.10

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.10 Variación del tamaño de cristal con la temperatura de NiMn_2O_4

Temperatura, °C	Tam de cristal, μm
600	1.30
700	1.42
800	1.53
900	1.71
1000	2.33

La figura 3.38 muestra las variaciones del tamaño de cristal con el inverso de la temperatura.

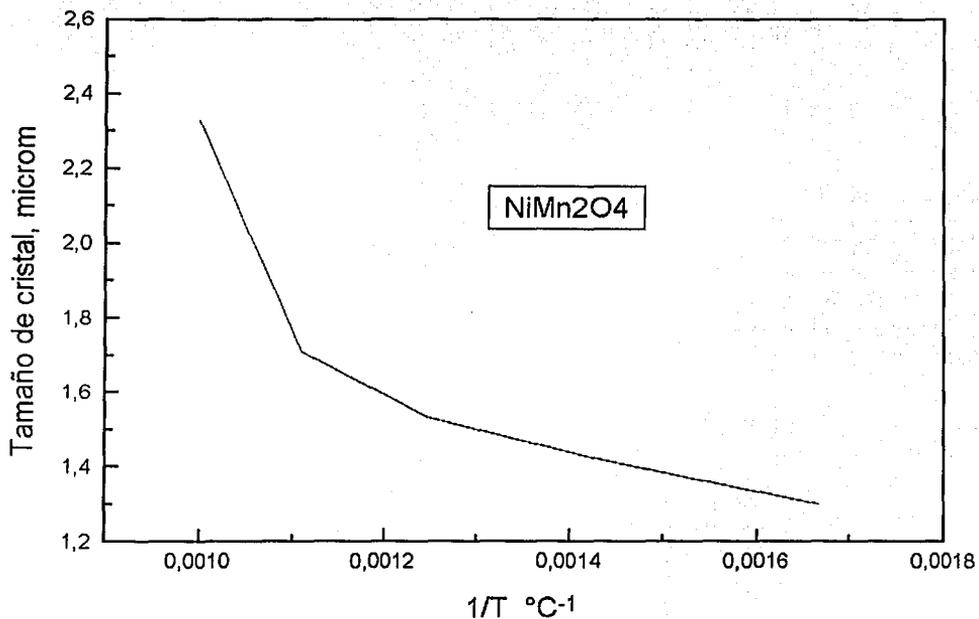


Figura 3.38 Variaciones del tamaño de cristal con el inverso de la temperatura

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

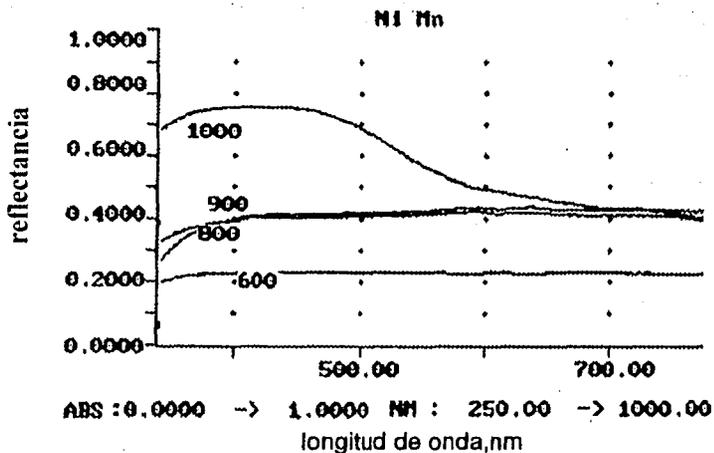


Figura 3.39 Espectros UV-V-NIR de NiMn_2O_4 a diferentes temperaturas

3.5.3 Mn_3O_4

Este pigmento se preparó a partir de MnCl_2 y MnCl_3 y se logró la precipitación a un $\text{pH} = 5.5 \pm 0.5$ su temperatura de síntesis fue de 550°C , su difractograma se presenta en la Figura

3.40

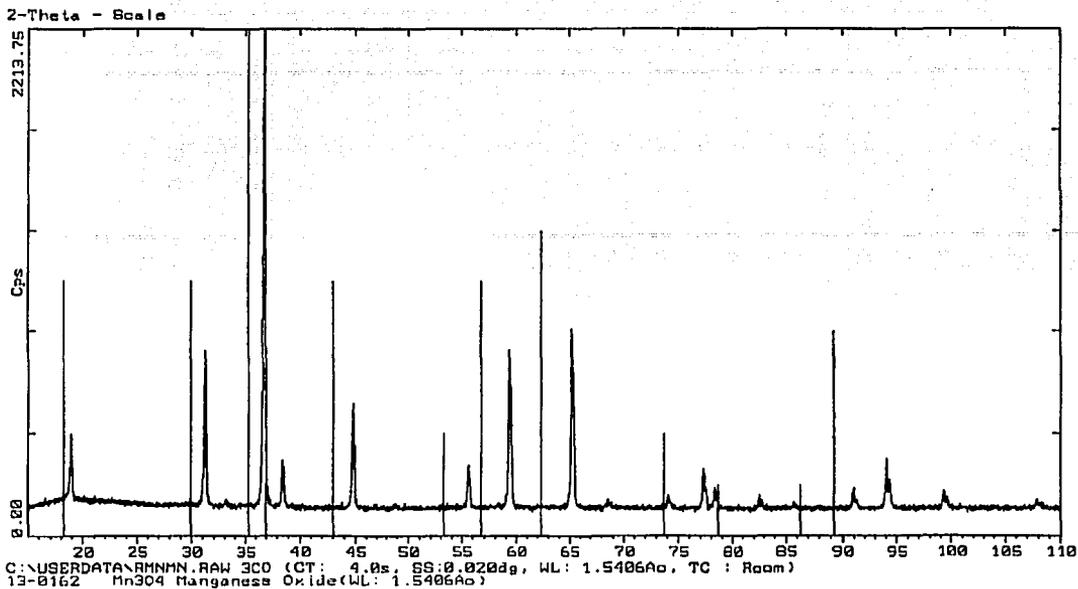


Figura 3.40 Difractograma de Mn_3O_4

Se puede identificar como Mn_3O_4 , reportado con estructura de espinela [143,144].

El refinamiento de su estructura se presenta en la Figura 3.41

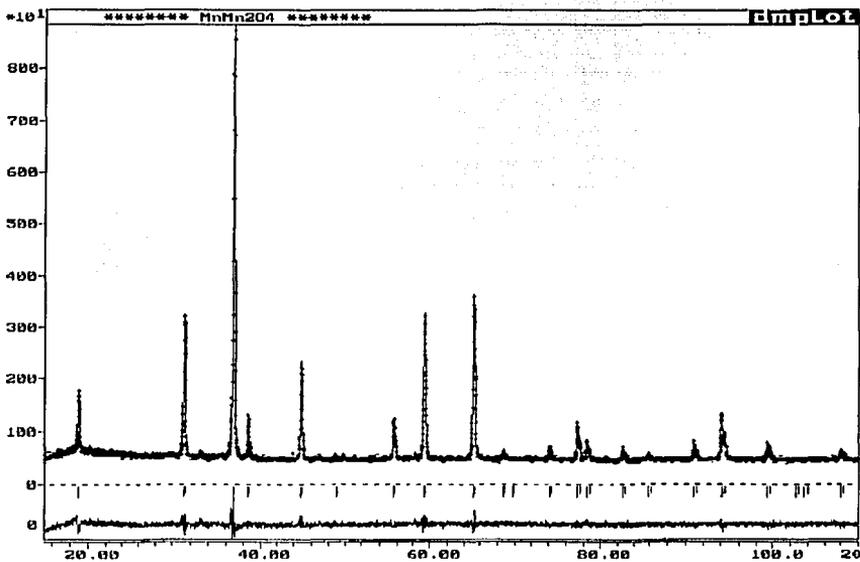


Figura 3.41 Refinamiento Rietveld de Mn_3O_4

El refinamiento muestra que corresponde a una espinela normal, con los siguientes parámetros estructurales: $a_0 = 8.0797 \text{ \AA}$ $u = 0.2625$ $x = 0$

El espectro UV-V de reflectancia difusa proporciona más información con respecto a la distribución de cationes, este se presenta en la Figura 3.42

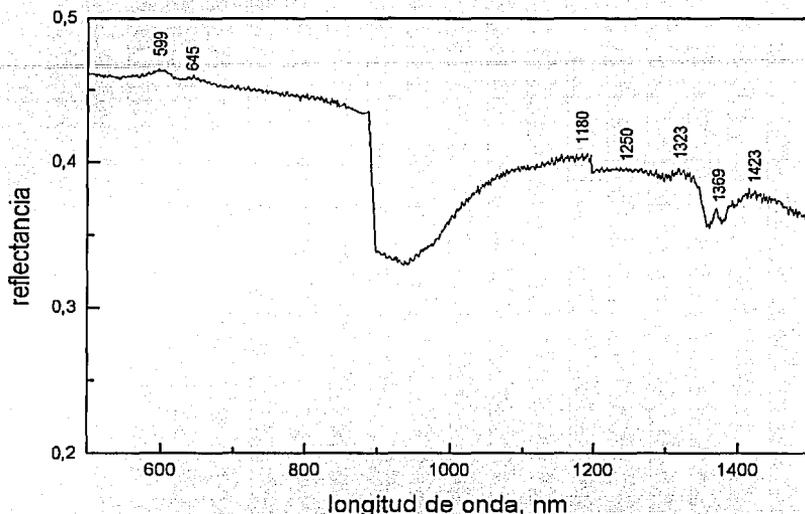


Figura 3.42 Espectro UV-V de reflectancia difusa de Mn_3O_4

Presenta bandas de absorción a: 599, 645, 1180, 1250, 1323, 1369, 1423 nm, siendo la más intensa la primera, este pigmento es azul oscuro.

Las bandas en 599, 645, 1323 nm corresponden respectivamente a las transiciones ${}^4A_{1g}$, 4E_g y ${}^6A_{1g}$ del ion Mn^{2+} en campo tetraédrico.

Las bandas de absorción en 1180, 1250 nm corresponden a las transiciones 5A_1 , ${}^5T_{2g}$ del ion Mn^{3+} en campo octaédrico.

3.5.4 $ZnMn_2O_4$

Este pigmento no se logró obtener a partir de reactivos de cloruro de zinc y cloruro de manganeso, se logró la precipitación a un $pH = 5.5 \pm 0.5$ con adición de ácido oxálico, sin embargo cuando el precipitado ya seco se calcinó a una temperatura de $550^\circ C$ se obtuvo solamente ZnO , y no se logró modificar incrementando la temperatura.

La Figura 3. 43 muestra el difractograma del óxido de zinc.

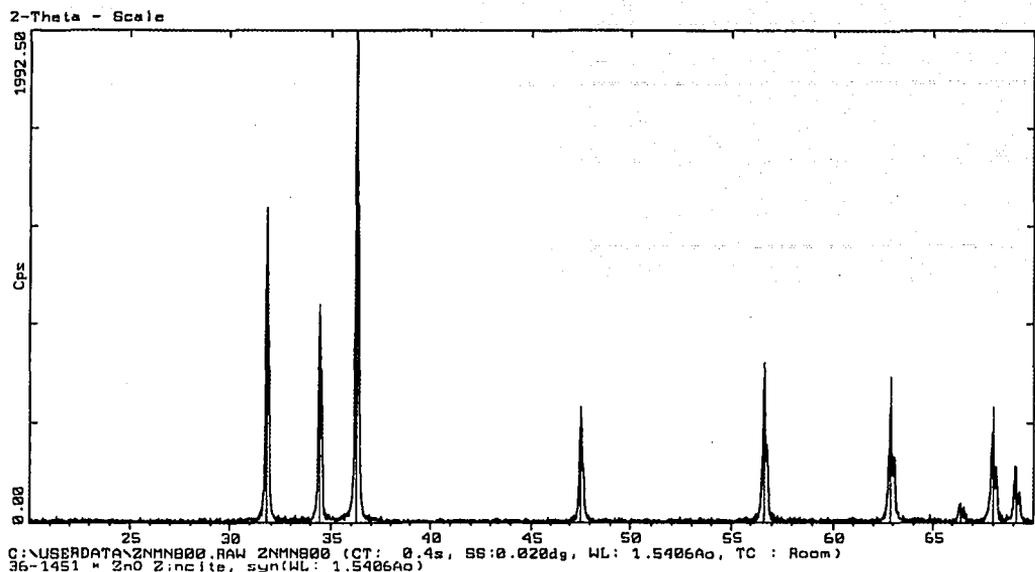


Figura 3.43 Difractograma del ZnO

Los parámetros estructurales y el color de estos pigmentos se presentan en la tabla 3.11

Tabla 3.11 Parámetros estructurales y color de manganitas

Espinela/Temp. De Síntesis, °C	Parám de red a_0 , Å	Parám de oxígeno, u	Parám de inversión, x	Tamaño de cristal, μm	Color
CoMn ₂ O ₄ 550	8.2609	0.2642	0	1.2	Marrón oscuro
NiMn ₂ O ₄ 550	8.3755	0.2512	0.3846	1.3	rojizo oscuro
Mn ₃ O ₄ 550	8.0797	0.2625	0	1.5	Azul oscuro

3.6 Discusión

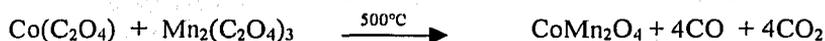
3.6.1 Síntesis

Algunas síntesis no fueron exitosas, como la de ZnMn₂O₄ y la de FeMn₂O₄.

La síntesis del pigmento de ZnMn₂O₄ no se logró debido a que como lo muestran los análisis térmicos de CoAl₂O₄ y NiAl₂O₄ la temperatura de síntesis es superior a los 680°C, y en esta síntesis se llevó solamente a 550°C.

En cambio, las síntesis de CoMn_2O_4 , NiMn_2O_4 y Mn_3O_4 fueron exitosas debido a que las temperaturas de síntesis fueron adecuadas además de que los valores de pH de precipitación de los oxalatos metálicos eran muy similares.

Los análisis térmicos del precipitado formado en la síntesis de CoMn_2O_4 , el cual estaba formado por oxalatos de cobalto y manganeso, el análisis termogravimétrico muestra una pérdida de peso del 55% entre temperatura ambiente y 430°C , el análisis térmico diferencial muestra pérdida de agua adsorbida por reacción endotérmica entre temperatura ambiente y 240°C , y descomposición de oxalatos entre 300 y 440°C , y es muy probable que la fase cristalina inicie su formación en este intervalo de temperaturas ya que los datos de difracción confirman la existencia de la fase a 500°C . La pérdida de masa registrada se justifica mediante la siguiente reacción:



El peso molecular de $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4) = 146.9\text{g}$

El peso molecular de $\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 = 373.8\text{g}$

El peso molecular de $\text{CoMn}_2\text{O}_4 = 232.7\text{g}$

$$\% \Delta m = 570.7 - 232.7 / 570.7 = 0.553 \quad \% \Delta m = 55\%$$

3.6.2 Aspectos estructurales

El refinamiento de CoMn_2O_4 muestra que es una espinela normal, donde el ion Co^{2+} ocupa sitios tetraédricos y el Mn^{3+} ocupa sitios octaédricos.

El refinamiento de NiMn_2O_4 muestra ser una espinela con cierto grado de inversión,

$x = 0.38465$, esto se debe a la alta energía preferencial del ion Ni^{2+} por sitios octaédricos, de 122.6 kJ/mol , sin embargo el ion Mn^{3+} presenta mayor energía de estabilización de campo cristalino octaédrico, de 150 kJ/mol , lo cual confirma la presencia de ambos iones en sitios octaédricos y tetraédricos.

A pesar de que existe un número considerable de investigaciones sobre el fenómeno de campo cristalino en espinelas, no queda claro el comportamiento cuando dos de los constituyentes de la espinela son metales de transición, y uno de ellos presenta una alta energía de estabilización de campo cristalino (E.E.C.C.), la cual es la fracción de energía de desdoblamiento de campo

crystalino en coordinación octaédrica, este ión competirá para ocupar sitios B, no importa que la energía electrostática aumente.

En la espinela de Mn_3O_4 es una espinela normal, donde los iones Mn^{2+} ocupan posiciones 8a, o sitios tetraédricos y los iones Mn^{3+} ocupan posiciones 16b o sitios octaédricos dentro de la celda unitaria de espinela.

Casi todos los metales de transición obedecen la regla de Hund y adoptan configuraciones de alto espín, sin embargo Mn^{2+} , Fe^{3+} , y Zn^{2+} en su configuración de alto espín no exhiben energía de estabilización de campo cristalino y entonces no tienen preferencia para sitios B [146,147].

3.6.3 Desarrollo del color

En el grupo de manganitas, los colores van de azul oscuro, verde oscuro hasta negro opaco; el pigmento $CoMn_2O_4$ presenta tamaño de partícula de $1.2 \mu m$, es una estructura normal, en donde el ion Co^{2+} se localiza en sitios tetraédricos y el Mn^{3+} en coordinación octaédrica, su color se debe a una banda de absorción intensa localizada en 532 nm y que es característica del ion Co^{2+} en coordinación tetraédrica, se presentan también bandas de absorción débiles en la región visible del espectro, correspondientes al Mn^{3+} .

La configuración electrónica de este ion, es $3d^4$ el término de alto espín de ion libre es $5D$ y se desdobra en campos octaédricos en 5E y 5T_2 , el término $5E$ es el de más baja energía, en general todas sus bandas son de pequeña intensidad y el color en estos pigmentos se debe a la presencia del otro cation de transición más que al ion Mn^{3+} .

$NiMn_2O_4$ presenta color verde oscuro que se origina en transiciones que presenta el ion Ni^{2+} en coordinación octaédrica el cual presenta bandas de absorción intensa, por ser esta una espinela inversa, debido a que Ni^{2+} muestra una alta preferencia por sitios octaédricos, la cual es suficiente para invertir su estructura.

3.6.4 Estabilidad térmica

Las variaciones en tamaños de cristal generan cambios en los espectros, la intensidad del color aumenta conforme se incrementa el tamaño de cristales, en el caso del pigmento $CoMn_2O_4$ el cual es una espinela normal, se observan variaciones muy pequeñas, no así en el pigmento $NiMn_2O_4$ el cual es una espinela con cierto grado de inversión, los cambios en intensidad son significativos, esto se debe al incremento en tamaño de cristal [145,146].

3.7 FERRITAS ($ZnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, Fe_3O_4 , $MnFe_2O_4$)

En las síntesis de ferritas, las cuales se desarrollaron partiendo de sulfatos metálicos como precursores y ajustando el pH de la solución con adición de hidróxido de amonio hasta obtener los geles respectivos, se obtuvieron resultados satisfactorios sólo en la ferrita de cobalto a cuyo gel se le caracterizó con FT-IR y con análisis térmicos, las demás ferritas no se lograron obtener en fases únicas por no haberlas llevado a las temperaturas de síntesis adecuadas, sin embargo se presentan únicamente los difractogramas de ellas [147].

3.7.1 $CoFe_2O_4$

La síntesis de este pigmento se desarrolló de $ZnSO_4$ y de $FeSO_4$, se obtuvo un gel, ajustando el pH de la solución con hidróxido de amonio, a un valor de 8 ± 0.5 , el cual se lavó con agua destilada, se realizaron los análisis térmicos para un intervalo de temperatura entre 20 – 1000°C, se muestran en la figura 3.44

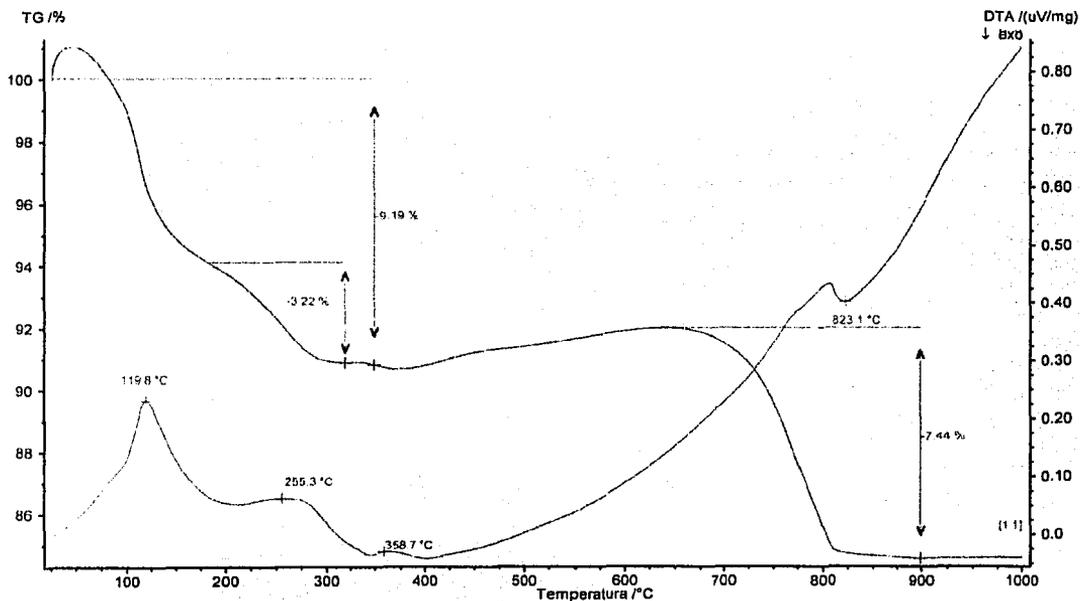


Figura 3.44 ATG y ATD del Gel de hidróxidos de Co y Fe

Se observa una pérdida de masa aproximadamente del 17% en un intervalo de temperaturas entre 20 – 800°C, el análisis térmico diferencial muestra pérdida de agua adsorbida en 110°C y en 256.3°C se registra pérdida de agua de grupos hidroxilos.

El TGA muestra una pérdida de masa final entre 600 y 800°C que puede asociarse con la pérdida de amoníaco y de SO₂ provenientes de amonio y sulfatos coprecipitados. La fase inicia su cristalización en 800°C y a 823°C se encuentra totalmente formada como lo muestran los datos de difracción.

La Figura 3.45 muestra el espectro de infrarrojo de este gel.

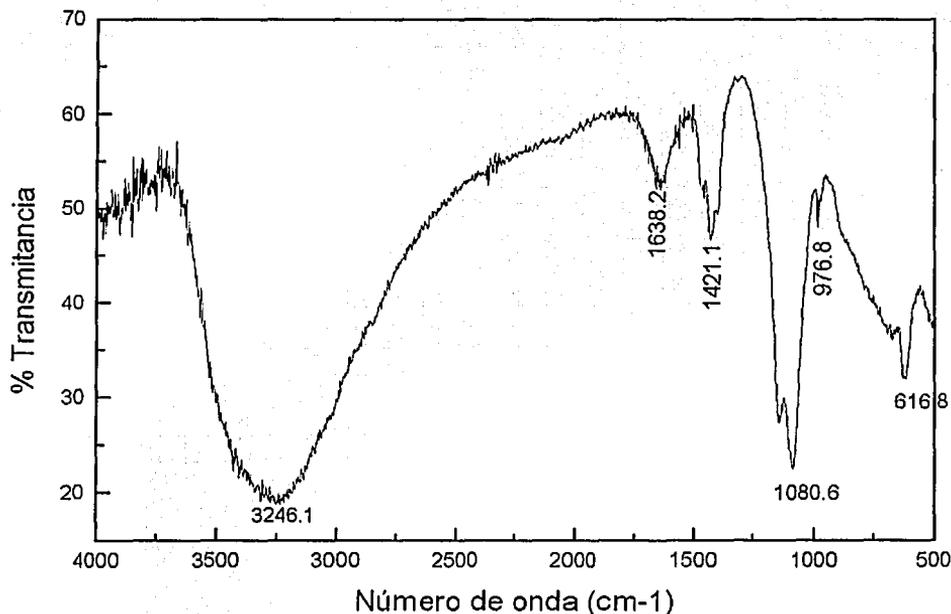


Figura 3.45 FTIR del gel de hidróxidos de Co y Fe

La tabla 3.12 muestra la asignación de sus bandas [148]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.12 Asignación de Bandas en hidróxidos de Co y Fe

Bandas cm^{-1}	Asignación
3246.1	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
1638.2	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
1421.1	$\nu(\text{NH}_4^+)$
1080.6	$\nu(\text{SO}_4^{2-})$
976.8	$\nu(\text{M-OH})$
616.8	$\nu(\text{M-OH})$

La figura 3.46 muestra el difractograma de este pigmento calcinado a 800°C .

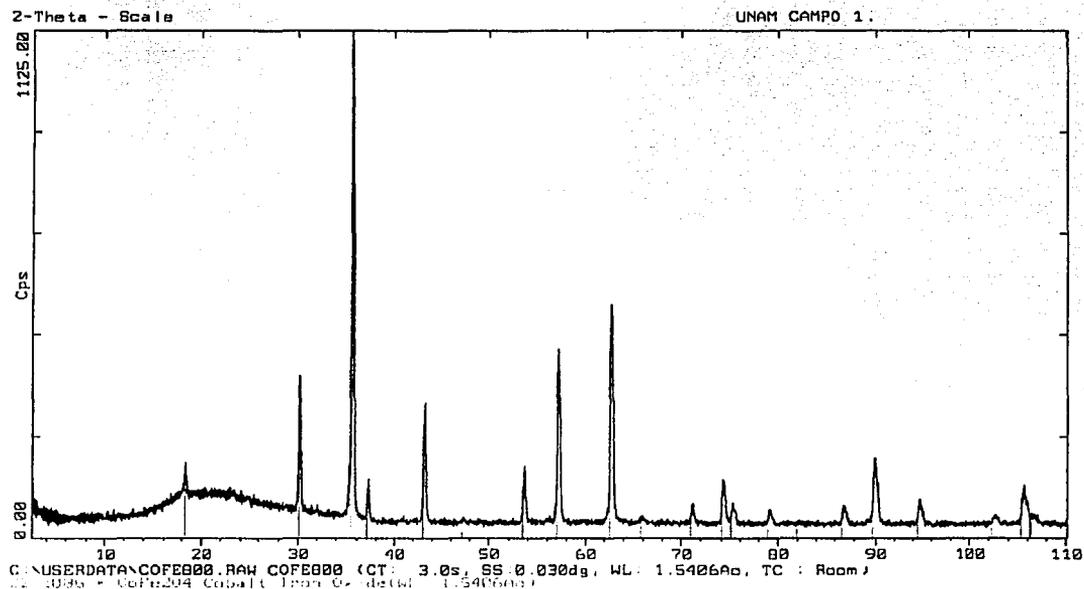


Figura 3.46 Difractograma de CoFe_2O_4 a 800°C

Se puede observar que no existen reflexiones ajenas a la fase, el refinamiento de su estructura se presenta en la figura 3.47

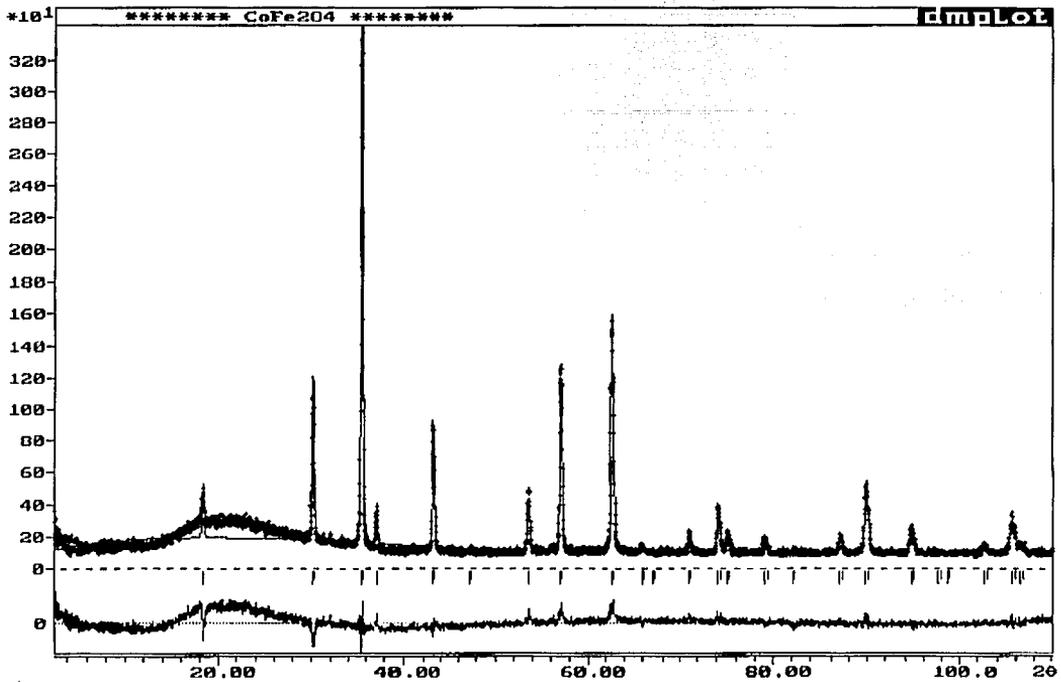


Figura 3.47 Refinamiento Rietveld de CoFe_2O_4

Los parámetros obtenidos del refinamiento son:

$a_0 = 8.3755 \text{ \AA}$ $x = 1.0$ $u = 0.2596$ y tamaño de cristal de $0.9 \mu\text{m}$, es una espinela inversa [149].

El espectro UV-V-NIR de este pigmento se presenta en la figura 3.48

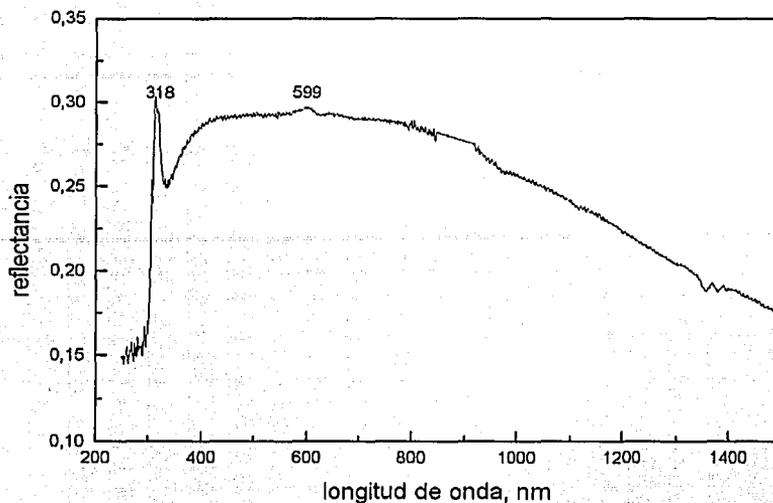


Figura 3.48 Espectro UV-V-NIR de CoFe_2O_4

Este espectro presentan las siguientes bandas de absorción: 318, 599 nm, es un pigmento negro. La banda en 318 nm corresponde a la transición ${}^4\text{T}_{1g}$ del ion Fe^{3+} en campo tetraédrico, y la banda de 599nm corresponde a la transición ${}^4\text{T}_{1g}$ del ion Co^{2+} en campo octaédrico. La micrografía de este pigmento se muestra en la Figura 3.49

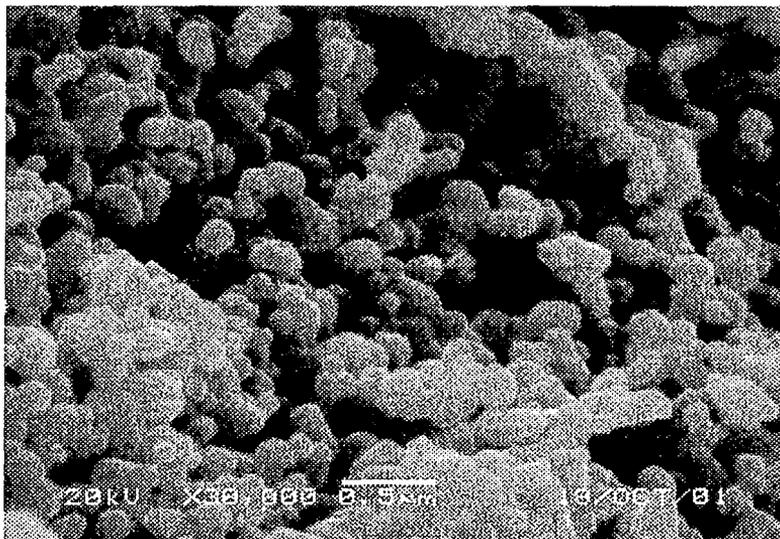


Figura 3.49 Micrografía de CoFe_2O_4 (800°C)

En las figuras 3.50, 3.51 y 3.52 se muestran los difractogramas de $ZnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ y Fe_3O_4 respectivamente.

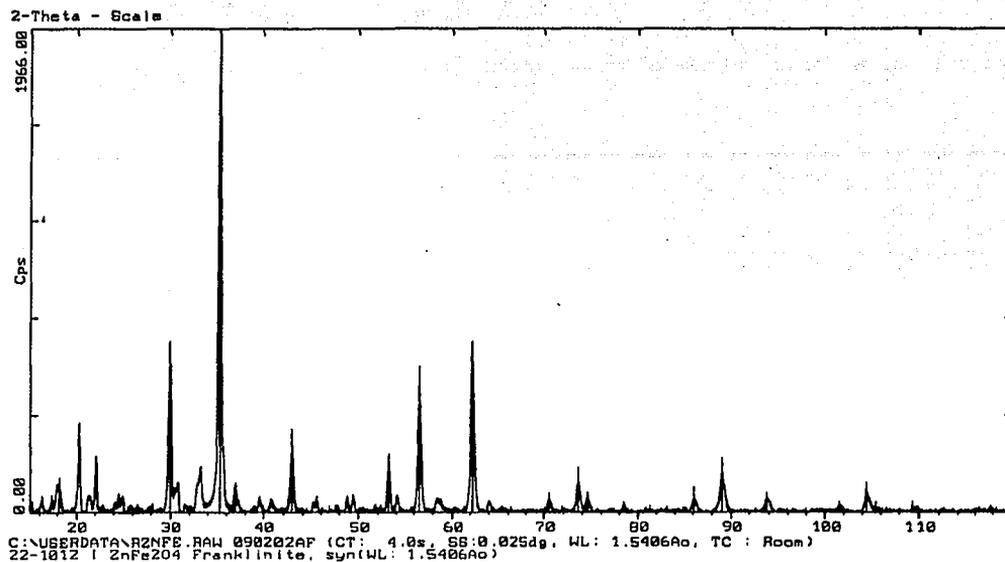


Figura 3.50 Difractograma de $ZnFe_2O_4$

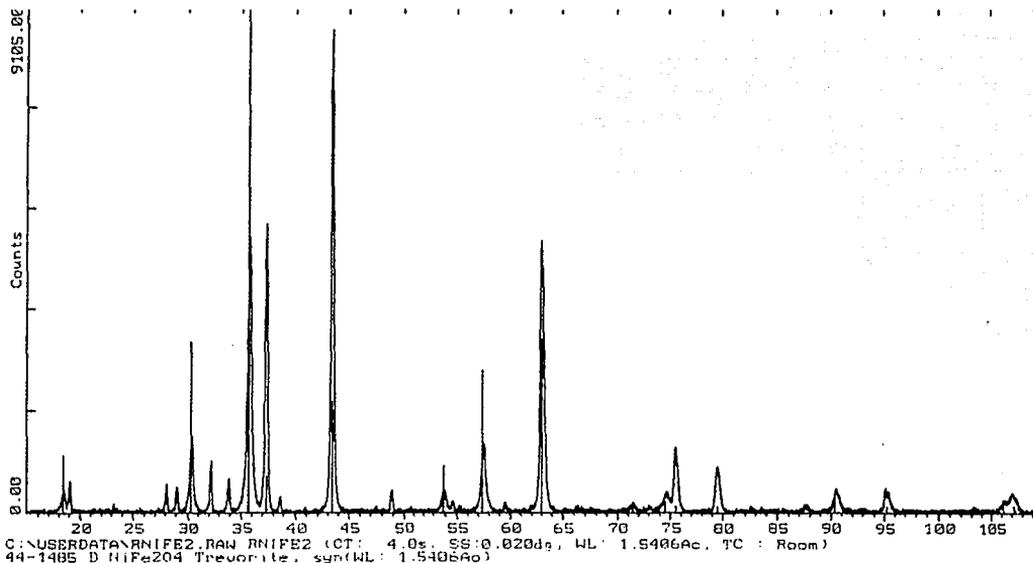


Figura 3.51 Difractograma de $NiFe_2O_4$

La figura 3.52 muestra el difractograma de magnetita.

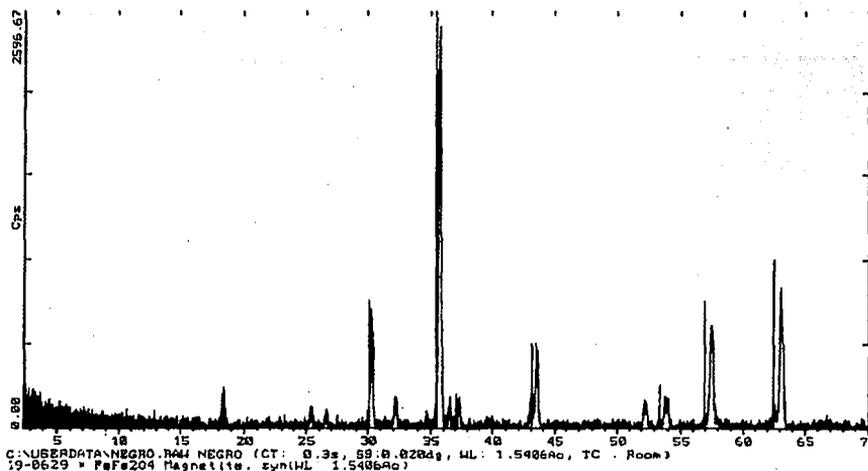


Figura 3.52 Difractograma de Fe_3O_4

3.8 Discusión

En la síntesis de estos pigmentos se partió de sulfatos como precursores, se formaron geles en todas las síntesis, los cuales estaban constituidos por hidróxidos.

El análisis termogravimétrico de los geles de hidróxidos de cobalto y hierro muestra pérdida de masa del 17 % entre temperatura ambiente y 800°C , en tres intervalos. El análisis térmico diferencial muestra transformación de hidróxidos por reacciones endotérmicas en 119.8°C en donde se pierde agua adsorbida, en 255.3 y en 358.8 se pierde agua de grupos hidroxilos; la fase cristalina inicia su formación en 800°C .

Las ferritas no se obtuvieron en fase única, y no se lograron identificar otras fases cristalinas, por esta razón los refinamientos no dieron buenos resultados.

Es de suma importancia realizar los análisis térmicos para determinar las temperaturas de síntesis, Así como los espectros FTIR [150]. Lamentablemente sólo fue posible realizarlos en la ferrita de

cobalto, por ser esta la única ferrita que tiene aplicaciones como pigmento negro [151].

La micrografía obtenida muestra formas de partículas aproximadamente esféricas, con tamaños de cristal $\approx 0.8\mu\text{m}$, sin embargo no se aprecia el hábito cristalino de espinelas (octaedros) lo anterior confirma que la morfología depende del tipo de precursores utilizados.

La distribución catiónica corresponde a espinelas inversas a excepción de la de ZnFe_2O_4 la cual es perfectamente normal.

En las demás, los 8 sitios tetraédricos se encuentran ocupados por 8 Fe^{3+} y los sitios octaédricos por 8 Fe^{3+} y 8 cationes divalentes ; los momentos angulares de espín no quedan compensados y esto da origen al comportamiento ferrimagnético que presentan las ferritas [152].

Los espectros UV-V en ferritas se caracterizaron por presentar una banda de absorción muy intensa en U.V. la cual tiene su origen en las transiciones características del ion Fe^{3+} en campo tetraédrico y a esto se deben los colores oscuros que presentan [153].

En este sistema cuando $\text{X}^{3+} = \text{Al}$, el compuesto formado es $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ se conoce como mullita, y presenta estructura ortorrómbica, el grupo espacial que la representa es el Pbam es una estructura que presenta estabilidad térmica, es de color blanco; se pensó que substituyendo el ión aluminio se lograrían obtener otros colores.

Sin embargo, en la síntesis de estos compuestos no se logró obtener la estequiometría final esperada ($\text{Si}_2\text{Mn}_6\text{O}_{13}$, estructura de mullita).

La síntesis se desarrolló de silicato de sodio y cloruros de (hierro, cromo, manganeso), respectivamente, obteniéndose geles ajustando el $\text{pH} = 8.25 \pm 0.25$, con hidróxido de amonio, los cuales secaron y calcinaron a 800°C por 3 h. [154;155].

4.1 $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$

La Figura 4.1 muestra los análisis térmicos del gel que calcinado formó el compuesto

$\text{Si}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

La Figura 4.1 muestra los análisis térmicos A.T.G. y A.T.D. del gel formado por hidróxidos de hierro y silicio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

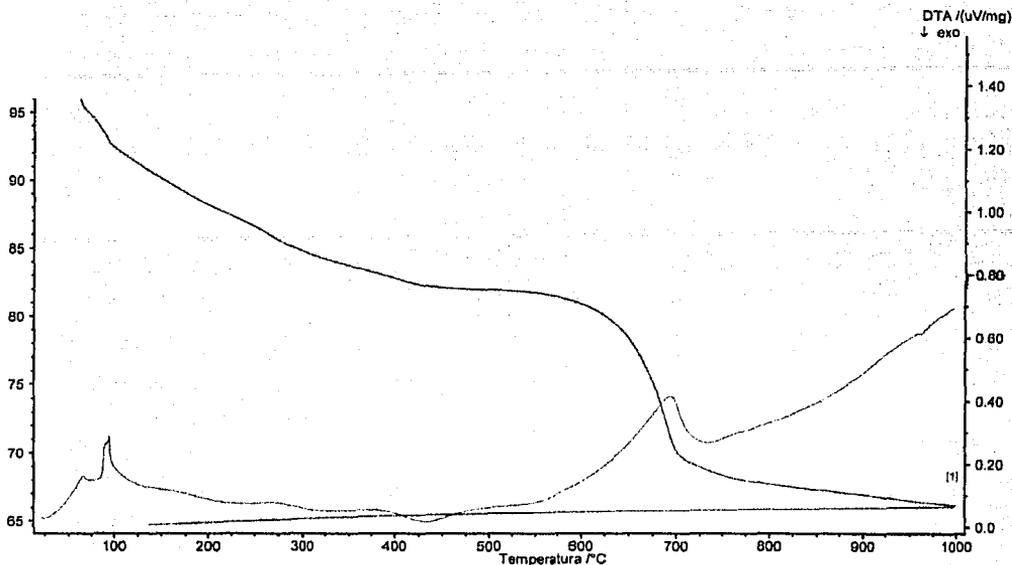


Figura 4.1 A.T.G. y A.T.D. del gel de Si-Fe

Se observa una pérdida de masa del 35% en un intervalo de temperatura entre 20 - 900°C, el análisis térmico diferencial muestra pérdida de agua en 100°C, y pérdida de agua de grupos hidroxilo hasta 600°C, entre 600 y 750 °C la pérdida de masa podría asociarse con el desprendimiento de NH₃. Es probable que la fase de granate inicie su formación a esta temperatura lo que explicaría el pico exotérmico del DTA que se observa centrado en 700°C.

Los datos de difracción confirman la existencia de la fase en 800°C.

La figura 4.2 muestra el FT-IR para este gel.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

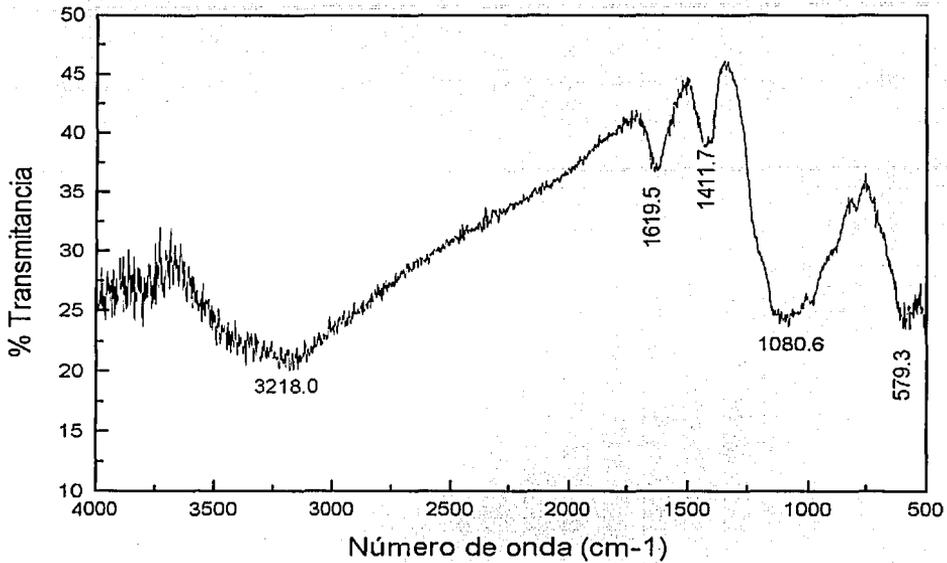


Figura 4.2 FTIR del gel Si-Fe

La tabla 4.1 muestra la asignación de bandas de FTIR del gel de Si-Fe [156]

Tabla 4.1 Asignación de Bandas de FTIR del gel de hidróxidos de Si – Fe

Bandas, cm^{-1}	Asignación
3218.0	$\nu(\text{OH})$
1619.5	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
1411.7	$\nu(\text{NH}_4^+)$
1080.6	$\nu(\text{SiO}_4)$
579.3	$\nu(\text{MOH})$

La figura 4.3 muestra el difractograma de este compuesto

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

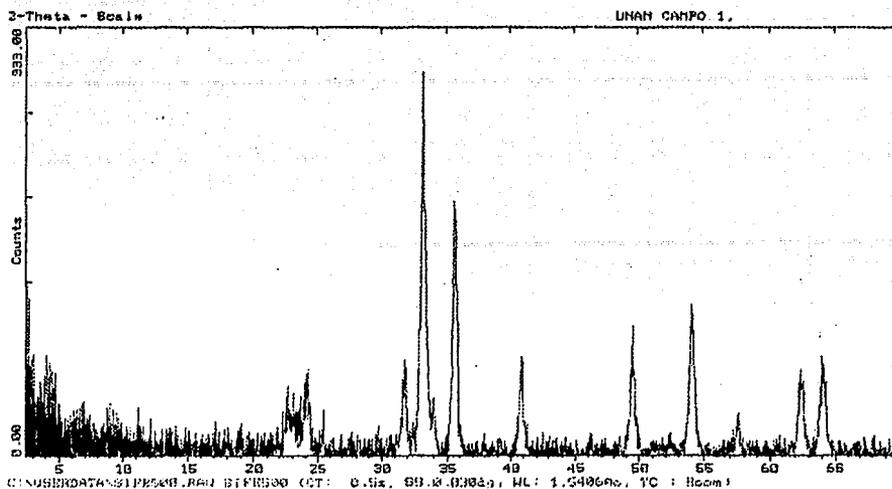


Figura 4.3 Difractograma de $\text{Fe}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}$ a 800°C

4.2 $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Mn}_2\text{O}_3$

El difractograma del compuesto obtenido se muestra en la Figura 4.4, se identifica como braunita, $\text{MnMn}_6\text{SiO}_{12}$, es una estructura tetragonal cuyo grupo espacial es $I41/acd$, con parámetros de red, $a = b = 9.425 \text{ \AA}$, $c = 18.7 \text{ \AA}$

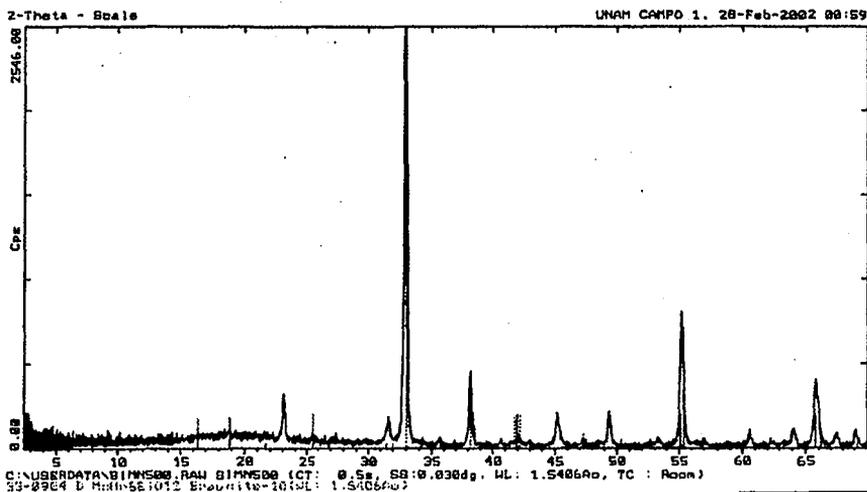


Figura 4.4 Difractograma de $\text{MnMn}_6\text{SiO}_{12}$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.3 $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Cr}_2\text{O}_3$

No se logró la síntesis de este compuesto, la Figura 4.5 muestra el difractograma de este compuesto, se identifica fase cristobalita (SiO_2) y otras reflexiones no identificadas, ellas se encuentran en: 18, 22.9, 25, 27.3, 30.5 y 32.9°

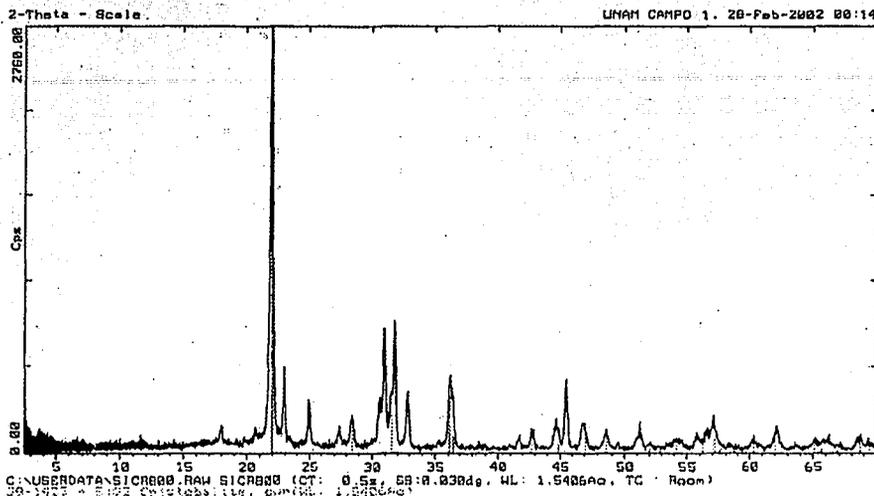


Figura 4.5 Difractograma de SiO_2

4.4 Discusión

Definitivamente no se lograron obtener los compuestos esperados, la estructura de mullita requiere de iones trivalentes muy pequeños como el Al^{3+} cuyo radio iónico es de tan sólo 0.51\AA , en cambio los radios iónicos de los cationes trivalentes de Cr, Fe y Mn son respectivamente: 0.63 , 0.64 y 0.66\AA .

El difractograma de la figura 4.1 muestra que se forma un óxido de silicio y manganeso, diferente al esperado, la figura 4.2 muestra el difractograma de cristobalita, parece ser que el hidróxido de cromo no geló debido a que presenta un pH de precipitación ácido.

El difractograma de la figura 4.3 muestra que corresponde al compuesto $\text{Fe}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ el cual corresponde a una estructura cúbica de tipo granate [157] y presenta tamaño de cristal de $0.6\ \mu\text{m}$

es interesante por su color amarillo canario que presenta y su pequeño tamaño de cristal.

Los compuestos con este tipo de estructura tienen fórmula general $A_3B_2X_3O_{12}$, son de gran interés en mineralogía y en física de estado sólido, muchos cientos de compuestos sintéticos y minerales poseen esta estructura, A, generalmente es un átomo grande y B y X pequeños, también se les conoce como el grupo de ortosilicatos $A_3B_2(SiO_4)_3$.

A, es un metal divalente, como Ca, Mg o Fe; y B, es un metal trivalente, como Al, Cr o Fe.

Esta estructura es representada por el compuesto $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, su estructura es cúbica centrada en cuerpo y el grupo espacial que la representa es el $Ia3d$.

Consiste de cadenas de octaedros alternándose con prismas trigonales compartiendo caras a lo largo de un eje, los prismas trigonales están vacíos, y los cationes se ubican en sitios octaédricos, el Al^{3+} estará en sitios octaédricos, en cuyos vértices se encuentran iones oxígeno, los sitios tetraédricos se encuentran ocupados por Si^{4+} , cada tetraedro comparte sus vértices con 4 octaedros [158].

El análisis termogravimétrico del gel de Si-Fe muestra una pérdida de masa del 29% en un intervalo de temperatura entre 450 - 750°C.

La reacción propuesta es:



El peso molecular de $3Si(OH)_4 = 288.3g$

El peso molecular de $3Fe(OH)_2 = 267.9g$

El peso molecular de $2Fe(OH)_3 = 213.6g$

El peso molecular de $Fe_5Si_3O_{12} = 555.3g$

$$\% \Delta m = 769.8 - 555.3 / 769.8 = 0.277$$

4.5 La tabla 4.2 presenta de manera global, los resultados obtenidos en este trabajo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 4.2 Síntesis Global de resultados

Pigmentos	Grupo espacial	a_0 , Å	X	u	Tam de cristal, μm	Color	Bandas de Abs. nm
ZnCr ₂ O ₄	Fd3m	8.3291	0	0.2609	0.9	Café oscuro	415, 580, 1187
CoCr ₂ O ₄	Fd3m	8.3269	0	0.2625	0.7	Azul verde	596, 636, 1320, 1372
NiCr ₂ O ₄	Fd3m	8.3172	0	0.2586	0.8	Verde oscuro	584, 629, 963
MnCr ₂ O ₄	1a3						
CoAl ₂ O ₄	Fd3m	8.0822	0	0.2642	1.2	Azul rey	609, 1197, 1432
ZnAl ₂ O ₄	Fd3m	8.0924	0	0.2640	1.3	Blanco	401
NiAl ₂ O ₄	Fd3m	8.0461	0.96	0.2534	1.1	Verde olivo	
MnAl ₂ O ₄	No posible						
FeAl ₂ O ₄	No posible						
CoMn ₂ O ₄	Fd3m	8.2609	0	0.2642	1.2	Azul oscuro	532, 708, 1424
NiMn ₂ O ₄	Fd3m	8.3755	0.38	0.2512	1.3	Verde negro	509, 1094, 1189
MnMn ₂ O ₄	Fd3m	8.0797	0	0.2625	1.5	Marrón oscuro	599, 646, 1180, 1250, 1329
ZnFe ₂ O ₄	Fd3m	8.4431	0		2.1	Café oscuro	390, 950, 1300, 1600
NiFe ₂ O ₄	Fd3m	8.3303	1		2.2	Negro	309, 590, 637, 742, 911
CoFe ₂ O ₄	Fd3m	8.3282	1	0.2522	1.9	Azul negro	318, 599
FeFe ₃ O ₄	Fd3m	8.396	1		2.3	Negro	310, 590, 600
2SiO ₂ .3Mn ₂ O ₃	141/acd						
2SiO ₂ .3Cr ₂ O ₃	No posible						
2SiO ₂ .3Fe ₂ O ₃	1a3d				0.6	Amarillo	

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- El método de coprecipitación en solución acuosa y posterior calcinación mostró ser un método adecuado para sintetizar pigmentos cerámicos de tipo espinela, debido a que se pudieron obtener espinelas con alto grado de pureza y con el tamaño de cristal requerido para su aplicación como pigmentos.
- Las temperaturas de síntesis de los pigmentos sintetizados se ubicaron entre 500°C y 750°C lo que permite afirmar que es posible abatir costos de manufactura.
- El usar cloruros de metal como precursores presenta ventajas en el producto final tales como pureza, homogeneidad y tamaños de partícula adecuados para pigmentos, sin embargo, presenta una desventaja, la naturaleza corrosiva de gases producto y el efecto adverso de cloro residual sobre el sinterizado cerámico cuando no se lavan perfectamente bien los precipitados
- Las características físicas y químicas de precursores químicos solubles, determinan la morfología de las partículas de los pigmentos, desde el proceso de precipitación donde los iones metálicos formaron precipitados o geles ya sea como oxalatos o como hidróxidos.
- El proceso de precipitación ó el de gelación algunas veces se complicó debido a diferencias en las solubilidades de precursores y por la diferencia en el pH al cual la precipitación debería ocurrir, estas diferencias causaron segregación de solutos e impidieron que algunas síntesis se logaran, como en el caso de la espinela de $ZnMn_2O_4$.
- En la síntesis de $NiAl_2O_4$, en la que los precipitados estuvieron constituidos por hidróxido de níquel y bohemita, los análisis térmicos realizados en éstos, permitieron proponer un esquema de reacción de estos compuestos, en base a dos reacciones simultáneas, primeramente la formación de óxidos y en seguida la formación de la fase espinela.

Lamentablemente no fue posible realizar los análisis térmicos en todas las síntesis de este

trabajo, y como en el caso de ferritas las temperaturas de calcinación no fueron las adecuadas.

- Los tamaños más pequeños de cristal se obtuvieron en los pigmentos en los que se formó la fase espinela a temperaturas más bajas (500°C), es decir en cromitas y manganitas.

- Los parámetros de celda unitaria, a y u pueden ser calculados acertadamente usando los datos de Shannon y Prewitt y el modelo propuesto en este trabajo.

- La distribución catiónica, descrita por el parámetro de inversión x , predice una forma cuadrática para la entalpía del desorden en espinelas 2-3:

$$\Delta H_{\text{desorden}} = \alpha x + \beta x^2$$

Todos los cambios en la distribución de cationes en función de la temperatura se pueden obtener satisfactoriamente con este modelo.

- Los colores que presentan los pigmentos dependen de la distribución de ambos cationes dentro de la celda unitaria.

- Los pigmentos con estructura de mullita no se lograron sintetizar, posiblemente porque esta estructura sólo es posible con iones trivalentes muy pequeños como el Al^{3+} , sin embargo se obtuvo un compuesto de Si-Fe que mostró tener estructura de granate, de color amarillo canario y que pudiera comportarse como pigmento.

- La investigación posterior deberá dirigirse a sintetizar pigmentos de tipo espinela en donde se substituya un tercer metal de transición y formar así soluciones sólidas y obtener una variación más amplia de colores.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Se lista a continuación, parte de los resultados de este trabajo, publicados en memorias de congresos y en revistas.

Trabajos publicados en revistas internacionales:

Ana L.Fernández and Liberto de Pablo. "Formation and the Color Development in Cobalt Spinel Pigments" *Pigment & Resin Technology*, Vol.31 No.6 , 2002, p.347-356

Memorias en Congresos Internacionales

-Ana L.Fernández Osorio and Liberto de Pablo, "Influence of Coordination Preference of Cations upon the Formation and Development of Nickel Spinels"
International Materials Research Congress, Agosto, 2000, Cancún, Méx.

-Ana L.Fernández and Liberto de Pablo, "Synthesis of CoAl_2O_4 Spinel Pigment and Rietveld Refinement of the Structure"
II Iberoamerican Bruker AXS Analytical X- ray User Meeting
Mayo 9-12, 1999, Miami FLA.USA.

-Ana L.Fernández Osorio "Color Development in Spinels and Garnets"
International Workshop on Nanochemistry, Septiembre 24-28 , 2002, Viena, Austria.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1. R.C.Schiek., Pigment Inorganics, 1985, Tercera edición, Vol.17, Ciba-Geigy Corp., p.788-803.
2. T.C.Patton., Pigment Handbook, 1973, Wiley, New York, p. 289-293
3. Feng Ren, Shingo Ishida, Naboyuki Takeuchi, "Chromium Based Ceramic Colours" 1992, Ceramic Bulletin, 71[5], p.759-764
4. R.Carter., "Ceramic Colours: Problems Past and Present", 1985, Ceram.Ind.19 p.10501059
5. Burns R.G., "Mineralogical Applications of Crystal Field Theory" 1989, Cambridge University Press, Cambridge, p.60- 74
6. K.Nassau., "The Physics and Chemistry of Color", 1981, Wiley, New York, p.77-106
7. Barbara Ann Jacoby., "Color Trends in Ceramic Coatings", 1989, Ceram.Bull. 68[1] p.79-83
8. Kalendova A., "Application of Spinel Pigments in Anticorrosive Heat-Resistant Coatings" 2000 Pigment and Resin Technology, 29[3] p. 164-172
9. A.Ohtsuka., "Ceramic Pigments" 1983 J.Ceram.Assoc.Japan. 18[5] p.377-384
10. Stephen H.Murdock y Terry D.Wise., "Predicting the Colour of a Ceramic Glaze", 1990, Ceram.Bull. 82[2] p. 228-232
11. Richard A.Eppler y Robert L.Hyde., "Resistance of Porcelain Enamels to Attack by Aqueous Media" 1977 Ceram.Bull. 6[12] p.1064-1067
12. Stephen H.Murdock y Richard Eppler, "The Interaction of Ceramic Pigments with Glazes" 1989, Ceram. Bull., 68[1] p.77-82

13. Bruno Burzachinni., "Technical Developments in Ceramic Tile Glazes and Related Applications" 1991, Ceramic Bulletin, 70[3] p.394-402
14. L.M. Sheppard., "Modern Colours Reflect Changing Market" 1989, Ceramic Bulletin 68[1] p.72-76
15. L.M.Sheppard., "Intemational Trends in Powder Technology" 1994 J. Am.Ceram.Soc. 68[5] p.979-986
16. H.C.Van de Hulst., "Light Scattering by Small Particles" 1983, Dover, New York, p. 38-43
17. Richard A. Eppler., "Determining the Crystal Phases in Ceramic Pigments by X Ray Diffraction" 1994 Ceram.Eng. Sci.Proc. 15[1] p.
18. T.Allen., "Particle Size Measurement" 1990, Chapman y Hall, London, U.K., p.22-35
19. Kirk Othner., Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.4, pag.634, Wiley Interscience, New York, 1988 p. 102
20. B.T. Bell., "Ceramic Pigments" U.S.Patent 3,573,080, marzo 30, 1975
21. H.Braun, A.Baidins y R.G. Marganski., "TiO₂ Pigment Technology" Prog.Org.Coat. Vol.20, p.105-138, 1992
22. U.S. Pat. 4,115,142 (Sept.19,1978), R.W.Hess (du Pont de Nemours & Co.Inc)
23. "Ceramic Pigments" U.S. Pat. 1,441447 (mayo 11, 1970) C.A.Seabright
24. J.Alarcón, P.Escribano y R.M.Marín., "Pigments with Spinel Structures" 1985 Br.Ceram.Trans.J. Vol.84, p. 172-175

TECNOLOGIA
FALLA DE ORIGEN

25. Richard A.Eppler., "Nickel Spinel" 1982, Ceram.Bull. 61[8] p.847-850
26. A.Burgyan., "Classification the Mixed Metal Oxides Inorganic Pigments" 1983 Ceram.Bull. 62[9] p.1001-1004
27. J.Bretka, R.G.Bowman y T.Brown., "Studies on Zircon Pigments for Ceramic Glazes" 1981 J.Aust.Ceram.Soc. 17[2] p.532-536
28. Kimberly Hill y Richard Lehman., "Effects of Selected Processing Variables on Colour Formation in Praseodymium- Zircon Pigments" 2000 J. Am.Ceram.Soc. 83[9] p.2177-2182
29. S.T. Blachere., "Chrome-Tin Pink Glazes" 1989, Ceram.Bull. 68[1] p.36-40
30. P.A.Lewis., ed., Pigment Handbook, Vol.I John Wiley and sons, Inc. New York, 1987 p. 223-226
31. C. Garapon, H.Manaa y R.Mancorge., " Absorption and Fluorescence Properties of Cr³⁺ doped Green Spinel" 1991, J.Chem.Phys. 95[8] p.5501-5512
32. M.Novotny., "Environmentally friendly pigments, presented at Industrial Inorganic Chernal Group" 1994, Royal Society of Chemistry, London, Febrero.
33. Richard A.Eppler., "Formulating Lead Free Glazes" 1996, Am.Ceram.Soc.Bull.75 [9] p.62-67
34. Kasoyuki Hayashi, Mamoru Kamigaki., Hiroko Morii, "Novel Method for coating Magnetic Iron Oxide Particles with Carbon Black" 2000 J.Am.Ceram.Soc. 83 [12] p. 2901-2906
35. T.C. Patton, Pigment Handbook, 1973, Wiley New York, p.297

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

36. Brill T.B., "Light, its Interactions with Art and Antiquities" 1980, Plenum: New York
37. Gettens R.J., "Maya Blue: an unsolved problem in ancient pigments" 1962, American Antiquity, No.27, p.557-564
38. Shannon y Rossman., "Natural Spinel" 1991 J.Phys.Chem.Solids, Vol.52, pg.1055-62
39. N.W. Grimes., "The Spinel: Versatile Materials" 1975 Phys.Technol.Vol.6, p. 22-27
40. A.P.Ramirez, R.J.Cava, J.Krajewski., "Colossal Magnetoresistance in Cr Based Chalcogenide Spinel" 1997 Nature (London) 386, Mar.13, p.156-159
41. Encarna Bou, Juan Carlos Jarque y Enrique Sánchez., "Optimizing Transparency by Design" 1996, Inst. de Tec.Ceram., Vol.75, No.10 p. 542-549
42. Ranjan K.Pati y Panchanan Pramanik., "Low-temperature Synthesis of Nanocrystalline MgAl₂O₄ Spinel Powder" 2000, J.Am.Ceram.Soc. 83 [7] p.1822-1825
43. Valerie Montouillout., "Characterization of MgAl₂O₄ Precursor Powders Prepared by Aqueous Route" 1999, J.ofAm.Cer.Soc. 82 [12] p.3299-3304
44. Ribeiro R.A. , Silva G.G., Mohallen N.D., "The Influence of Heat Treatment on the Structural Properties of Lithium Aluminates" 2001, J. of Physics and Chemistry of Solids, Vol.62, No.ER5, p.857-864
45. Burgess J., "Metal Ions in Solution" Elliss Horwood, Chichester, England, 1978, p. 16-19
46. A.E. Nielsen., "Kinetics of Precipitation" McMillan, New York, 1964, p.16-31
47. H.Schneider, K.Okada y T.A. Pask, " Mullite and Mullite Ceramics" Wiley, New York, 1994, p. 179-196

48. Hugh O'Neill and Alexandra Navrotsky., "Simple Spinel: Crystallographic Parameters, Cation radii, Lattice Energies and Cation Distribution" 1983, American Mineralogist, Vol.68, p. 181-194
49. Kurt E.Sickafus., John M.Willis y Norman W.Grimes, "Structure of Spinel", 1999, J.Am.Ceram.Soc. Vol.82, No.12, p. 3279-3292.
50. Tokonami M. y Horiuchi H., "On the Space Group of Spinel" 1980, Acta Cryst.A36 p.122-126
51. R.D.Shannon., "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides" Acta Crystallogr. 1976, A-32, p.750-767
52. R.J. Hill, J.R.Craig y G.W.Gibbs, "Systematics of the Spinel Structure Type" 1979, Phys.Chem.Mineral., 4, p.317-339
53. Holland T. y Powell R., "Thermodynamics of Order Disorder in Minerals" 1996 American Mineralogist, Vol.81, p.1413-1424
54. Hyde B. G. y S. Anderson., "Inorganic Crystal Structures" Wiley Interscience Pub.1989 p. 34-36
55. A.D.Giusta y G.Ottonello., "Energy and Long Range Disorder in Spinel" 1993, Phys.Chem.Mineral., Vol.20, p.228-241
56. E.J.W.Verwey y E.L. Heilman., " Physical Properties and Cation Arrangements of Oxides with Spinel Structures I" 1947, J.Chem.Phys. 15(4) p. 174-180
57. H.Furushi, M.Inagaki y S.Naka., "Determination of Cation Distribution in Spinel by X ray Diffraction Method" 1973, J.Inorg.Nucl.Chem. Vol.35., p.3009-3014

58. R.L.Millard, R.C.Petterson y B.K.Hunter., "Dependence of Cation Disorder in $MgAl_2O_4$ Spinel using N.M.R" 1992, Am.Mineral.,77, p.44-52
59. Tadao Kansaki y Kenzo Kitayama., "Mössbauer Spectroscopy Studies on Zn bearing Ferrite" 1993, J.Am.Ceram.Soc.76(6) p.1491-1494
60. Suzuki I. y Kumazawa M., " Anomalous Thermal Expansion in Spinel $MgAl_2O_4$, a Possibility a Second Order Transition" 1980, Phys.and Chem.of Minerals., 5, p.279-284
61. Smirnov Y.E. y Zvereva I.A., "Cation Distribution and Interatomic Interactions in Oxides with heterovalent Isomorphism" 71[6] p.845-852, 2001, Russian Journal of General Chemistry
62. Dunitz J.D. y Orgel L.E., "Electronic Properties of Transition Metal Oxides". 1957, J.Phys.Chem.Solids. Vol. 3, p.318-323
63. Wood B.J., Kirkpatrick, R.J. y Montez B., "Order Disorder Phenomena in $MgAl_2O_4$ Spinel" 1986, Am.Mineral.71, p. 999-1004
64. Michael E. Fleet., "The Structure of Magnetite" 1982, Acta Cryst. B13, p. 917-920
65. M. Thackeray y W.I.David., "Structural Characterization of the $Li_2Fe_3O_4$ " 1982, Matter.Res.Bull. Vol.17, p. 785- 793
66. Mc.Clure, D.S., "The Distribution of Transition Metal Cations in Spinel" 1957, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol.3, p. 311-317
67. E.J.W.Verwey, P.W.Haayman y F.C. Romeijn "Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures II" 1947 J.Chem. Phys. 15[4] p. 181-187

68. F.de Boer, J.H.Van Santen y E.J.Verwey., "The Electrostatic Contribution to the Lattice Energy of some Ordered Spinels" 1950, J.Chem.Phys.,18[8] p. 1032-1034
69. Navrotsky A., Wechsler B.A. y Geisger K., "Thermochemistry of $MgAl_2O_4$ Defect Spinels" 1986, J.Am.Ceram.Soc.69. p.418-422
70. Nahoito Kashii, Hideki Maekawa, Yukio Hinatsu, "Dynamics of Cation Mixing of $MgAl_2O_4$ and $ZnAl_2O_4$ Spinel" 1999 J. Am. Ceram. Soc. 82[7] p.1844-1848
71. K.E. Sickafus y J.M.Willis "Spinel Compounds: Structure and Properties Relations" 1999 J.Am.Ceram.Soc. 82[3] p.3279-3292
72. Figgis B.N. Introduction Ligand Fields Wiley New York, 1966 p.63-69
73. Navrotsky A. y Kleppa O.J., "The Thermodynamics of Cation Distributions in Simple Spinels" 1967, J.of Inorganic and Nuclear Chemistry. 29, p.2701-2714
74. Battault T., Legros R., Rousset A., "Iron Manganite Spinels in Relation with Cationic Distribution" 1995, Journal of the European Ceram.Soc. , 15[11] p.1141-1147
75. T.M.Dunn, D.S.McClure y R.G.Pearson "Some Aspects of Crystal Field Theory" Harper & Row, New York, 1985, p.82
76. S.K.Sampath, D.G. Kanhere, "Electronic Structure of Spinel Oxides"1999 J. Phys. Condens.Matter p.3635-3644
77. T.M.Dunn., "The Visible and Ultra-Violet Spectra of Complex Compounds", Modern Coordination Chemistry, Interscience New York, 1970. Cap.IV.p.128
78. Basolo Fred y Ronald C. Johnson "Coordination Chemistry" British library Cat Science Reviews,1986. Cap 2, p 26-37

79. Lever A.B.P. "Inorganic Electronic Spectroscopy" 1984, Elsevier, p.626-680
80. "Optical Spectroscopic" Review in Mineralogy, Vol.18. Mineralogical Soc.of Am.1987
81. K.Ikeda, Y.Nakamura y K.Matsumoto, "Optical Spectra of Synthetic Spinel in the System $MgAl_2O_4$ - $MgCr_2O_4$ " J.Am.Ceram.Soc. 80[10] p.2672-2276, 1997
82. Krzemnicki, M.S.; Hanni H.A.; Reusser, E., "Colour Change Garnets from Madagastar" 2001 Journal of Gemmology, Vol.27, No.7, p.395-408
83. S.H.Murdock, T.D.Wise, "The Effect of Pigment Particle Size on Glaze Color" 1989,
84. Feng Ren y S.Ishida "Spectroscopic Study of the Chemical State and Coloration Chrome Spinel" 1990 J.Am.Ceram.Soc. 73[1] p.3351-3355
85. B.H.Hendersen y G.F. Imbush, "Optical Spectroscopy of Inorganic Solids" Oxford Science Pub. 1989 p. 237-243
86. F.A.Cotton y G.Wilkinson, Química Inorgánica, 1982, Editorial Limusa, p.201-20
87. Jörgensen C.K., Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, London: Pergamon, 1962, p. 103-110
88. Agustín Escardino, Sergio Mestre, Antonio Barba, "Synthesis Mechanism of an Iron Chromium Ceramic Pigment" 2000, J.Am.Ceram.Soc. 83 [1], pg.29-32
89. Wan Shick Hong y Lutgard C.de Jonghe, "Reaction Sintering of ZnO - Al_2O_3 " 199: J.Am.Ceram.Soc. 78[12], pg.3217-3224
90. Batsanov S.S, "In Preparative Methods in Solid State Chemistry", Ed. P.Hägenmülle Academic Press, New York, 1972, pg.133-146

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

91. C.J.Brinker y G.W.Scherer., "The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing" 1990 pg. 63-69, Academic Press, London, U.K.
92. W.J.Dawson., "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders" 1988, Am.Ceram.Bull. 67[10] p.1673-1678
93. C.Pommier, J.K.Chor y F. Bocquet., "A New Route for Oxide Ceramic Powder Elaboration" 1990, Mat.Research.Bull. V 01.25, p.213-221.
94. P.Pramanik., "Chemical Synthesis of Nanosized Oxides" 1996, Bull.Mater.Science. p.957-961
95. S.H.Murdock y R.A. Eppler "Zinc Chromite Pigments" 1987 Ceramic Eng. Sci.Proc. [11-12] p.1162-1167
96. Mimani, T. "Instant Synthesis of Nanoscale Spinel Aluminates" 2001, Journal of Alloys and Compounds, Vol.315, No.ERI-2, pg.123-128, Elsevier.
97. Richard F.Cooley y James S. Reed., "Equilibrium Cation Distribution in NiAl_2O_4 , CuAl_2O_4 and ZnAl_2O_4 Spinel" 1982, J. Am.Ceram.Soc. 55[6] p.395-398
98. Chuei- Tang Wang, Lang-Sheng Lin y Sheng-Jennn Yang., "Preparation of MgAl_2O_4 via Freeze-Drying of Alkoxide Precursors" 1992, J.Am.Ceram.Soc. 75[8] p.2240-2243
99. Robert I.Sheldon, Thomas Hartman, Kurt E. "Cation Disorder and Vacancy Distribution in Non Stoichiometric Magnesium Aluminate Spinel" 1999, J.Am.Ceram.Soc. 82[12] p. 3293-98
100. K.Suresh y K.C.Patil, "Preparation and Properties of Fine Particles of Ni-Zn Ferrite" 1992, J.Solid State Chem. Vol.99, p.12-17.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

101. Scott Summerfelt y C.Barry Carter, "Kinetics of NiFe₂O₄ Precipitation" 1992, J.Am.Ceram.Soc.75[8] p.2244-2250
102. J.Cardá, S.Rodríguez y G.Monros., "Preparation and Characterization of Gels with Garnet structure" 1992, J.Non.Cryst.Solids. p.147-149
103. Zhi Jun Xiao y Brian S.Mitchell, "Mullite Decomposition Kinetics and Melt Stabilization in the Temperature Range 1900-2000°C" 2000 J.Am.Cer.Soc. 83[4] p.761767
104. G.C.Allen y K.R.Hallan, "X-ray Diffraction Studies of Solid Solutions Containing Transition Metal Spinel Oxides" 1995, Powder Diffraction, 10[3] p.289-293
105. H.C. O'Neill y W.A. Dollase, "Crystal Structures and Cation Distributions in Simple Spinel from Powder XRD" 1994, Phys.Chem.Minerals. Vol.20, p.541-555
106. L.V. Azaroff (1970) Elements of X-ray Crystallography, Mc Graw-Hill
107. M.F.C. Ladd and R.A. Palmer (1978) Structure Determination by X-ray Crystallography, Plenum Press
108. R.A. Young, "The Rietveld Method", International Union of Crystallography, Oxford Univ.Press. 1993.
109. Sakthivel A. y R.A.Young, "Program DBWS-9006 for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder" Georgia Institute of Technology, Atlanta., 1995.
110. Hill R.J., "X-ray Powder Diffraction Profile Refinement of Hercynite" 1984, American Mineralogist, Vol.69 p.937-942
111. K.EINimr y M.A. Ahmed., "Spectral Studies for Ferrites" 1994, J.Mater.Sci.Letters.Vol.13, p. 1500-1503

112. S.Ishida, M.Hayashi e I. Kato., "Spectroscopic Study of the Chemical State and Coloration of Chromium in Rutilo" 1990, Am.Ceram.Soc. 73[11] p.3351-3355
113. J.D. Swalen y J.F. Rabolt, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy" (J.Ferraro y L.Basile, editores) Vol.4, p.283, Academic Press, New York, 1985
114. Michael E.Brown., (1988) "Introduction to Thermal Analysis" Chapman and Hall
115. J.Preudhomme and P.Tarte., "Infrared Studies of Spinel" Spectrochimica Acta, Vol.27A, p.1817-1835
116. P.W. Hawkes (1982) Electron Optics and Electron Microscopy, Taylor and Francis, London
117. Sovestnova O.A., Strakov V.I., "Kinetics and mechanism of formation of chromites" 1997, Russian Journal of Applied Chemistry 70[11] p. 1815-1821
118. Verma H.C., Mohanty J.K., "Mössbauer Studies of Cation Distribution in Natural Chromites" 2001, Journal of Alloys and Compounds, Vol,326, p.132-136
119. J.H.White (1987) Inorganic Chemistry University of London Press Ltd. p.430-432
120. Howard W.Jaffe, Introduction to Crystal Field Chemistry, Cambridge University Press.1988 p.69- 73
121. Nakamoto Kazuo, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Wiley Interscience Pub. 1977, p.233-239
122. Ballhausen C.J. "Electronic Structure of Transition Metal Complexes" Mc Graw Hill, New York, 1980

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

123. K.H.Leong, "Morphological control of particles generated from the evaporation of solutions" 1987 J .Aerosol. Sci. V 01.18, p. 525-552
124. O'Neil H.St.C, Dollase W.A., "Crystal Structures and Cation Distribution in Simple Spinel from Powder XRD Structural Refinements" 1994, Physics and Chemistry of Minerals, Vol.20, p.541-555
125. A.B.P.Lever, I.M.Walker, R.Sheldon., Inorganic Chemistry 22 (1983) p.2252-2254
126. Brown G.E. "Olivines and silicate spinels"., Mineralogical Soc.of Am.Reviews in Mineralogy, 2a ed., 1982, p. 275- 392
127. Pish I.V. y Radion E.V. "Preparing Pigments by Precipitation" 1995, Glass Ceramic, Vol.52, No.3-4. p. 756- 760
128. O'Neill H. St C. y Navrotsky A., "Cation Distribution and Thermodynamic Properties of Binary Spinel Solid Solutions" 1984, American Mineralogist, Vol.69, p. 733- 755
129. Optical Spectroscopy in Reviews in Mineralogy, Vol.18, published by the Mineralogical Society of America. Cap.7
130. Nakamoto Kazuo, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Wiley Interscience Pub. 1977, p.233-239
131. O'Neill H St.C., "Temperature Dependence of the Cation Distribution in CoAl_2O_4 Spinel" 1994, European Journal of Mineralogy, Vol.6, p. 603-609
132. Nakamoto Kazuo, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Wiley Interscience Pub. 1977, p.233-239

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

133. Suresh K. Sampath y James F. Cordaro, "Optical Properties of Zinc Aluminate, Zinc Galate spinels" 1998 J. Am. Cer. Soc. 81[3] p.649-654
134. H.Rafa- Yuan y J.F.Cordaro, "Optical Reflectance of Aluminium Doped Zinc Oxide Powders" 1991, J. Appl. Phys. 69[2] p.959-963
135. Jeanette N., Roelofsen Ronald, C.Patterson, "Structural Variation in Nickel Aluminate Spinel" 1992 American Mineralogist, No.5-6 p. 522-526
136. Grims N.W. y Thomson P., "Space group symmetry and structure parameter refinement for magnesium aluminate spinel" 1981, Acta Cryst. A.37, C187, p.645-653
137. MacKenzie, K.J., Schmucker M., Smith M.E. "Evolution of Crystalline Aluminates from Gel Derived Precursors Studied by XRD and NMR" 2000, Thermochemica Acta, Vol.363, No. ERI-2, p.181-188
138. K.Ogura y K.Takamagari, "Mixed Valence Compounds" 1996, J.Chem.Soc. Vol.1.34, p.1519-1523
139. Nakamoto Kazuo, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Wiley Interscience Pub. 1977, p.233-239
140. Sun H., Li. Z.Y. "Magnetoresistance in ultrafine powders of manganites" 2001, Physical Review, 64[22] p. 2244- 2249
141. Drouet C., Alphonse P., Rousset A. , "New Spinel Materials for Catalytic Reactions, Non stoichiometric Nickel spinel manganites" 2000, International Journal of Inorganic Materials, Vol.2, No. ERS, p. 419-426

142. A.B. Devale y D.K.Kulkarni, "Structural, Electrical and X ray Spectroscopy investigations of NiMn₂O₄ Spinel" 1982 J.Phys.C. Solid State Phys. Vol.15 p.899-904
143. Charles R.Ross, David C.Rubie, Eleonora Paris, "Rietveld Refinement of the High Pressure Polymorph of Mn₃O₄" 1990, American Mineralogist Vol.75, p. 1249-1252
144. Mira J.Rivas, Hueso L.E., Rivadulla F. "Strong Reduction of Lattice Effects in Mixed Valence Manganites Related to Crystal Symmetry" 2002, Physical Review, 65 [2] p.24418-24422
145. C.F.Bohren y D.R. Huffman., "Absorption and Scattering of Light by Small Particles" Wiley-Interscience, New York, 1983, p. 12-19
146. Y.M.Chiang y W.D.Kingery "Grain Boundary Migration in Nonstoichiometric Spinel" 1990 J.Am.Ceram.Soc.73[5] p.1153-1158
147. Prince A., Remona A.M., Velmurugan S., "Disolution Behaviour of Mixed Ferrites and Chromites in Aqueous Solutions Containing Chelating Agents" 2000, Power plant Chemistry Vol.2, No.11, p. 645-650
148. Nakamoto Kazuo, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Wiley Interscience Pub. 1977, p.233-239
149. J.G.NA, S.J.Park, "Effects of Cation Distribution on Magnetic Properties in Cobalt Ferrite" 1993, J.ofMater.Sci.Lett. Vol.12, p. 961-962
150. Sherman W.F. and Wilkinson G.R. Advances in Infrared and Raman Spectroscopy", Heyden, London (1980)
151. Richard A. Eppler., "Cobalt Black Pigments" Cer. Bull., Vol.60, No.5 (1981) , p.563-565
152. Matthew A.Willard, Yuichiro Nakamura, David E.Lauhin y Michael E.McHenry,

"Magnetic Properties of Ordered and Disordered Spinel Phase Ferrimagnets" 1999,
J. Am. Ceram. Soc. 82[12] p.3342-3346

153. M.A.Ahmed, M.K.El Nimr., "Spectral Studies for Cobalt Ferrites" J.of Mat.Sci.Lett. 13
(1994), p.1500-1503

154. Minghua Zhou, José M.Ferreira, Antonio Fonseca, "Coprecipitation and processing of
Mullite Precursor Phases" 1996, J.Amer.Ceram. 79[7] p.1756-1760

155. J.Moyer, A.Prunier Jr., N.Hughes, R.Winterton, "Synthesis of Oxide Ceramics by Aqueous
Coprecipitation" 1986, in Better Ceramics through Chemistry II, Proceedings of the Materials
Research Society Symposium (Palo Alto,CA, abril,1986) editado por C.Brinker y D.Clark.
Materials Research Soc.

156. Nakamoto Kazuo, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds
Wiley Interscience Pub. 1977, p.233-239

157. Peelamedu, R.D.; Roy R.; Agrawal D. " Anisothermal Reaction Synthesis of Garnets,
Ferrites and Spinels in Microwave Field" 2001, Materials Research Bulletin, Vol.36,No.ER15,
pg.2723-2739

158. Bokovikova T.N, Dvadanenko M.V. "Synthesis of Garnets by Coprecipitation from
Aqueous Solutions" 2001 Russian Journal of Applied Chemistry, 74[5] p. 890-893

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN