

10521
2



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

PIGMENTOS AZULES DE COBALTO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

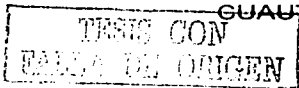
P R E S E N T A :

ALEJANDRO CANALES CANALES

ASESORA: M. EN C. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO.

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MÉXICO.

2003



A



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES**

UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Pigmentos Azules de Cobalto

que presenta el pasante: Alejandro Canales Canales
con número de cuenta: 955552-2 para obtener el título de :
Ingeniero químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 20 de Septiembre de 2002

PRESIDENTE Dr. Juan Manuel Aceves Hernández

VOCAL M. en C. Ana Leticia Fernández Osorio

SECRETARIO Q. Victoria Hernández Palacios

PRIMER SUPLENTE I. Q. Gilberto Atilano Amaya Ventura

SEGUNDO SUPLENTE M. en C. Ines Nicolas Vázquez

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

B

AGRADECIMIENTOS

A DIOS

A MIS PADRES

EULALIA CANALES SÁNCHEZ
CIRILO CANALES VIDAL

A quien agradezco su apoyo ilimitado, paciencia y su confianza, para poder alcanzar la meta trazada.

AMI ESPOSA

ODILIA CABALLERO RAMÍREZ

Por su amor y comprensión, por motivar mis aspiraciones y proyectos por compartir juntos nuestros sueños y anhelos.

AMI HIJA

INGRID ALESSANDRA

Por contagiarme mi vida de alegría, ternura, risa y amor.

AMIS HERMANOS

CATALINA Y EULALIA
MARICELA Y ISMAEL
GERARDO.

Por su apoyo incondicional, por su amistad y cariño por que todos creyeron en mi.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A la **M.en.C. ANA LETICIA FERNANDEZ OSORIO**, por su colaboración, la cual fue parte fundamental en las bases de este trabajo además, de que siempre me resolvió dudas y me tubo paciencia para la realización de este trabajo. Gracias por amistad.

A los **Sinodales**, por su paciencia en la lectura de este trabajo, así como en sus valiosos comentarios.

Finalmente, agradezco a la **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO**, por haberme dado la oportunidad de realizarme profesionalmente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INDICE

	Pág
Introducción	1
Objetivos.....	6
CAPITULO I. Antecedentes.....	7
1.1 Características.....	7
1.2 Propiedades químicas y físicas de los pigmentos.....	10
1.3 Clasificación de pigmentos.....	14
1.4 Estructura cristalina de espinelas.....	20
1.5 Desarrollo del color en espinelas	30
CAPITULO II. Procesos de fabricación de pigmentos de cobalto.....	43
2.1 Proceso en estado sólido.....	43
2.2 Proceso en solución acuosa.....	45
CAPITULO III. Parte experimental.....	52
3.1 Síntesis de los pigmentos CoCr_2O_4 , CoAl_2O_4 , CoMn_2O_4	52
3.2 obtención de difractogramas.....	56
3.3 Determinación de tamaño de partículas	58
3.4 Obtención de espectros de refractancia difusa	59
3.5 Obtención de micrografías.....	61
CAPITULO IV. Discusión de resultados.....	62
CAPITULO V. Conclusiones.....	67
Bibliografía.....	69

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Handwritten mark

INTRODUCCIÓN

Los colores representan un papel muy importantes en nuestras vidas.

Casi todo lo que vemos tiene color, sea por la misma naturaleza o sea producido por el ser humano.

El color es una característica muy importante de muchos productos cerámicos,

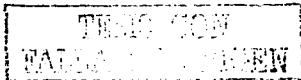
La función de los pigmentos es la de proteger y embellecer cualquier tipo de superficie.

La fabricación de cerámica es un arte y una ciencia donde son usados materiales inorgánicos que están sujetos a altas temperaturas durante su fabricación [1]

Los pigmentos cerámicos producidos y comercializados como polvos finos, son una parte integral de la industria química, se usan para colorear plástico, fibras, hules, vidrio, cemento, esmaltes y como recubrimiento de cuerpos cerámicos; también se aplican en tintas impresoras, cosméticos, marcadores y lápices de colores. En todas estas aplicaciones los pigmentos son dispersados, pero no disueltos en el medio que van a colorear formando una mezcla heterogénea.

Los procesos de manufactura de productos cerámicos generalmente requieren de altas temperaturas, (arriba de 1100° C) y por lo tanto requieren pigmentos que sean estables a estas temperaturas

Los pigmentos inorgánicos son estables a temperaturas elevadas y resisten el ataque de sistemas químicos corrosivos, es debido a ésto que su aplicación principal es sobre materiales cerámicos [2]



De aquí en adelante serán referidos como pigmentos cerámicos. Los pigmentos cerámicos tradicionales aparecen en los primeros productos cerámicos de los egipcios y los chinos A.C. y sus formulaciones son ampliamente conocidas, los pigmentos actuales caracterizados por su limpieza de color, son formulaciones estrictamente guardadas, la mayor parte de ellas han sido producto de una experiencia mas que de un desarrollo científico.

Los pigmentos son materiales simples, ellos son óxidos, sulfuros, cromatos, silicatos, fosfatos y carbonatos.

La forma en que se producen a nivel industrial generalmente se basa en mezclar los óxidos requeridos y llevarlos a temperaturas muy altas, (lo que implica altos costos de producción) la requerida para llevar a cabo reacciones químicas en estado sólido, obteniéndose tamaños grandes de partículas, a las cuales hay que aplicarles moliendas de tiempos largos generando con esto contaminación en la mayoría de los pigmentos, recientemente la investigación en este campo se ha dirigido hacia nuevos procesos donde permitan sintetizar pigmentos a bajas temperaturas, usando diferentes métodos de sol-gel.

En este trabajo se muestra un método alternativo de preparación en donde no se requieran altas temperaturas y se obtengan los tamaños de partículas requeridos para usarse como pigmentos, se evalúa la viabilidad técnica, económica y medio ambiental de estos nuevos pigmentos y perfeccionando el color del pigmento que puede producirse.

La estabilidad térmica y química de las espinelas reside en el compacto retículo de átomos del oxígeno alrededor de cationes, que permanece estable incluso cuando los cationes son eliminados o reemplazados [3]



Los pigmentos con estructura de tipo espinela presentan temperaturas de fusión cercanas a los 2000° C, a esto se debe su estabilidad química a temperaturas elevadas.

La estructura de tipo espinela la presentan aproximadamente 130 compuestos de los cuales 30 son sulfuros y los demás son óxidos.

En la naturaleza, los pigmentos cerámicos contribuyen al color de rocas y minerales.

En los pigmentos cerámicos el color se debe a que las partículas del pigmento absorben ciertas porciones de luz visible mientras otras dispersan el resto de la radiación.

En los pigmentos de tipo espinela el color se debe a transiciones electrónicas en niveles desapareados, las cuales presentan bandas de absorción en la región visible e infrarroja próximo del espectro electromagnético.

La distribución de cationes en la celda unitaria se discute en términos de la teoría del campo cristalino, por presentarse enlaces iónicos en la estructura, es esta distribución, aunada al tamaño de partícula lo que definirá en gran manera el color y el tono del pigmento.

Entre los pigmentos de alta temperatura se encuentran los denominados espinelas que son óxidos con este tipo de estructura cristalina.

Las características más importantes de los pigmentos se deben a sus propiedades ópticas, estas son determinadas por las propiedades físicas del pigmento (estructura cristalina, tamaño de partícula, forma, aglomeración, etc.) y por las propiedades químicas (composición química, estabilidad, pureza, etc [4].



Es una estructura cúbica de empaquetamiento compacto, con 32 átomos de oxígeno como átomos empacantes, los cuales generan 32 sitios octaédricos y 64 sitios tetraédricos, de los cuales $1/8$ de sitios tetraédricos y $1/2$ de sitios octaédricos son ocupados por cationes divalentes y trivalentes, el grupo espacial que representa la estructura es el $Fd\bar{3}m$.

Algunos pigmentos cerámicos conocidos con estructura de espinela son: Fe_3O_4 , negro; $MgFe_2O_4$, rojo; $CdCr_2O_4$, verde; $CdFe_2O_4$, amarillo; $FeCr_2O_4$, negro.

En general los óxidos con estructura de espinela que se utilizan como pigmentos cerámicos son: aluminatos, cobaltitas, ferritas, manganitas y cromitas.

La historia es rica en ejemplos de usos de pigmentos inorgánicos, la conservación de dibujos primitivos realizados en épocas prehistóricas desde hace 30 000 años, encontrados en muros de cuevas al sur de Francia y norte de España demuestran que una de las características importantes de los pigmentos cerámicos es su larga estabilidad a través del tiempo [5].

Es posible que el hombre prehistórico fuera el primero que produjo artículos de uso doméstico, formados de barro que eran muy resistentes a las altas temperaturas al preparar sus alimentos, almacenar agua y para uso general.

El arte de fabricar alfarería hecha de barro que resistía altas temperaturas, es una de las tecnologías más antiguas usadas por el hombre.

El color de estos fragmentos varía de rojizo a café y hasta llegar a grisáceo, dependiendo de las impurezas del barro, sin embargo el hombre aprendió a utilizar las diferentes coloraciones de los materiales en crudo, el objetivo era dar un efecto decorativo y hacer más atractiva la cerámica. La cerámica como resultado de este esfuerzo muy pronto apareció en Egipto, Asia



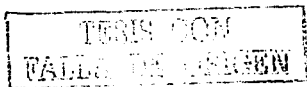
menor, posteriormente Grecia exhibe progresos y reafirma las aplicaciones técnicas y detalles de ornamentación [6].

En ese tiempo el alfarero empezó a usar la naturaleza, donde aparecieron en la tierra los primeros pigmentos semejantes (ocher, sienna, umber y negro magnético), que presentaban color en el cuerpo del barro que ellos usaban para colorear.

Al principio solo eran polvos que se usaban para colorear varios medios, esta definición se fue expandiendo y en 1990 había muchos materiales en polvo metálico que tenían propiedades magnéticas o anticorrosivas, esto se hizo internacional y al ver que incrementaba su valor a los materiales, impartándole algunas propiedades especiales dependiendo del pigmento, solo algunas clases fueron usadas como materia prima para preparar otros pigmentos químicamente, por ejemplo Fe_2O_3 , TiO_2 , etc.

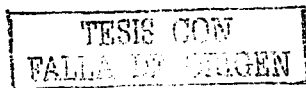
El efecto del ataque atmosférico también fue relacionado y efectivamente el uso no afecta al tono del color

La síntesis de pigmentos inorgánicos se remonta a 2000 A.C, las cuales se caracterizaban por mezclar y calcinar silicato de cobre, más tarde a mitad del siglo XVI, se empezó a colorear el vidrio con óxido de cobalto, y a mediados de 1550 apareció el aluminato de cobalto. [8]



LOS OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO SON:

- Sintetizar los pigmentos de CoAl_2O_4 , CoMn_2O_4 y CoCr_2O_4 por el método de Sol-Gel y posterior calcinación.
- Identificar sus estructuras cristalinas y sus tamaños de partículas mediante la técnica de difracción de rayos X.
- Determinar su color mediante espectroscopia (U.V-Visible, I.R. cercano).
- Analizar la morfología de partículas mediante SEM (Microscópica electrónica de barrido).



CAPITULO 1 ANTECEDENTES

1.1. CARACTERÍSTICAS.

Los pigmentos cerámicos son partículas inorgánicas coloridas, en forma de polvos finos de un tamaño entre 1-10 μm .

Tal vez el aspecto más interesante de muchos compuesto de coordinación es el que exhiban varios colores como el azul de Prusia por ejemplo, este pigmento se ha usado por mas de dos siglos.

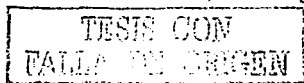
El color resulta en los pigmentos, cuando las partículas absorben una cierta cantidad de luz visible del espectro, dispersando el resto.

La opacidad del pigmento esta en función del tamaño de partícula, de la diferencia entre el índice de refracción del pigmento y del medio.

Los pigmentos tienen tamaños de partículas entre 0.16 - 0.28 μm , por lo que estas tienen la mayor dispersión de la luz visible, en aglomeraciones las partículas de los pigmentos pueden ser afectadas por la opacidad.

Se ha estudiado sobre la optimización del tamaño de partícula y la distribución del tamaño. La mayoría de las propiedades de los pigmentos son medidas por un análisis elemental, el contenido de impurezas, estructura cristalina, tamaño de partícula, densidad y área de su superficie. Estos parámetros son medidos al producirse los pigmentos para poder tener un mejor control en su producción [9].

Las propiedades del color en los pigmentos son evaluadas por la dispersión, dependiendo del medio donde se desarrolle el color, como por ejemplo, plásticos, cerámica, vidrio, etc. Algunas características que incluye el color



son: Poder tintóreo, poder cubriente, opacidad, estabilidad, etc. La dispersión en el medio y las condiciones de proceso ponen las condiciones para obtener buenos resultados. Algunas de estas características son trascendentes en algunas aplicaciones específicas, por esta razón muchas de estas especificaciones de prueba son desarrolladas por los proveedores y sus clientes.

El contenido de impurezas puede ser determinado por un análisis químico instrumental, el uso de métodos instrumentales analíticos, es creciente por que es usado fácilmente y puede automatizarse, para determinar pequeñas concentraciones de algunos elementos.

La espectroscopia de absorción atómica y fluorescencia de rayos X son métodos muy útiles, como técnicas instrumentales en la determinación de la composición química de los pigmentos inorgánicos. El análisis químico determina los componentes y llevan a determinar la estructura del pigmento.

La detección de elementos semejantes, como son los metales pesados que se encuentra como impurezas en la estructura cristalina, puede realizarse por difracción de rayos X.

Químicamente los pigmentos pueden contener algunos componentes semejantes a los óxidos por ejemplo. (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , etc.) o varios compuestos.

Un buen pigmento contiene colorantes de una sola fase [10,11].

En cerámica las fuentes principales de color son compuestos inorgánicos.

Existen muchos elementos cuyos compuestos pueden aparecer coloreados.

En las pastas cerámicas donde reaccionan estos pigmentos algunas veces no llegan a completarse, no pueden predeterminarse con éxito la interacción de un agente colorante con otros constituyentes de la pasta.



Por ello, es deseable introducir el agente colorante en una forma que resista el ataque y se ha encontrado que los cristales que poseen la misma estructura que el mineral espinela, $MgO \cdot Al_2O_3$, son más resistentes a silicatos, boratos, etc., que otros compuestos.

La estructura de la espinela es distinta de los silicatos y boratos. Aunque es un óxido complejo los enlaces entre los átomos de oxígeno y los cationes presentes son esencialmente iónicos, los iones oxígeno son mucho mayores que la mayoría de los cationes y forman una estructura de relleno compacto cuyos intersticios están ocupados por los iones positivos más pequeños [12].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.2 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS PIGMENTOS

El valor de los pigmentos resulta de sus propiedades físicas y químicas, dentro de las propiedades físicas se encuentran, (la estructura cristalina, tamaño de partícula distribución, forma de la partícula, aglomeración, etc.) y dentro de las propiedades química (composición química, pureza, estabilidad, etc.) Las dos más importantes (físicas-ópticas) ventajas de los pigmentos son las que le dan la capacidad de dispersar el color en el medio y opacarse [13].

El tamaño de partícula y la distribución son dos propiedades importantes, que afectan al poder cubriente, al brillo y a la tersura de la película. puesto que la mayoría de las partículas de los pigmentos son mas o menos redondas, normalmente sus tamaños tienen un promedio entre 0.1 y 10 μm .

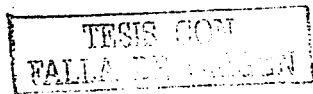
El tamaño de partícula no es por desgracia el único factor que gobierna la facilidad con que se puedan producir acabados suaves y brillantes mediante los métodos modernos de dispersión de pigmentos. Estas partículas tienden a **aglomerarse** como racimos de uvas a causa de ciertas fuerzas de cohesión, por eso el tamaño efectivo de las partículas de los pigmentos es a menudo mucho más grande. Es evidente que esta aglomeración puede disminuir la intensidad y el poder cubriente.

La facilidad con que los aglomerados de pigmentos se pueden separar mediante la dispersión en los vehículos del recubrimiento, se llama **dispensabilidad**.

La palabra "textura" se usa a menudo para describir los efectos de la combinación del tamaño de las partículas, de la aglomeración y de la dispersabilidad. Se dice que un pigmento tiene buena textura cuando contiene solamente partículas primarias pequeñas o aglomerados que se separan rápidamente mediante un esfuerzo moderado de molienda y se obtiene una intensidad aceptable así como brillo, poder cubriente y tersura de la película protectora [14].

Poder cubriente. Cuando un recubrimiento de superficie no cubre completamente el sustrato al cual se aplica, lo que realmente sucede es que la luz incidente penetra en la película, pasa a través de ella, se refleja en el sustrato, atraviesa otra vez la película, cruza la interfase aire-película y llega al ojo del observador. Los pigmentos de recubrimiento cubren por reflexión, refracción, difracción o absorción de la luz incidente.

Los pigmentos deben tener índices de refracción mucho más altos que la proporción aglomerante de la película para cubrir por refracción y reflexión. Cuando los rayos de luz inciden en una pintura blanca pigmentada con un blanco de gran poder cubriente, tal como el dióxido de titanio, algunos de los rayos vuelven de la interfase película-aire, al aire. El resto penetra en la película con alguna refracción debido al índice de refracción del aglomerante. En la película los rayos de luz chocan con los millones de partículas del pigmento en todos los ángulos de incidencia y se refractan y se reflejan en todas las direcciones a medida que penetran o abandonan estas partículas del pigmento. Hay también una gran cantidad de luz difundida por difracción. Esta difusión de los rayos de luz incidentes producen el recubrimiento. Cuando mayor es la diferencia entre los índices de refracción de las partículas del pigmento y del aglomerante, mayores son los ángulos



de refracción cuando los rayos de luz penetran en las partículas, mayor es la difusión de los rayos de luz y mejor es el poder cubriente [15].

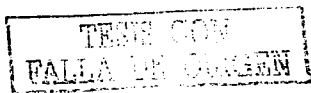
Solidez. Es la resistencia que tienen los pigmentos respecto de los agentes naturales. Muchos colores no resisten largo tiempo la acción de las radiaciones solares, sobre todo aquellos cuyo tono se ha avivado por adición de materias colorantes orgánicas, naturales o artificiales. Los pigmentos inorgánicos contienen elementos que absorben luz visible por lo tanto pueden mejorar la capa.

La acción de los agentes químicos sobre colores es muy variada, pues depende de la naturaleza de aquellos y de la composición química de estos [16].

TESIS CON
FALLA DE ENTREN

PROPIEDADES PRINCIPALES DE LOS PIGMENTOS:

1. **Poder cubriente:** Esta directamente relacionado con el fenómeno de absorción/reflexión de la luz, el cual origina que se opaque el sustrato (índice de refracción).
2. **Poder tintóreo:** Es la cualidad que posee el pigmento de impartir el color.
3. **Resistencia a la luz:** Estabilidad del color al ser expuesto a la acción de la luz.
4. **Resistencia al calor:** Estabilidad del pigmento a los cambios causados por la acción de altas temperaturas.
5. **Resistencia a productos químicos:** estabilidad del pigmento a la acción de ácidos y álcalis.
6. **Absorción de aceite:** Cantidad de vehículo que necesita el pigmento para llenar los espacios entre sus partículas.
7. **Peso específico:** peso del pigmento con relación al peso del agua.
8. **Dureza/Dispersión:** Facilidad del pigmento para incorporarse (dispersarse) en el medio en que se use.
9. **Tamaño de partícula:** Homogeneidad en la distribución del tamaño de partícula del pigmento.
10. **Reología (tixotropía):** Propiedades de flujo en un pigmento dispersado por la formación de floculos.



1.3 CLASIFICACION DE PIGMENTOS

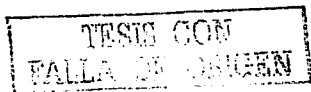
La mayoría de pigmentos cerámicos son producidos sintéticamente.

Varios pigmentos de óxidos han sido recientemente clasificados según su estructura cristalográfica. Estas estructuras varían significativamente en el rango de concentración de los óxidos constituyentes y de los cationes que pueden ser sustituidos. Este efecto es particularmente evidente en algunas clases de espinelas como pueden ser pigmentos azules, verde, rosas, castaños y negros. La variación colorida de esta clase de estructuras a sido de gran importancia practica y se clasifican de acuerdo a la figura 1.3.0.

La preparación en el laboratorio de estos materiales puede ser simple, sin embargo la producción en gran escala es problemática y demandan atención los procesos de manufactura. Ésto se debe a que la aplicación útil de los pigmentos cerámicos es determinada por sus propiedades físicas y químicas, tamaño de partícula, forma y propiedades de superficie son tan importantes como la composición química [17,18]

En este trabajo se eligieron los pigmentos de tipo espinela por ser coloreados y por que presentan la mayor estabilidad térmica (son estables arriba de 2100°C)

Los pigmentos inorgánicos pueden existir en varias estructuras cristalinas, estos se pueden clasificar como pigmentos que han sido producidos por la naturaleza y algunos producidos sintéticamente, que han sido de gran utilidad.



Pigmentos cerámicos de zirconio.

Son relativamente nuevos, el azul, descubierto en 1948, el amarillo en 1950 y el rosa en 1960, son derivados del $ZrSiO_4$ con estructura tetragonal, la estructura es ligeramente distorsionada, se utilizan en formulaciones de alta temperatura y se usan también como opacificadores en porcelanas y recubrimientos vítreos, el silicato de zirconio sirve como red huésped para varios cromóforos, tales como vanadio, praseodimio y hierro.

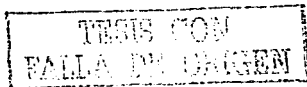
$ZrO_2 + SiO_2 \rightarrow ZrSiO_4$ se forma durante la preparación del pigmento por reacción a temperaturas elevadas, el rosa coral se debe a inclusiones de Fe_2O_3 en la red de $ZrSiO_4$; Inclusiones de Cr_2O_3 generan un pigmento verde [30]

Pigmentos de vanadato de bismuto.

De fórmula $BiVO_4$ de color amarillo, patentado por Du Pont en 1978, debido al alto costo del bismuto, no competía con el cromato de plomo también de color amarillo, y por muchos años fue solo curiosidad de laboratorio, pero en 1995, debido a regulaciones ambientales para el cromato de potasio, se desarrolla a nivel industrial por precipitación química y por métodos de calcinación a temperaturas elevadas, la reacción de precipitación es:



No es estable térmicamente ni químicamente y debe ser encapsulada [31]



Pigmentos de Cr^{3+} .

Cr_2O_3 , presenta resistencia química en ambientes ácidos y alcalinos, y es estable térmicamente; se usa en cementos, concretos, recubrimientos industriales, es resistente a la vulcanización, se usa en la pigmentación de hule. Presenta una característica especial, refleja radiación I.R. por lo que es usado ampliamente en formulaciones de camuflaje en aplicaciones militares [32].

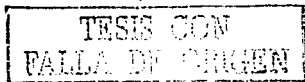
Pigmentos ultramarinos.

Derivados del material lazurita, una piedra semipreciosa, fue fuente natural del azul ultramarino por muchos años, actualmente, los pigmentos sintéticos ultramarinos presentan color; azul, rosa, violeta. Químicamente son aluminatos complejos de sodio, que presenta estructura de zeolita, son preparados a partir de: Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 los cuales reaccionan a temperaturas altas.

Se usan en tintas impresoras, textiles, hules, colores para artistas, cosméticos y dan color a gránulos de techos [33].

Pigmentos azules de cianuro de hierro.

Conocido como azul de Prusia, es uno de los más antiguos pigmentos inorgánicos producidos industrialmente, químicamente se basa en el anión $[\text{Fe}^{2+}[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]]^-$ se obtiene por precipitación de la reacción entre



ferrocianuro de amonio y sulfato ferroso y se usa exclusivamente en tintas impresoras [34].

Estos pigmentos no son estables térmicamente, en este trabajo se estudian los pigmentos azules que son térmicamente estables a temperaturas de 1400° C.

El objetivo en este trabajo es mostrar un método alternativo de preparación por el método de Sol-Gel y posterior calcinación.

En donde no se requieran altas temperaturas y se obtengan los tamaños de partículas requeridos para usarse como pigmentos, Se Identificara sus estructuras cristalinas y sus tamaños de partículas mediante la técnica de difracción de rayos X.

Evaluar la viabilidad técnica, económica y medio ambiental de estos nuevos pigmentos y perfeccionar el color del pigmento que puede producirse, asi como determinara su color mediante espectroscopia.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

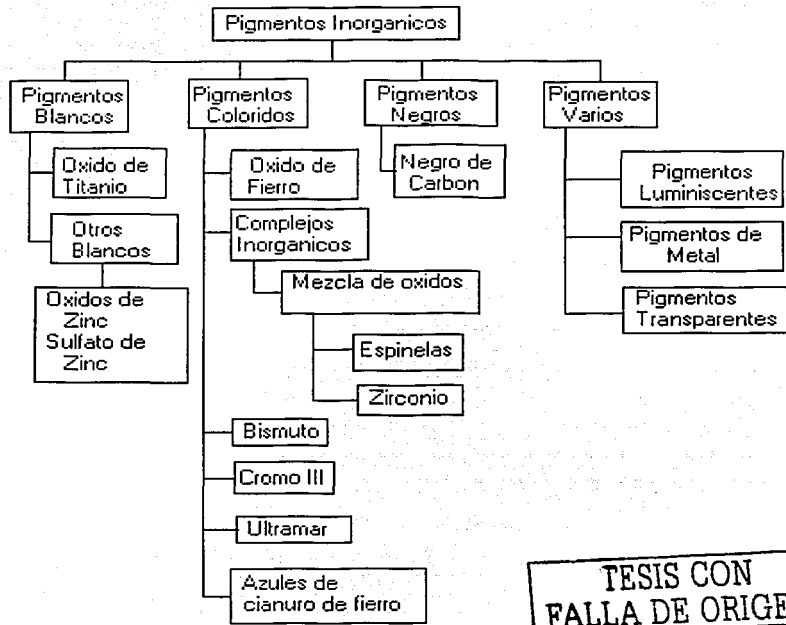


FIGURA 1.3.0. CLASIFICACION DE PIGMENTOS CERAMICOS

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PIGMENTOS INORGÁNICOS:

Litargirio	* PbO
Minio	* Pb ₃ O ₄
Amarillo cromato básico de zinc	* ZnCrO ₄ . K ₂ O.H ₂ O
Amarillo cromato de estroncio	* SrCrO ₄
Oxidos de hierro	* Fe ₂ O ₃ , FeOOH, Fe ₃ O ₄
Oxidos de metales (Alta temperatura)	* Cr, Co, Mn, V, Ni, etc.
Amarillo cromo	* PbCrO ₄ / PbSO ₄
Naranjas de molibdato	* PbCrO ₄ / PbMoO ₄ / PbSO ₄
Naranjas cromo	* PbCrO ₄ / PbO
Ferrocianuros	* Fe (NH ₄) [Fe (CN) ₆] . H ₂ O
Verdes cromo	* mezcla Am-Cromo / Ferrocianuro
Azul ultramar	* Aluminio-silicato Na y S
Blancos:	TiO ₂ / BaSO ₄ / ZnO / CaCO ₃
Caolin	Al ₂ (SiO ₃) . H ₂ O
Talco / Yeso	MgSiO ₃ . H ₂ O / CaSO ₄ . 2H ₂ O
Metalicos	Aluminio y aleaciones Cu / Zn
Fosforescentes:	CaS - SrS / BiCu
Azul	ZnS / Cu
Verde	ZnS - CdS / Cu
Amarillo	

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.4 ESTRUCTURA CRISTALINA DE ESPINELAS

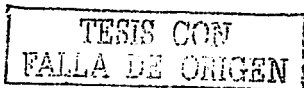
Los pigmentos objeto de este trabajo, presentan estructura tipo de espinela. La espinela mineral ocurre en forma monocristalina de octaedros de colores que van desde el rojo, rosa, violeta, azul, naranja, amarillo, café, negro y blanco.

Los pigmentos de espinela, son extensamente usados en la industria cerámica y de plástico, más de la mitad están reportados como color oscuro, cafés y negros; la mayoría de ellos se preparan por calcinación de óxidos precursores, entre $900 - 1100^{\circ} \text{C}$ [29].

Los compuestos de tipo espinela que se utilizan como pigmentos cerámicos son: aluminatos, cobaltitas, ferritas, manganitas y cromitas.

La espinela es una celda cúbica centrada en caras que, contiene 32 aniones. El grupo espacial que la representa es $Fd\bar{3}m$, con cationes que ocupan las posiciones especiales $8a$ y $16d$. Los aniones ocupan en general posiciones $32e$, se requiere un parámetro adicional, generalmente designado como u y se conoce que en los óxidos de espinela que es el parámetro del oxígeno, es un parámetro que representa la posición de los iones oxígeno dentro de la estructura para su completa descripción. Si el origen de la celda se toma en el centro de su simetría, entonces u queda entre aproximadamente 0.24 (para espinelas de silicato) y 0.275. Para un valor de u igual a 0.250 los aniones forman una estructura de empaquetamiento compacto, y definen la coordinación de un tetraedro regular en el poliedro por sitios $8a$ (punto de simetría $43m$) y un octaedro regular por sitios $16d$. ($m\bar{3}m$) [19].

La distancia del catión-anión en sitios octaédricos es 1.155 veces más grande que la longitud catión-anión en sitios tetraédricos. Conforme u



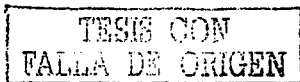
aumenta, los oxígenos se desplazan en la dirección [111], causando una ampliación en los sitios tetraédricos a costa de los octaédricos. Sin embargo, en los seis enlaces las distancias no cambian, permanecen igual. La distancia del catión al anión, R, esta dada por lo tanto por,:

$$R_{tet} = a [3(u - 1/8)]^{1/2}$$
$$R_{oct} = a (3u^2 - 2u + 3/8)^{1/2}$$

De esta manera la longitud de enlace entre el octaedro y tetraedro pueden usarse para determinar los dos parámetros estructurales, a y u. [20].

La espinela con formula general AB_2O_4 la cual consta de una distribución ECC (empaquetamiento cúbico compacto) de oxígenos en la cual 1/8 de los intersticios tetraédricos (A) y 1/2 de los intersticios octaédricos (B) está ocupados por cationes. Todas las espinelas contienen dos cationes diferentes o al menos dos valencias diferentes del mismo catión en la relación 2 : 1. Se clasifican en normales o inversas, según la posición en la que se alberga el catión más abundante. Si se aloja en la posición octaédrica se llama normal. Si se divide por igual entre las posiciones octaédrica y tetraédrica, la espinela es inversa.

Las capas ECC de oxígeno están apiladas paralelamente a [111] dando lugar a capas alternativas de emplazamientos octaédricos y tetraédricos. Los octaedros ocupados comparten aristas, formando filas y planos paralelos al [111] de la estructura, y los tetraedros proporcionan enlaces cruzados entre capas de octaedros (Fig. 1.4.0.). En la figura puede apreciarse un esquema plano de una capa de oxígeno paralela a [111] y su coordinación con cationes [21].



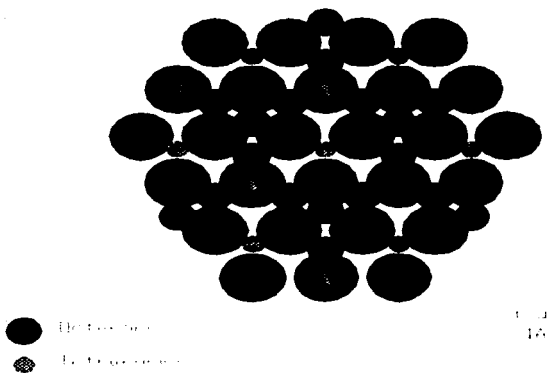


Fig. 1.4.0. Capa empaquetada compacta de oxígeno en la estructura de la espinela, proyectada sobre el plano (111). Las esferas grandes son oxígeno y a uno y a otro lado de la capa de oxígeno pueden verse las capas de cationes.

En la fórmula general de la espinela (AB_2O_4), el emplazamiento tetraédrico más pequeño A está ocupado normalmente por Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , y el octaedro más grande B lo está por Al^{3+} , Cr^{3+} , ó Fe^{3+} . Los poliedros de coordinación situados alrededor de los diversos cationes en la espinel no son los que podrían predecirse sobre la base de los tamaños iónicos de los

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

caciones. Como el Mg^{2+} es mayor que el Al^{3+} , sería de esperar que el Mg se presentase en la posición octaédrica B y el A lo hiciese en la tetraédrica A. sin embargo, en la estructura de la espinela normal (por ej. $MgAl_2O_4$), los conceptos generales de la relación de radios no se cumplen; en efecto, el catión mayor se sitúa en el poliedro más pequeño y viceversa. Solo cuando se consideran las energías de estabilización del campo cristalino en lugar de los aspectos geométricos del ión, resulta evidente el por que el catión mayor ocupa las posiciones tetraédricas[22].

Ver figura 1.4.1.

Así como los dos tipos extremos de comportamiento exhibieron por espinela normal e inversa, el rango completo de distribución del catión intermedio puede evaluarse de manera simple usando un parámetro x que corresponde a la fracción de iones A en sitios octaédricos, la distribución del catión en la espinela y el grado de inversión x tiene que estudiarse y considerar en detalle.

Varios factores influyen en x , incluyendo el sitio de preferencia del ión, tamaño de la partícula, el tipo de enlace, campo de estabilización de energía del cristal [23].

Normal	$[A^{2+}]^{tet} [B^{3+}]^{oct} O_4$,	$x = 0$
Inversa	$[B^{3+}]^{tet} [A^{2+}, B^{3+}]^{oct} O_4$,	$x = 1$
Aleatoria	$[B^{3+}_{0.67} A^{2+}_{0.33}]^{tet} [A^{2+}_{0.67} B^{3+}_{1.33}]^{oct} O_4$	$x = 0.67$

En la tabla (1.4.0.) se muestra algunos compuestos con estructura de espinela

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

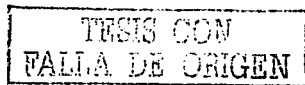
La estructura espinela tiene un esquema de coordinación semejante al de los silicatos de la serie del olivino, Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 , esta serie de composición puede representarse por $X^{2+}Y^{+1}O_4$. Aunque esta fórmula no coincide con la de la espinela $A^{2+}B^{3+}O_4$, en ambos casos la carga global del catión es idéntica. Si se compara la estructura de un olivino Mg-Fe con la de una posible espinela Mg-Fe, se observa que la de esta última es un 12% más densa que la del olivino de igual composición. Esto nos lleva a la conclusión de que la forma espinela del olivino debe abundar en el manto terrestre debido a las altísimas presiones existentes.

Las estructuras de los materiales transitorios inorgánicos son gobernados por varios principios. En primer lugar, la distancia del cercano vecino catión-anión, casi totalmente determina la energía de la celosía de un material sólido iónico, es más en una coordinación de poliedro prefiere a los aniones que rodea cada catión en las fases sólidas iónicas son casi totalmente determinado por la proporción del tamaño iónico del catión. Además la estructura se puede construir de cualquier combinación de cationes y aniones por que están sujetos a las reglas de neutralidad electrostática. El resultado de estos principios es que para ser usada una o dos estructuras existen para cualquier estequiometría dada y el tamaño iónico de los materiales que eso los acomodaran.

Por ejemplo la clasificación de espinelas contiene 19 pigmentos se restringe a esos materiales la estequiometría de A_2BX_4 con:

$$0.06nm < r_A < 0.100nm$$

$$0.055nm < r_B < 0.100nm$$



Donde r_A y r_B son los radios iónicos respectivamente, y X es oxígeno. En la siguiente tabla (1.4.1.) se muestran los radios iónicos de elementos de transición [24].

Cristalografía. Isométrico; $4/m\bar{3}2/m$. Normalmente en cristales octaédricos o en octaedros maclados (macla de la espinela) (Fig.1.4.2. a, b). Los dodecaedros pueden presentarse como pequeñas truncaduras pero otras formas son raras. También en masa o como granos irregulares.

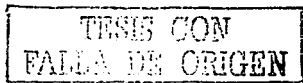
Lo largo de la celda es, $a = 8.08\text{Å}$, también consta de ocho unidades en su fórmula ($Z = 8$) correspondiendo a $Mg_8Al_{16}O_{32}$.

Propiedades físicas. H = 8 (dureza). G = 3,5-4,1. (peso específico). G = 3,55 para la composición teórica. No metálico. Brillo vitreo. Varios colores: blanco,

rojo, azul, verde, pardo o negro. Raya blanca. Normalmente, translucido, puede ser claro y transparente. Optico: $n = 1,718$.

Composición. MgO 28,2 % ; Al_2O_3 71,8%. El magnesio puede estar sustituido en todas proporciones por hierro ferroso, cinc y menos frecuente por el manganeso. El aluminio puede estar sustituido en parte por hierro Erico y cromo. La espinela magnesiana casi pura, de color rojo claro, se conoce como rubi espinela. El pleonasto es la espinela ferrosa, de color verde oscuro a negro y la picotita es la espinela crónica, amarillenta a pardo verdosa.

Diagnostico. Se reconoce por su dureza (8), sus cristales octaédricos y su brillo vítreo. La espinela de hierro se distingue de la magnetita por su carácter no magnético y raya blanca. Infusible. El mineral en polvo muy



fino se disuelve completamente en la perla de la sal de fósforo (con lo cual se prueba la ausencia de silice).

Yacimiento. La espinela es un mineral metamórfico corriente, que aparece incluido en calizas cristalinas, gneis y serpentinas. También como mineral accesorio en muchas rocas ígneas oscuras. La espinela frecuentemente se forma como mineral metamórfico de contacto asociado a la flogopita, pirrotina, condrodita y grafito. Se halla frecuentemente en las arenas de los riachuelos, donde se ha conservado debido a su resistencia física y propiedades químicas[25].

La estructura de la espinela se encuentra para compuestos AB_2O_4 de tres tipos: 1) A^{2+} , B^{3+} , 2) A^{4+} , B^{2+} , 3) A^{6+} , B^+ , conocidos como las espinelas 2 : 3, 4 : 2, y 6 : 1 (W40). Los tamaños A y B son factores importantes, siendo demasiado grandes calcio, estroncio y bario para poder entrar en la estructura y el berilio demasiado pequeño (S112).

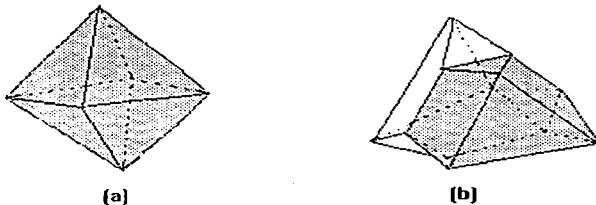


FIGURA 1.4.2 Cristales de espinela

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla. 1.4.1. Compuestos con estructura de espinela.

Tipo	Estructura Normal	Estructura inversa
2:3	$MgAl_2O_4$ $Fe_2Al_2O_4$ $CoAl_2O_4$ $NiAl_2O_4$ $ZnAl_2O_4$ $MgCr_2O_4$ $NiCr_2O_4$ $CdCr_2O_4$ $ZnFe_2O_4$ $CdFe_2O_4$	$Fe (CuFe)O_4$ $Fe (MgFe)O_4$ $In (MgIn)O_4$ $Fe_3 (Fe_2Fe_3)O_4$
4:2		$Z(ZnT)O_4$ $Zn(SnZn)O_4$ $Co(SnCo)O_4$ $Mg(MgTi)O_4$ $Mg(SnMg)O_4$ $Fe(FeTi)O_4$ $Ni(NiGe)O_4$ $Ni(NiTi)O_4$ $Ni (NiSn)O_4$
6:1	$MoAg_2O_4$	

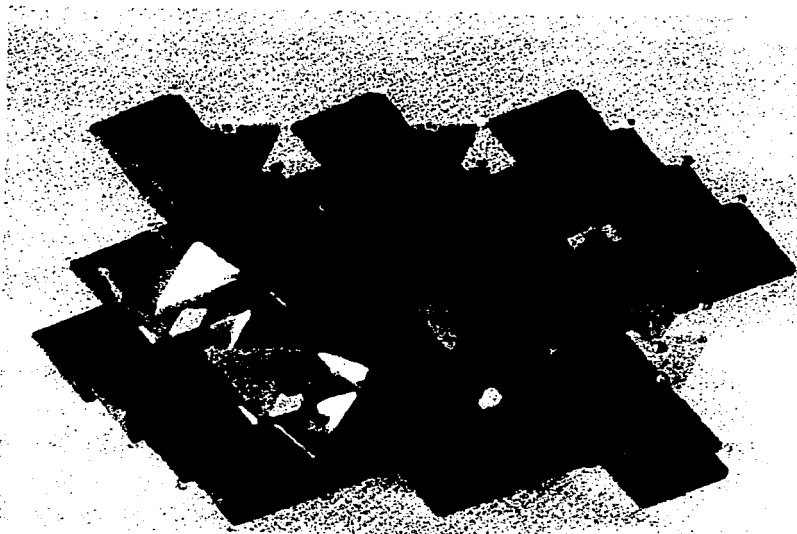
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 1.4.1. Radios Iónicos de Elementos de Transición

Elemento	No. Atómico	Edo.de Oxidación	Radio ionizo, A°
Escandio	21	+3	0.81
Titanio	22	+3	0.69
		+4	0.68
Vanadio	23	+2	0.61
		+3	0.66
		+4	0.61
		+5	0.59
Cromo	24	+1	0.81
		+2	0.89
		+3	0.63
		+6	0.52
Manganeso	25	+2	0.80
		+3	0.66
		+4	0.60
		+7	0.46
Fierro	26	+2	0.74
		+3	0.64
Cobalto	27	+2	0.72
		+3	0.63
Niquel	28	+2	0.69
Cobre	29	+1	0.96
		+2	0.72

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 1.4.1 Estructura de espinela.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.5 DESARROLLO DEL COLOR EN ESPINELAS

El color es la respuesta al ojo del intervalo de luz visible del espectro electromagnético (véase Fig. 1.5.1.) La luz visible representa un intervalo de longitudes de onda entre 350 y 750 nm aproximadamente ($1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}$). La energía de la luz, como la de toda radiación electromagnética, puede expresarse del modo siguiente:

$$E = hf = hc/\lambda = hcv$$

En donde E es la energía, h la constante de Planck, c la velocidad de la luz (una constante), f la frecuencia, λ la longitud de onda y v el número de onda.

En la Fig. 1.5.1. El intervalo espectral de la luz visible se define en función de la energía, la longitud de onda y el número de ondas. Este último que es el recíproco de la longitud de onda, es proporcional a la energía [26].

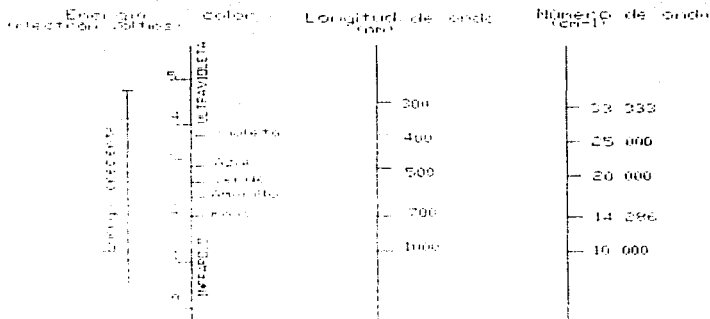


Fig. 1.5.0. Espectro electromagnético.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

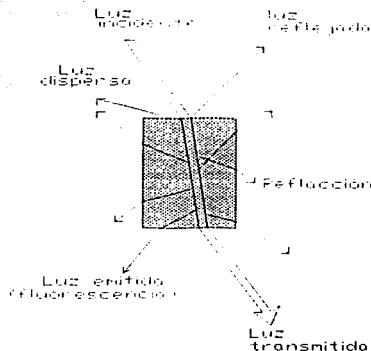


Fig. 1.5.1. La interacción de la luz con un pigmento.

Cuando la luz blanca incide sobre la superficie de un pigmento, puede ser transmitida, dispersada, reflejada, refractada o absorbida (véase Fig. 1.5.1).

Si la luz no se absorbe, el pigmento es incoloro, tanto en luz reflejada como transmitida. Los pigmentos son coloreados porque absorben ciertas longitudes de onda de la luz, y el color es el resultado de la combinación de las longitudes de onda que llegan al ojo. Las longitudes de onda que son absorbidas por los pigmentos pueden medirse cuantitativamente mediante un espectrómetro[27].

El fenómeno del color está relacionado con la absorción de determinadas longitudes de onda de la luz visible para excitar los electrones a niveles de

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

energía mayor. El color que vemos en una disolución es el complementario del absorbido en dicha transición, cuando una luz blanca pasa a través de una sustancia esta absorbe la luz roja, color observado es el verde, el verde es el complementario del rojo.

Un ejemplo de coordinación química, es la de un azul fuerte en solución acuosa de complejos de cobre (II) el compuesto contiene el ión $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; El color azul es la consecuencia de la absorción de luz entre aproximadamente 600 y 1000 nm (el máximo se encuentra en 800nm). Fig.1.5.2. [28].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

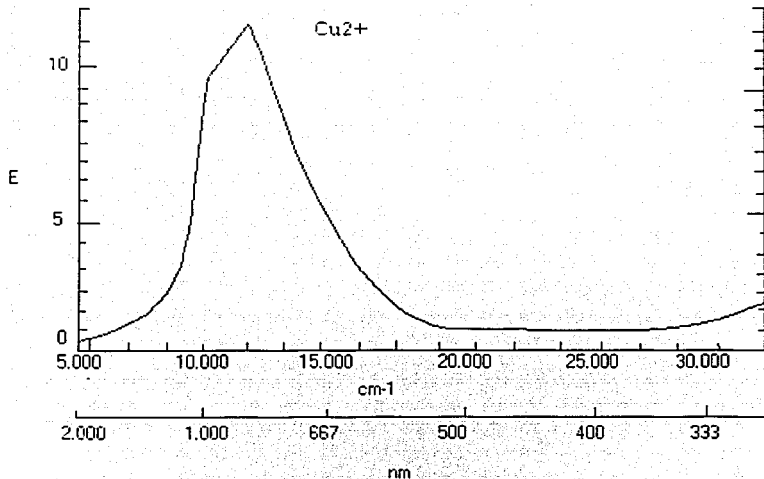


Fig. 1.5.2. Espectro de absorción de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Como referencia se tiene aproximada la longitud de onda y los colores complementarios de los colores principales del espectro electromagnético como se ve en la figura 1.5.0

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 1.5.0. Luz visible y color complementario.

Longitud de onda de Máxima absorción (nm)	color absorbido	color observado
380-420	violeta	amarillo-verde
420-440	azul-violeta	amarillo
440-470	azul	anaranjado
470-500	verde-azul	rojo
500-520	verde	púrpura
520-550	amarillo-vrde	violeta
550-580	amarillo	azul-violeta
580-620	anaranjado	azul
620-680	rojo	verde-azul
680-780	púrpura	verde

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Teoría de campo cristalino

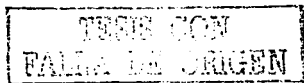
Las transiciones de campo en cristales son transiciones electrónicas entre orbitales $3d$ parcialmente llenos de los elementos de transición. Estas transiciones son las más comunes en pigmentos que contienen los elementos Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Todos ellos pertenecen a la primera serie de transición con configuraciones de la forma general: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10-n} 4s^{1-2}$, con orbitales $3d$ parcialmente llenos. Los electrones en los orbitales $3d$ parcialmente llenos pueden ser excitados por cuantos de energía del espectro visible; estas transiciones electrónicas son la base de la producción de color. Ello contrasta con el hecho de que los compuestos iónicos formados por iones con la configuración de un gas noble son normalmente incoloros. Esto es debido a que el hueco energético entre un orbital d ocupado y el siguiente orbital disponible desocupado es considerablemente mayor que la energía de la luz visible [35].

La teoría del campo cristalino explica estas transiciones electrónicas entre orbitales d parcialmente llenos. Las cargas negativas de los aniones de coordinación crean un campo eléctrico alrededor del ion metálico de transición central. Este campo se conoce como campo cristalino y posee una simetría y una forma específicas como resultado del número de aniones, sus distancias al catión y sus cargas. Los cinco orbitales $3d$ de un catión metálico de transición posee la misma energía en ausencia de los iones vecinos y poseen distribuciones de probabilidad distintas para los electrones [36].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Dos de estos orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} , que tienen sus densidades máximas de electrones situadas a lo largo de los ejes coordenados x, y, z, se denominan e_g . Los otros tres orbitales d_{xy} , d_{yz} , y d_{zx} , tienen su mayor densidad en direcciones comprendidas entre los ejes coordenados. Constituyen la serie t_{2g} . Cuando un ión de un elemento de transición está rodeado por una nube simétricamente esférica de carga negativa, los orbitales electrónicos son los mismos que los del ión libre (en el que todos los orbitales tienen la misma energía), pero sus niveles energéticos globales excederán a los del ión libre ya que el campo negativo esférico repelerá igualmente a todos los electrones de estos orbitales, sumándose a su energía potencial (Fig. 1.5.3. a y b).

Cuando un ión metálico de transición se sitúa en una posición de coordinación en un pigmento, se produce una interacción del campo cristalino no uniforme de los aniones próximos sobre los diversos orbitales d . Si el poliedro de coordinación situado alrededor del catión es octaédrico, (Fig. 1.5.3 c) la repulsión electrostática ente los orbitales aniónicos y los orbitales catiónicos centralmente localizados eleva el nivel energético de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} , (cuyos lóbulos de densidad electrónica están orientados a lo largo de los ejes, respecto a los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} (cuyos lóbulos de densidad electrónica se encuentran entre los ejes). Este proceso se denomina desdoblamiento del campo cristalino, lo que significa que el campo cristalino establecido por los seis aniones de los alrededores desdobra los niveles de energía 3d del catión central (Fig. 1.5.3. d. En este esquema del desdoblamiento del campo cristalino se evalúa sólo lo que ocurre en el poliedro de aniones octaédricos [37].



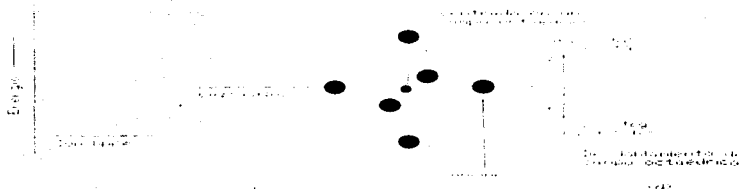


Fig. 1.5.3 Representación esquemática de los niveles energéticos de los cinco orbitales $3d$ en metales de transición.

El color se debe a transiciones electrónicas, en orbitales d desapareados de metales de transición, ellas implican orbitales d del material (los orbitales t_{2g} y e_g , ó e_g y t_{2g}) en complejos octaédricos y tetraédricos, respectivamente, entonces los colores producidos estarán íntimamente relacionados con la magnitud Δ (desdoblamiento del campo cristalino), este valor dependerá de factores tales como la geometría de complejos, la naturaleza de los ligandos, y del estado de oxidación del ión metálico central [46].

El espectro electrónico de los complejos de metales de transición puede proporcionar información valiosa respecto al enlace y complejos.

La inspección detenida en algunos espectro de complejos revela que el numero de bandas de absorción varia, la parte mas importante en la interpretación de espectros electrónicos es preguntarse cuantas absorciones.



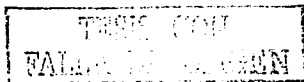
Son esperadas para un complejo dado. La respuesta a esta pregunta requiere de diagramas de niveles de energía para el complejo de interés así como tener familiaridad con reglas de selección que gobiernan las transiciones electrónicas.

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., esto significa 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 transformaciones para términos desde S hasta I en un campo octaédrico se muestran en la tabla 1.1

Tabla 1.1 Desdoblamiento de términos d_n en campos octaédricos

Termino		componentes en campos octaédricos
S	→	A_{1g}
P	→	T_{1g}
D	→	$E_g + T_{2g}$
F	→	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	→	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	→	$E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$
I	→	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$



Las degeneraciones de orbitales asociados con los términos A, E, T, D, y F son 1, 2, 3, 4, 5, y 7 respectivamente, la suma de degeneraciones de los componentes individuales en un campo octaédrico es igual a la del término original, en otras palabras 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 es afectado por la simetría de un campo externo entonces el estado fundamental del término $3F$ para una configuración d^2 se desdobla en tres términos en un campo octaédrico: ${}^3T_{1g}$, ${}^3T_{2g}$, y ${}^3A_{2g}$.

Cualquier transición que viole una regla de selección se dice que es prohibida, pero como se verá habrá transiciones más prohibidas que otras, la primera regla de selección es conocida como regla de Laporte, enuncia que solamente habrá transiciones en donde existan 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 centrosimétricas, esto significa que las transiciones $d-d$ son formalmente prohibidas, esto es cierto y puede extrañar que la espectroscopia UV- visible para complejos sea posible [47].

De hecho la espectroscopia óptica no solo es posible sino que ha sido una fuente importante de soporte experimental para teorías de enlace de complejos. Existen varios mecanismos por los cuales las reglas de selección pueden permitir transiciones.

La segunda regla de selección enuncia que cualquier transición para la cual $\Delta S = 0$, es prohibida; para que sea permitida la transición no debe implicar un cambio en espín, al observar el diagrama de correlación para configuraciones d^2 en campo octaédrico notamos que el estado fundamental.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tiene multiplicidad de 3 ($S = 1$) y que hay tres estados excitados los cuales tienen la misma multiplicidad: ${}^3T_{2g}$, ${}^3A_{2g}$, y ${}^3T_{1g}$ y podemos esperar 3 transiciones permitidas de espín:

${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$

${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$

${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$

Entonces un complejo octaédrico d^2 deberá dar un espectro electrónico que consistirá de 3 bandas de absorción.

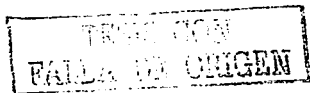
Existe otra manera de representar estados fundamentales y excitados de la misma multiplicidad para una configuración particular, estos son los diagramas de Orgel, como los diagramas de correlación, ellos muestran estados de energía como función de la intensidad del campo, son mucho mas simples por que los estados excitados de multiplicidad diferentes al estado fundamental se omiten y sólo los casos de campo débil se incluyen [38].

Los diagramas de Orgel proporcionan una medida conveniente de predecir el numero de bandas de absorción permitidas en UV- visible.

Sin embargo para interpretación completa de espectros es común usar los diagramas de Tanabe-Sugano los cuales 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^2 es ${}^3T_{2g}$, el cual se origina de un ion libre de termino 3D .

Entre los términos excitados en un limite de campo débil es un ${}^1A_{1g}$ (del ion libre $1D$) el cual cae bruscamente en energía con un incremento en Δ , eventualmente desplazado ${}^3T_{2g}$ como termino fundamental en $\Delta/B = 20$.



Este punto el apareamiento de espín toma lugar resultando una discontinuidad en el diagrama marcado por la línea vertical.

En el espectro de cualquier complejo cotaédral d_0 puede observarse para especies de alto espín como el $[\text{CoF}_6]^{3-}$, 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 $13\,000\text{cm}^{-1}$.

Los espectros debidos a transiciones $d \rightarrow d$ representados por bandas de absorción, representan transiciones electrónicas dentro de orbitales d , en el espectro de un complejo dado.

El numero de posición de las bandas del espectro dependen del estado de oxidación del metal, así los espectros de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ son todos muy diferentes: presentan diferentes números de bandas, ellas tienen diferentes formas e intensidades.

En general se puede resumir que los factores que determinan el espectro son:

- a) La configuración electrónica del metal, el numero de electrones, y si el complejo es de alto o bajo espín, es decir diferentes configuraciones electrónicas darán 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_0 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 a diferentes energías.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

c) Cambio de geometría, el complejo octaédrico $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ es rosa, el complejo tetraédrico $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ es azul.

d) Los ligandos alrededor del metal, lo cual es una manifestación de la serie espectroscópica. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ es azul violeta y el $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ es verde, la forma de las bandas será similar pero las transiciones ocurrirán a diferentes frecuencias debido a los valores diferentes de [48,49].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

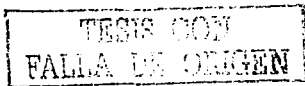
CAPITULO II. PROCESOS DE FABRICACIÓN DE PIGMENTOS DE COBALTO

PROCESOS EN ESTADO SÓLIDO.

Pigmentos complejos.

Los pigmentos a base de mezclas de óxidos se clasifican como óxidos complejos, son soluciones sólidas o compuestos que consisten de mas de dos óxidos, cada pigmento tiene una estructura cristalina; de acuerdo a su estructura cristalina, la asociación de productores de pigmentos coloreados (CPMA) ha clasificado 53 pigmentos inorgánicos dentro de 14 categorías, algunos como el Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ y el CoLiPO_4 no son mezclas de óxidos sin embargo aparece dentro de esta clasificación por ser coloreados.

El color se debe a la presencia de cromóforos dentro de la estructura de un óxido huésped, por ejemplo espinela, rutilo o granate; la mayoría de los óxidos huéspedes son incoloros cuando se encuentran en estado puro, es la estabilidad de estos óxidos lo que proporciona a estos pigmentos alta estabilidad térmica y resistencia química, los óxidos huéspedes típicos son: zirconia, ZrO_2 ; circón ZrSiO_4 ; casiterita SnO_2 ; espinelas MgAl_2O_4 ; corundum, Al_2O_3 ; rutilo, TiO_2 y granate, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; los cromóforos son iones de metales de transición como: Fe, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, y V y de tierras raras: Ce, Pr, Nd.



Los pigmentos con estructura de tipo espinela son estables arriba de 1400° C, presentan mayor estabilidad térmica que los de más pigmentos dentro de esta clasificación y se caracterizan por permitir el mayor numero de sustituciones catiónicas dentro de su estructura generando así una amplia gama de colores [39].

La discusión de la síntesis de pigmentos inorgánicos (óxidos), por ser probablemente los mas manejados, por considerar algún tipo en particular como son los azules de cobalto, el amarillo de titanio-niquel y el violeta de manganeso.

Para el pigmento azul de cobalto se conoce teóricamente una formula:

Formula química, teórica



Composición química teórica.

Co 33.3

Al 30.5

O 36.2

100.0

En la actualidad los pigmentos industriales, a menudo no dan estos valores teóricos, en muchos casos las desviaciones son pequeñas, por ejemplo la cantidad de cobalto en un azul fuerte de cobalto, varia entre un 10 y 15% de la composición teórica dependiendo de las propiedades de las partículas.

En fabricación de pigmentos inorgánicos, generalmente éstos se preparan por precipitación y/o calcinación o por combinación de los dos.

El proceso de calcinación, se caracteriza por la mezcla de las materias primas requeridas, para el pigmento en particular.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las materias primas pueden ser mezcladas en seco o haciendo una mezcla húmeda, después la mezcla es calcinada a altas temperaturas usualmente entre 600° y 1200°C dependiendo del pigmento [43].

Después la mezcla se muele en un molino para obtener partículas más finas, una vez molida la mezcla, es transferida a un filtro prensa donde es lavada y eliminada el agua, enseguida es pasada por un micropulverizador donde se obtiene un fino polvo.

PROCESO EN SOLUCION ACUOSA.

La precipitación de los pigmentos se lleva a cabo en grandes cubas de madera colocadas debajo de las calderas que contienen las materias primas. Dichas cubas llevan agitadores de paletas para que durante la operación se obtenga una fina división del producto. A veces es necesario durante la precipitación hacer hervir el líquido, y a este fin las calderas de precipitación llevan también tubos de inyección de vapor, dispuestos en el fondo de las mismas.

Los pigmentos obtenidos por este procedimiento son pigmentos puros que tendrían un precio elevado, y, por otra parte, no es necesario emplearlos en el estado de concentración que resultan. Por esta causa, después que se ha precipitado el pigmento, se le agrega una carga, que generalmente es el sulfato de bario o blando fijo, el cual se mezcla íntimamente con la materia (pigmento), gracias al movimiento de agitación del líquido, además del sulfato de bario, se emplean también otros productos, generalmente naturales, el color blanco como el carbonato de cal, llamado blando de Meudon y blanco de España, la sílice hidratada, el yeso, el caolin, y el talco [44].

ESTE CON
FALLA DE ORIGEN

Insolubilizado el pigmento junto con la carga correspondiente, es preciso separarlo de las demás sustancias líquidas que lo contienen, y eliminar éstas por completo mediante *lavado* con agua. Esto se realiza en cubas provistas con llaves situadas a alturas destinadas para verificar la *decantación* del líquido que sobre nada después que se ha posado el pigmento; en cada caso se comprobará mediante los reactivos adecuados que el líquido de loción ya no contiene las sustancias solubles que podrían impurificar el pigmento precipitado. El lavado de los pigmentos requiere emplear grandes cantidades de agua, variables según la naturaleza de aquellos; por ejemplo, el lavado de 100 Kilogramos de azul de Prusia requiere unos 10,000 litros de agua, aun cuando otros pigmentos exigen mucha menor cantidad.

Después de lavado el color debe proceder a su *filtración*, lo que se verifica en filtros prensas alimentados por bombas para efectuar el filtrado a presión, con lo cual se aumenta mucho el rendimiento. Generalmente cada pigmento debe tener su filtro correspondiente o, al menos, cada grupo de pigmentos; de lo contrario sería muy fácil obtener variaciones de matiz, lo que constituiría una grave dificultad para la marcha regular de la fabricación.

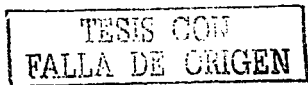
El siguiente paso es llevar los pigmentos a los *secadores ó estufas*, que son recintos de dimensiones variables según la importancia de la instalación, en los cuales están dispuestas series de tubos de aletas por cuyo interior circulan los gases calientes procedentes de un hogar. El vapor de agua que se desprende de los colores durante el secado se conduce al exterior por una chimenea en cuya base existe muchas veces un extractor de paletas para aumentar la circulación del aire.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los colores completamente deshidratados procedentes de las estufas ó secadores deben *molerse* para ser reducidos a polvo fino. En la industria de los pigmentos suelen emplearse con frecuencia muelas, ó cilindros dispuestos por pares, que giran con diferentes velocidades y cuya separación es regulable. Estos molinos deben estar perfectamente cubiertos para que no se desprenda polvillo, que podría mezclarse con otros pigmentos. También dan buenos resultados los molinos de bolas, sobre todo cuando no se trata de obtener mezclas más ó menos húmedas, como ocurre frecuentemente en la elaboración de las pinturas.

A pesar de la molienda, es preciso que los pigmentos experimenten un tamizado final para darles la homogeneidad más perfecta posible. La *tamización*, en las grandes industrias de pigmentos, se verifica siempre mecánicamente, uno de los aparatos más empleados consiste en una caja cilíndrica recubierta de telas metálicas y ligeramente inclinada para que la materia pueda descender lentamente con el mismo movimiento de rotación de la maquina. Un cepillo circular, situado en el exterior del tamiz y rozando con este, hace desprender el polvo tamizado, que cae en los recipientes interiores de la maquina, donde se recoge [45].

Coprecipitación. Es cuando al formarse un precipitado las sustancias solubles son arrastradas sobre la superficie de los cristales. La intensidad de la contaminación por sustancias coprecipitadas depende de las condiciones de precipitación, de la naturaleza del precipitado y de la clase y concentración de los iones presentes en la disolución en el que se efectuó la precipitación.



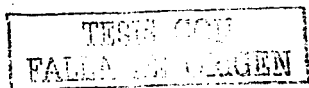
Estos soles mas bien que geles, se obtiene porque el sol inicialmente formado estuvo sometido a la influencia aglomeradora de la alta concentración de los reactivos, la estabilidad de los soles, cuando se consiguen dependen de la extensión en que, después de realizada la precipitación, se pueda producir el fenómeno de envejecimiento esto es, el paso a la solución de las partículas más pequeñas (las que tienen una solubilidad más alta).

Los soles de sales, óxidos e hidróxidos se obtienen rápidamente por precipitación directa (doble descomposición o hidrólisis). La reducción, frecuentemente, en presencia de un coloide protector, es un medio apropiado para muchos soles metálicos.

El pH máximo al que puede llegar la disolución antes de que precipite el hidróxido esta determinado por el producto de solubilidad y la concentración del catión. Este pH tiene una gran importancia practica porque determina el margen en que puede trabajarse con una disolución.

$$\text{pH} = 1/n \log K_{sp} - 1/n \log [M^{n+}] - \log K_w$$

Aquí n es la carga del catión en equilibrio con el sólido y K_w es el producto iónico del agua, M^{n+} , es el catión y K_{sp} es el producto de solubilidad del catión [50].



Producto de solubilidad y pH de precipitación de los iones de los elementos 3d (0.001M)

Catión	Ksp	pH	Catión	Ksp	pH
Cr ²⁺	1×10^{-17}	7.0	Cr ³⁺	6.7×10^{-31}	5.0
Mn ²⁺	1×10^{-14}	8.5	Fe ³⁺	1×10^{-38}	2.4
Fe ²⁺	1×10^{-14}	8.5	Co ³⁺	1×10^{-26}	6.5
Co ²⁺	1×10^{-14}	8.5			
Ni ²⁺	3.2×10^{-14}	8.75			
Cu ²⁺	5.0×10^{-19}	6.0			

TESIS CON
VALIA DE ORIGEN

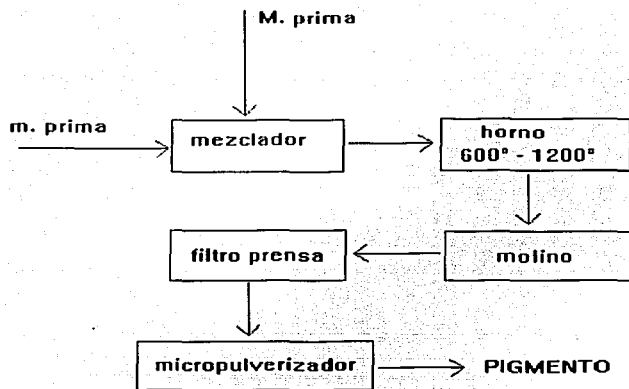


FIGURA 2.1.0. Diagrama de Flujo de Proceso de la elaboración de Pigmentos de Cobalto en Estado Sólido

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

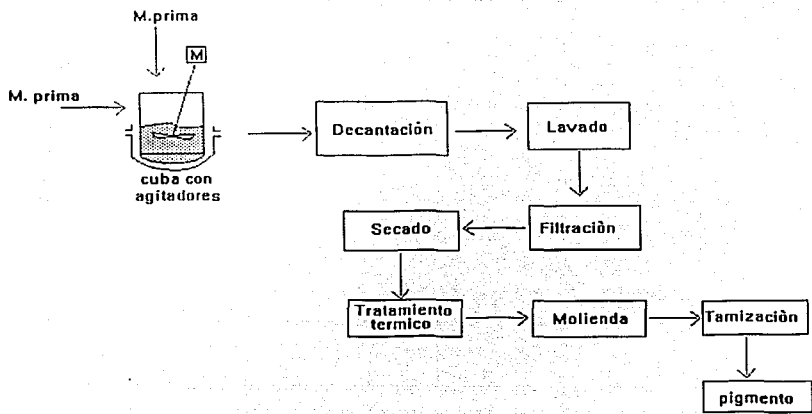


FIGURA. 2.2.0 . Diagrama de Flujo de Proceso de la elaboración de Pigmentos de Cobalto en solución acuosa

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO III PARTE EXPERIMENTAL

3.1 SINTESIS DE LOS PIGMENTOS

La síntesis de los pigmentos utiliza el método de coprecipitación en solución acuosa y posterior calcinación

La síntesis de los pigmentos por el método de coprecipitación en solución acuosa se llevo a cabo a partir de los siguientes reactivos analíticos.

PIGMENTO	REACTIVOS ANALITICOS	PUREZA
CoCr_2O_4	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CrCl}_3$	GRADO ANALITICO
CoAl_2O_4	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{AlCl}_3$	GRADO ANALITICO
CoMn_2O_4	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MnCl}_3$	GRADO ANALITICO

Para la síntesis del pigmento CoCr_2O_4 ;

Se prepararon 20 ml de una solución de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentración 1M. También se prepararon 20ml de CrCl_3 de concentración 2M, se mezclaron en un vaso de precipitado, la mezcla se colocó en una parrilla eléctrica, con agitación constante, a 70°C, posteriormente se adicióno ácido oxálico de una concentración 1.2M.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las soluciones fueron agitadas vigorosamente durante cierto tiempo, la formación de los precipitados se llevó a cabo cuando alcanzaron las soluciones un pH comprendido entre 3-4.

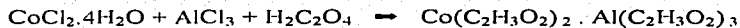
Posteriormente los precipitados fueron lavados cuatro veces con agua destilada y secados a 100°C durante 4hrs.

Una vez secas las muestras, se colocan en crisoles donde fueron calcinados a 600°C durante 3hrs en una mufla eléctrica.

Para la síntesis de los pigmentos de CoAl_2O_4 y CoMn_2O_4 , el procedimiento fue el mismo con los reactivos analíticos correspondientes.

TRABAJOS DE INVESTIGACION
FALLA DE ORIGEN

Las reacciones propuestas son:



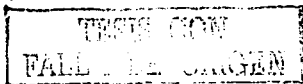
↓



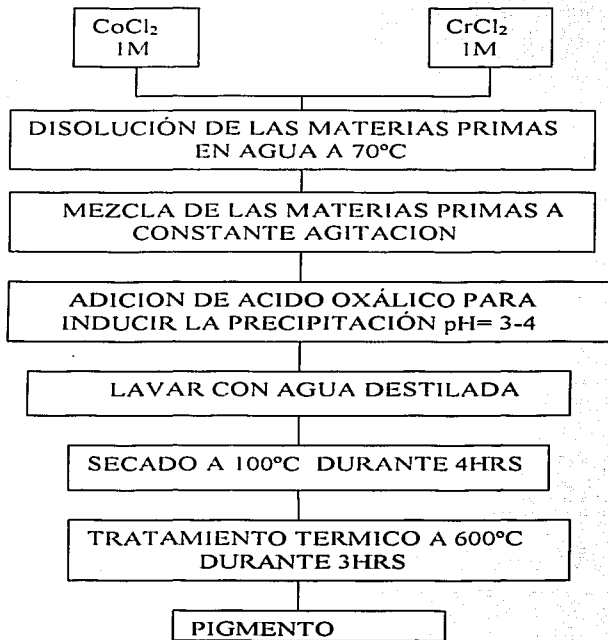
↓



↓



En el siguiente diagrama se sintetiza el método para realizar la síntesis de los pigmentos mediante el método de coprecipitación.



TRIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.2 OBTENCIÓN DE DIFRACTOGRAMAS

Caracterización de estructuras.

La estructura cristalina de los pigmentos preparados, se caracterizó por difracción de rayos X del material policristalino, los difractogramas de los pigmentos se obtuvieron a diferentes temperaturas de calcinación, debido a que se desconocía la temperatura a la cual se formaba

la espinela. Los difractogramas se obtuvieron de un difractómetro D500 Siemens, con radiación CuK α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 30Kv y 20Ma [51].

Los difractogramas de los pigmentos; CoCr $_2$ O $_4$, CoMn $_2$ O $_4$ y CoAl $_2$ O $_4$, se muestran en las figuras 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3, respectivamente.

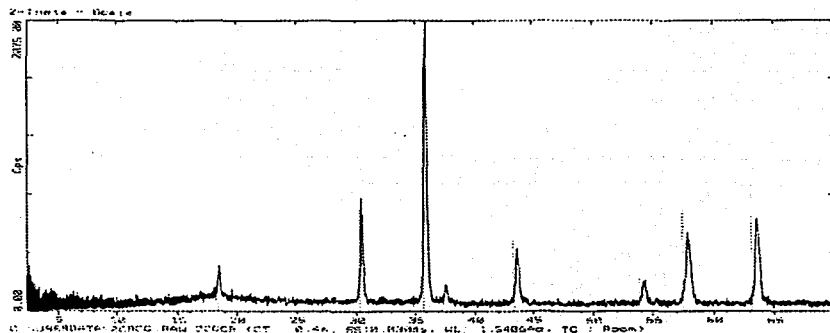
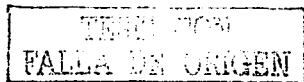


Fig. 3.2.1 Difractograma de CoCr $_2$ O $_4$.



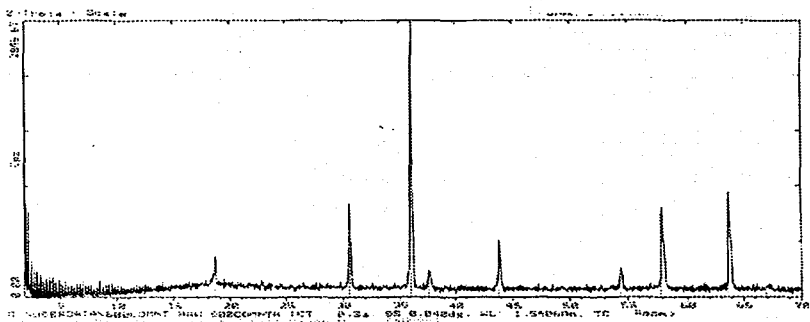


Fig. 3.2.2 Difractograma de CoMn_2O_4

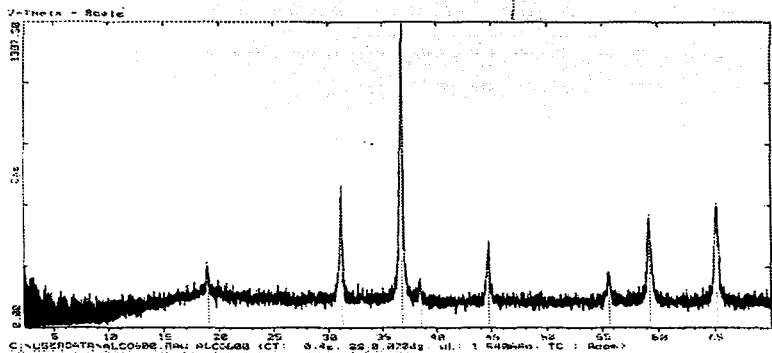
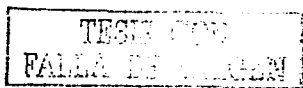


Fig. 3.2.3 Difractograma de CoAl_2O_4



3.3 DETERMINACION DEL TAMAÑO DE PARTICULA

La difracción de rayos nos permite determinar su estructura cristalina, obtener tamaños de las partículas de los pigmentos, por medio de la ecuación de Scherrer [52].

$$d = K\lambda / \beta \cos \theta$$

d = Diámetro de la partícula

$$\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$$

β = espesor de reflexiones

$$K \approx \text{Cu}$$

$$K = 0.9$$

$$\beta = B - b$$

B = ancho que se mide

$$b = 0.16$$

$$2\theta = 21.8$$

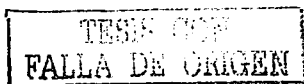
$$\theta = 10.9$$

Los tamaños de partículas deben ser menores a 10,000 Å, los tamaños de partículas obtenidos son:

$$\text{CoCr}_2\text{O}_4 = 0.8 \mu\text{m}$$

$$\text{CoMn}_2\text{O}_4 = 1.2 \mu\text{m}$$

$$\text{CoAl}_2\text{O}_4 = 2.1 \mu\text{m}$$



3.4 OBTENCIÓN DE ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA

Se obtuvieron por medio de reflectancia difusa empleando un espectrómetro Cary / Varian optimizado para infrarrojo cercano ($\lambda = 500 - 2500$), la determinación del color de los pigmentos y el entorno de coordinación de los cationes de transición, se determinaron interpretando la forma del espectro y la presencia de bandas de absorción permitidas [52.,53].

Se obtuvieron espectros de reflectancia difusa en un espectrómetro marca Nicolette, para U.V-visible- I.R- cercano.

Los espectros obtenidos de los pigmentos ; CoAl_2O_4 , CoMn_2O_4 , CoCr_2O_4 y, se muestran en las siguientes figuras, 3.4.1, 3.4.2, 3.4.3, respectivamente.

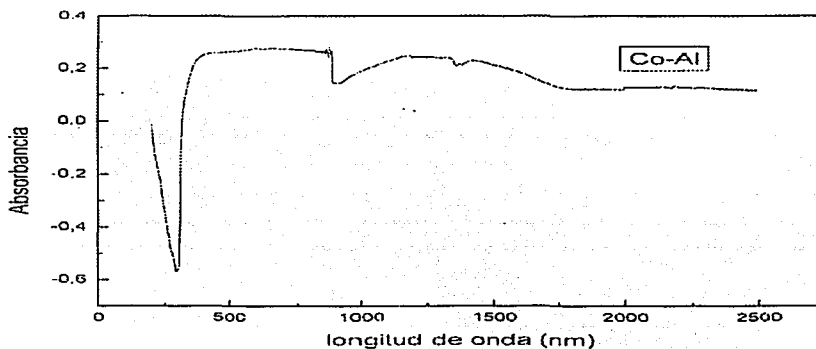
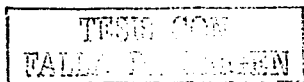


Fig. 3.4.1. Espectro de reflectancia difusa de CoAl_2O_4



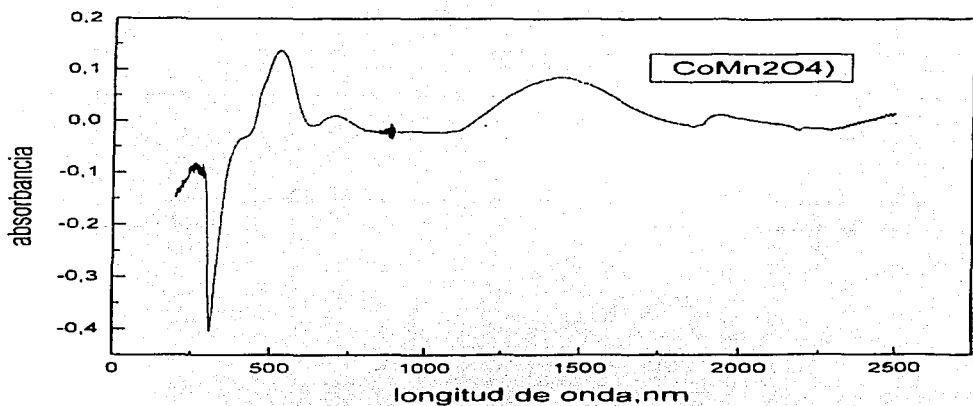


Fig. 3.4.2 Espectro de reflectancia difusa de CoMn_2O_4

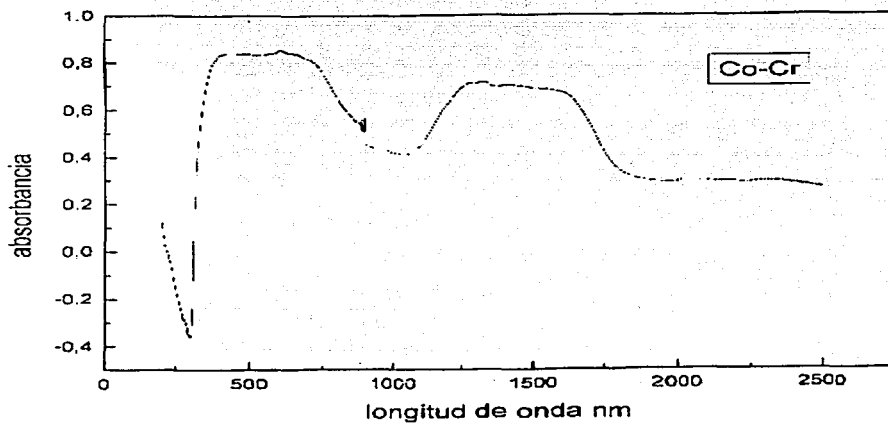


Fig. 3.4.3 Espectro de reflectancia difusa de CoCr_2O_4

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.5 OBTENCION DE MICROGRAFIA.

La morfología de los diferentes pigmentos se obtuvo empleando un microscopio electrónico de barrido JOEL. La micrografía ilustrada en la Fig. (3.5.1) indica la forma y aglomeración de partículas, la micrografía del pigmento COCr_2O_4 fue calcinada 600°C , muestra partículas en forma de octaedros, características de espinelas [55].



Figura. (3.5.1) Micrografía del pigmento COCr_2O_4

CAPITULO IV DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Síntesis de pigmentos

Aunque los pigmentos cerámicos se usan en la industria cerámica desde hace muchos años, no existe en la literatura una descripción completa de los efectos de los parámetros de procesamiento sobre el color, se requiere de un trabajo adicional para investigar los efectos de la temperatura de síntesis de los pigmentos cerámicos sobre la formación del color.

En pigmentos de tipo espínela la temperatura es una variable particularmente importante, debido a que el color y su intensidad dependen de la temperatura la cual se aplica.

En las síntesis de los pigmentos, se utilizaron como precursores cloruros de metal de grado analítico, se prepararon soluciones acuosas, estas fueron preferidas por su fácil manejo, seguridad y bajo costo [1,2].

Los cloruros de metal presentan las mas altas solubilidades en agua con respecto a otras sales de metales como nitratos, y sulfuros, las cuales además pueden introducir impurezas y afectar el proceso de sinterizado, así como las propiedades mismas del pigmento.

El usar cloruros de metal como precursores presentan ventajas en el producto final tales como pureza, homogeneidad y tamaños de partícula adecuados para pigmentos, sin embargo, se presentan una desventaja, la naturaleza corrosiva de gases producto y el efecto adverso de cloro residual sobre el sintetizado cerámico cuando no se levantan perfectamente bien los precipitados[3,4].

TEST CON
FALLA DE ORIGEN

Las características físicas y químicas de los precursores químicos solubles, determinan fuertemente las características de las partículas formadas en el proceso de precipitación donde los iones de metal son precipitados como sales solubles ó como geles. [5,6].

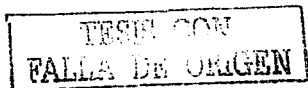
El proceso de precipitación ó el de gelacion algunas veces se complica debido a diferencias en las solubilidades de precursores y por la diferencia del pH al cual la precipitación ocurre, estas diferencias causan segregación de solutos e impiden que la reacción se lleve a buen termino. Si la diferencia entre solubilidades de precursores es grande entonces el soluto de mas baja solubilidad precipitará primero, si ellas están muy cercanas entonces la precipitación ocurrirá casi simultáneamente.

Cuando la solubilidad de los precursores es similar, la precipitación ocurre muy fácilmente, esto requiere que los 2 precursores sean de la misma especie química, así por ejemplo en la obtención de CoAl_2O_4 se debe partir de cloruro de cobalto y cloruro de aluminio, y no precursores mezclados.

Algunas sales de metales, principalmente de metales de transición, precipitan en solución acuosa dentro de un intervalo determinado de pH, la electronegatividad del agua es una función lineal del pH, la complejacion se espera en un intervalo de pH, arriba de este limite los iones están presentes como especies iónicas individuales en solución, debajo de éste se encuentra como moléculas.

Otros parámetros importantes en el mecanismo de precipitación además del pH son la temperatura, la concentración de cationes y la naturaleza de los iones.

Cuando la concentración inicial de precursores es mayor que la saturación de equilibrio entonces la precipitación siempre ocurre, en la teoría de



precipitación de Leong se reporta que el grado de supersaturación determina el número de cristalinós y su tamaño, entonces solutos con alto grado de supersaturación tienden a formar un gran número de nanocristalitos [7].

4.2 Estructuras cristalinas.

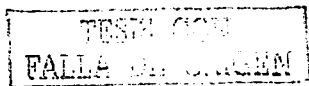
Los difractogramas de los pigmentos obtenidos, mostraron ser fases únicas de espínelas, como se muestra en las figuras 3.2.1, 3.2.2 y 3.2.3 se identifican como estructuras cúbicas centradas en caras. Con grupo especial Fd 3m. y parámetros de red. $a = 8.0822, 8.2457, 8.2698$, para las tres pigmentos CoAl_2O_4 , CoCr_2O_4 y CoMn_2O_4 respectivamente, las tres son espínelas normales.

Los tamaños de partícula se determinaron con la ecuación de Scherrer. de datos de difracción.

4.3 Desarrollo de color.

los colores obtenidos de este trabajo mediante el método de coprecipitación en solución acuosa y posterior calcinación corresponden a las espínelas de tipo 2-3, las temperaturas de calcinación se dieron para intervalos comprendidos entre 580-650°C, y la distribución de cationes obtenida es a la temperatura de síntesis para cada una de los pigmentos obtenidos.

Los colores que presentan los pigmentos dependen de las temperaturas de síntesis ó sea del método de preparación, por ser el color una función de la distribución cationica así como del tamaño de partícula [20,21]. Así, el color azul obtenido para el aluminato de cobalto obtenido por el método de reacción en estado sólido, partiendo de una mezcla de óxido de cobalto y alúmina y llevamos a 1300°C muestra una banda de absorción máxima a 478 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 420 nm y tamaño de partícula de $1.2\mu\text{m}$; presentándose entonces variaciones en la intensidad de color.

En el pigmento CoAl_2O_4 la banda de absorción, más intensa esta en 700 nm lo que corresponde a un color azul rey, definido por transiciones electrónicas de Co^{2+} .

En el pigmento de CoCr_2O_4 , este presenta banda de absorción en 700 y 1500 nm lo que corresponde a un color verde-azul, definido por transiciones electrónicas de Co^{2+} , en campos tetraédricos y Cr^{3+} en campos octaédricos.

En el pigmento de CoMn_2O_4 , este presenta banda de absorción en 550 y 1500 nm lo que corresponde a un color azul-oscuro, definido por transiciones electrónicas de Co^{2+} , en campos tetraédricos y Mn^{3+} en campos octaédricos.

TEXTO CON
FALLA DE ORIGEN

4.4 Morfología

La micrografía que se muestra en la figura (5.3.1), muestra formas cristalinas de octaedros características de espínelas.

La tabla siguiente muestra los resultados obtenidos.

Pigmento	Temperatura de calcinación (C°)	a, Å	u	x	Tamaño de partícula(µm)	Color
CoAl ₂ O ₄	600	8.0822	0.2642	0	1.2	Azul rey
CoCr ₂ O ₄	600	8.2457	0.2640	0	0.8	Verde-azul
CoMn ₂ O ₄	600	8.2698	0.2625	0	2.1	Azul-oscuro

CAPITULO V.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudian los pigmentos inorgánicos con estructura de espinela, los cuales se caracterizan por presentar una gran estabilidad térmica que las hace aplicables a productos cerámicos, cuyos procesos de manufactura involucran temperaturas elevadas.

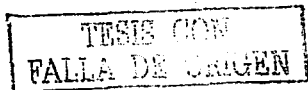
Se caracterizan por ser resistentes a ambientes ácidos y alcalinos, lo que permite usarlos como recubrimientos, es por eso que se les conoce como pigmentos cerámicos ó como recubrimientos cerámicos.

Los pigmentos cerámicos con estructura de espinela estudiados en este trabajo pertenecen a los grupos de: cromitas, aluminatos y manganitas.

En este trabajo se muestra que el método de Sol-Gel y posterior calcinación, es un método adecuado para sintetizar estos pigmentos por mostrar temperaturas de síntesis ubicadas entre 500 y 600°C, y por obtenerse pigmentos en fase única con tamaños de partícula entre 0.8 y 2. μm .

Se muestra que el color en estos pigmentos se origina en transiciones electrónicas de niveles d parcialmente llenos de cationes de metales de transición, ubicados en sitios tetraédricos y octaédricos dentro de la estructura cristalina de espinela.

Se muestra que son estables a temperaturas elevadas a las cuales mantienen su estructura y color, si bien es cierto que la distribución del catión así como



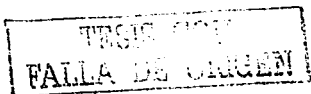
el tamaño de partícula son función de la temperatura, se puede observar que estos cambios generan cambios tan solo en la intensidad del color.

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

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

BIBLIOGRAFIA.

- 1) A. Burgyan, "Characterization and Identification of the Mixed Metal Oxides and Ceramic Pigments Manufactured in the U.S.," *Interceram*, 28 (1) 2-30 (1979).
- 2) "Pigments, Inorganic" in *ECT 1st ed.*, Vol. 10, pp. 612-660, by W. A. Gloger, National Lead Co.; in *ECT 2nd ed.*, Vol. 15, pp. 495-555.
- 3) A. Burgyan and H. E. Lowery, "pigmentation of ceramics," in *patton's Pigment Handbook*, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York, 1973; pp. 371-421.
- 4) Tooley, F. V., *Handbook of Glass Manufacture*, Vol.2, Ogden, New York, 1960, pp. 26-29.
- 5) K. Shaw, *Ceramic Colours and Pottery Decoration*; Maclaren and Sons, Ltd., London, 1962.
- 6) "DCMA Classification and Chemical Description of the Mixed Metal Oxide Inorganic Colored Pigments," 2nd ed., *Metal Oxides and Ceramic Colors Subcommittee*, Dry Color Manufacturer's Assn., Washington, D. C., 1982.
- 7) Laird, J. S.: *The composition of Chinese Celadon Pottery*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1: 675 (1918).
- 8) *Complex Inorganic Color Pigments Committee*, Dry Color Manufacturer's Association, 3rd ed., DCMA, Alexandria, Va., 1991.
- 9) Cornelis Klein, Cornelius s., Hurlbut, Jr. "Manual de Minerologia" 4ta edición., Editorial. Reverte, S.A. pp. 230-235.



- 10) Norton, F. H., and V. J. Duplin, Jr.: Color Formation in Vitreous Bodies, J. Am. Ceram. Soc., pp. 15-206 (1932).
- 11) W. J. D. Evans, "Ceramic Pigments: A Structural Approach," Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 67 [9] 397-419 (1968).
- 12) R. Roy, " Rational Molecular Engineering of Ceramic Materials," J. Am Ceram. Soc., 60 [7-8]pp. 350-63 (1977)
- 13) Miller, A. (1959) Distribution of cations in spinels. Journal of Applied Physics (Suppl), pp. 30, 245-255.
- 14) Blasse, G. (1964) Crystal Chemistry and some magnetic properties of mixed metal oxides with spinel structures. Phillips Research Reports Supplement. 3, 1-139.
- 15) Dunitz, J. D., and Orgel, L. E. (1957) Electronic Properties of Transition Metal Oxides II. Journal of the Physics and Chemistry of Solids, 3, 318-323.
- 16) Hardy, A. C.: "Handbook of Colorimetry," Technology press, Cambridge, mass., 1936 pp. 266-312.
- 17) Edalin, M. Larsen., Universidad de Wisconsin, "Elementos de Transición," Editorial, Revertè, S.A. 1972, pp. 13-27
- 18) R. E. Dodd, P. L. Robinson. "Química Inorganica Experimental" Editorial Revertè S.A. 1965, pp. 248-305.
- 19) Cornelis Klein, Cornelius s, Hurlbut, Jr., Editorial. Reverte, S.A. pp. 286-318.
- 20) Richar A.Eppler., "Formulating lead free glazes" 1996, Am.Ceram.Soc.Bull.Vol.75, No.9,pag.62-67.
- 21) Brill T B ., " Light, its internations with art and antiquities" 1980, plenum:New York.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

- 22) Gettens R.J."Maya Blue: an unsolved problem in ancient pigments" 1962, American Antiquity, No.27, p'ag.557-564.
- 23) C.J.B.rinker y G.W.Scherer., "the physics and chemistry of Sol-Gel Processing" 1990 pag. 63-69, Academic Press, London, U.K.
- 24) Ranjan K.Pati Panchanan Pracmanik., "Low-temperature sintesis of nanocrystalline $MgAl_2O_4$ Spinel powder" 2000, J.Am.Ceram.soc. Vol. 83, No. 7, pag 1822-1825.
- 25) Valerie Montoulliout, "Characterization of $MgAl_2O_4$ precursor powders prepared by aqueous route" 1999, J.of Am.Cer.Soc. Vol.82, No.12, pag.3299-3304.
- 26) Burgess.J., "Metal Ions in solution", Elliess Horwood, Chichester, England, 1978. pag.16-19.
- 27) A.E Nielsen., "Kinetics of precipitation" pag. 16-31 McMillan, New York, 1964.
- 28) J.Carda, S.Rodrgez y G.Monros., "Preparation and caracterization of gels with garnet structure" 1992, J.Non.Cryst.Solids., pag.147-149.
- 29) Hugh O'Neill and Alexandra Navrotsky., "simple spinel: Crystallographic parameters, cation radii, lattice energies and cation distribution" 1983, American Mineralogist, Vol.68, pag.181-194.
- 30) Kurt E.Sickafus, john M.Willis y Norman W.Grimes., "Estruture of spinel", 1999, J. Am. Ceram. Soc. Vol.82, No. 12, pag.3279-3292.
- 31) Hyde B.G y S.Anderson, "Inorganic Cristal Structures" Wiley Interscience Pub.1989.
- 32) Tokonami M. y Horiuchi H., "On the espace Group of Sinel" 1980, Acta Cryst. A36 pag.122-126.
- 33) Ribeiro R.A, Silva G.G., Monhallen N.D "The influence of heat treatment on the structural properties of lihium alluminates" 2001, J.of Physics and Chemistry of Solids, Vol.62, No.ER5, pag.857-864.

TESTES CON
FALLA DE ORIGEN

- 34) E.J.W. Verwey y E.L. Heilman., "physical properties and cation arrangements of oxides with spinel structures" 1947, J.Chem.Phys. 15(4)pag. 174-180.
- 35) H.Furushi, M.Inagaki y S.Naka., "determinsination of cation distribution in spinels by X ray difraccion method" 1973, J.Inorg. Nucl.Chem. Vol.35.,pag.3009-3014.
- 36) R.Lmillard, R.C.Petterson y B.Khunter., "Dependence of cation disorder in MgAl2O4 spinel using N.M.R" 1992, Am.Mineral.,77, pag.44-52.
- 37) Tadao Kansaki y Kenzo Kitayana., "Mössbauer spectroscopy studies on Zn bearing ferrite" 1993, Jam.Ceram.Soc.7686)pag.1491-1494.
- 38) Wood B.J., Kirkpatrick, R.J.y Montez B., "Order disorder phenomena in MgAl2O4 spinel" 1986, Am.Mineral.71,pag.999-1004.
- 39) Suzuky I. y Kumazawa M., "Anomaulous Termal expansion in spinel MgAl2O4, a possibility a second order transition" 1980, Phys. and Chem.of Minerals., 5pag. 279-284.
- 40) R.Dshannn y C.Tprewitt."Effiective ionic radii in oxides and fluorides" 1969 Acta Cryst.B25, pag.925-945.
- 41) Dunitz J.D y Orgel L.E., "Electronic properties of transition metal oxides". 1957, J.Phys. Che.Solids,3, pag. 318-323.
- 42) F.deBoer J.H.Van Santen y E.J. Verwey., "The electronic contribution to the lattice energy of some ordered spinels" 1950, J.Chem.Phys.,Vol.18, No.8,pag.1032-1034.
- 43) Michael E.Flete., "The structure of magnetite" 1982, Acta Cryst. B13,pag.917-920.
- 44) M. Thackeray y W.I.David., "Structural characterization of the Li2Fe3O4" 1982, Matter. Res.Bull. Vol.17, pag.785-793.

- 45) Giusta y G.Otonello, "energy and long range disorder in spinels", 1993, Phys. Chem.Mineral., Vol.20, pag.228-241.
- 46) Navrotsky A. y Kleppa O.J., "The thermodynamics of cation distribution in simple spinels" 1967, J.of Inorganic and Nuclear Chemistry, 29, pag.2701-2714.
- 47) navrotyk A. Wechsler B.A y Gesisger K., "Thermochemistry of MgAl₂O₄ defect spinels" 1986, J.Am.Ceram.Soc.69.pag.418-422.
- 48) 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. Vol.83, No.4, pag.761-767.
- 49) Mc.Clure, D.S., "The distribution of transition metal cations in spinels" 1957, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol.3, pag.311-317.
- 50) T.M.Dunn., "The Visible and Ultra-Vviolet spectra of complex compounds", modern Coordanation Chemistry, Interscience New York, 1970. Cap.IV.
- 51) Lever A.B.P., "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier, 1984.
- 52) B. D. Cullity "Elements of X - Ray Diffraction" Editorial Addison-Wesley 1978, pp 100-105.
- 53) Basolo Fred y Ronal C. Jonson., "Coordination Chemistry", British library Cat. Science reviews, 1986. Cap.2. pag.26-37.
- 54) F.A.Cotton, "Chemical applications of group theory" tercera edicion, Wiley-Interscience, New York, 1990.
- 55) C.F.Bohren y D.R. Huffman., "absorción and scattering of light by small particles", Willey-Interscience, New York, 1983, pag.12-19.

