

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA**

Estudio de silicatos de Cobalto y Manganeso

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Q U Í M I C A**

PRESENTA

Monica Martínez Moreno

MÉXICO,D.F.

2008



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.

Jurado asignado:

Presidente: Prof. María de las Mercedes Margarita Meijueiro Morosini

Vocal: Prof. María Asunción Castellanos Román

Secretario: Prof. Margarita Chávez Martínez

1er. Suplente: Prof. María Elena Villafuerte Castrejon

2°. Suplente: Prof. María del Pilar Gutiérrez Amador

Sitio donde se desarrollo el tema:

Laboratorio de Rayos X, Depto de Química Analítica
División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química UNAM

Maria Asunción Castellanos Román
(Asesor)

Firma

Monica Martínez Moreno
(Sustentante)

Firma

V I V E

Siempre ten presente que:

La piel se arruga. El pelo se vuelve blanco. Los días se convierten en años...Pero lo importante no cambia; tu fuerza y tu convicción no tienen edad. Tu espíritu es el plumero de cualquier tela de araña.

Detrás de cada línea de llegada, hay una de partida. Detrás de cada logro, hay otro desafío. Mientras estés vivo, siéntete vivo. Si extrañas lo que hacías vuelve a hacerlo. No vivas de fotos amarillas..... Sigue aunque todos esperen que abandones.

No dejes que se oxide el hierro que hay en ti. Haz que en vez de lástima, te tengan respeto. Cuando por los años no puedes correr, trota. Cuando no puedas trotar, camina. Cuando no puedas caminar, usa el bastón. Pero nunca te detengas!!!

María Teresa de Calcuta

Agradecimientos

A Dios por haberme dado la oportunidad de concluir una etapa más en mi vida y por guiarme siempre por el buen camino.

A mis padres por el apoyo y confianza que me han dado durante toda mi vida personal y profesional y porque son mi mejor ejemplo a seguir. “Lo logre y cumplí”

A mis abuelos que han seguido y estado conmigo cada etapa de mi vida. “Mil gracias”

A mis hermanas; Anabel por que con tus consejos y apoyo he llegado hasta donde estoy y lo que soy. T.Q.M., Irma por aguantarme y apoyarme T.Q.M.

A ti J.Y.O.O. por que fuiste testigo de años de esfuerzo, por que estuviste conmigo en las buenas y en las malas, por que me aguantaste, me apoyaste y aconsejaste, por que siempre me diste la mano para levantarme.

A toda mi familia y en especial a Vicente por creer en mí y brindarme siempre un consejo para seguir adelante.

A mis compañeros de laboratorio, Jesús, Francisco, Ángel y Cesar por que cada uno me brindo un conocimiento nuevo.

A mi asesora Mary Castellanos por compartirme de sus conocimientos y haberme dado esta gran oportunidad y sobre todo la paciencia.

Al laboratorio C-1 por el inmenso apoyo brindado para que parte de este trabajo se realizara.

A la Q.I. Cecilia Salcedo por el apoyo dado para la obtención de resultados de Difracción de Rayos X.

Al Dr. Jaime Santoyo e I.Q. Carlos Fuentes por la ayuda, apoyo y conocimiento brindado para obtener los resultados de MEB y AFM.

Al I.Q. Ivan Puente por el apoyo dado para la obtención de resultados de MEB.

Al M. en C. Manuel Aguilar por el apoyo para la identificación de fases cristalinas.

Te lo prometí y lo cumplí....y es para ti con mucho cariño Tío Miguel

INDICE

Introducción	8
Objetivos	10
CAPITULO I Generalidades	
1.1 Materiales cerámicos	12
1.2 Reacción Química en Estado Sólido	12
1.2.1 Mineralizadores	13
1.2.2 Tratamientos Térmicos	14
1.3 Pigmentos cerámicos	14
1.3.1 Definición y clasificación de pigmentos cerámicos	14
1.3.2 Características y propiedades de los pigmentos cerámicos	16
1.3.3 Métodos de preparación de pigmentos cerámicos para su aplicación en piezas cerámicas	17
1.3.4 Métodos tradicionales de decoración	18
1.3.4.1 Método de decoración: Bajo vidriado	19
1.3.4.2 Método de decoración: Sobre vidriado	20
1.4 Técnicas de caracterización de los pigmentos cerámicos	21
1.4.1 Difracción de Rayos X, método de polvos	21
1.4.1.1 Generación de Rayos X	21
1.4.1.2 Ley de Bragg	22
1.4.1.3 Identificación de fases cristalinas	23
1.4.2 Microscopia Electrónica de Barrido	23
1.4.3 Microscopia de Fuerza Atómica	24
1.4.4 Espectroscopia de Infrarrojo	24
1.4.5 Colorimetría	25
1.4.5.1 Diagrama Cromático o Diagrama de CIE	27
CAPITULO II Antecedentes	
2.1 Polimorfismo de SiO ₂	30
2.2 Silicatos	31
2.2.1 Silicatos de cobre	32
2.2.2 Estructura tipo Gillespita	33
2.3 Química del color de los elementos de transición	35
2.4 La química de los elementos de Co (II) y Mn (II)	36
2.5 Algunas propiedades de los óxidos Co y Mn	37
CAPITULO III Metodología	
3.1 Reactivos, material y equipo	40
3.1.1 Propiedades y toxicidad de reactivos	41
3.2 Diagrama de flujo experimental	43

3.2.1 Procedimiento experimental	44
3.2.1.1 Pruebas preeliminares de los reactivos	44
3.2.1.2 Síntesis	44
3.2.1.3 Mezcla y Molienda	45
3.2.1.4 Tratamientos térmicos	45
3.2.1.5 Caracterización	46
3.3 Pruebas de aplicación en piezas de cerámica	47
3.3.1 Diagrama de flujo experimental	47
3.3.2 Procedimiento experimental para la aplicación sobre y bajo vidriado	48
CAPITULO IV Resultados y Análisis	49
Discusión	83
Conclusiones	85
Bibliografía	86

INTRODUCCIÓN

Existen indicios de que los pigmentos cerámicos fueron utilizados para decoración, desde el periodo Paleolítico y continuamente, por distintas civilizaciones, durante la historia de la humanidad. Los pigmentos tradicionales en su mayoría minerales naturales, aparecen en los primeros productos cerámicos de los egipcios y los chinos; pero debido a la falta de minerales naturales azules, posteriormente surge una nueva área de innovación en Egipto alrededor del tercer milenio antes de Cristo, en la cual desarrollaron y perfeccionaron la fabricación de un pigmento sintético azul, que en la actualidad sabemos que es un silicato doble de cobre y calcio. [1]

Un pigmento cerámico es un material sólido finamente pulverizado, con color, que es insoluble y no es afectado física ni químicamente en el medio en que se encuentra disperso.

La finalidad de utilizar un pigmento en cerámica es decorar cualquier tipo de superficie y su proceso de manufactura generalmente se basa en mezclar los óxidos requeridos. Se obtienen por métodos convencionales de síntesis en estado sólido.

Hoy en día gracias a la amplia investigación científica y tecnológica de los materiales cerámicos los pigmentos se han vuelto cada vez más un asunto de investigación científica. En las últimas décadas se introdujeron pigmentos como el cadmio rojo, manganeso azul, molibdeno rojo, mezcla de óxidos como pigmentos blancos sintéticos como el dióxido de titanio, óxido de zinc entre otros. El resultado del descubrimiento de ciertos iones colorantes que podían ser atrapados en la red del zircón (silicato de zirconio $ZrSiO_4$) con la adición de un mineralizador, abrió un nuevo campo a los agentes colorantes.

Existe una gran variedad de pigmentos entre los cual se encuentran los compuestos de silicatos que son lo suficientemente estables y no volátiles para poder usarlos como pigmentos cerámicos ya que éstos presentan estructuras cristalinas flexibles y aceptan un amplio intervalo de sustitución isomórfica.

Los silicatos de cobre con estructura tipo Gillespita ($\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$) de fórmula general $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$; M^{2+} :Ca, Sr y Ba, se preparan partiendo de sus óxidos constituyentes y usando métodos convencionales de síntesis en estado sólido. Cuando $\text{M}^{2+}=\text{Ca}$ el silicato es conocido como Azul Egipcio ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$). Estos silicatos presentan un sistema tetragonal y una estructura en forma de capas. [2,3]

En este trabajo se investigó la formación de pigmentos cerámicos utilizando cobalto y manganeso como metales. Se investigaron las condiciones de síntesis por diferentes rutas de tratamientos térmicos para poder establecer las condiciones experimentales óptimas por reacción química en estado sólido. Se caracterizaron los productos finales y se aplicaron por métodos tradicionales de decoración.

OBJETIVOS:

- Investigar y llevar a cabo la síntesis.
- Realizar la caracterización de los productos finales.
- Hacer las aplicaciones por métodos tradicionales de decoración, bajo y sobre vidriado.

CAPITULO I GENERALIDADES

1.1 Materiales cerámicos

Hoy en día todos los materiales cerámicos son productos industriales y las materias primas se utilizan como tal, pero se les puede purificar mediante un tratamiento físico o químico para su control, por mínimos que sean, para cumplir con determinadas especificaciones que exige su uso.

Los materiales cerámicos tradicionales se clasifican según su:

a) composición

Las cerámicas tradicionales están compuestas por materias primas como arcillas, caolín, feldespatos siendo en su mayoría silicatos y silicoaluminatos. Los materiales cerámicos comprenden fases que están compuestas de elementos metálicos y no metálicos.

b) estructura

En general casi todos los materiales cerámicos presentan, desde el punto de vista estructural, enlaces covalentes con grados variables de carácter iónico y metálico. La clasificación estructural se refiere, más que a los ordenamientos atómicos de corto alcance (agrupaciones de pocos átomos), a los ordenamientos de largo alcance, es decir, a la presencia o no de estructuras cristalinas.

c) propiedades

Este tipo de clasificación se basa según su porosidad, recubrimiento y color lo cual depende de su composición y de los óxidos formados.

1.2 Reacción química en estado sólido

Uno de los aspectos más importantes de la cerámica moderna es la reacción química en estado sólido. Donde se demuestra que materiales sólidos sufren cambios de forma, tamaño, estructura o composición. Por otra parte los óxidos puros o mezclas que no contienen ningún componente fusible sufren cambios considerables, al ser calentadas a temperaturas muy inferiores a sus puntos de fusión.

Para que se desarrolle una reacción en estado sólido, debe existir difusión a través del sólido, de manera que uno o varios reactivos se muevan a través de la capa de

productos y mantengan el contacto. Esta transferencia de masa puede producirse bien por difusión del conjunto, o a lo largo de fronteras de grano. Las velocidades de las últimas son normalmente altas y, por tanto, predominarán cuando tales imperfecciones estén presentes.

Durante el calentamiento de productos sólidos sin llegar a fundirlos tienen lugar muchas reacciones químicas. Se producen emigraciones de átomos como en el caso de la sinterización o en la formación de soluciones sólidas como solidó-solidó, solidó-líquido, sólido-gas y reacciones en superficie sólida, pero el producto final, si se completa la reacción, tiene una composición y estructura definidas que difieren de las correspondientes a los materiales de partida. [4]

Los casos más simples de reacciones de sólidos son las reacciones de adición. Se conocen unos cuantos ejemplos, que incluyen las numerosas reacciones de silicatos, formación de espínelas, perovskitas, mullita, cordierita.

1.2.1 Mineralizadores

En algunas ocasiones los silicatos, entre otros, reaccionan lentamente y tienen dificultad en cristalizar a partir de un fundido. En numerosos casos estos cambios se aceleran, o incluso se hacen posibles por la presencia de una pequeña cantidad de ciertas sustancias. Se admite que se debe a tales impurezas el hecho de que los minerales ígneos sean cristalinos en lugar de sólidos vítreos, y por ello se les da a las mismas el nombre de mineralizadores.

Los mineralizadores son vitales en la industria cerámica para catalizar cambios que de otro modo se llevarían más tiempo. En los sólidos cristalinos una impureza distorsiona la red y altera la regularidad de la distribución atómica, esto deja a algunos de los átomos en un ambiente ligeramente diferente al resto de ellos, con lo cual su energía no es la misma y son más propensos a iniciar un cambio. Una vez que se ha iniciado éste, los restantes átomos pueden continuarlo.

Idealmente un mineralizador debe ser un cuerpo que puede eliminarse por completo después de haber producido el resultado deseado.

Algunos de los mineralizadores más utilizados son: NaF, LiF, NH₄Cl, NaCl y NaBr.

1.2.2 Tratamientos Térmicos

El tratamiento térmico principal, habitualmente llamado cocción, es el proceso cerámico fundamental en la fabricación de la mayoría de los productos cerámicos. Durante la cocción se producen modificaciones muy importantes en la estructura y en las propiedades del material, dando lugar a los productos cerámicos duros y con fractura frágil, resistentes al agua y a los productos químicos, y de variadas características mecánicas, eléctricas, ópticas y térmicas. El parámetro fundamental en el proceso es la temperatura de cocción.

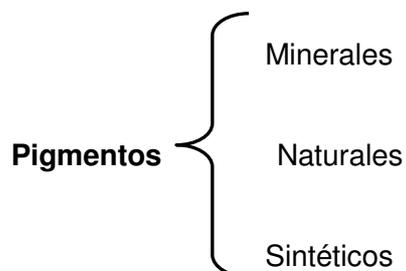
1.3 Pigmentos cerámicos

1.3.1 Definición y clasificación de pigmento cerámico

Las definiciones de pigmento cerámico varían según el autor, algunas de ellas son:

- Los pigmentos son generalmente óxidos de dos o más metales en los que puede encontrarse por lo menos un elemento de transición del bloque *d* o *f* el cual es el responsable del color.
- Pigmento es un material sólido estable, física y químicamente en el medio que se encuentra disperso e insoluble en el medio en el cual es aplicado.
- Un pigmento inorgánico es un colorante prácticamente insoluble en un disolvente y/o adhesivo. [5]

Los pigmentos se clasifican por su origen en:



Otra clasificación de pigmentos es por sus propiedades ópticas y sigue el sistema recomendado por la Organización Internacional de Normalización (ISO) y la Asociación Alemana de Normas (DIN) [6]

Tabla 1. Clasificación de pigmentos inorgánicos.

Tipo de pigmento	Propiedades
Pigmento blanco	El efecto óptico es causado por no seleccionar la luz dispersada. (ejemplos: dióxido de titanio y sulfuro de zinc, zinc blanco)
Pigmentos con color	El efecto óptico es causado por la absorción selectiva de la luz y también en una magnitud grande de luz. (ejemplos: oxido de hierro rojo y amarillo, pigmentos de cadmio, pigmentos ultramarinos, cromo amarillo, cobalto azul)
Pigmentos negro	El efecto óptico es causado por absorción de la luz no selectiva. (ejemplos: pigmento de carbón negro, oxido de hierro negro)
Pigmentos lustre/ Pigmentos efecto del metal	El efecto óptico es causado por la reflexión regular o interferencia que tiene lugar, en partículas metálicas del pigmento principalmente planas y paralelas. (ejemplo: laminas de aluminio)
Pigmentos nacarados	La reflexión regular tiene lugar en plaquetas del pigmento paralelo muy refractivo (ejemplo: dióxido de titanio o mica)
Interferencia de Pigmentos	El efecto óptico del pigmento lustre colorido es causado principalmente por el fenómeno de interferencia. (ejemplo: oxido de hierro o mica)
Pigmentos luminiscentes	El efecto óptico es causado por la capacidad absorber radiación y emitirlo como luz de una longitud de onda más larga.
Pigmentos fluorescentes	La luz de una longitud de onda más larga se emite después de la excitación sin un retraso. (ejemplo: sulfuro de zinc plata-pasta)
Pigmentos fosforescentes	La luz de una longitud de onda es emitida dentro de varias horas después de la excitación (ejemplo: cobre-pasta sulfuro de zinc)

Los pigmentos inorgánicos son casi invariablemente proporcionados por óxidos metálicos de composición definida y bajo diferentes formas químicas, sin embargo, la mayoría de los pigmentos son mezclas complejas como silicatos, carbonatos, aluminatos, fosfatos y sales de diferentes metales.

1.3.2 Características y propiedades de los pigmentos cerámicos

Los pigmentos cerámicos son principalmente utilizados en forma de sustancias pulverizadas. Dos propiedades importantes que son requeridas en los pigmentos, es el poder tintóreo y la estabilidad. [7]

El poder tintóreo es el grado de color que un pigmento imparte a un color blanco estándar; corresponde al rendimiento de color de un pigmento y no solo es una cuestión de color, si no también de brillo, el matiz, intensidad, poder cubriente, opacidad y dispersión.

La otra propiedad importante de un pigmento cerámico es su estabilidad ya que aun bajo las temperaturas altas y los ambientes corrosivos se observa en el vidriado.

Otras características de interés en los pigmentos cerámicos son el tamaño de partícula y sus propiedades ópticas. El tamaño de partícula, varía en un intervalo de 1-10 μm y determina la intensidad del color y la opacidad.

El tono de color de un pigmento se mantiene si presenta:

- Inalterabilidad a la acción de la luz
- Inalterabilidad a los agentes atmosféricos. (La atmósfera del horno puede influir sobre el color y la brillantez).
- Resistencia a la humedad.
- Resistencia al calor (temperatura de calcinación). Es importante mantener controlada la temperatura ya que pequeñas variaciones de esta pueden originar cambios en el matiz.
- Resistencia a los ácidos y álcalis. En el caso de soluciones alcalinas se produce la destrucción de la red y la disolución de los productos de reacción y en el caso de los ácidos se tiene poco efecto.
- Si se controlan las impurezas.
- Control en el tamaño y forma de la partícula. Se debe tener cuidado con este factor ya que la disminución gradual en el tamaño de la partícula puede incrementar el poder de dispersión lo cual trae como consecuencia la decoloración.
- Y combinación adecuada con el fundente utilizado.

1.3.3 Método de preparación de pigmentos cerámicos para su aplicación en piezas cerámicas.

En la fabricación de los pigmentos cerámicos se utilizan generalmente la trituración y la pulverización.

Los pigmentos cerámicos sintéticos se preparan por procedimientos húmedos y secos en los cuales se incluyen operaciones como disolución, precipitación, filtración, lavado, fusión, calcinación. [8]

En estos dos procesos la diferencia que existe es la manera en se lleva a cabo el mezclado de las materias primas.

En el procedimiento húmedo el mezclado se hace en solución y en el procedimiento en seco se lleva a cabo por molienda y calcinación, pero para ambos procesos se requiere de un control cuidadoso en cada paso.

Para este trabajo es de interés el procedimiento en seco.

En su mayoría los pigmentos cerámicos suelen originarse por reacciones en estado sólido a temperaturas entre 700 y 1400°C dependiendo del pigmento.

Los pasos esenciales durante la producción de pigmento son los siguientes:

1. **Pesado y mezclado de los componentes.** Se pesan, se mezclan y se muelen las materias primas de la misma calidad o diferente.
2. **Calcinación.** La calcinación produce reacciones en estado sólido que hacen que se originen nuevos compuestos cristalinos para desarrollar y estabilizar el color. La temperatura de calcinación es por norma, superior a la temperatura máxima a la que es aplicado el color. En algunas ocasiones la calcinación pretende asimismo causar una descomposición de los componentes, como es el desprendimiento de CO₂ de los carbonatos, esto suele ser también con el fin de que los gases no se formen sobre el objeto cerámico y produzca burbujas.

3. **Molienda.** Los aglomerados duros formados durante la calcinación son triturados y pulverizados.
4. **Lavado.** Después de la molienda suele ser importante el lavado para eliminar todas las sustancias solubles que están contenidas en el pigmento, cuando existe un exceso de componentes solubles, debido a los productos de reacción producidos durante la calcinación.
5. **Producto.** El pigmento obtenido como residuo insoluble se muele ya sea en húmedo o en seco hasta alcanzar el tamaño de partícula deseada.
6. Se tamiza en malla del No. 300 para tener el tamaño de partícula apropiado.

1.3.4 Métodos tradicionales de decoración

La función principal de un pigmento cerámico es la de decorar y se utiliza básicamente en cerámica y porcelana, y existe una gran variedad de colores.

Los métodos tradicionales de decoración mediante pigmentos cerámicos son bajo y sobre vidriado. Estos métodos han de resistir la temperatura de cocción de los diferentes vidriados y no deben alterar su coloración por la composición del mismo. [9,]

Una de las cosas fascinantes del vidriado de la cerámica es que los colores y cambios de color y textura pueden aparecer a diferentes niveles de la capa de vidriado, bien sea sobre la superficie o debajo de ella, y pueden verse a través de una capa de vidrio. Esto da una profundidad, variedad de color y una luminosidad.

Existe una gran variedad de óxidos que se encuentran en los materiales, pero los óxidos que tienen importancia como pigmentos se muestran en la tabla (2):

Tabla 2. Óxidos comunes en los pigmentos cerámicos.

Oxido	Fórmula
Oxido de cobalto	CoO
Oxido de cobre	CuO
Oxido de cromo	Cr ₂ O ₃

Oxido de estaño	SnO ₂
Oxido de hierro	Fe ₂ O ₃
Oxido de manganeso	MnO
Oxido de níquel	NiO
Oxido de titanio	TiO ₂
Oxido de vanadio	V ₂ O ₃
Oxido de zirconio	ZrO ₂
Oxido de Zinc	ZnO
Oxido de cadmio	CdO

1.3.4.1 Métodos de decoración por bajo vidriado

Los pigmentos cerámicos para bajo vidriado se emplean para decorar piezas de cerámica bizcochadas (950°C), sin cocer, para ser decorado y posteriormente ser vidriado y se somete a una temperatura de un cono 05 (1050°C) que corresponde al tiempo empleado y temperatura necesarias para la pieza.

La decoración bajo vidriado tiene un alto grado de duración, ya que queda protegida del desgaste natural gracias a la capa que la cubre. Además proporciona a los colores una profundidad más vistosa.

Colores para decoración bajo vidriado. Los pigmentos para este procedimiento deben ser estables bajo el barniz empleado, porque cualquier disolución no solamente altera el color, sino que puede esparcirlo en el vidriado e impedir el contorno claro del color de decorado.

Los pigmentos o colores utilizados para bajo vidriado tienen la función de: (1) dar el color deseado cuando están recubiertos por un vidriado transparente, (2) resistir el manchado, fusión o corrimiento que es posible que se presente cuando se funde el vidriado y fluye sobre ellos y (3) aplicar con pincel fácilmente lo cual exige que estén finamente molidos, pues si se tiene un tamaño de partícula relativamente grueso se tiene la desventaja de que se corra o se extienda bajo el vidriado. También se pueden aplicar otros métodos como: medio de impresión oleoso, mediante procedimientos de estampado, empleando atmósferas reductoras.

Medio de dispersión para bajo vidriado. El pigmento debe suspenderse en un medio conveniente que permita su fácil aplicación para aumentar la consistencia de la pincelada

o producir una película de pigmentos secos, más tenaz. Es común suspender el pigmento en aceite espeso o en una mezcla de aceite esencial.

El pigmento se mezcla a veces con una pequeña cantidad de goma arábica o dextrina que ayuda a evitar que el color se vuelva polvoriento o se extienda después de estar sobre la cerámica. Para pintar mejor se puede añadir glicerina y gotas de agua con objeto de obtener buena consistencia en la pincelada [10]

1.3.4.2 Método de decoración sobre vidriado

Los pigmentos cerámicos para sobre vidriado se emplean para decorar piezas de cerámica o porcelana ya vidriados.

Debido a que la decoración sobre vidriado se quema a temperaturas relativamente bajas (con cono del 017 a 715°C), pueden usarse muchos de los colores más brillantes.

Colores para decoración sobre vidriado. Los colores para decorar sobre vidriado son muy parecidos a los colores usados para bajo vidriado. Debido a que algunos maduran a temperatura más baja deben agregárseles ligas con las que se vitrifica el color y se adhiere al vidriado.

Medio de dispersión para sobre vidriado. Cuando éste se presenta como polvo seco debe mezclarse con un vehículo, generalmente dicho vehículo es un aceite espeso, adelgazado con trementina, aunque algunos decorados usan gomas solubles esto con el fin de dar una buena consistencia al utilizar el pincel. [10]

1.4 Técnicas de caracterización de los pigmentos cerámicos

Dentro de las técnicas instrumentales más utilizadas para la caracterización de materiales cerámicos se encuentran: Difracción de Rayos X (método de polvos), Espectroscopia de Infrarrojo (IR), Espectrocolorímetro de Braive (EB), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), y recientemente Microscopia de Fuerza Atómica (AFM). Estas técnicas constituyen un apoyo importante por la gran variedad de información que nos proporcionan acerca de la composición, textura, estructura cristalina, reactividad, pureza y otras propiedades superficiales.

1.4.1 Difracción de Rayos X (método de polvos)

La difracción de Rayos X por el método de polvos es el método y la herramienta útil más importante para analizar e identificar materiales cerámicos, polvos, metales, cristales perfectos, etc. La identificación de fases cristalinas constituye uno de los campos de aplicación más importantes del método de polvos cristalinos.

Esta identificación se realiza debido a que la fase sólida de cada elemento, o compuesto presenta un patrón de difracción característico, siendo éste como una huella dactilar que identifica dicho material. Esta característica es importante pues permite la diferenciación de compuestos que presentan la misma composición química pero distinta disposición espacial de los átomos (formas polimórficas). [11]

Es también de ayuda para saber si la reacción química se llevó a cabo así como para observar la presencia de nuevos óxidos formados.

1.4.1.1 Generación de los rayos X

Los Rayos X son radiaciones electromagnéticas producidas por la desaceleración en el impacto de un haz de electrones de gran energía contra los átomos de un obstáculo, generalmente un metal. También se originan durante las transiciones electrónicas en los orbitales más intensos de los átomos. De acuerdo con la longitud de onda, los rayos X se pueden clasificar en el intervalo de aproximadamente 1 a 100 Å.

El dispositivo instrumental utilizado para la formación de rayos X se conoce con el nombre de Tubo de rayos X. Cuando los rayos X inciden sobre un sólido cristalino se dispersan en todas direcciones al interactuar con los átomos que componen el cristal.

El espectro de rayos X emitido por estos tubos está constituido por radiaciones de distintas longitudes de onda que se extienden de forma continua en un amplio intervalo espectral de menor intensidad y durante el impacto se producen dos tipos de espectros: Espectro continuo ya que su intensidad varía de manera continua con la longitud de onda y de forma análoga para cualquier metal del ánodo. Espectro característico está formado básicamente por radiaciones cuyas energías varían de manera discreta. Se origina en el arreglo de los electrones del metal del ánodo, cuando uno de sus electrones, de las orbitas más internas, ha sido expulsado.

1.4.1.2 Ley de Bragg

En las sustancias cristalinas cada grupo de planos paralelos se identifica con un conjunto de tres números enteros (hkl) denominados índices de Miller y un espaciado d_{hkl} entre los planos. Si sobre estos planos incide un haz de rayos X monocromático, con longitud de onda λ que inciden en una dirección que forma un ángulo θ con la superficie de los planos. La diferencia de fase entre los rayos reflejados es $2d_{hkl} \sin \theta$. Cuando la diferencia de fase es igual a un número entero (n) de longitudes de onda se observa una interferencia constructiva que produce una reflexión la longitud de onda de la radiación, y el espaciado de la familia de planos cumplan la expresión conocida como la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

donde n=numero entero, λ =longitud de onda de los Rayos X incidentes, d=distancia interplanar, θ =ángulo de Bragg. [12]

1.4.1.3 Identificación de fases Cristalinas.

La identificación de cada material se realiza debido a que la fase sólida de cada elemento o compuesto presenta un patrón de difracción característico, siendo éste como una huella dactilar que identifica dicho material.

La colección sistematizada de patrones de difracción de minerales, compuestos inorgánicos. Más difundida es la base de datos que provee el Centro Internacional para Datos de Difracción (International Centre for Diffract Data, ICDD). Este archivo se presenta en forma de tarjetas con tablas con una amplia variedad de información para llevarse a cabo la identificación de la sustancia o fase cristalina (Powder Diffraction File, PDF). [13]

1.4.2. Microscopia Electrónica de Barrido

La microscopia electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) fue diseñada para estudiar, en alta resolución, la superficie de los sólidos. La microscopia electrónica de barrido presenta muchas ventajas debido a la utilización de un mayor número de señales que provienen de la interacción de los electrones con los sólidos y que nos permite obtener mayor información.

Es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización estructural de muestras sólidas. Se puede obtener una gran variedad de información morfológica superficial y de composición química en todo tipo de materiales. [14]

1.4.3 Microscopia de Fuerza Atómica

La Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) es hoy en día una herramienta muy usada para el estudio de la morfología de materiales que permite visualizar y analizar las propiedades superficies de los materiales tales como estudio de formación y tamaño de granos, estudio de rugosidad superficial, aglomeraciones y si existe una o varias fases, y de manera muy específica es muy útil en el estudio de superficies de películas delgadas.

Su funcionamiento se basa en la detección de las minúsculas fuerzas atómicas o moleculares de interacción entre una punta y la superficie del material a estudiar.

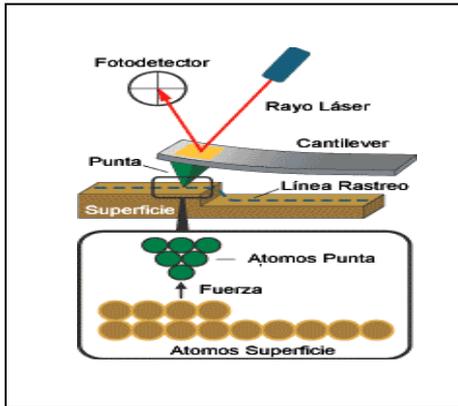


Figura 1. a) Diagrama simplificado de AFM. material.

b) Imagen a escala de la punta y el

La ventaja que presenta la microscopia de fuerza atómica es que permite elaborar con facilidad mapas topográficos en tres dimensiones, con resolución nanométrica en el plano de la muestra y resolución atómica en la dirección perpendicular a la misma.[15]

1.4.4 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

La técnica de Microscopia de Infrarrojo es frecuentemente usada para compuestos químicos inorgánicos. Su interpretación teórica más profunda es en relación con la estructura atómico-molecular de la materia y el fundamento principal es la interacción de la radiación electromagnética con la materia.

La región del infrarrojo del espectro electromagnético corresponde a frecuencias que van desde valores inferiores a las frecuencias del visible hasta valores que colindan con frecuencias más altas de microondas y radar que corresponden con longitudes de onda desde unos 8×10^{-5} cm hasta 1×10^{-2} cm. La región del infrarrojo se subdivide a su vez en tres regiones, la del infrarrojo próximo o cercano, la del infrarrojo media o fundamental y la del infrarrojo lejano.

Las bandas del espectro de un sólido inorgánico son muy estrechas y son bandas generalmente en la región de frecuencia muy baja de aproximadamente $< 400\text{cm}^{-1}$. Las bandas de frecuencia baja surgen de impedir traslaciones y rotaciones de las moléculas en la red, característico del estado sólido.

La preparación de la muestra para las sustancias sólidas, se maneja de varias formas, pero la manera más común es disolverla o mezclarla en algún líquido o sólido que no interfiera en la región de IR de interés. La forma más sencilla de obtener espectros infrarrojos de un sólido cristalino es mediante la preparación de pastillas o comprimidos, el cual consiste en mezclar de 0.3 a 1% de la sustancia problema con un haluro alcalino que por lo general es KBr; esta mezcla se pulveriza finamente y se introduce al dado de prensa donde se somete, en vacío, a una presión elevada (de 3000 a 10 000 Kg/cm^2) y así se obtiene una pastilla transparente.

1.4.5 Colorimetría

La colorimetría se define como la ciencia que estudia la medida del color. Se basa en valores de triestímulos. Los valores triestímulos son las cantidades de tres valores primarios que especifican un estímulo de color. Los valores triestímulos de Comisión Internationale de l'Éclairage (CIE) 1931 se llaman X, Y y Z. De esta manera, en principio, todos los sistemas que cuantifican el color a partir de tres variables poseen aspectos colorimétricos.

Los colorímetros miden los valores triestímulos de forma más directa y funcionan usando tres filtros de amplio espectro.

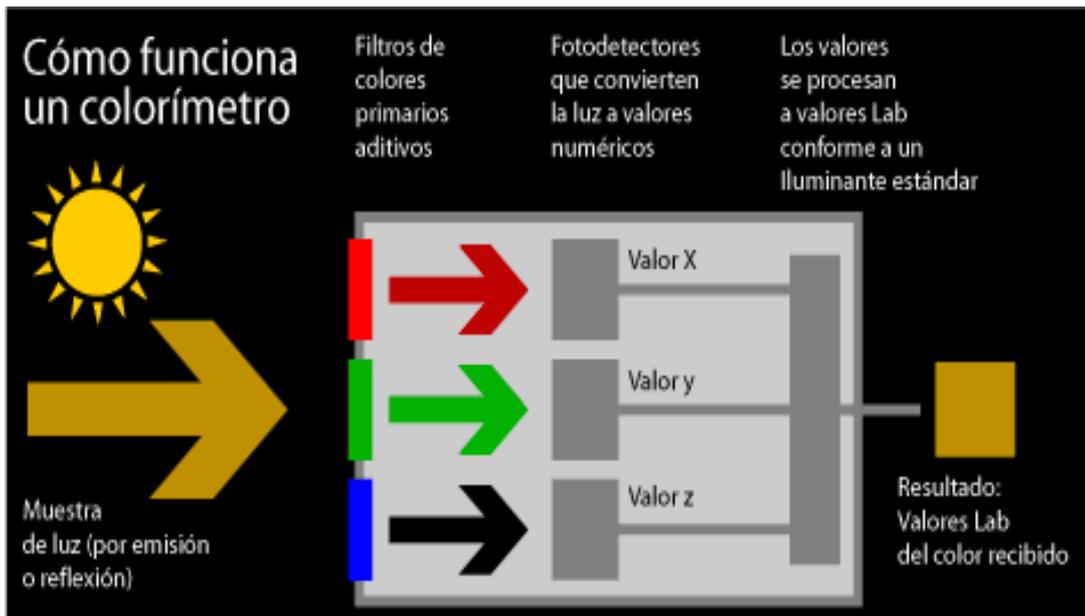


Figura 2. Funcionamiento de un colorímetro que mide valores triestímulos.

Las características básicas que determinan el color son el brillo, matiz y saturación, esto de acuerdo al sistema CIE para la colorimetría. [17]

Tono o Matiz: Se llama matiz al recorrido que hace un tono hacia uno u otro lado del círculo cromático, es decir el factor que permite describir al color en términos de longitudes de onda de la luz (sistema CIE).

Saturación: Indica el grado de pureza de un color. Cuanto más saturado esté un color, más intenso y vivo aparece. Cuando un color pierde saturación, se ve aproximado al gris neutro

Brillo: Es el mayor grado de claridad u oscuridad de un color; corresponde a la escala de grises del color dado. No se debe confundir luminosidad con intensidad de un color. Aunque sea menos visible, por ejemplo un rosado apagado corresponde al rojo con baja saturación.

El color puede crearse por síntesis aditiva o sustractiva. Se suele considerar como colores primarios de la síntesis aditiva el rojo, verde y azul (colores luz) puesto que con estos tres colores se pueden conseguir todos los demás colores incluyendo el blanco. Los primarios de la síntesis sustractiva suelen ser los complementarios de la síntesis aditiva, es decir, el magenta, cyan y amarillo.

1.4.5.1 Diagrama Cromático o Diagrama de CIE

Sistema patrón de coordenadas desarrollado por la CIE para la colorimetría y la designación cromática desde 1942. Fue adoptado internacionalmente en 1931, como el sistema patrón para la medida y la especificación referencial del color. El diagrama XYZ del sistema CIE (fig.3) ha venido siendo, desde 1931, el modelo de diagramación básica de la ciencia del color, sobre el cual continúan representándose numerosas especificaciones que exigen una referencia al aspecto cromático de la formulación matemática. El sistema CIE se constituyó mediante una estructura funcional de tres primarios (X,Y,Z), correspondientes a las percepciones tonales roja, verde y azul, respectivamente, con referencia aun observador patrón propio. Dichos estándares primarios no son colores reales, ya que los tres poseen pureza superspectral.

Con frecuencia es necesaria una interpretación de las especificaciones de colores en términos de valores triestímulos. Esta es una de las razones por las que a menudo se transforma un espacio de color tridimensional definido por X, Y y Z ya mencionados al principio, en un diagrama de cromaticidad donde se puede posicionar colores dados. Las subsiguientes coordenadas de cromaticidad x, y y z para ese diagrama se obtienen calculando los componentes fraccionarios de los valores triestímulos mediante las siguientes ecuaciones:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$

Evidentemente: $x + y + z = 1$

En el diagrama de cromaticidad se representan en el eje x el rojo y en el eje y el verde, de esta forma el azul es la diferencia de la unidad. En los bordes se representan los colores puros, cada uno de ellos dado por la longitud de onda (en nanómetros) correspondiente. Así el punto (0.33, 0.33) que representa el blanco se denomina luz diurna o punto de igual energía donde se presenta una saturación cero y cromaticidad nula. Se llama así porque corresponde a la mezcla de los tres colores primarios en igual proporción. La recta que une los dos extremos de la curva se llama límite de los púrpuras.

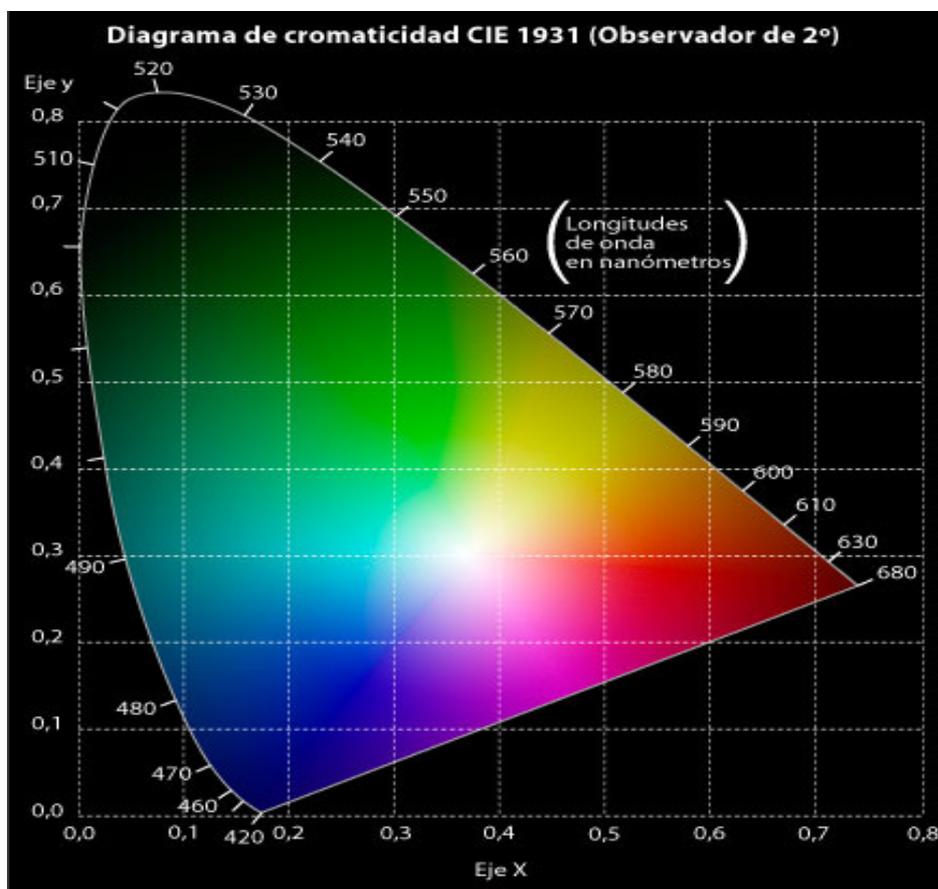


Figura 3. Diagrama de Cromaticidad CIE

CAPITULO II

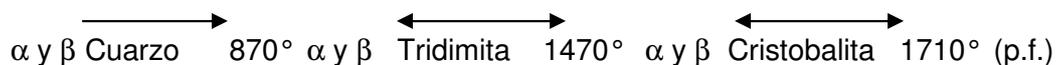
ANTECEDENTES

Desde tiempos remotos el ser humano se ha sentido atraído por los pigmentos, en su mayoría pigmentos de silicatos, óxidos y arcillas que gracias a la utilización de éstos ya ha sido posible sintetizarlos. Los pigmentos basados en el sistema M-SiO₂ poseen las propiedades físicas requeridas para ser usados. Estos pigmentos destacan por tener una buena estabilidad térmica y química, propiedad que facilita la obtención de muchos colores y compuestos mediante su combinación con otros pigmentos.

2.1 Polimorfismo de SiO₂

Con el nombre general de sílice se agrupan diversas formas de SiO₂. El polimorfismo de una sustancia se refiere a que con la misma fórmula química, se puede expresar en diferentes estructuras cristalinas.

A presión atmosférica la sílice existe en tres formas cristalinas, que son estables en los intervalos de temperatura que se indican a continuación:



En forma vítrea la sílice se encuentra en la naturaleza como el mineral obsidiana. Estas tres formas polimorfas de la sílice no son fácilmente interconvertibles, como lo demuestra el hecho de que las tres se encuentran como minerales, aunque la tridimita y la cristobalita son raras en comparación con el cuarzo. Los tres polimorfos de sílice, cuarzo, tridimita y cristobalita, tienen cada uno una forma de baja temperatura (α) y otra de alta (β). [4] La transformación de una en otra es reversible, lo cual indica que no se trata de un cambio radical que lleve consigo rotura de enlaces y redistribución de los átomos. Estas transformaciones alto-bajo son en realidad simplemente un cambio de ángulos de enlace y un ligero ajuste de distancias interatómicas. Las formas de alta temperatura son más simétricas que las de baja [18]. En el caso de la tridimita y la cristobalita, estas transiciones se puedan estudiar a temperaturas a las cuales las formas polimórficas son metaestables, es otra indicación de la dificultad del cambio de estas tres variedades de sílice entre sí.

Las tres formas principales, cuarzo, tridimita y cristobalita, están constituidas por tetraedros de SiO_4 unidos de forma que cada átomo de oxígeno es común a dos tetraedros (resultando así la composición SiO_2), pero la disposición de los tetraedros unidos es completamente diferente en las tres formas cristalinas. Por otra parte, las formas α y β de una de las tres variedades difieren solamente en detalle; por ejemplo, ligeras rotaciones de los tetraedros al pasar de una a otra forma sin que se altere la forma general en la que están unidos. Por tanto, el cambio de cuarzo a tridimita implica la ruptura de enlaces Si-O-Si y una unión diferente de los tetraedros. [19]

Las formas a altas temperatura, tridimita y cristobalita, se diferencian del cuarzo en que tienen estructuras mucho más abiertas.

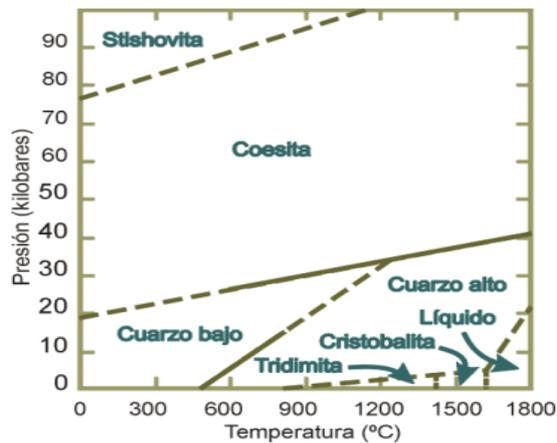


Fig.4 Diagrama del sistema SiO_2

2.2 Silicatos

La composición de la corteza terrestre está comúnmente constituida por silicatos y sílice. Todos los materiales inorgánicos de construcción son silicatos, como también lo son los productos cerámicos y los vidrios.

Los silicatos son insolubles en cualquier disolvente excepto en el ácido fluorhídrico, por lo que no pueden separarse o investigarse por métodos de disolución.

La unidad fundamental de la química de los silicatos es el tetraedro de silicio-oxígeno. Éste se halla como tal en los silicatos naturales más sencillos, los ortosilicatos. Estos son compuestos iónicos cristalinos del anión tetravalente $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

El tetraedro de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ es también la unidad básica de la estructura de los silicatos más complejos. [20,21]

Una característica esencial de las estructuras de los silicatos es la formación de puentes de oxígeno para enlazar a los átomos de silicio.

Los diferentes tipos de silicatos se caracterizan por compartir desde todos sus oxígenos de esta unidad hasta no compartir ninguno. En la tabla 3 se muestran las unidades de repetición de diferentes tipo de silicatos.

Tabla 3. Tipos de sílice y silicatos

Tipo	Unidad de repetición	Numero de oxígenos compartidos
Orto-	SiO_4^{4-}	0
Piro-	$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	1
Ciclo-	$\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$	2
	$\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$	2
Cadena:		
Simple	SiO_3^{2-}	2
Doble	$\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$	2 o 3
Laminar	$\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$	3
Tridimensionales	$(\text{SiO}_2)_n$	4

2.2.1 Silicatos de cobre

La sustitución isomórfica de metales en silicatos forma una larga familia de compuestos y su formula general es $\text{M}_x\text{Si}_y\text{O}_n$. La combinación de los silicatos con los metales de transición es debido a su bien conocida flexibilidad de donde surgen una gran variedad de estructuras.

Se han preparado silicatos de cobre con estructura en capas del tipo $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$, $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ y Ba . (fig.5). En donde el Cu^{2+} en $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$ tiene una geometría plano cuadrado. El incremento de tamaño del átomo alcalinotérreo, incrementa las dimensiones de la celda anisotrópicamente debido a la flexibilidad del anion silicato. [22]

Todos estos comportamientos estructurales pueden verse en compuestos como $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$ (gillespita) y $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ (azul egipcio) ambas con el anión $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ que tienen estructuras similares, relativamente simples, y con arreglos de capas de aniones de silicatos.

2.2.2 Estructura tipo Gillespita

La Gillespita es un mineral de fórmula $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$ que presenta un color rojo y el Azul Egipcio de fórmula $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ presenta una estructura similar; es decir es una estructura isomorfa con la estructura de la Gillespita. En la figura 5 se muestra la estructura en dos diferentes modelos: (a) esferas y barras y (b) combinación de esferas y tetraedros. [24]

La Gillespita (PDF 37-472) al igual que el Azul Egipcio (PDF 12-512) presentan una simetría Tetragonal, un grupo espacial $P4/ncc$, la estructura tiene 6 átomos en la unidad asimétrica, $Z = 4$. Sus parámetros de red son muy similares al igual que el volumen de celda y densidad. Azul egipcio $D 3.06 \text{ g/cm}^3$ y Gillespita $D 3.40 \text{ g/cm}^3$.

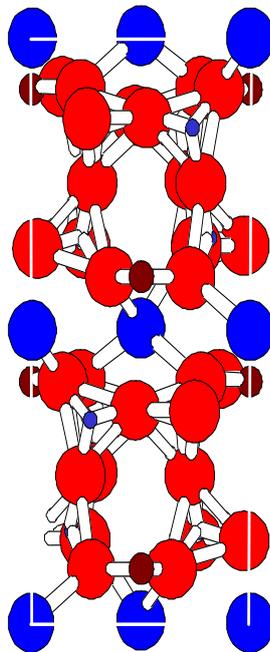


Figura 5. Estructura general de $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$

- a) modelo de esferas y barras
● M^{2+} , ● Cu^{2+} , ● O^{2-} , ● Si^{4+}

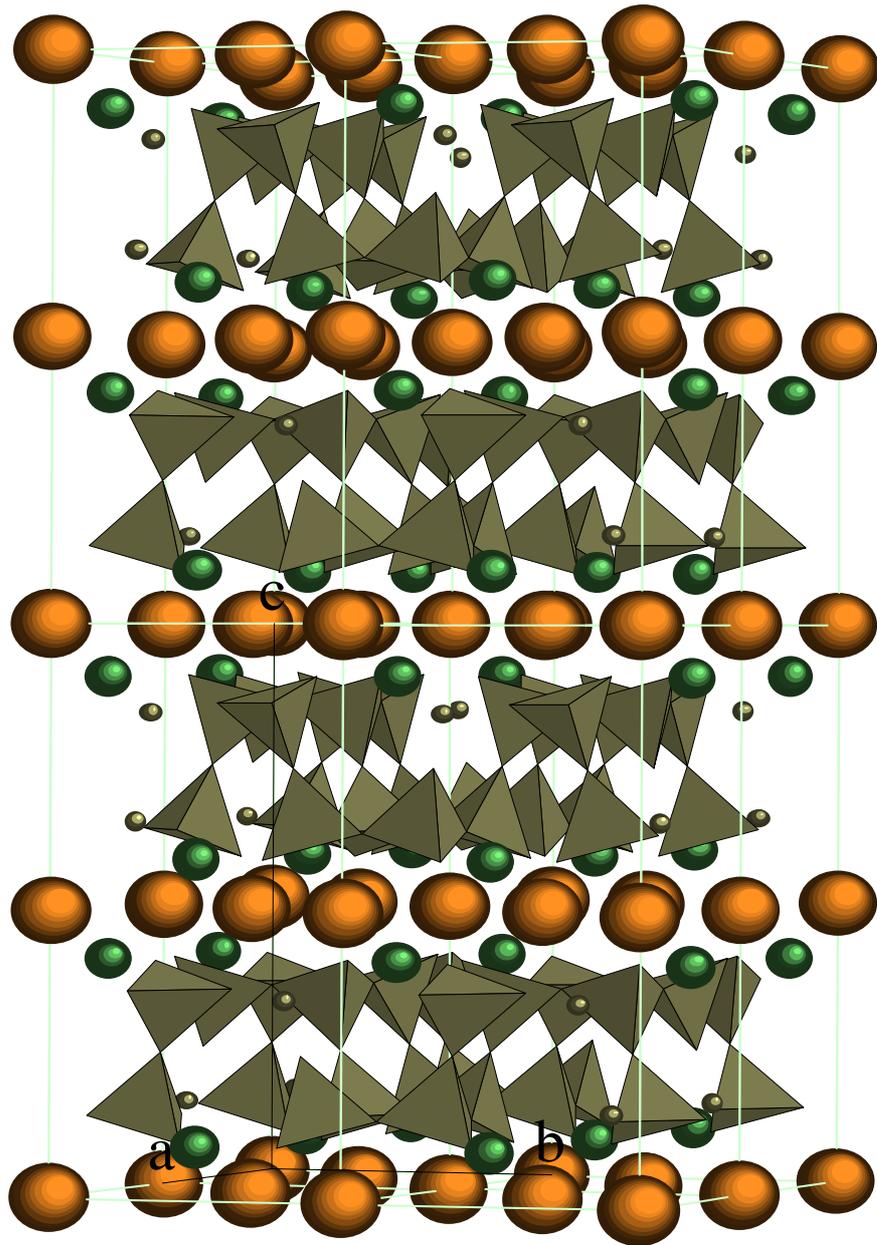


Fig.5. b) Estructura general de $MCuSi_4O_{10}$, con tetraedros de silicio.



2.3 Química del color en los elementos de transición

En la tabla periódica los elementos de transición de la primera serie son aquellos que tienen su capa d parcialmente llena; algunas de sus propiedades físicas y químicas características son:

- Estado de oxidación
- Formación de complejos
- Formación de compuestos coloridos
- Propiedades magnéticas
- Naturaleza metálica
- Actividad catalítica

Los elementos de transición que presentan color con frecuencia son Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Ni^{2+} , y V^{2+} (Tabla 4). Los óxidos de éstos elementos se hacen reaccionar con otros óxidos. [25,26]

El color del pigmento depende de la valencia de los iones colorantes, de los elementos de transición y del lugar que ocupan en el respectivo retículo cristalino.

Tabla 4. Principales elementos químicos que producen colores cerámicos

Elemento	Color
Antimonio	Amarillos
Cromo	Verdes y rojos
Cobalto	Azul, púrpura, rosa
Cobre	Verde (rojo cuando reduce)
Oro	Rojo estable y rosas
Hierro	Amarillo, café, rojo
Manganeso	Café, púrpura
Níquel	Verdes
Platino	Negros y grises finos
Uranio	Rojos y naranja, negros
Vanadio	Amarillos y verdes

Casi todos los óxidos, sulfuros, silicatos, fosfatos y aluminatos son compuestos que contienen un elemento de transición como el centro de absorción de la luz.

Muchos compuestos de los metales de transición tienen un color muy intenso y las bandas de absorción fuertes varían según la naturaleza reductora u oxidante de los ligandos.

2.4 La química de los elementos Co (II) y Mn (II)

Cobalto (II)

El cobalto se encuentra en la naturaleza disperso en diferentes cantidades y se encuentra normalmente en la tierra, rocas y plantas. El cobalto es estable en atmósfera de oxígeno y no se combina directamente con hidrógeno y nitrógeno, pero sí con carbono, fósforo y azufre por medio de calentamiento.

El cobalto (II) forma numerosos complejos y son en su mayoría octaédricos o tetraédricos. Existen más complejos tetraédricos de cobalto (II) que con los iones de los otros metales de transición. [27]

El óxido de cobalto (II) es estable arriba de los 900°C como una sustancia de color verde olivo. Cuando éste es calentado en atmósfera de oxígeno entre 400 a 500°C se obtiene el óxido Co_2O_3 .

La adición de óxido de cobalto ha proporcionado un pigmento azul para vidrio, cerámicos y esmaltes, el cual ha sido usado durante muchos siglos. La intensidad requerida del color en un producto final depende de la cantidad de cobalto, pero generalmente se utiliza de 0.4 a 0.5% para obtener un buen color cerámico.

Los pigmentos preparados con óxido de cobalto (II) se preparan normalmente mezclando los óxidos o a veces se descomponen sales por medio de calcinación; entonces la mezcla es estable de 1100° a 1300°C.

Manganeso (II)

El elemento manganeso es relativamente abundante y constituye aproximadamente el 0.085% de la corteza terrestre. Es prácticamente insoluble en agua y en la naturaleza se le conoce como manganosita. El manganeso se parece bastante al hierro en sus propiedades físicas y químicas y su principal diferencia es que es más duro y más quebradizo pero menos refractario. No es particularmente reactivo con respecto a los

no metales, a la temperatura ambiente, pero reacciona vigorosamente a elevadas temperaturas, con muchos de ellos.

Entre los compuestos de manganeso se encuentra el óxido de manganeso (II) que es un polvo fino entre verde gris y verde oscuro y que se obtiene por descomposición térmica del carbonato o por reducción del dióxido de manganeso.

Dependiendo del tamaño de partícula, el MnO reacciona con oxígeno atmosférico e incluso a temperatura ambiente formando Mn₃O₄. [27]

2.5 Propiedades de los óxidos de Co y Mn:

Cobalto. Sus compuestos son colorantes cerámicos muy estables.

- Sus coloraciones sólo son sensibles a la concentración con que intervienen los compuestos de cobalto.
- Es el colorante más utilizado en cerámica.
- Puede usarse a temperaturas superiores a los 1400 °C.
- Debe usarse muy molido ya que, aunque se disuelva bien en el seno de los esmaltes, presenta fácilmente puntitos de color más intenso.
- No es volátil pero favorece las volatilizaciones.
- Sus colores permanecen casi inalterados en condiciones reductoras u oxidantes.
- Cuando se usa el óxido de cobalto a temperaturas medias, puede desprenderse oxígeno. Por ello, pueden aparecer picaduras, ampollas o incluso volatilizaciones.
- Cuando se desea controlar perfectamente la adición de colorante al vidriado se usa el carbonato de cobalto que, por otra parte, se dispersa mejor en el seno del vidriado.
- El tono azul más bonito, pero con tendencia al violeta, se obtiene con adiciones de cinc y la presencia de álcalis.
- Con vidriados plúmbicos se obtienen azules fuertes.
- El hierro modifica el color azul de forma que lo oscurecen.
- Las adiciones de magnesio a vidriados azules origina azules con destellos rojizos.
- El níquel junto al cobalto da lugar a grises azulados.

Manganeso. Entre las características tenemos:

- Es un colorante débil que precisa grandes adiciones a fin de obtener las coloraciones deseadas.
- Sus coloraciones son sensibles a los cambios de temperatura, de forma que se oscurecen cuando ésta aumenta, al contrario que la mayoría de los colorantes.
- En temperaturas medias, el óxido desprende oxígeno y produce la formación de picaduras o burbujas.
- En vidriados plúmbicos o con adición de cobalto da lugar a marrones con tonalidades violeta.
- Las adiciones del óxido están comprendidas entre el 4 y el 10%.
- El compuesto más usado es el dióxido de manganeso, aunque también se usa el carbonato y el permanganato.

Tabla 5. Coloración y temperaturas máximas de uso para los distintos colorantes de Co y Mn

Colorante con:	Decoración sobre vidriado	Coloración de vidriado	Coloración bajo vidriado
Cobalto	Az 1000°C	Az 1400°C	Az 1400°C
Manganeso	M 1100°C	M 1100°C	M 1100°C

Az = Azul M = Marrón

CAPITULO III

METODOLOGIA

3.1 Reactivos, material y equipo utilizados:

Tabla 6.

Reactivos	
CuO	Johnson Matthey Materials Technology 99.9%
CoO	Aldrich 99.9% pureza
SiO ₂	Alfa Products 99.9% pureza
MnCO ₃	Alfa Products
Acetona	RA

Tabla 7.

Materiales
Navecilla de Alúmina
Mortero de ágata con pistilo
Espátula
Pinzas para horno
Guantes de asbesto
Lámina de platino

Tabla 8.

Equipo
Prensa OSYMA
Balanza Analítica Digital OERTLING NA 164
Mufla LINDBERG
Mufla THERMOLYNE TYPE 46100
Difractómetro de Rayos X SIEMENS D5000 K α Cu ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)
Microscopio de Barrido
Microscopio de Fuerza Atómica
Espectrofotómetro FTIR Modelo 1605 PERKIN ELMER
Microcolorímetro (Micro Color Labor-Station Braive Instruments).

El material utilizado para realizar las pruebas de los pigmentos cerámicos en pasta cerámica fue:

Tabla 9.

Material
Pasta cerámica:
Arcilla 50%
Caolín 25%
Feldespatos 25%
Mortero de ágata con pistilo
Pinzas para horno
Guantes de asbesto
Godete
Pincel

Tabla 10.

Medios de dilución
Miel pura
Refresco (coca y squirt)
Jarabe de maíz
Aceite de linaza
Vidriado

Tabla 11.

Equipo
Mufla THERMOLYNE TYPE 46100

3.1.1 Propiedades y Toxicidad de Reactivos.

Óxido cobaltoso. (Óxido de cobalto; monóxido de cobalto.) CoO PDF 43-1004

Propiedades: polvo grisáceo en la mayoría de las condiciones; puede formar cristales verde-parduscos. Soluble en ácidos e hidróxidos alcalinos, insoluble en agua e hidróxido de amoníaco. D 6.45g/cm³; p.f. 1935°C. Sistema cristalino: cúbico.

Óxido cúprico. (Óxido cúprico; monóxido de cobre.) CuO PDF 45-937

Propiedades: polvo negro pardusco. Soluble en ácidos; difícilmente soluble en agua; D 6.32g/cm³; se descompone a Cu₂O a 1026°C. Sistema cristalino: Monoclinico
Peligros: tóxico por ingestión.

Manganeso, carbonato de (Carbonato manganoso.) MnCO_3 PDF 44-1472

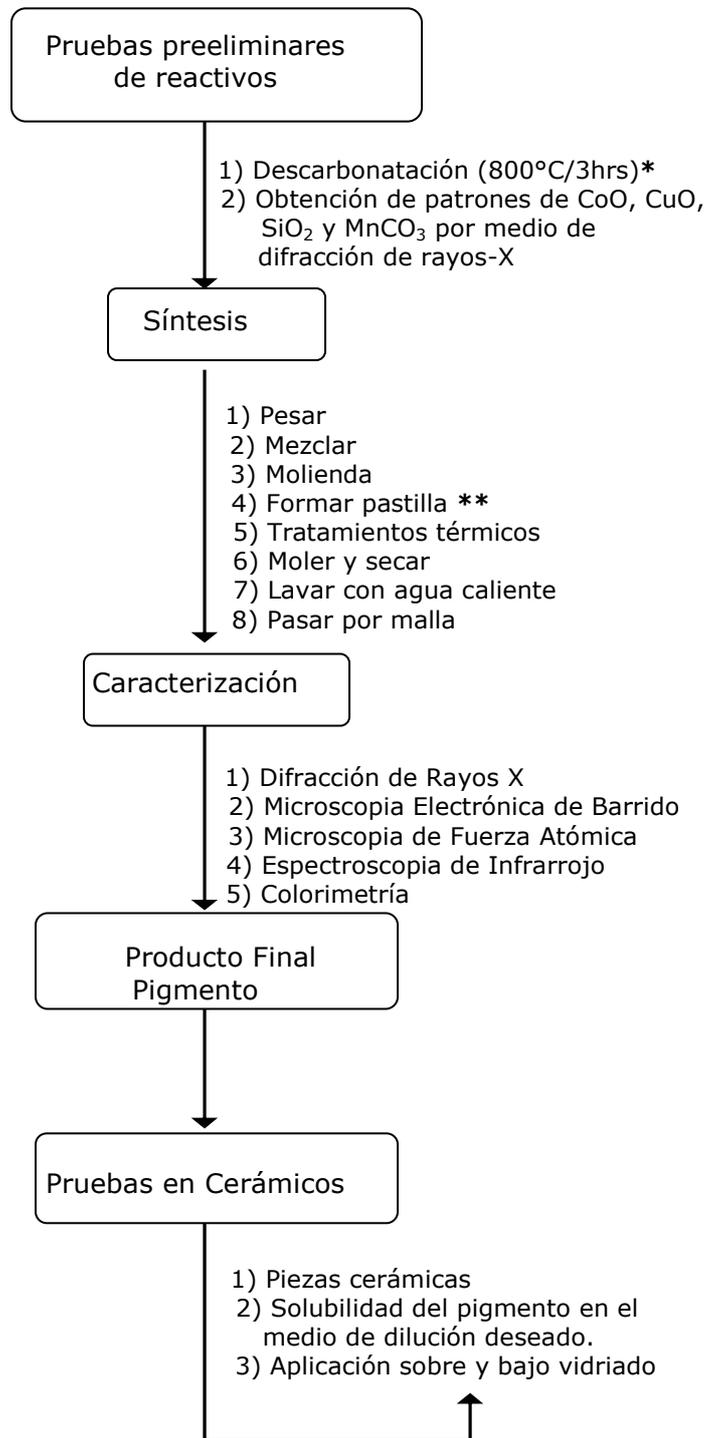
Propiedades: Usualmente contiene agua y en aire presenta una coloración café. De manera natural se encuentra como el mineral rodocrosita. Insoluble en agua o alcohol, soluble en ácidos diluidos. D 3.1 g/cm^3 .

Sílice (Dióxido de silicio.) SiO_2 . PDF 33-1161

Propiedades en su variedad cristalina de cuarzo: cristales incoloros o polvo blanco; insípido e inodoro; D $2.2\text{-}2.6 \text{ g/cm}^3$; insoluble en agua y ácidos excepto fluorhídrico; cuando está finamente dividido y si es amorfo se funde con álcali. Combina químicamente con la mayoría de los óxidos metálicos. p.f. 1.710°C ; p.eb. 2.230°C . Alta constante dieléctrica. No combustible. Sistema cristalino: Hexagonal.

Peligros: tóxico por inhalación; exposición constante al polvo puede producir silicosis.

3.2 Diagrama de flujo Experimental:



* Primero se efectúa la descarbonatación en la campana con un mechero hasta desaparecer vapores para luego meterlo a la mufla.

** Se forma la pastilla porque se produce el intercambio de posiciones reticulares a una velocidad medible y para un mejor manejo en la nave de alúmina.

3.2.1 Procedimiento Experimental

Una vez que se realiza una extensa revisión bibliográfica, acerca de la existencia de los compuestos $\text{CoCuSi}_4\text{O}_{10}$ y $\text{MnCuSi}_4\text{O}_{10}$ y que se confirma que éstos no aparecen reportados actualmente; se procede a llevar a cabo la investigación de la síntesis tomando en cuenta todos los pasos necesarios y ciertas condiciones reportadas de compuestos similares; para así estudiar si existe la formación de dos nuevos compuestos que pudieran tener aplicación como pigmentos cerámicos térmicamente estables.

3.2.1.1 Pruebas preliminares de los reactivos

El procedimiento experimental parte de la obtención de patrones de difracción de rayos X de cada uno de los reactivos que serán utilizados como reactantes para confirmar la pureza de cada uno de ellos.

3.2.1.2 Síntesis

Las síntesis fueron diseñadas para la obtención de los dos compuestos: $\text{CoCuSi}_4\text{O}_{10}$ y $\text{MnCuSi}_4\text{O}_{10}$.

Para ambos compuestos fueron las mismas condiciones experimentales a las que se sometieron, inclusive los tratamientos térmicos.

Para obtener los compuestos $\text{CoCuSi}_4\text{O}_{10}$ y $\text{MnCuSi}_4\text{O}_{10}$ por vía seca se llevó a cabo una reacción química al estado sólido utilizando una mezcla en proporción molar 1:1:4 de los óxidos correspondientes.

En las tablas 12 y 13 se muestran las reacciones y el resultado de los cálculos realizados:

Tabla 12. Reacción de obtención del $\text{CoCuSi}_4\text{O}_{10}$

	CoO	+	CuO	+	4SiO ₂	→	CoCuSi ₄ O ₁₀
Peso molecular (g/mol)	74.932		79.545		60.084		394.813
Mol	0.0101		0.0101		0.0405		0.0101
Peso (g)	0.7591		0.8059		2.4349		4.0000

Tabla 13. Reacción de obtención del MnCuSi₄O₁₀

	MnCO ₃	+ CuO	+ 4SiO ₂	→ MnCuSi ₄ O ₁₀	+ CO ₂ ↑
Peso molecular (g/mol)	114.946	79.545	60.084	390.818	44.009
Mol	0.0102	0.0102	0.0409	0.0102	0.0102
Peso (g)	1.1764	0.8141	2.4598	4.0000	0.4504

3.2.1.3 Mezclado y Molienda

Los reactivos fueron pesados en una balanza analítica (Balanza Analítica Digital OERTLING NA 164) de acuerdo a los cálculos realizados para cada reacción.

Los reactivos correspondientes fueron mezclados en un mortero de ágata utilizando como vehículo acetona para obtener una mezcla fresca muy homogénea y de partículas finas.

Posteriormente con la mezcla fresca se elaboró una pastilla de un tamaño considerable, de aproximadamente 13 mm de diámetro y 5 mm de espesor utilizando un dado y una prensa (OSYMA) tomando las precauciones necesarias para evitar que la pastilla se contamine. La presión utilizada para la compactación fue de 1400 lb/pulg² o 95 Kg/cm².

Para llevar las pastillas al tratamiento térmico se colocaron en una navecilla de alúmina, sobre una lámina de platino para evitar una posible contaminación de las muestras.

3.2.1.4 Tratamientos térmicos

Los parámetros de temperatura óptima* que se establecieron para esta síntesis se muestran en la tabla 14:

Tabla 14. Condiciones para los tratamiento térmicos de los compuestos CoCuSi₄O₁₀ y MnCuSi₄O₁₀

Temp. (°C)	Tiempo (Hrs)
1000	24
1050	48
1100	72
1150	24
1200	24
1300	1

* De acuerdo a la bibliografía revisada se determinaron las horas para cada tratamiento térmico.

Para el compuesto $\text{MnCuSi}_4\text{O}_{10}$, antes de someterlo a los tratamientos térmicos, se llevó a cabo la descarbonatación de MnCO_3 a una temperatura de 750°C por un periodo de 3 horas.

Teniendo ya la muestra descarbonatada se vuelve a moler en un mortero de ágata, en vía seca, hasta homogenización completa y con partículas muy finas. Luego se procede a la formación de la pastilla de la manera descrita anteriormente.

Teniendo ya las dos pastillas preparadas se someten a los tratamientos térmicos establecidos en una mufla (LINDBERG).

3.2.1.5 Caracterización.

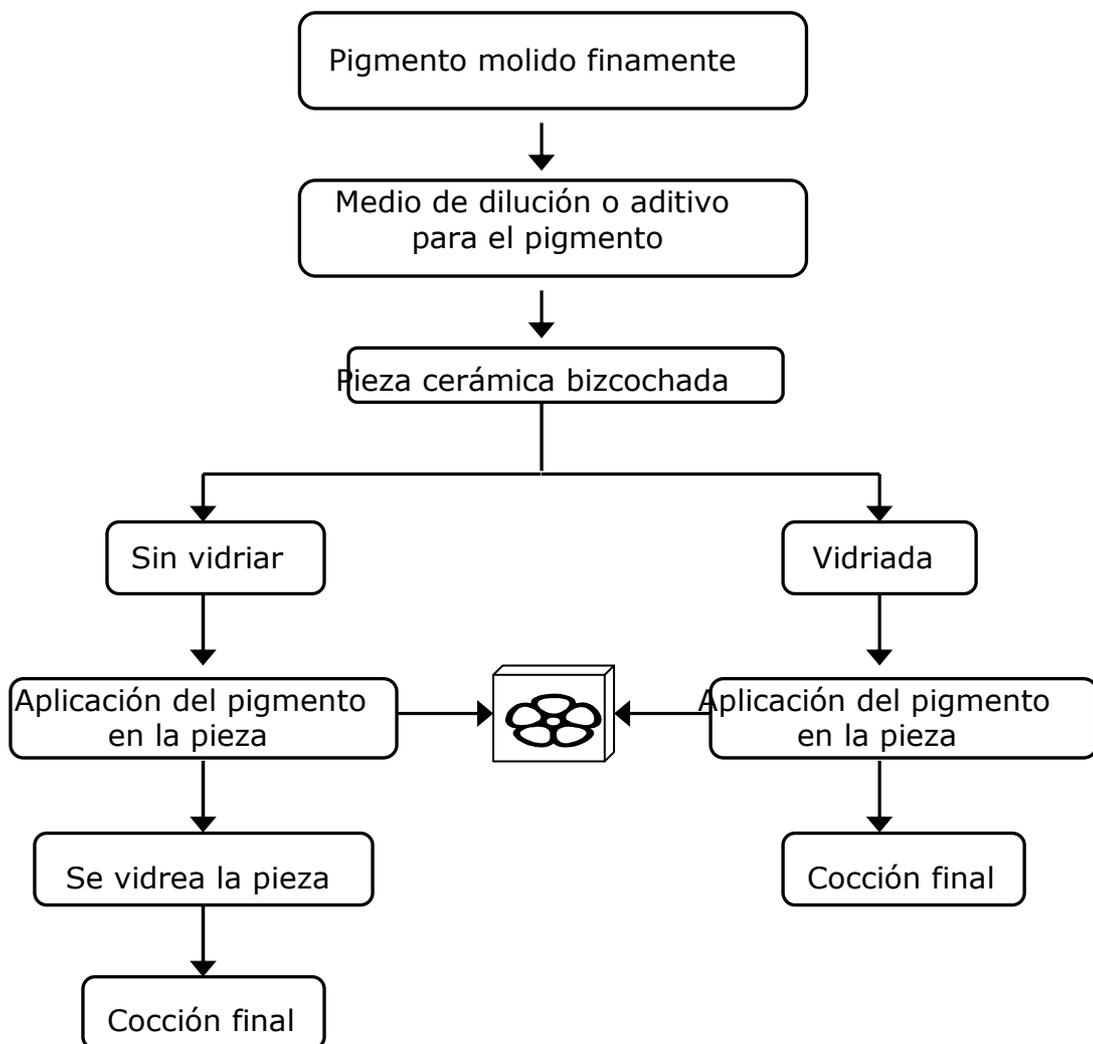
Una vez que se han llevado a cabo todos los tratamientos térmicos en las muestras, éstas se caracterizan por diversos métodos que son mencionados a continuación:

- La Difracción de Rayos X (método de polvos), se llevó a cabo en un difractómetro SIEMENS D5000, con radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$).
- La Microscopía de Barrido se realizó en un Microscopio electrónico de barrido (MEB, Leica–Cambridge, Stereoscan 440), en condiciones de 20 kV y la corriente de en un intervalo de 100 pA a 1000 pA.
- La Microscopía de Fuerza Atómica se realizó en un Microscopio de fuerza atómica (MFA, JSPM–4210, Scanning Probe Microscope JOEL) usando el modo Tapping™ en condiciones atmosféricas de operación, el barrido sobre la superficie de cada muestra se realizó con cantilevers de silicio, CSC 21/25–NSC 15/25 Ultra–Sharp.
- Los espectros de infrarrojo se realizaron en el intervalo 4000 a 400 cm^{-1} , por el método de pastilla de KBr en un Espectrofotómetro FTIR modelo 1605 marca PERKIN ELMER.
- La determinación de color se realizó en un Microcolorímetro (Micro Color Labor-Station Braive Instruments).

3.3 Pruebas de aplicación en piezas de cerámica

Una vez que se tienen sintetizados y caracterizados los compuestos $\text{CoCuSi}_4\text{O}_{10}$ y $\text{MnCuSi}_4\text{O}_{10}$ se llevaron a cabo las pruebas de aplicación en piezas cerámicas por los métodos bajo y sobre vidriado para probar si efectivamente funcionan como pigmentos cerámicos para su uso en decoración. Para ambos métodos se utilizaron como medio de dilución: miel pura, refresco (coca y squirt), aceite de linaza y jarabe de maíz.

3.3.1 Diagrama Experimental



3.3.2 Procedimiento Experimental para la aplicación de sobre y bajo vidriado.

Se toma una cantidad considerable del pigmento, ésta se muele finamente en un mortero hasta observar que la consistencia no quede muy molida ni arenosa ya que puede ocasionar daños en la decoración. Una vez que se tiene ya molido el pigmento se lleva a cabo la dilución de éste, y para obtener una buena aplicación del color y una buena adherencia se suspendió en cuatro medios: miel pura, refresco, aceite de linaza y jarabe de maíz en un godete.

Por otro lado se tienen ya preparadas las piezas de cerámica bizcochadas y para el método sobre vidriado, se procede a vidriar las piezas para dejarlas secar aproximadamente 20 minutos. Cuando ya se tienen preparadas las piezas se aplica el color cuidadosamente con un pincel tomando todas las precauciones necesarias. Se deja secar por un tiempo de aproximadamente 15 minutos.

Para el método bajo vidriado se aplica el pigmento en la pieza cerámica se lleva a cabo el vidriado con mucho cuidado y evitando que no quede una capa muy gruesa, se deja secar. En la cocción final, las piezas de bajo vidriado se sometieron a una temperatura de de cono 05 (1050°C).

Para el método sobre vidriado la cocción final de las piezas cerámicas se someten a un cono 017 (715°C).

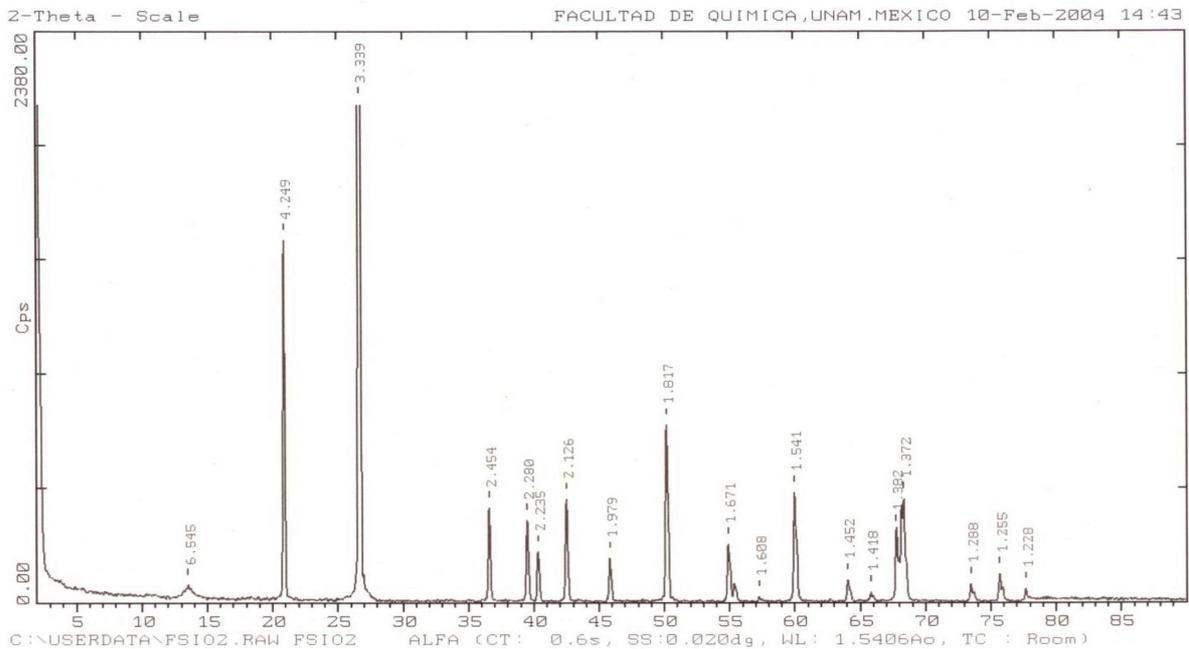
CAPITULO IV

RESULTADOS
Y
DISCUSION

Caracterización de materia prima.

La materia prima SiO₂, CoO y CuO se caracterizo por difracción de Rayos-x para confirmar su presencia y pureza.

33-1161		Wavelength= 1.540598 *								
SiO2	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Silicon Oxide	4.257	22	1	0	0	.9636	<1	2	0	5
	3.342	100	1	0	1					
	2.457	8	1	1	0					
Quartz, syn	2.282	8	1	0	2					
Rad.: CuKα1; 1.540598 Filter: Mono	2.2370	4	1	1	1					
d-sp: Diff.	2.1270	6	2	0	0					
Cut off:	1.9792	4	2	0	1					
Int.: Diffract.	1.8179	14	1	1	2					
Mloor.: 3.6	1.8021	<1	0	0	3					
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 18, 61 (1961)	1.6719	4	2	0	2					
	1.6591	2	1	0	3					
Sys.: Hexagonal	1.6082	<1	2	1	0					
S.G.: P3 ₂ 21 (154)	1.5418	9	2	1	1					
a: 4.9134(2) b:	1.4536	1	1	1	3					
c: 5.4053(4) A:	1.4189	<1	3	0	0					
C: 1.1001	1.3820	6	2	1	2					
α:	1.3752	7	2	0	3					
β:	1.3718	8	3	0	1					
γ:	1.2880	2	1	0	4					
Z: 3	1.2558	2	3	0	2					
mp:	1.2285	1	2	2	0					
Ref: Ibid.	1.1999	2	2	1	3					
	1.1978	1	2	2	1					
Dx: 2.649 Dm: 2.656 SS/FOM: F ₃₀ = 77 (.0126, 31)	1.1843	3	1	1	4					
α:	1.1804	3	3	1	0					
η _ω : 1.544 ε _y : 1.553 Sign:+ 2V:	1.1532	1	3	1	1					
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 24 (1954)	1.1405	<1	2	0	4					
	1.1143	<1	3	0	3					
Color: Colorless	1.0813	2	3	1	2					
Pattern taken at 25 C. Sample from the Glass Section at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, ground single-crystals of optical quality. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Q2 Si type. Quartz SuperGroup. Also called: silica, low quartz Silicon used as an internal stand. PSC: hP9. To replace 5-490 and validated by calculated pattern. See ICSD 62405, 70005, 70006, 70007, 71392 (PDF 78-1253, 80-2146, 80-2147, 80-2148, 81-65). Deleted by 46-1045, higher FN, more complete, LRB 1/95. Plus 6 additional reflections to 0.9089. Mwt: 60.08. Volume[CD]: 113.01.	1.0535	<1	4	0	0					
	1.0476	1	1	0	5					
	1.0438	<1	4	0	1					
	1.0347	<1	2	1	4					
	1.0150	1	2	2	3					
	.9898	1	4	0	2					
	.9873	1	3	1	3					
	.9783	<1	3	0	4					
	.9762	1	3	2	0					



Patrón de Difracción de Rayos X de Cuarzo, SiO₂ PDF 33-1161

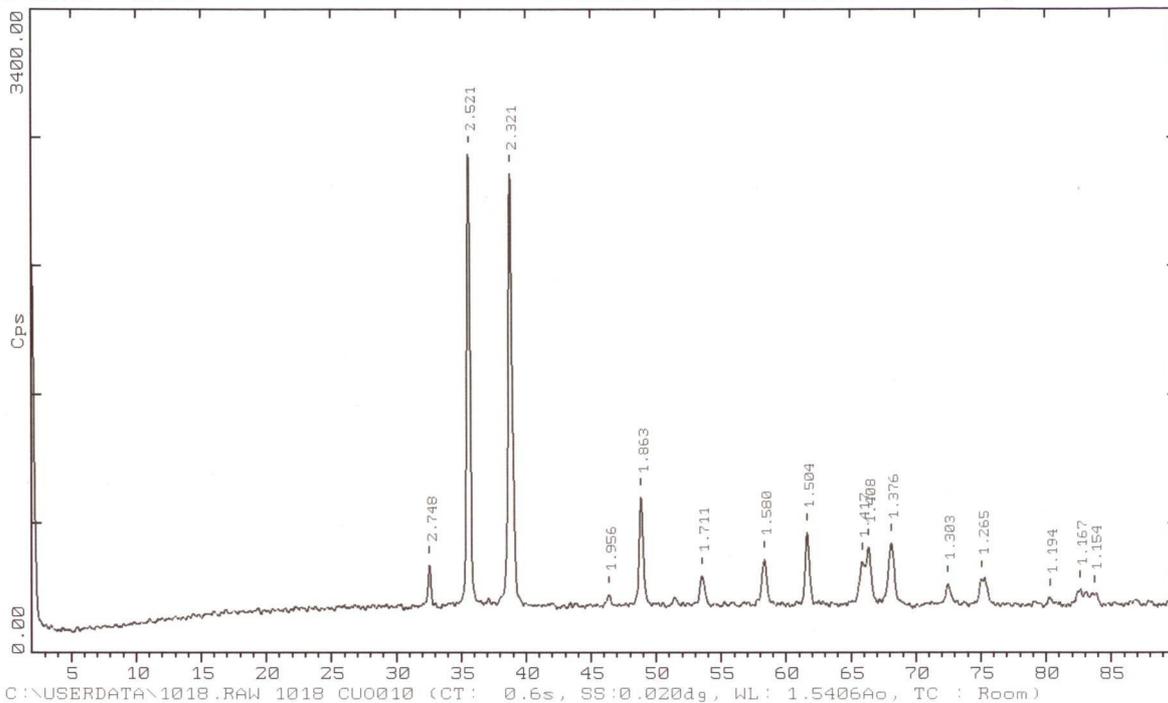
		d Å	Int.	h k l
CuO				
Copper Oxide				
Tenorite, syn				
Rad: CuKα1	Lambda: 1.540598	Filter: Mono.	d-sp: Diff.	
Cutoff: 15.0	Int: Diffractometer	I/Icor: 2.5		
Ref: Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991)				
Sys: Monoclinic S.G.: C2/c (15)				
a: 4.6853(3)	b: 3.4257(1)	c: 5.1303(3)	A:	C:
A:	B: 99.549(4)	C:	Z: 4	mp:
Ref: Ibid.				
Dx: 6.51 Dm: 6.45 SS/FOM: F30=89(.007,48)				
ea:	nwB:	ey:	Sign:	ZV:
Ref:				
Color: Black				
Peak height intensities. Sample obtained from Fisher Scientific. Sample annealed for 72 hours at 900 C. Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 4.8%. Validated by calculated pattern. CuO type. C.D. Cell: a=5.130, b=3.426, c=4.685, beta=99.55, a/b=1.4976, c/b=1.3677, S.G.=A2/a (15). Si used as internal standard. PSC: mC8. To replace 41-254. Structure reference: J. Solid State Chem., 89 184 (1990). Mwt: 79.55. Volume[CD]: 81.20.				
		2.753	8	-1 1 0
		2.527	100	0 0 2, -1 1 1
		2.323	91	1 1 1
		2.310	28	2 0 0
		1.9614	2	-1 1 2
		1.8673	20	-2 0 2
		1.7769	1	1 1 2
		1.7128	6	0 2 0
		1.5805	9	2 0 2
		1.5058	15	-1 1 3
		1.4184	8	0 2 2
		1.4096	11	-3 1 1
		1.3785	9	1 1 3
		1.3759	11	-2 2 0
		1.3038	5	3 1 1
		1.2649	5	0 0 4
		1.2621	6	-2 2 2
		1.1961	2	-2 0 4
		1.1697	3	-3 1 3
		1.1613	2	2 2 2
		1.1551	2	4 0 0
		1.1235	1	-4 0 2
		1.0920	2	-1 3 1
		1.0740	1	1 3 1
		1.0392	1	2 0 4

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.0175	1	0 2 4	0.9437	1	-1 3 3	0.9099	1	1 3 3
1.0069	2	3 1 3	0.9394	2	-4 2 2	0.9037	1	-5 1 1
0.9816	2	-1 1 5	0.9335	1	-4 0 4			
0.9807	2	-2 2 4	0.9207	2	1 1 5			
0.9577	1	-4 2 0	0.9186	2	-3 3 1			

Strong lines: 2.53/X 2.32/9 2.31/3 1.87/2 1.51/2 1.41/1 1.38/1 1.58/1

Z-Theta - Scale

FACULTAD DE QUIMICA, UNAM, MEXICO 13-Apr-2004 10:18



Patrón de Difracción de Rayos X de CuO PDF 45-937

		d Å	Int.	h	k	l
CoO						
Cobalt Oxide						
		2.4595	67	1	1	1
		2.1300	100	2	0	0
		1.5061	50	2	2	0
		1.2844	20	3	1	1
		1.2298	13	2	2	2

Rad: CuKα1	Lambda: 1.54056	Filter: Mono.	d-sp: Calculated			
Cutoff: 15.0	Int: Calculated	1/100: 4.55				
Ref: Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991)						

Sys: Cubic	S.G.: Fm3m (225)					
a: 4.26	b:	c:	A:	C:		
A:	B:	C:	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						

Dx: 4.438	Dm:	SS/FCM: F10=267(.004,10)				

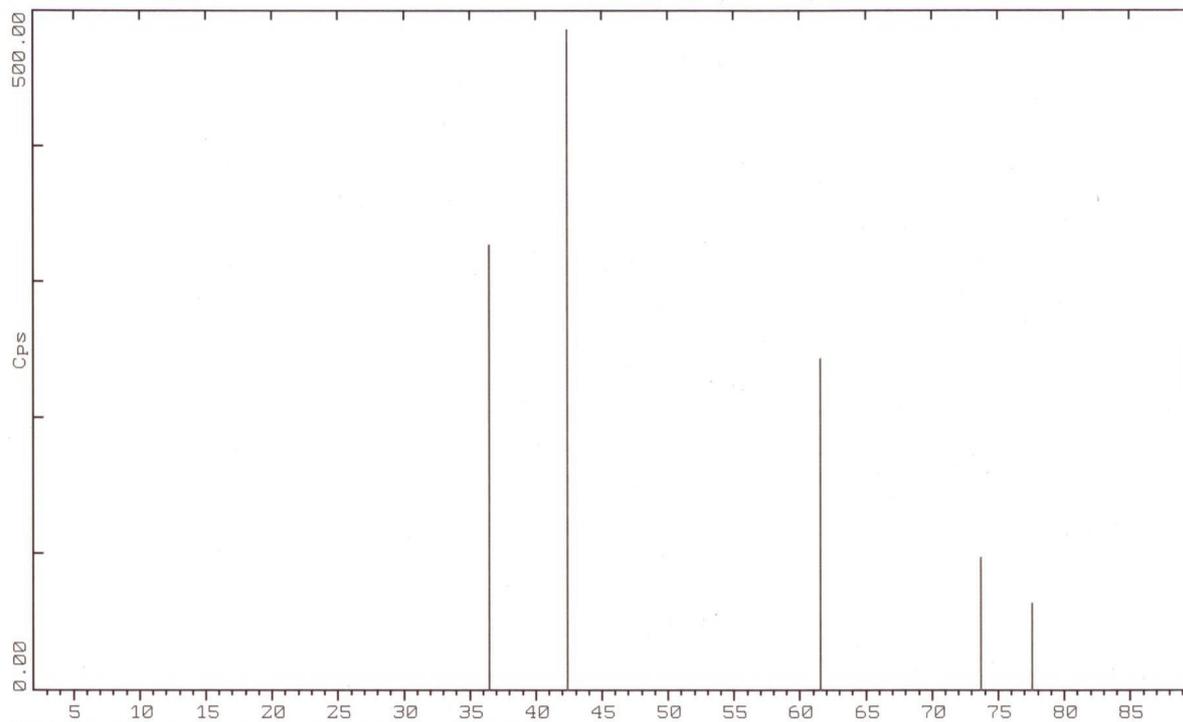
ea:	mwB:	ey:	Sign:	2V:		
Ref:						

Peak height intensities. Calculation of diffractometer peak intensities done with MICRO-POMD v. 2.2 (D. Smith and K. Smith) using default instrument broadening function (NBS Table), diffracted beam monochromator polarization correction, and atomic scattering factors corrected for anomalous dispersion. Cell parameters from 9-402. Atomic positions from Sasaki, S. et al., Proc. Jpn. Acad., 55 43-48 (1979): Co in 4a, O in 4b. Isotropic thermal parameters from same source: Co, B=.509; O, B=.67. ClNa type. PSC: cF8. Mwt: 74.93. Volume[CD]: 77.31.						

Strong lines: 2.13/100 2.46/7 1.51/5 1.28/2 0.95/2 1.23/1 0.87/1 0.98/1

2-Theta - Scale

FACULTAD DE QUIMICA, UNAM, MEXICO 10-Feb-2004 14:20



43-1004 C CoO Cobalt Oxide (WL: 1.5406Å)

Patrón de Difracción de Rayos X de CoO PDF 43-1004

4.1 Difracción de Rayos-X, composición CoO, CuO, SiO₂ (1:1:4)

Para la primera reacción llevada a cabo mediante la mezcla CoO, CuO y SiO₂ se muestran en la figura 6 los difractogramas de Rayos-X obtenidos durante sucesivos tratamientos térmicos y periodos de tiempo.

El primer tratamiento térmico de 1000°C a 24 hrs. muestra el inicio de la reacción química en estado sólido, ya que la mezcla de los reactivos de partida es evidente y en la cual predomina el cuarzo.

Conforme se aumenta la temperatura y el tiempo los picos son de mayor intensidad, el color y la textura de la muestra van cambiando.

En la muestra de 1100°C a 72 horas se observa una mezcla de las fases tridimita (SiO₂), silicato de cobalto (Co₂SiO₄) y tenorita (CuO), figura 6 (b).

A partir de 1100°C se observa una estabilidad en la reacción, la mayoría de los picos siguen siendo los mismos solo unos cuantos bajan de intensidad y las distancias interplanares casi no varían, hay cambios en la pastilla.

Finalmente a 1300°C el difractograma presenta baja intensidad en los picos, la pastilla es muy dura y comienza a fundirse.

Los resultados de las características y colores obtenidos después de cada tratamiento térmico y las distancias interplanares e intensidades correspondientes para el producto obtenido están en las tablas 15 y 16.

Tabla 15. Resultados observados después de cada tratamiento térmico, de la composición de CoO, CuO, SiO₂ (1:1:4).

Temperatura (°C)	Color	Características
1000	Café claro	La pastilla no es homogénea presenta manchas negras
1050	Café oscuro	La pastilla no es homogénea, presenta muy pocas manchas negras.
1100	Café oscuro	La pastilla es homogénea
1150	Café oscuro	La pastilla es más dura y se adhirió a la lámina.
1200	Café oscuro	Cambio un poco la pastilla de color este es más opaca, está muy dura y presenta un poco de brillo en la superficie
1300	Café oscuro	La pastilla comienza a fundirse

Tabla 16. Distancias interplanares e intensidades de la composición CoO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100°C a 72hrs.

d (Å)	I/I ₁	d (Å)	I/I ₁
4.307	85	2.273	14
4.092	100	2.132	18
3.809	46	2.039	12
3.585	11	1.807	12
3.506	19	1.754	28
3.247	15	1.596	13
3.122	11	1.579	12
2.964	19	1.508	17
2.792	27	1.494	24
2.584	18	1.456	10
2.528	29	1.411	13
2.459	54	1.304	12
2.385	17	1.286	13
2.310	24	1.266	11

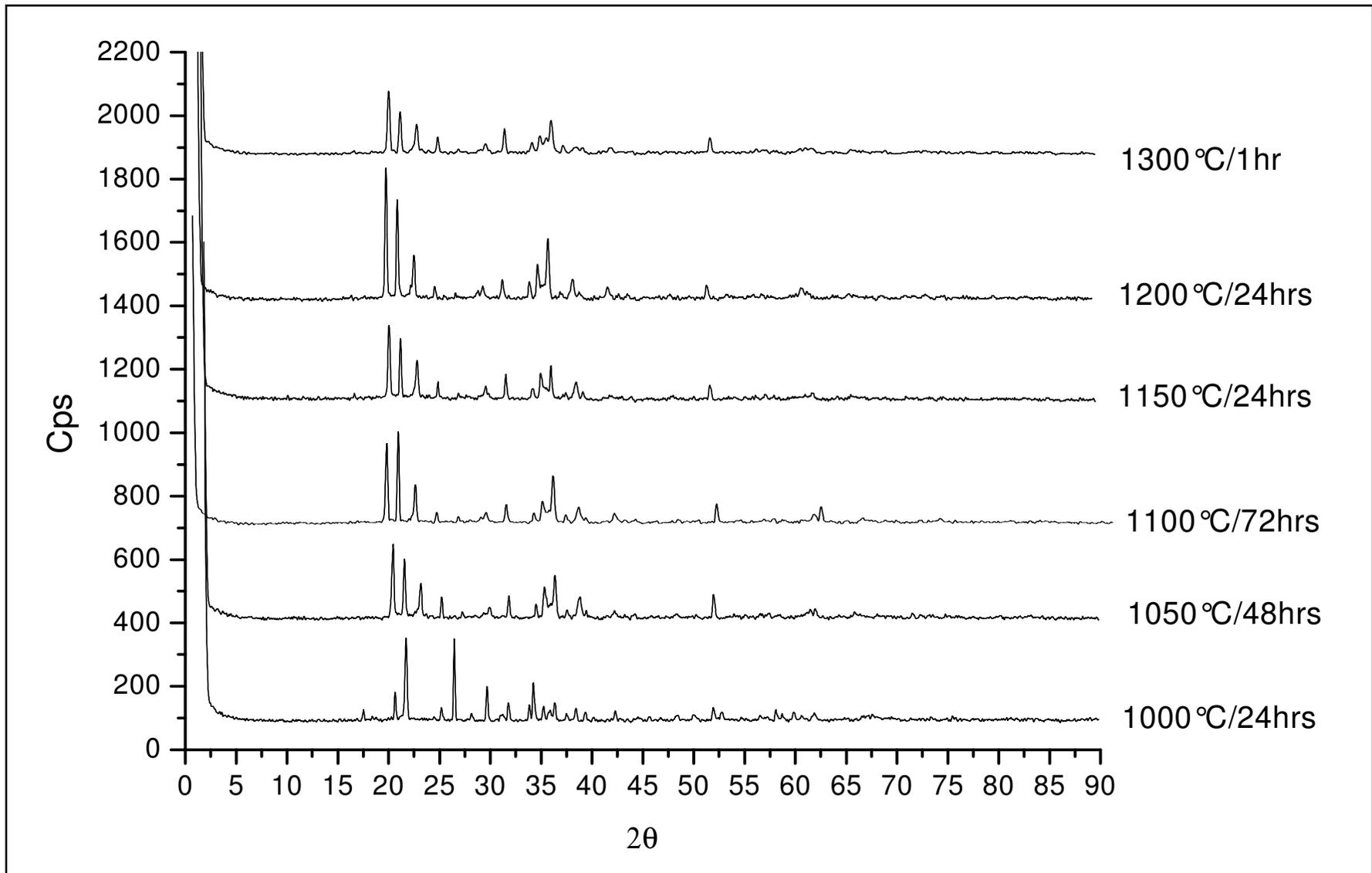


Figura 6. Difractogramas experimentales de los tratamientos térmicos en la composición CoO, CuO, SiO₂ (1:1:4).

Patrones de difracción de Rayos - X de los compuestos obtenidos de la síntesis.

02-0285		Wavelength= 0.709									
SiO2		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Silicon Oxide		4.03	100				1.35	20			
		3.13	60				1.34	20			
		2.83	70				1.33	50			
Cristobalite		2.48	80				1.30	50			
Rad.: MoK α	λ : 0.709	Filter:	d-sp:				2.46	40			
							2.11	50			
Cut off:	Int.:		I/cor.:				2.02	50			
							1.92	60			
Ref: McVay, Thompson, J. Am. Ceram. Soc., 11, 836 (1928)							1.87	60			
							1.75	20			
							1.73	40			
Sys.:		S.G.:					1.69	60			
a:	b:	c:	A:	C:			1.63	20			
							1.61	60			
α :	β :	γ :	Z:	mp:			1.60	40			
							1.57	40			
Ref: The Structure of Crystals, 1st Ed.							1.53	60			
							1.49	60			
Dx:	Dm: 2.320	SS/FOM: F =					1.43	50			
							1.42	40			
Color: Colorless							1.40	40			
Deleted by NBS card, Mwt: 60.08.							1.36	50			

© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

Patrones de difracción de Rayos-X de Tridimita

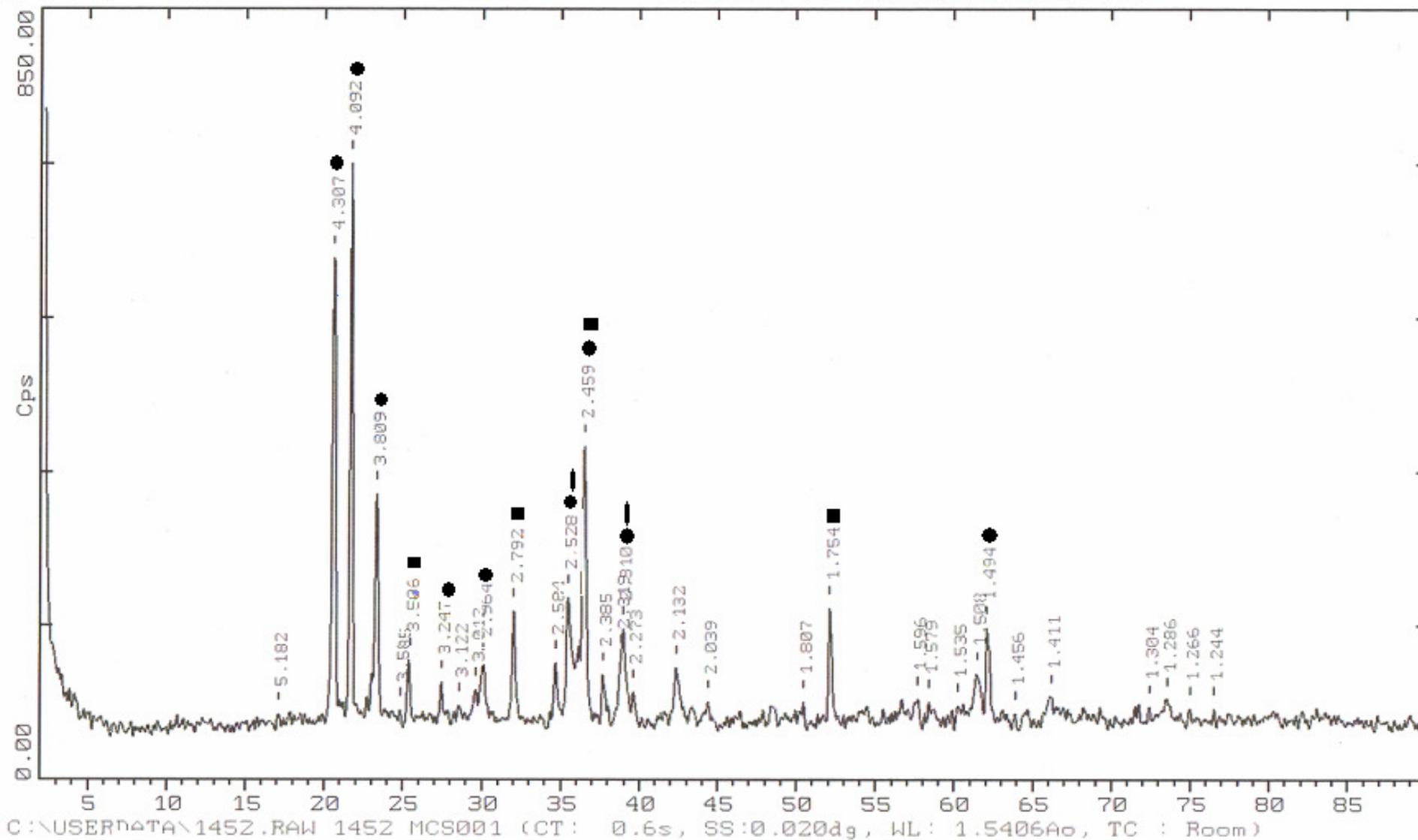
16-0152		Wavelength= 1.5418									
SiO2		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Silicon Oxide		4.31	65	2	0	0	2.046	8	0	0	20
		4.26	4	1	1	5	2.014	<1	2	1	16
		4.10	100	2	0	3	1.975	4	3	2	0
Tridymite		3.81	50	2	0	5	1.956	2	3	1	12
Rad.: CuK α	λ : 1.5418	Filter:	d-sp: Diff.				3.650	2	2	0	6
							3.470	2	2	0	7
Cut off:	Int.: Diffract.		I/cor.:				3.250	16	2	1	0
							3.210	<1	2	1	2
Ref: Sato, Mineral. J., 3, 296 (1962)							3.170	6	1	0	12
							3.130	2	2	0	9
							3.110	2	2	1	4
Sys.: Hexagonal		S.G.:					3.060	<1	2	1	5
a: 9.940	b:	c: 40.92	A:	C: 4.1167			3.020	<1			
α :	β :	γ :	Z: 80	mp:			2.968	18	2	0	10
							2.842	2	3	0	2
Ref: Ibid.							2.815	2	2	0	11
							2.779	<1	1	0	14
							2.746	<1	2	1	8
Dx: 2.280	Dm: 2.200	SS/FOM: F ₃₀ = 6 (0.043, 126)					2.664	2	1	1	13
							2.599	<1	1	0	15
ω : 1.478	η : 1.480	ϵ :	Sign: 2V: 50°				2.544	4	2	1	10
							2.485	14	2	2	0
Ref: Ibid.							2.443	2	2	2	3
							2.415	<1	2	2	4
							2.384	4	3	1	1
							2.344	<1	3	0	10
Sample from Kusatsu, Gumma prefecture Japan. Analysis (wt %): Si O2 96.89, Ti O2 0.86, Al2 O3 0.71, Na2 O 0.72, K2 O 0.16, H2 O 0.20. Occurs in opaline silica. (low tridymite, Type M). DTA curve shows endothermic peaks at 128 C, 155 C. Reference reports: orthorhombic, S.G. = 'C2221', NaCl. Deleted by 18-1170. Plus 31 additional reflections to 1.344. Mwt: 60.08. Volume[CD]: 3501.38.							2.304	14	2	0	15
							2.235	<1	2	2	8
							2.200	2	2	0	16
							2.138	<1	4	0	2
							2.123	2	2	2	10
							2.081	4	4	0	5

Patrones de difracción de Rayos-X de Cristobalita.

15-0865		Wavelength= 1.78897									
Co2SiO4		d(A)					d(A)				
Cobalt Silicate		Int	h	k	l	Int	h	k	l		
		5.151	12	0	2	0	1.627	14	3	3	1
		4.336	14	0	1	1	1.602	12	2	5	1
		3.910	16	1	2	0	1.581	6	3	4	0
		3.739	6	1	0	1	1.576	6	0	1	3
Rad.: CoKa1λ: 1.78897 Filter: Fe Beta d-sp:		3.516	80	1	1	1	1.523	6	0	2	3
Cut off: Int.: Diffract. I/lor.: 0.90		3.026	8	1	2	1	1.518	6	3	1	2
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 4, 11 (1966)		3.004	<5	2	0	0	1.515	6	2	4	2
		2.790	90	0	3	1	1.511	6	1	5	2
		2.594	35	2	2	0	1.502	20	4	0	0
		2.578	25	0	4	0	1.492	25	2	6	0
		2.530	75	1	3	1	1.446	<5	0	3	3
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pmnb (62)		2.469	100	2	1	1	1.407	14	0	7	1
a: 6.0074 b: 10.310 c: 4.7823 A: 0.5827 C: 0.4639		2.392	18	0	0	2	1.395	8	0	6	2
α: β: γ: Z: 4 mp:		2.369	14	1	4	0					
Ref: Ibid.		2.330	10	0	1	2					
		2.282	25	2	2	1					
		2.270	16	0	4	1					
		2.172	8	1	1	2					
Dx: 4.708 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 41 (.0184, 45)		2.168	6	0	2	2					
		2.045	10	2	3	1					
Color: Pink		1.895	6	0	5	1					
Pattern taken at 25 C. Sample was obtained from Alfa		1.818	12	3	1	1					
Inorganics, Inc., Beverly, Massachusetts, USA.		1.807	6	1	5	1					
Spectroscopic analysis: 0.01 to 1.0% Al and 0.01 to 0.1%		1.757	70	2	2	2					
each of Ca, Cu, Fe, Na, Ni, Pb, Ti, and Zr. Olivine type.		1.739	<5	3	2	1					
Tungsten used as an internal stand. PSC: oP28. Mwt: 209.95.		1.683	12	1	4	2					
Volume[CD]: 296.20.		1.652	10	1	6	0					

© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

Patrones de difracción de Rayos-X de Silicato de Cobalto.



a) Difractograma experimental del tratamiento térmico 1100°C/72horas en la composición de Cobalto

● SiO₂(tridimite), ■ Co₂SiO₄, ◆ CuO (tenorita)

4.2 Espectroscopia de Infrarrojo, composición CoO, CuO, SiO₂ (1:1:4)

El espectro de absorción de la composición CoO, CuO, SiO₂ (1:1:4), del tratamiento térmico 1100°C a 72 horas que se obtuvo en película de KBr, muestra la formación del polimorfo de SiO₂, tridimita, que se evidencia por la resolución de las bandas 1106.68, 791.04, 569.17 y 480.34 cm⁻¹.

Las bandas de absorción de los compuestos u óxidos con cobalto y con cobre muestran bandas en un intervalo de 700 y 400 cm⁻¹ lo que implica que las bandas estén traslapadas, incluso también con las de tridimita. En la banda 519.17cm⁻¹ puede encontrarse la banda correspondiente a óxido de Cobalto, y en la banda a 480.34 cm⁻¹ puede estar la banda propia del óxido de cobre.

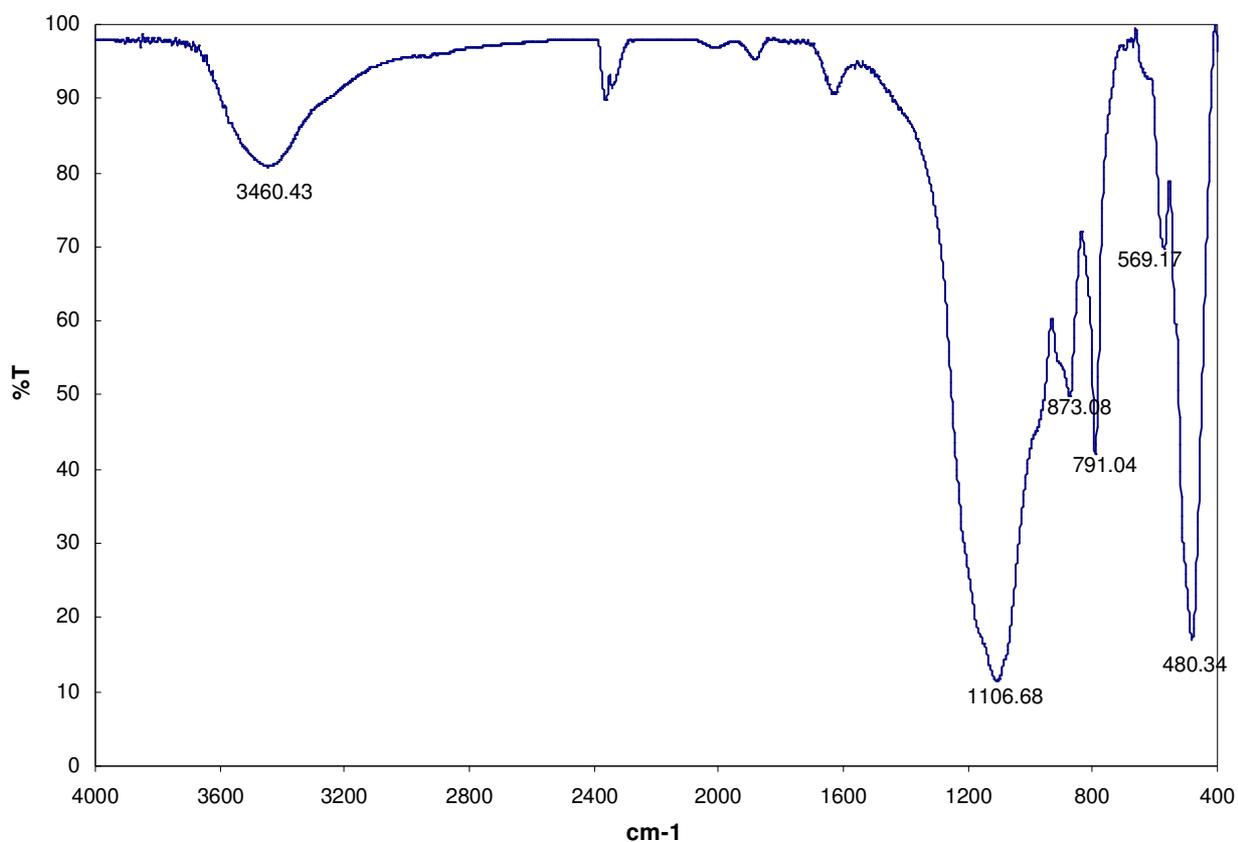


Figura 7. Espectro de Infrarrojo de la composición CoO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100°C a 72 horas.

4.3 Análisis químico cuantitativo por dispersión difusa de energía (Energy Dispersive Scattering, EDS), composición CoO, CuO, SiO₂ (1:1:4).

Mediante este método se observa la composición elemental que se encuentra presente en el producto final, así como las cantidades correspondientes en porcentaje de elemento y porcentaje atómico. Cabe señalar que también ayuda a determinar si hay impurezas en la muestra.

Tabla 17. Resultados experimentales de EDS de la composición CoO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100 °C a 72 horas.

Elemento	% Elemento	% Atómico	Proporción de cada elemento calculado
O	28.4233	49.2233	5.9454
Si	33.4666	33.0266	3.9876
Co	18.2866	8.6233	1.0381
Cu	18.99	8.3166	1.0000

En la tabla 17, se observa que los elementos presentes son el Co, Cu, O y Si en donde el silicio es el que se encuentra en mayor porcentaje elemental seguido del oxígeno y por último el cobalto y el cobre.

En la figura 8 se presenta la grafica correspondiente de EDS a la composición CoO, CuO, SiO₂ (1:1:4). La estequiometría obtenida para el compuesto es: Co_{1.0381} Cu Si_{3.9876} O_{5.9454} que concuerda bien con la formula CoCuSi₄O₁₀.

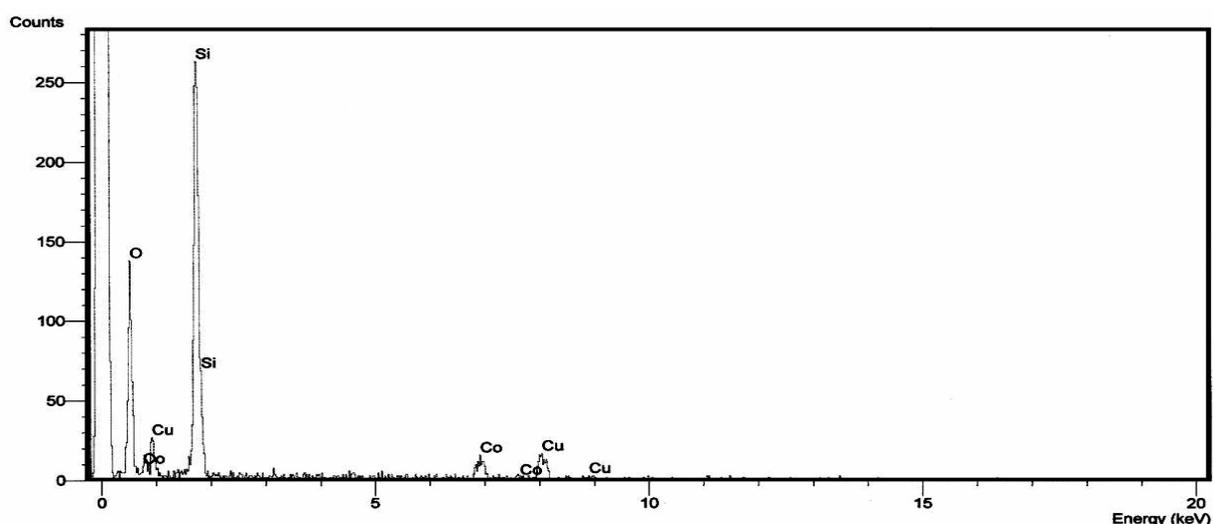


Figura 8. Análisis químico elemental por EDS de la composición CoO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100 °C a 72 horas.

4.4 Microscopia electrónica de barrido, composición CoO, CuO, SiO₂ (1:1:4)

Por medio de la microscopia electrónica de barrido se realiza el análisis del compuesto final y se caracteriza el compuesto mediante la observación de fases presentes, tamaño, forma de la partícula y textura de la superficie. En las siguientes imágenes (1 a 4) de la figura 9 se observan a diferentes dimensiones las características mencionadas.

En ellas podemos observar la presencia de una fase. Conforme se amplifica la imagen se aprecia más. Se observan partículas no muy finas de formas irregulares y pequeñas formaciones aglomeradas.

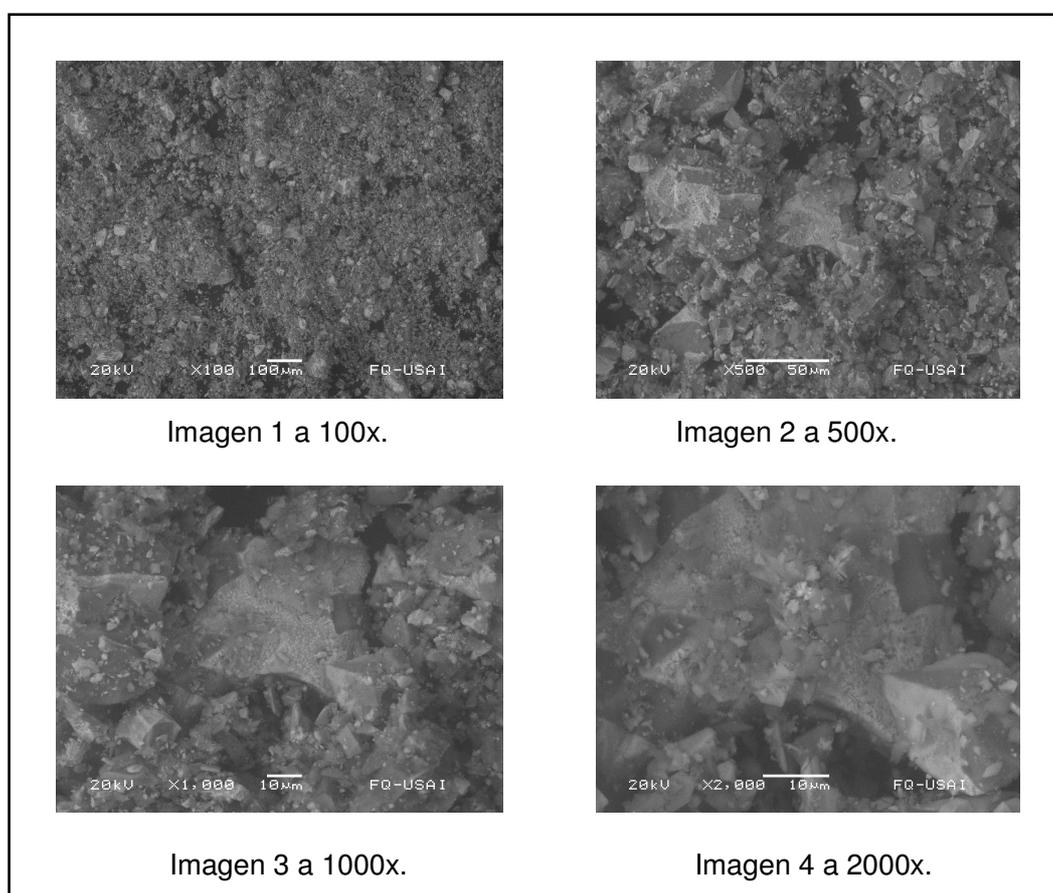


Figura 9. Micrografías de la composición CoO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100°C a 72 horas.

4.5 Microscopia de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy AFM), composición CoO, CuO, SiO₂ (1:1:4)

Los resultados obtenidos del análisis de microscopia de fuerza atómica para la reacción CoO,CuO,4SiO₂ 1100°C a 72 horas son:

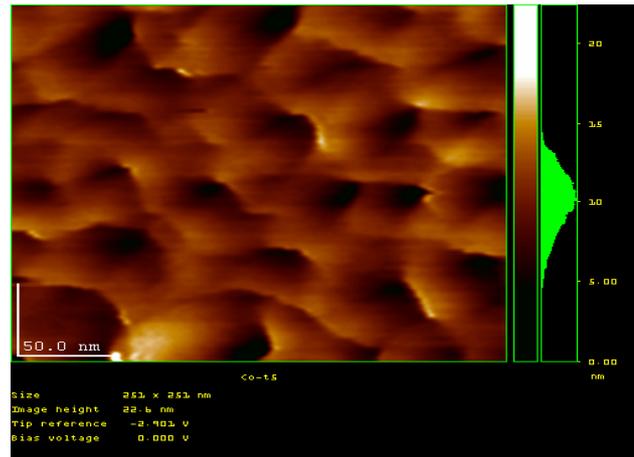


Figura 10. Imagen de AFM de la composición CoO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100°C a 72 horas.

En la imagen obtenida por AFM de manera clara y nítida se observa la presencia de una sola fase, las partículas están pegadas (en forma de enjambres) y se observan poros en forma ovalada. Se tiene un tamaño de partícula de 40 nm. y poros de tamaño de 45 nm en promedio.

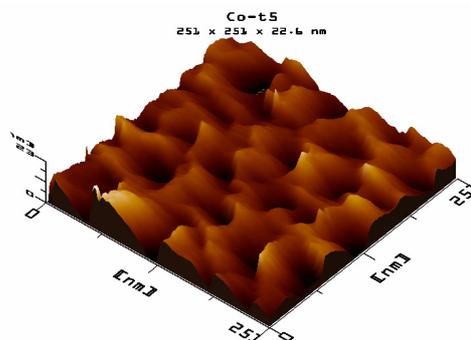


Figura 11. Micrografía de AFM en 3D de la composición CoO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100°C a 72 horas.

En la imagen tridimensional 251 x 251x 22.6 nm muestra la difusión de las nanopartículas formando pequeñas cadenas y huecos en la superficie en diferentes regiones del material. Existe una variedad no muy grande en el tamaño de partícula, pero se observa homogeneidad en la dirección y forma en que quedaron las partículas.

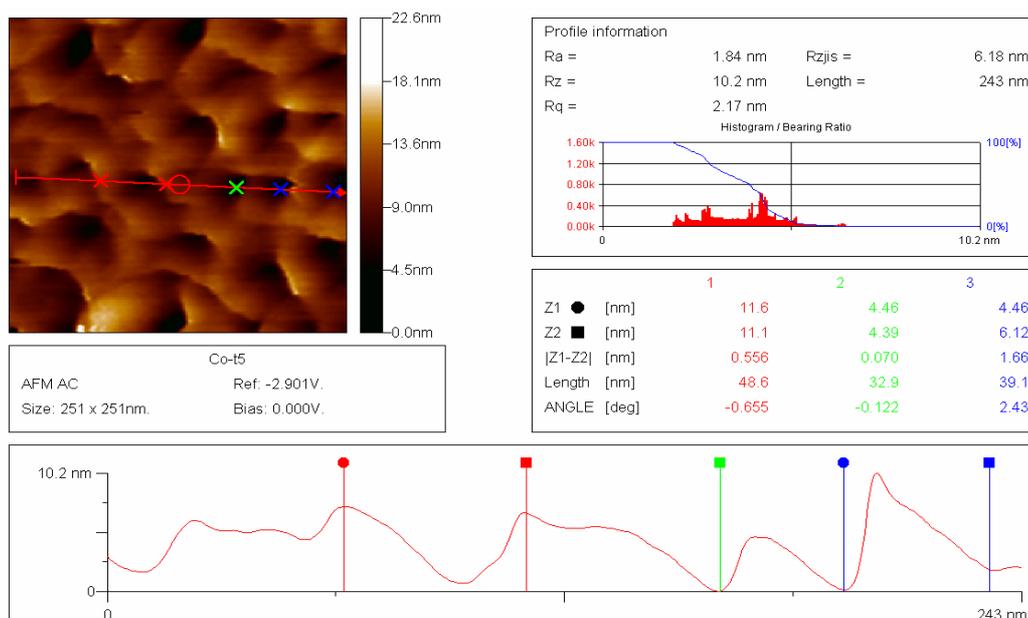


Figura 12. Imagen de corte transversal de la composición CoO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100 °C a 72 horas.

La superficie de la muestra con cobalto fue barrida en un área de 251 nm x 251 nm, la perfilometría en un corte transversal de 243 nm y que permitió identificar varios parámetros como son; nanopartículas del orden de 40 nm y poros de tamaño de 45 nm, la rugosidad media promedio (Ra) de fue 10.3 nm, la profundidad de la muestra, la altura (Z) que se posiciona en tres partes y dando una diferencia (Z1-Z2) que se observa en la gráfica con tres colores diferentes lo que corresponde al contorno señalado en la imagen de la muestra junto con la rugosidad.

Finalmente como resultado de este análisis se tiene un compuesto homogéneo en cual se observa una solo fase.

4.6 Densidad, composición CoO, CuO, SiO₂ (1:1:4)

La determinación de la densidad se realiza por el método del picnómetro. Una técnica muy útil y simple, consiste en usar un picnómetro de 10 ml con un tapón esmerilado y hueco, que permite mantener dentro del mismo un volumen de líquido constante.

El procedimiento para este método es el siguiente:

- a) Pesar el picnómetro de 10 ml limpio y seco varias veces hasta observar una constancia en el peso.
- b) Pesar nuevamente el picnómetro pero ahora con algún disolvente en donde la sustancia a medir no sea soluble, para este estudio se utilizó tetracloruro de carbono (CCl₄).
- c) Al picnómetro vacío y seco se le agrega aproximadamente 0.5 gramos de la sustancia a la cual se le determinará la densidad, y se pesa nuevamente, de este manera se obtiene el peso exacto de la sustancia.
- d) Se le añade el disolvente (CCl₄) aproximadamente hasta la mitad del picnómetro y se deja al vacío entre 30 minutos a una hora, esto es para desalojar el aire.
- e) Posteriormente se le agrega más disolvente hasta llenar el picnómetro, se tapa y se pesa varias veces, hasta observar constancia en el peso para que el porcentaje de error sea mínimo. En este paso se debe de tener cuidado que el capilar del tapón del picnómetro quede lleno y también tener cuidado si se derrama recordando que éste se evapora.

Peso del picnómetro limpio y seco: M_{pic} .

Peso del picnómetro con disolvente: $M_{disoltotal}$

Peso del picnómetro con muestra: M_{mues} .

Peso del picnómetro con muestra y disolvente: $M_{mues-disolv}$.

Las formulas aplicadas para calcular la densidad experimental son:

- Masa de la muestra..... $M = M_{mues} - M_{pic}$
 Volumen de la muestra..... $V_{sust.} = M_{disoltotal} / \rho_{CCl4}$
 Volumen del picnómetro..... $V_{pic.} = (M_{disol.} - M_{pic.}) / \rho_{CCl4}$
 Volumen disolvente..... $V_{disol.} = (M_{muestradisol.} - M_{picn.}) / \rho_{CCl4}$
 $D_{experimental.} = M_{sustancia} / V_{mues.}$

Tabla 18. Resultados de Densidad de la composición CoO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100°C a 72 horas.

Muestra	Mpic.	Mdisol.total	Mmues.	Mmues-disol
1	14.1009	30.3192	14.6010	30.5759
2	14.1010	30.3253	14.6010	30.5720
3	14.1010	30.3184	14.6010	30.5705
4	14.1010	30.3198	14.6011	30.5678
5	14.1010	30.3279	14.6011	30.5729
Promedio	14.1009	30.3189	14.6010	30.5718
Desv. Estan.	0	0.00422	0	0.00298

Sustituyendo los valores obtenidos experimentalmente en las fórmulas antes mencionadas se tiene que:

- Masa de la muestra..... $M = 14.6010 - 14.1009 = 0.5000$
 Volumen de la muestra..... $V_{sust.} = 19.0206 - 18.8655 = 0.1550$
 Volumen del picnómetro..... $V_{pic.} = 30.3189 / 1.594 = 19.0206$
 Volumen disolvente..... $V_{disol.} = (30.5718 - 0.5000) / 1.594 = 18.8655$
 $D_{experimental.} = 0.5000 / 0.1550 = 3.2258 \text{ g/cm}^3$ para la
 composición CoO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100°C a 72 horas

4.7 Colorimetría en la composición CoO, CuO, SiO₂ (1:1:4)

La medición de los valores de triestímulos se determinaron en un Microcolorímetro (Micro Color Labor-Station Braive Instruments) de la siguiente manera:

- Primero se deja cargando la pila aproximadamente 2 horas 30 minutos.
- Posteriormente se calibra el equipo con un estándar negro y un estándar blanco.
- Una vez calibrado se realiza la medición del color seleccionando en el equipo el programa correspondiente para dar lectura de los valores de triestímulos.
- Se posiciona la cabeza de equipo sobre la muestra y se toma la lectura. La muestra se coloca en una celda de cuarzo en forma de caja petri.

Los datos de calibración para el estándar blanco son:

$$X = 74.6 \quad Y = 79.5 \quad Z = 82.9$$

Tabla 19. Valores de triestímulos medidos, de la composición CoO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100°C a 72 horas.

Medición	X	Y	Z
1	11.5	10.6	6.6
2	11.5	10.6	6.7
3	11.5	10.6	6.6
4	11.5	10.6	6.7
5	11.5	10.6	6.6
Promedio	11.5	10.6	6.6

Una vez obtenidos los valores X, Y y Z se sustituyen en las ecuaciones mostradas en el capítulo I para obtener los valores de las coordenadas x,y,z:

$$x = 11.5 / 11.5+10.6+6.6 = 11.5/28.7 = 0.4006$$

$$y = 10.6 / 11.5+10.6+6.6 = 10.6/28.7 = 0.369$$

$$z = 6.6 / 11.5+10.6+6.6 = 6.6/28.7 = 0.2299$$

$$0.4006 + 0.369 + 0.2299 = 1.000$$

Las coordenadas x,y son las seleccionadas para evaluar la cromaticidad de la muestra y z es redundante.

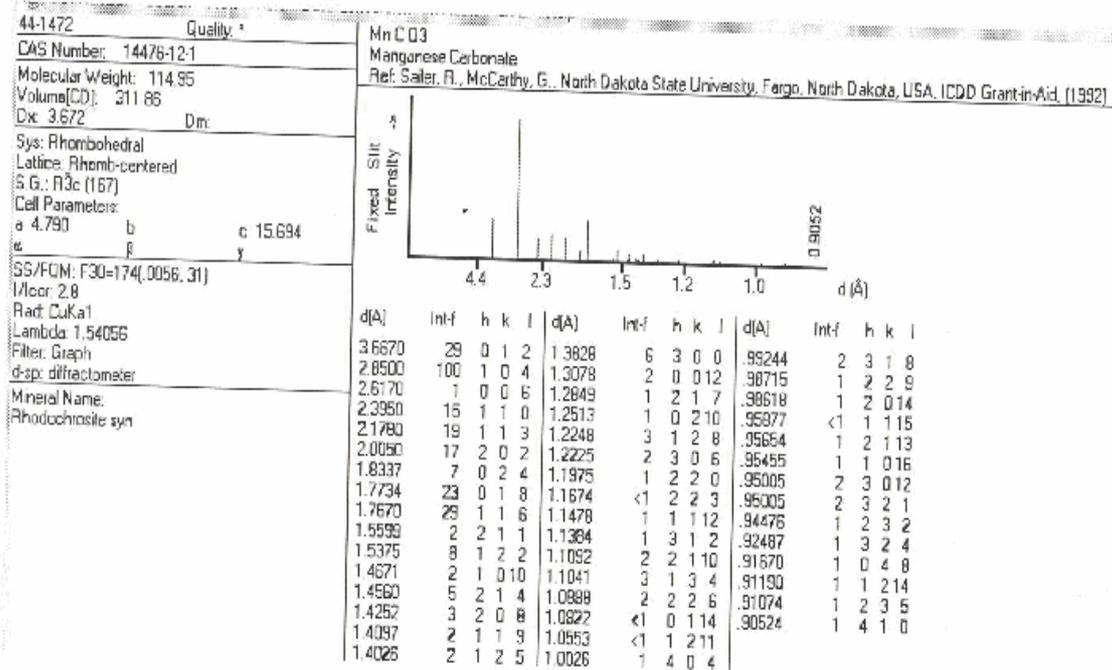
Tabla 20. Resultados del Diagrama de Cromaticidad de la composición CoO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100 °C a 72 horas

x	y	color	Longitud de onda (nm)	Pureza
0.4006	0.369	Amarillo claro	586	0.31

Los resultados obtenidos del Diagrama de Cromaticidad indican que debido al color café claro del producto presenta una baja saturación, así como también se observa mayor luminancia y cromaticidad, es decir, más claridad en el color. Por último presenta un tono mayor, ya que este factor describe al color en términos de longitud de onda de la luz.

Caracterización de materia prima.

La materia prima $MnCO_3$ se caracterizo por difracción de Rayos-X.



Patrón de difracción de Rayos-X de carbonato de manganeso

4.8 Difracción de Rayos-X, composición MnO , CuO , SiO_2 (1:1:4)

La reacción llevada a cabo en la composición de MnO , CuO y SiO_2 a $1100^\circ C$ a 72 horas se observa en el difractograma de la figura 13 que hay una mezcla de fases tridimita (SiO_2), silicato de manganeso ($MnSiO_3$), óxido de manganeso (Mn_2O_3), figura 13 (b).

Conforme se aumenta la temperatura la presencia de picos y afinidad es menor. La pastilla a esta temperatura presenta buenas características, y es homogénea.

A partir de $1150^\circ C$ desaparecen unos picos, no están bien definidos y las distancias interplanares cambian. La pastilla esta muy dura, su color es muy oscuro y comienza a fundirse de las orillas, se distingue un brillo metálico en la superficie de la pastilla.

Finalmente a 1300°C a 1 hora la mayoría de picos desaparecieron y la pastilla prácticamente se funde.

Los resultados de las características y colores obtenidos después de cada tratamiento térmico y las distancias interplanares e intensidades correspondientes para el compuesto final se muestran en las tablas 21 y 22.

Tabla 21. Resultados observados después de cada tratamiento térmico para la composición de MnO, CuO, SiO₂ (1:1:4).

Temperatura (°C)	Color	Características
1000	Café oscuro	La pastilla no es homogénea y presenta brillo.
1050	Café oscuro	La pastilla es homogénea y presenta brillo.
1100	Café muy oscuro	La pastilla es homogénea y algo dura.
1150	Café oscuro casi negro	La pasilla esta muy dura y se adhirió a la lamina.
1200	Café oscuro Casi negro	La pastilla esta muy dura y presenta brillo.
1300	Café oscuro	La pastilla se fundió.

Tabla 22. Distancias interplanares e intensidades correspondientes al tratamiento térmico de 1100°C a 72hrs. de la composición MnO, CuO, SiO₂ (1:1:4).

D(A°)	I/I ₁	D(A°)	I/I ₁
9.429	14	2.307	19
6.545	16	2.230	17
4.651	20	2.192	21
4.312	100	1.795	16
4.094	86	1.755	18
3.996	18	1.658	18
3.805	53	1.615	22
3.376	15	1.561	19
3.256	23	1.518	18
3.086	30	1.441	22
3.012	22	1.399	19
2.943	27	1.369	16
2.850	42	1.335	15
2.705	41	1.272	17
2.627	24	1.182	15
2.539	22	1.161	14
2.503	30	1.110	14
2.431	49		

Patrones de difracción Rayos – X de los compuestos obtenidos de la síntesis.

12-0432										Wavelength= 1.9373									
MnSiO3										Manganese Silicate									
d(A)					Int					d(A)					Int				
					h k l										h k l				
6.84					5 1 0 0					1.94					5 0 7 2				
6.56					5 0 0 1					1.87					5 2 9 1				
4.80					2 0 2 1					1.85					5 1 6 3				
4.68					10 1 0 1					1.81					5 2 6 3				
4.22					2 1 1 1					1.76					5 3 9 0				
3.68					5 2 1 0					1.72					15 0 9 1				
3.55					5 1 3 0					1.70					10 3 5 3				
3.44					15 2 0 0														
3.34					10 1 4 1														
3.30					5 2 1 1														
3.22					2 0 4 1														
3.18					15 1 3 1														
3.12					60 2 4 1														
3.03					15 2 3 1														
2.99					15 2 5 0														
2.95					100 0 5 1														
2.87					10 1 5 1														
2.82					10 1 1 2														
2.67					50 1 2 2														
2.63					40 2 6 0														
2.60					40 0 6 0														
2.51					5 0 6 1														
2.49					15 3 2 0														
2.44					15 1 4 2														
2.28					2 1 5 1														
2.22					5 1 5 2														
2.21					50 3 6 0														
2.18					70 0 7 1														
2.15					2 0 6 2														
2.12					20 2 7 1														
2.06					15 3 7 0														
2.04					20 2 7 2														
1.98					5 2 3 3														

Rad.: FeK α λ : 1.9373 Filter: Mn Beta d-sp: I/Cor.:
 Cut off: Int.: I/Cor.:
 Ref: Lee, Stanford Univ. Publ. Geol. Sci., 5, 35 (1955).
 Sys.: Triclinic S.G.:
 a: 7.54 b: 17.13 c: 6.64 A: 0.4402 C: 0.3876
 α : 82.65 β : 94.75 γ : 113.8 Z: 14 mp:
 Ref: Ibid.
 Dx: 3.916 Dm: 3.690 SS/FOM: F₃₀ = 31(0.066, 171)
 ω : 1.732 η : 1.736 ϵ : 1.751 Sign: + 2V: 4 θ
 Ref: Lee, Stanford Univ. Publ. Geol. Sci., 5, 35
 Color: Rose-pink
 Specimen from Ajiro mine, Japan. Chemical analysis (wt %):
 Si O₂ 45.74, MgO 0.68, FeO 0.39 MnO 52.42, CaO 0.46, K₂
 O 4 Na₂O 0.05 H₂O 0.32, Peerutz, Mineral. Mag., 24 573
 (1937) measured a=7.4, b=17.1, c=6.7, α =83.0, β =94.0, γ
 =113.0, on mineral from Glen Beag, C.D. Cell: a=7.540,
 b=15.686, c=6.640, α =95.73, β =94.75, γ =92.29,
 a/b=0.4807, c/b=0.4233, S.G.=. Deleted by 25-147, Mwt:
 131.02. Volume[CD]: 777.78.

41-1442										Wavelength= 1.54178									
Mn2O3										Manganese Oxide									
d(A)					Int					d(A)					Int				
					h k l										h k l				
4.705					1 2 0 0					1.1247					1 6 5 3				
3.842					16 2 1 1					1.1088					<1 8 2 2				
2.716					100 2 2 2					1.0938					1 8 3 1				
2.514					2 3 2 1					1.0792					2 6 6 2				
2.352					14 4 0 0					1.0654					<1 7 5 2				
2.2194					1 4 1 1					1.0520					1 8 4 0				
2.1041					1 4 2 0					1.0391					<1 8 3 3				
2.0053					8 3 3 2					1.0266					<1 8 4 2				
1.9202					1 4 2 2					1.0147					1 9 2 1				
1.8452					9 4 3 1					1.0030					<1 6 6 4				
1.7182					2 5 2 1					.9919					<1 8 5 1				
1.6629					28 4 4 0					.9704					1 9 3 2				
1.6136					1 4 3 3					.9602					1 8 4 4				
1.5682					<1 6 0 0					.9505					1 9 4 1				
1.5263					3 6 1 1					.9409					<1 10 0 0				
1.4876					1 6 2 0					.9316					<1 10 1 1				
1.4520					4 5 4 1					.9226					1 10 2 0				
1.4180					13 6 2 2					.9139					<1 9 4 3				
1.3872					3 6 3 1					.9054					1 10 2 2				
1.3581					2 4 4 4					.8971					1 10 3 1				
1.3307					<1 5 4 3														
1.3050					1 6 4 0														
1.2807					1 7 2 1														
1.2575					1 6 4 2														
1.1949					1 6 5 1														
1.1761					1 8 0 0														
1.1582					1 8 1 1														
1.1409					1 8 2 0														

Rad.: CuK α λ : 1.54178 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.
 Cut off: 15.0 Int.: Diffract. I/Cor.: 4.5
 Ref: Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ.,
 Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1990)
 Sys.: Cubic S.G.: Ia3 (206)
 a: 9.4091(4) b: c: A: C:
 α : β : γ : Z: 16 mp:
 Ref: Geller, S., Acta Crystallogr., Sec. B, 27, 821 (1971)
 Dx: 5.035 Dm: 4.950 SS/FOM: F₃₀ = 118(.0082, 31)
 Color: Black
 Peak height intensity. Sample prepared by heating Mn₂O₃
 at 650 C for 48 hours. $\sigma(I_{oh}) = \pm 0.04$. Isostructural with
 avicennite, Mn₂O₃ type. Silicon used as an internal
 stand. PSC: d80. To replace 2-895, 8-10, 10-69 and 31-825
 and validated by calculated pattern. See ICSD 31112 (PDF
 75-1573); ICSD 9091 (PDF 71-636). Mwt: 157.87.
 Volume[CD]: 833.00.

Patrones de difracción de Rayos-X
 del oxido de manganeso y silicato de manganeso.

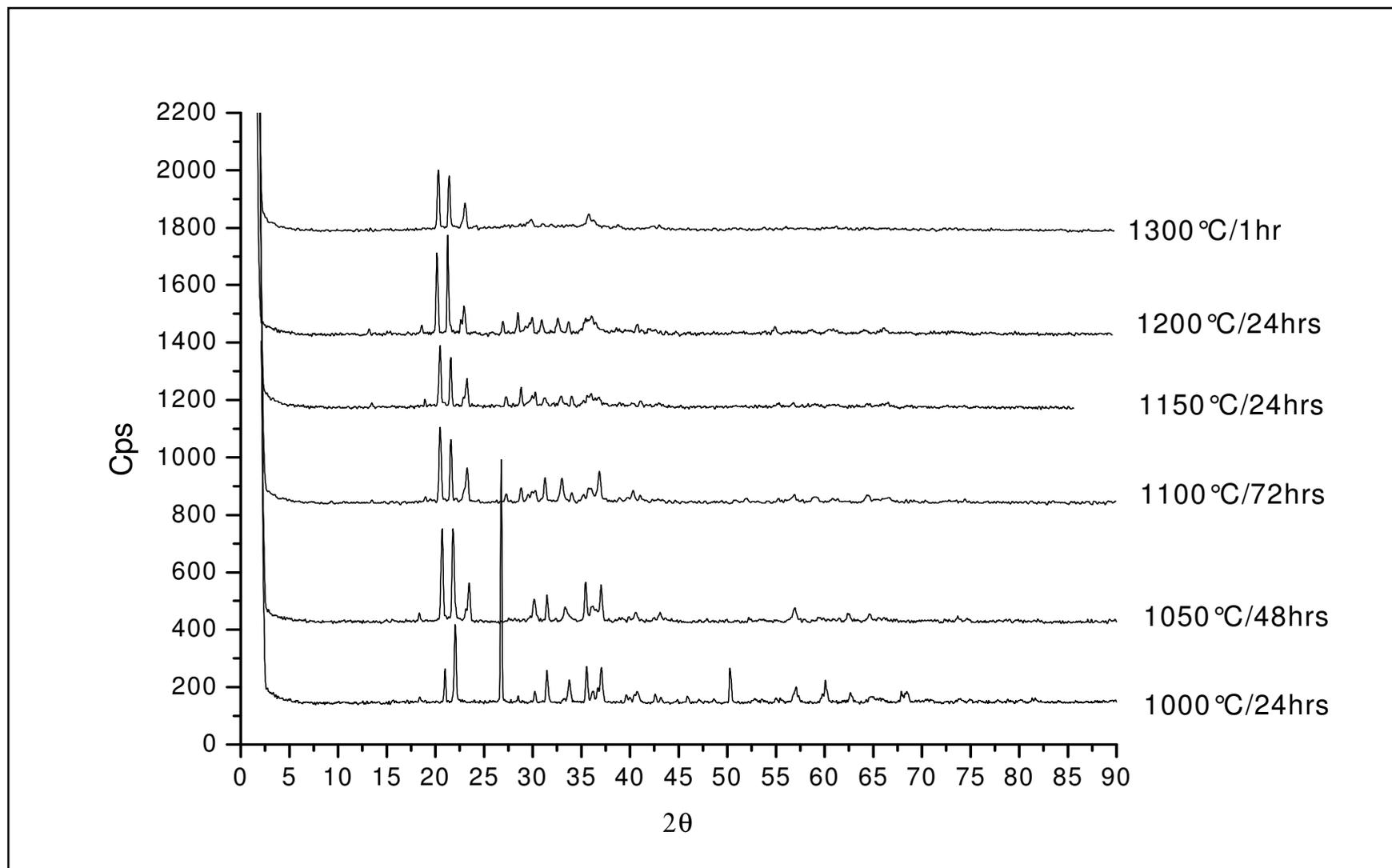
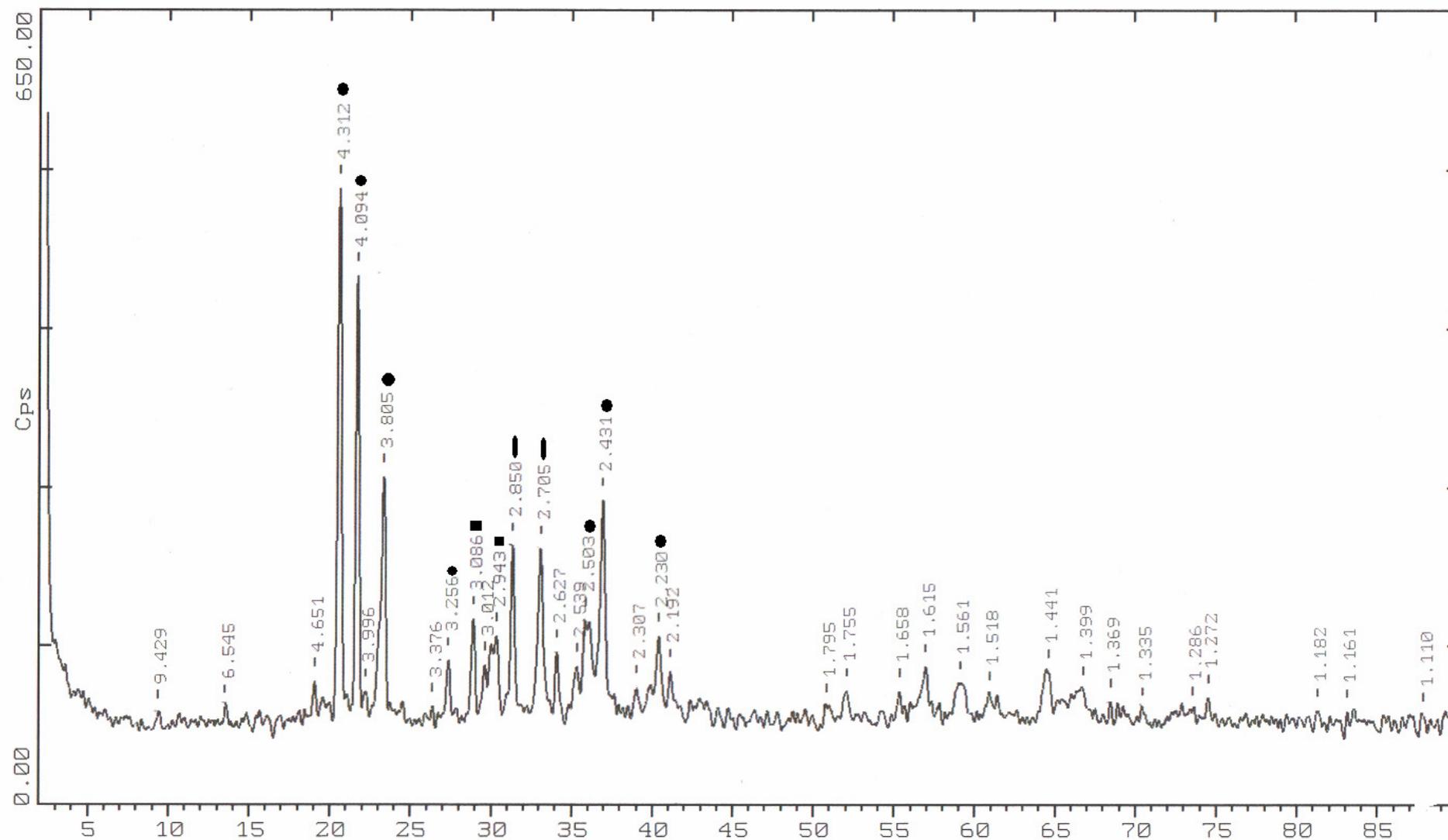


Figura 13. Difractogramas experimentales de los tratamientos térmicos en la composición MnO, CuO, SiO₂ (1:1:4)

Z-Theta - Scale

FACULTAD DE QUIMICA, UNAM, MEXICO



C:\USERDATA\1126.RAW 1126 MCS016 (CT: 0.6s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)

b) Difractograma experimental del tratamiento térmico 1100°C/72horas en la composición de Manganeso

● SiO₂(tridimita) ■ MnSiO₃ ◆ Mn₂

4.9 Espectroscopia de Infrarrojo, composición MnO, CuO, SiO₂ (1:1:4)

El espectro de absorción de la composición MnO, CuO, SiO₂ del tratamiento de 1100°C a 72 horas que se obtuvo en película de KBr, muestra la formación del polimorfo de SiO₂, tridimita, que se evidencia por las banda que se presentan en el espectro, las cuales son: 1103.82 cm⁻¹, 790.21 cm⁻¹ y 477.84 cm⁻¹. Las bandas que se encuentran anchas no permiten ver las bandas correspondientes a los óxidos y silicatos de manganeso que se encuentran en un intervalo de 1100 a 400 cm⁻¹ debido a que se traslapan con las bandas de absorción 1103.82 cm⁻¹ y 477.84 cm⁻¹.

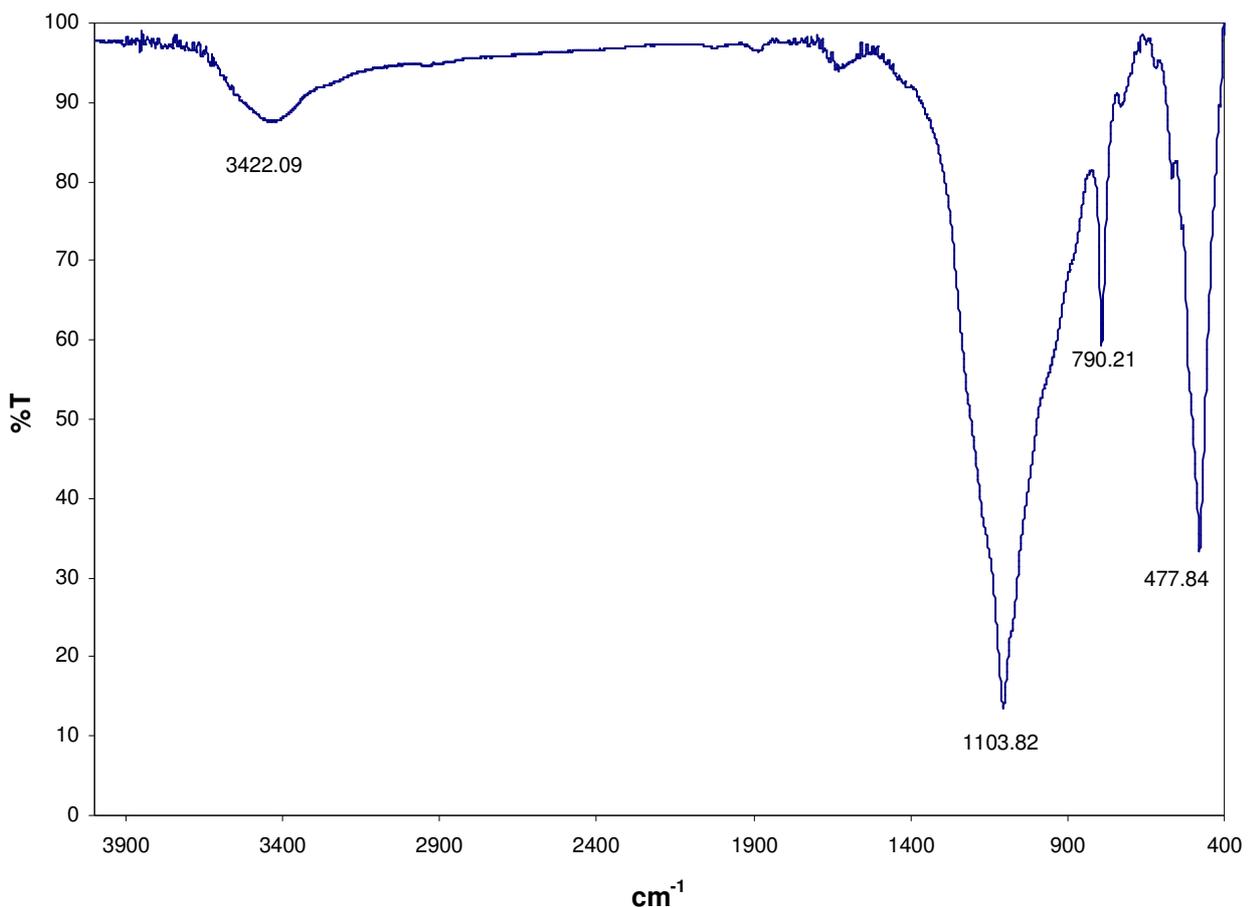


Figura 14. Espectro de Infrarrojo experimental de la composición MnO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100°C a 72 horas.

4.10 Análisis químico cuantitativo (Energy Dispersive Scattering, EDS), composición MnO, CuO, SiO₂ (1:1:4)

Los resultados obtenidos por este método están en la tabla 23:

Tabla 23. Resultados experimentales de EDS de la composición MnO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100 °C a 72 horas.

Elemento	% Elemento	% Atómico	Proporción de cada elemento calculado
O	30.4866	50.86	7.3425
Si	33.8666	32.28	4.6466
Mn	18.0833	8.8233	1.2682
Cu	16.49	6.96	1.0000

De acuerdo a los datos obtenidos mostrados en la tabla 23 se observa que se tienen los elementos esperados del compuesto y que además no se tienen contaminaciones, como puede observarse en la figura 15. De nuevo el silicio y el oxígeno son los que se encuentran en mayor porcentaje elemental seguido del manganeso y cobre.

La estequiometría final calculada para el compuesto es:

Mn_{1.2682} Cu Si_{4.6466} O_{7.3425} que también concuerda relativamente con la fórmula MnCuSi₄O₁₀.

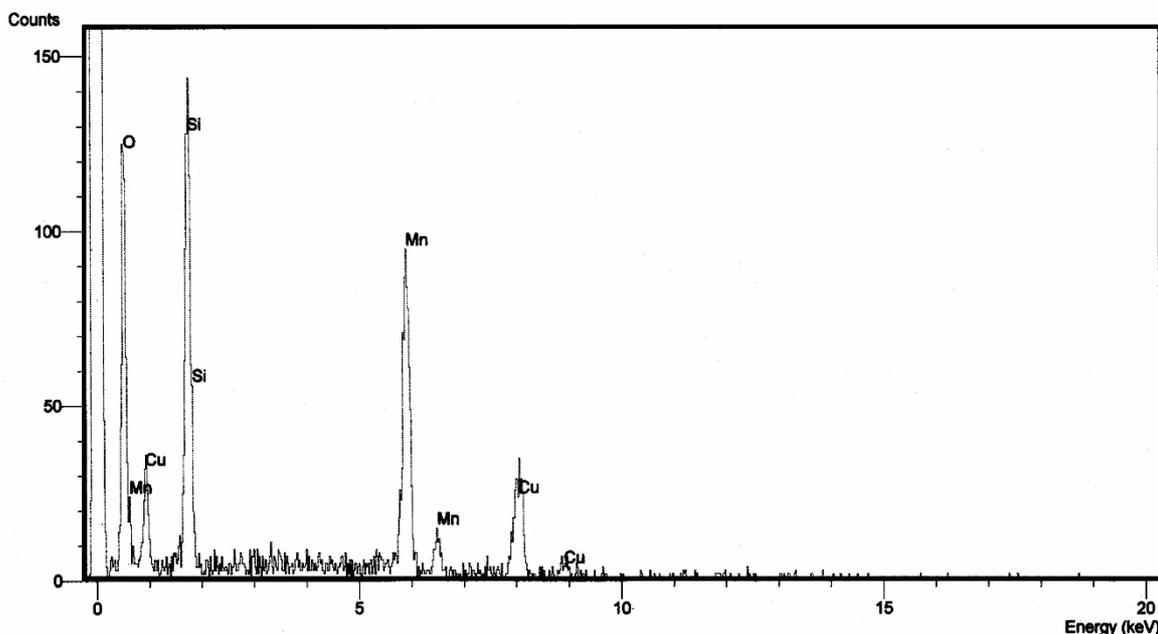


Figura 15. Análisis químico elemental por EDS de la composición MnO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100 °C a 72 horas.

4.11 Microscopia Electrónica de Barrido, composición MnO, CuO, SiO₂ (1:1:4)

Imágenes del análisis por MEB de la composición MnO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100°C a 72 horas:

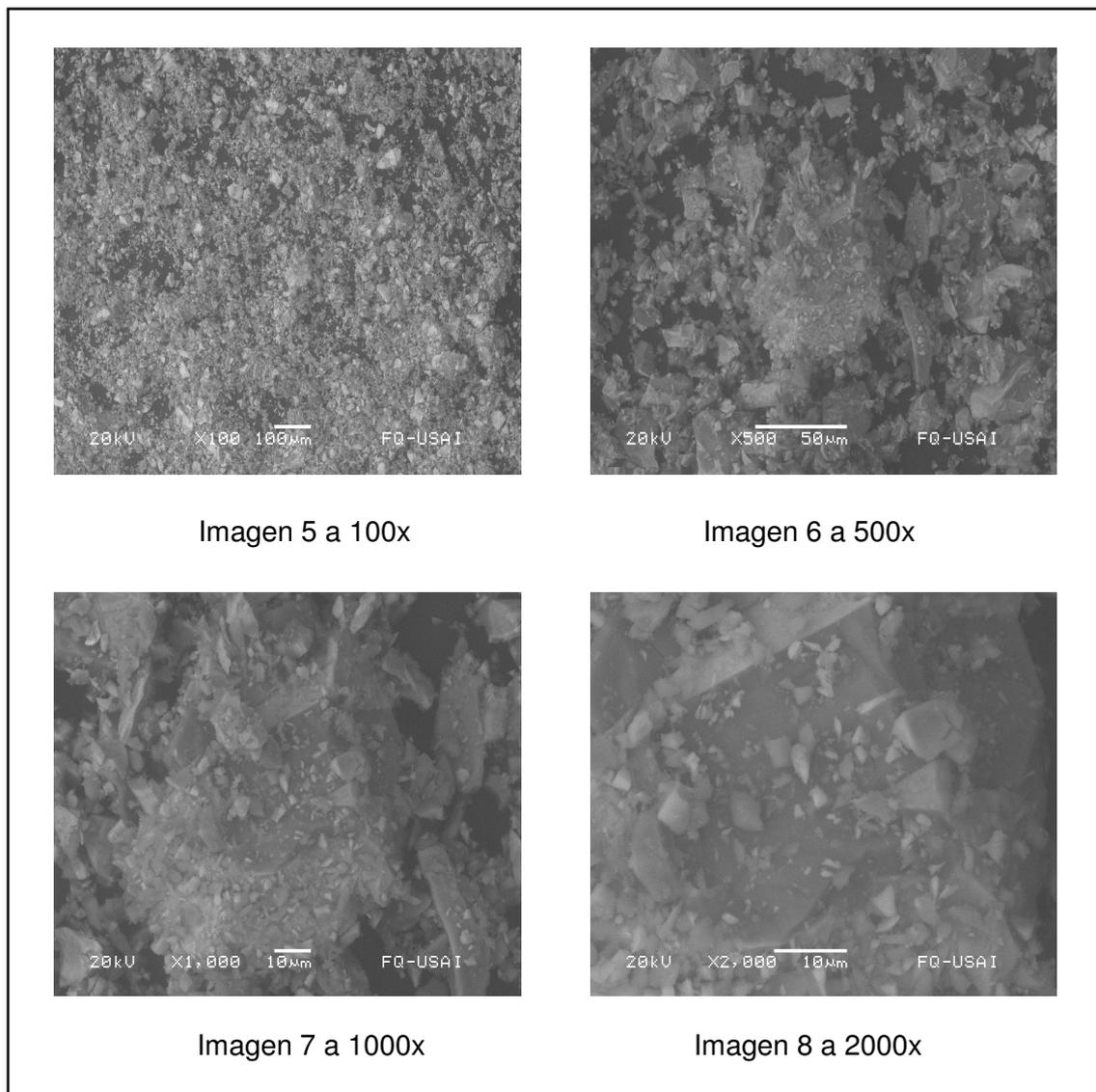


Figura 16. Micrografías de la composición MnO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100°C a 72 horas.

En estas imágenes se observa una fase homogénea. Conforme se amplifica la imagen se distinguen más las zonas. Las partículas se observan de formas irregulares además

de una gran distribución de tamaños y de formas más finas que el de la composición de cobalto.

4.12 Microscopia de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy AFM), composición MnO, CuO, SiO₂ (1:1:4)

En la figura 17 se aprecia la imagen del análisis de AFM para la composición MnO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100 °C a 72 horas

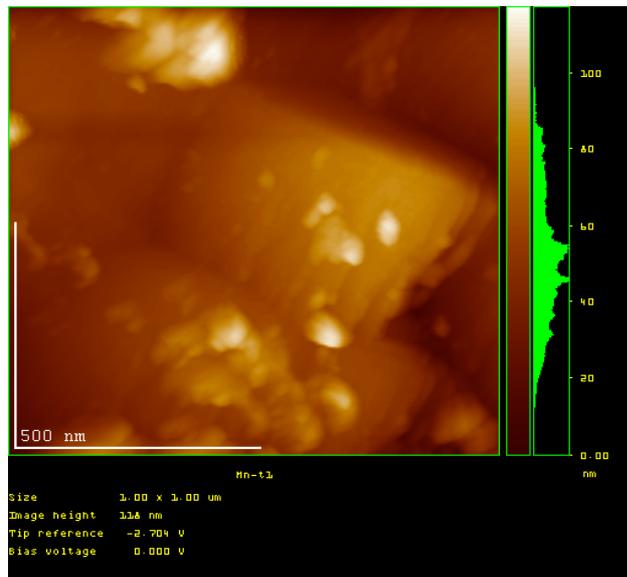


Figura 17. Imagen de AFM de la composición MnO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100 °C a 72 horas.

Las partículas se ven ovaladas y en algunas partes se observan aglomeraciones. A medida que la imagen se amplifica se observan algunas partículas en forma de tiras, es decir, en línea se observan unidas las partículas como en forma de una placa no están separadas ya que se observan pegadas, se observan pequeñas nanopartículas del orden de 50 nm.

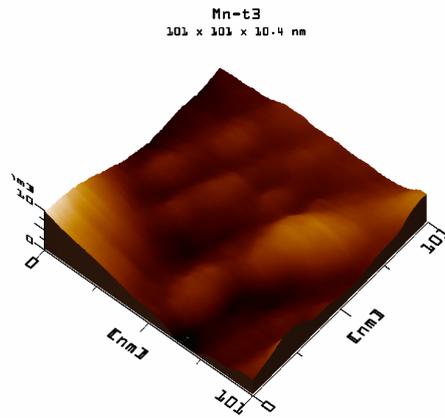


Figura 18. Micrografía de AFM en 3D de la composición MnO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100°C a 72 horas.

En la figura 18 de la imagen tridimensional a 101 x 101 nm, muestra que existe una variación muy grande en el tamaño de partícula, además de no haber homogeneidad en la forma en que quedaron las partículas. En la superficie se pudo identificar la formación de placas que integran partículas micrométricas.

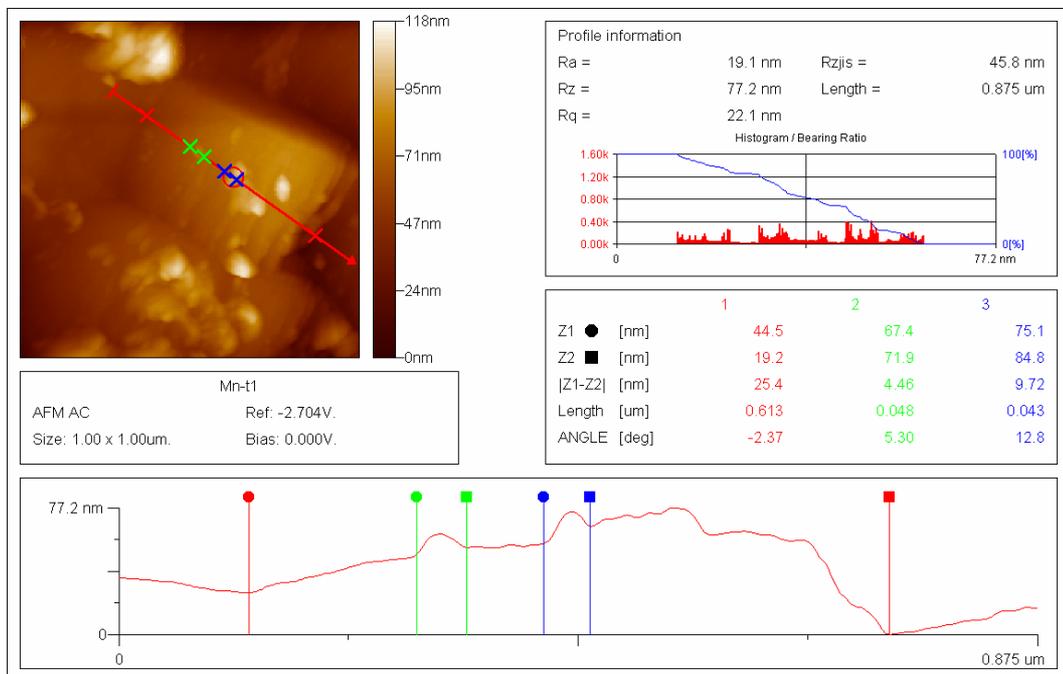


Figura 19. Corte transversal de la composición MnO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100°C a 72 horas.

En la figura 19 de la muestra con manganeso se pudieron identificar partículas micrométricas del orden de $2\mu\text{m}$ y submicrométricas en promedio de 500 nm , también se pueden apreciar pequeñas nanopartículas del orden de 50 nm , la rugosidad promedio (Ra) fue de alrededor de $1\mu\text{m}$.

Gracias a este análisis finalmente se observa una sola fase pura en forma de placas.

4.13 Densidad, composición MnO, CuO, SiO₂ (1:1:4)

Los resultados obtenidos de densidad son:

Tabla 24. Resultados de Densidad de la composición MnO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100 °C a 72 horas.

Muestra	Mpic.	Mdisol.total	Mmues.	Mmues-disol
1	14.1014	30.3479	14.6033	30.5660
2	14.1014	30.3442	14.6033	30.5671
3	14.1013	30.3498	14.6033	30.5627
4	14.1014	30.3489	14.6033	30.5639
5	14.1014	30.3492	14.6033	30.5722
Promedio	14.1013	30.3480	14.6033	30.5663
Desv. Estan.	0	0.00223	0	0.00368

Sustituyendo los valores obtenidos experimentalmente en la formulas antes mencionadas en la página 52 se tiene que:

$$\text{Masa de la muestra} \dots\dots\dots M = 14.6033 - 14.1013 = 0.5020$$

$$\text{Volumen de la muestra} \dots\dots\dots V_{\text{sust.}} = 19.0388 - 18.8609 = 0.1779$$

$$\text{Volumen del picnómetro} \dots\dots\dots V_{\text{pic.}} = 30.3480 / 1.594 = 19.0388$$

$$\text{Volumen disolvente} \dots\dots\dots V_{\text{disol}} = (30.5663 - 0.5020) / 1.594 = 18.8609$$

$$\text{Dexperimental} \dots\dots\dots 0.5000 / 0.1779 = \mathbf{2.8218\text{ g/cm}^3}$$
 para

la composición MnO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100 °C a 72 horas.

Las densidades experimentales obtenidas de las composiciones con cobalto y manganeso si se comparan con otros silicatos se observa que son muy similares y que es mínima la diferencia.

Tabla 25. Valores de densidad de algunos Compuestos de silicatos.

Compuesto	Densidad g/cm³
CaCuSi ₄ O ₁₀	3.06
BaCuSi ₄ O ₁₀	3.47
SrCuSi ₄ O ₁₀	3.32
BaFeSi ₄ O ₁₀	3.40
CaCoSi ₄ O ₁₀	3.09
CaMnSi ₄ O ₁₀	3.12
CoCuSi₄O₁₀	3.22
MnCuSi₄O₁₀	2.82

4.14 Colorimetría de la composición MnO, CuO, SiO₂ (1:1:4)

Valores de triestímulos medidos:

Tabla 26. Valores de triestímulos medidos de la composición MnO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100°C a 72 horas.

Medición	X	Y	Z
1	4.5	4.3	2.2
2	4.5	4.3	2.2
3	4.4	4.3	2.5
4	4.5	4.3	2.2
5	4.4	4.3	2.3
Promedio	4.5	4.3	2.3

Se sustituyen los valores en las ecuaciones ya mencionadas en el capítulo I y se obtienen los siguientes resultados:

$$x = 4.5 / 4.5+4.3+2.3 = 4.5/11.1 = \mathbf{0.4054}$$

$$y = 4.3 / 4.5+4.3+2.3 = 4.3/11.08 = \mathbf{0.3873}$$

$$z = 2.3 / 4.5+4.3+2.3 = 2.3/11.08 = 0.2072$$

$$0.40613 + 0.3880 + 0.2075 = 1.000$$

Entonces tomando los valores de x, y se posicionan sobre el diagrama de cromaticidad y se interseccionan en un punto.

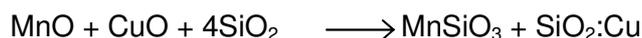
Tabla 27. Resultados del Diagrama de Cromaticidad de la composición MnO, CuO, SiO₂ (1:1:4), 1100°C a 72 horas

x	y	color	Longitud de onda (nm)	Pureza
0.4054	0.3873	Amarillo claro	582	0.37

Debido al color café oscuro del producto final, presenta una mayor saturación y que se observa por el valor de la pureza. Tiene poca luminancia y cromaticidad, es decir, presenta menor claridad de color. Por último éste presenta menor tono.

Finalmente haciendo un breve análisis de los resultados que se obtuvieron para las dos reacciones llevadas a cabo se observó que hay un comportamiento similar y que es evidente por difracción de rayos-x. Se tiene una mezcla de reactantes para una reacción química en estado sólido en la cual existe un componente que presenta una inversión polimórfica, SiO₂, en el intervalo de temperatura aplicada con los rearrreglos estructurales del sucesivo intercambio de posiciones en el componente, por lo que la reactividad química debería acentuarse para favorecer la formación de otro (s) compuesto (s). Sin embargo, en los productos, existe un mecanismo común de formación de soluciones sólidas que se presenta en las reacciones realizadas, debido a que en el polimorfismo de SiO₂ el cambio de fases que ocurre en primer lugar es el de cuarzo–tridimita después de 870°C, tanto para la composición de cobalto como para la de manganeso los productos de reacción no son un compuesto estequiométricamente definido, si no que se obtiene la mezcla de una solución sólida con un compuesto estequiométrico.

Durante los tratamientos térmicos, para ambas reacciones, no hubo pérdida de peso y se pueden representar de la siguiente forma:



En ambos casos se tiene como producto comun una mezcla de dos fases: la tridimita dopada con cobre y los silicatos correspondientes: el ortosilicato de cobalto y el metasilicato de manganeso.

La temperatura máxima a la que fueron tratados fue de 1300 °C para el experimento con CoO y de igual forma para el de MnO.

4.15 Pruebas de aplicación sobre y bajo vidriado

Resultados obtenidos:

Se utilizo para la aplicación de los pigmentos obtenidos pasta comercial.

Tabla 28. Resultados de aplicación de los productos finales.

Composición	Medio de dispersión	Método	Color	Observación
CoO, CuO, SiO ₂	Miel	Sobre vidriado	Azul	-
MnO, CuO, SiO ₂	Squirt	Bajo vidriado	Café oscuro	Se observa una tonalidad verde muy clara y un brillo metálico

Cabe mencionar que también se obtuvo un buen resultado utilizando como medio de dilución aceite de linaza y refresco de cola para el compuesto con cobalto.

Aplicaciones del color obtenido y la estabilidad del producto como pigmento cerámico:



Figura 20. a) Composición con cobalto por el método sobre vidriado. b) Composición con manganeso por el método bajo vidriado.

Para apreciar mejor la decoración en una pieza cerámica:



d)



c)

Figura 21. c) Florero decorado con la composición de cobalto bajo vidriado utilizando como medio de dilución refresco de cola. d) Vasija decorada con la composición de cobalto bajo vidriado utilizando como medio de dilución aceite de linaza.

Discusión

Se espera que cuando existe como reactante, una fase cristalina que sufre una inversión polimórfica, por ejemplo SiO_2 , se verá favorecida la reacción química en estado sólido. La similitud de los máximos de difracción y su distribución en los difractogramas de las composiciones de cobalto y de manganeso, indujo a pensar que sería probable la presencia de una nueva fase cristalina isomorfa para las citadas composiciones; pero diferente a la estructura cristalina de $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$.

Las condiciones experimentales óptimas encontradas para los productos de la síntesis de $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$; $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ fueron a 1100°C por 72 horas; cuyo aspecto después del tratamiento térmico respectivo es un polvo cristalino de color café claro para la composición de cobalto y café oscuro para la composición de manganeso.

Los estudios por microscopia electrónica de barrido SEM y por microscopia de fuerza atómica AFM en las composiciones de cobalto y manganeso, revelaron la existencia de una sola fase, mientras que por el análisis químico cuantitativo EDS se confirmó la presencia solamente de los elementos correspondientes; de los porcentajes estimados fue posible calcular las fórmulas estequiométricas muy aproximadas con las fórmulas ideales pero con deficiencia de oxígeno. Esto cotejó bien con el control de peso que se hizo durante los diferentes tratamientos térmicos en los cuales las pérdidas fueron del orden de 0.001 g.

Se realizó la determinación de las densidades y se encontró una similitud de valores con silicatos de composiciones relacionadas, por lo que es factible la presencia de una sola fase.

Durante el transcurso del trabajo se hicieron varios intentos infructuosos para identificar la fase (s) presentes en los difractogramas de las composiciones de cobalto y manganeso, mediante la técnica de Hanawalt; de los cuales, como ya se mencionó, sus patrones de difracción coinciden de manera notable. No fue sino hasta la última etapa del trabajo, cuando se intentó realizar la determinación de la estructura cristalina por refinamiento por el Método de Rietveld cuando se identificaron las siguientes fases:

Composición de Cobalto: la fase principal es Tridimita, SiO_2 , identificada con la tarjeta PDF No.16-0152. Otras fases presentes son Silicato de cobalto, Co_2SiO_4 con una estructura tipo Olivino.

Composición de Manganeso: La interpretación de este difractograma fue más compleja, ya que tiene en común con la composición de Co, la presencia de la Tridimita, pero existen varios picos adicionales a los cuales es posible asignar las fases MnSiO_3 con una estructura tipo Esteatita y Mn_2O_3 .

En los difractogramas de las dos composiciones, los valores de las distancias interplanares coinciden bien con los reportados y no se observan desplazamientos de los picos del patrón de la Tridimita; aunque también en ambos difractogramas no se presentan señales definidos de algún compuesto de cobre; por lo que si no existe pérdida de peso durante los tratamientos térmicos, no sería difícil que el Cu^{2+} se haya acumulado en la estructura de la Tridimita de manera similar a las estructuras conocidas como “Estructuras de sílice rellenas”.

Por todo lo anteriormente expuesto se puede concluir que los productos que se obtuvieron en ambas composiciones, lo más probable es que sean mezclas de fases, de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X; aunque los otros estudios indiquen la posibilidad de una fase pura.

De acuerdo a los valores triestímulos determinados y al color café que ambos productos presentaron, se concluyó que el color de los dos productos es semejante de acuerdo al diagrama de cromaticidad, y con respecto a las propiedades del color; saturación, luminancia y cromaticidad se demostró estabilidad del color.

Finalmente las pruebas de aplicación de bajo y sobre vidriado mostraron que ambos productos pueden ser aplicados como pigmentos cerámicos. El producto con cobalto por el método sobre vidriado presenta mayor estabilidad y el pigmento con manganeso por el método bajo vidriado presenta menor estabilidad.

Conclusiones

Con la síntesis investigada y los parámetros establecidos se logro llevar a cabo la reacción química del estado sólido, y se obtuvieron los pigmentos de silicato de cobalto y manganeso propuestos.

Mediante el análisis de difracción de rayos x se comprobó la presencia de silicatos de cobalto y manganeso. Por microscopia electrónica de barrido y microscopia de fuerza atómica se comprobó la presencia de una sola fase. La caracterización por microscopia de infrarrojo mostró solamente tridimita, por lo que esta técnica no proporciono mayor información.

La estructura que se obtuvo de los silicatos de cobalto y manganeso de acuerdo a la caracterización realizada fue de tipo Olivino para cobalto que corresponde a un ortosilicato y tipo Esteatita para manganeso que corresponde a piroxenos.

Los pigmentos obtenidos se aplicaron por métodos tradicionales en cerámica sobre y bajo vidriado, obteniéndose los colores azul y café-verdoso.

Propuestas

- Probar el método sol-gel.
- Utilizar mineralizadores como NaCl, NaF o NaBr.

Bibliografía

- [1] Colour. Making and Using Dyes on Pigments. François Delamare and Bernard Guineau. Thames and Hudson. Paris. 1999.
- [2]. Hughes E. M., Pack M. J., Dann S. E., Weller M. T. Anales de Química Int. Ed. (1997) 93:233-236.
- [3]. Chakoumakos Bryan C., Fernández-Baca Jaime A., and Boatner Lynn A., Journal of Solid State Chemistry 103, 105-113 (1993).
- [4] Química del Estado Sólido. Hannay N. B. Ed. Alhambra. Madrid, 1971.
- [5] Hund, F. Inorganic pigments: bases for colored, uncolored, and transparent products. Angewandte Chemie Int. Ed. Engl. 20(9), 723-730 (1981).
- [6]. Industrial Inorganic Pigments. Gunter Buxbaum, W. Herbst, K. Hunger. Ed. Wiley-VCH. Second, Completely Revised Edition 1998.
- [7] Eppler, A. R. Zirconia based colors for ceramic glazes. Ceramic Bull. Vol.56. No. 22 (1977).
- [8] Vidriados Cerámicos. Fundamentos, Propiedades, Recetas. Métodos. Wolf. E. Matthes. Ediciones Omega. Barcelona 1990.
- [9] Norton. Cerámica para el artista alfarero. Addison-Wesley (1965)
- [10] Materiales para el ceramista: composición, preparación y empleo. Colbeck John. Ediciones CEAC. Barcelona, 1989.
- [11] Introducción a la Ciencia de los Materiales. Albella J.M., Cintas A.M., Miranda T. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid 1993.
- [12] Difracción de rayos X: método de polvos. M.A. Castellanos Román. Química Inorgánica IV. Cuadernos de Posgrado 29. (1990) 21-43
- [13] Powder Diffraction File (PDF). Hanawalt Search Manual, Inorganic Phases, Sets 1-49. International Centre for Diffraction Data. USA.
- [14] Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X. Aballe M., López Ruiz J., J.M. Badía y P. Adeva. Consejo Superior de Investigación Científica, Editorial Rueda. Madrid. 1994
- [15] Atomic Force Microscopy. Biomedical Methods and Applications. Pier Carlo Braga, Davide Ricci. Humana Press. Totowa, New Jersey. 2001
- [16] Infra-Red Spectroscopy and Molecular Structure. Mansel Davies. Elsevier Publishing Company. 1963.
- [17] Medidas del color. Gilabert J. Eduardo. Ed. Universidad Politécnica de Valencia, 2002.

- [18] Química Inorgánica Estructural. A. F. Wells. Ed. Reverte. Barcelona 1978.
- [19] Química Estructural Inorgánica. Walter Huckel. Tomo II. Ed. Reverte. Barcelona 1953.
- [20] Structural Chemistry of Silicates. Friedrich Liebau. Springer-Verlog. Germany 1985.
- [21] Principio generales dela fabricación de cerámica. Urmo S.A. de ediciones. España 1976.
- [22] A. Pabst, Acta Cryst. 12, 733 (1959).
- [23] Introducción a la tecnología de la Cerámica. Rado Paul. Ed. Urmo. España, 1976.
- [24] Nicolini and Porta, Gazz. Chim. Italia, 100 923-30 (1970).
- [25] Química de los elementos de transición. A. Earnshaw. Ed. El manual moderno. 1977.
- [26] Química Inorgánica Avanzada. F. Albert Cotton. Ed. Limusa. México 1999.
- [27] Industrial Inorganic Chemicals and Products. An Ullmann's Encyclopedia. Vol. 2, 4. Wiley-VCH. Germany 1999.
- [28] Cerámica Industrial. Singer Felix. Ed. Urmo. España, 1976.
- [29] Los Materiales Cerámicos. A. Mari Eduardo. Editorial Alsina. Buenos Aires-Argentina. 1998.
- [30] Colour Index. Vol.2. The society of dyers and Colourists. 2^a Edition. USA. 1956.
- [31] Solid State Chemistry and its Applications. Anthony R. West. John Wiley and Sons. 1991.
- [32] Basic Solid State Chemistry. Anthony R. West. 2^a Ed. 1999.
- [33] Pigment Handbook. Vol. III. Characterization and Physical Relationships. Temple C. Patton. A Wiley-Interscience Publication.
- [34] Industrial Inorganic Chemical and Products. Vol. 2 y 4. An Ullmann's Encyclopedia. Wiley-VCH. Germany 1999.
- [35] Arcillas y Vidriado para el ceramista. Rodees Daniel. Ediciones CEAC. Barcelona, 1990.
- [36] Structural Chemistry of Silicates. Friedrich Liebau. Springer-Verloag. Germany 1985.
- [37] Mazzocchin Gian Antonio, Rudello Danilo, Bragato C., Agnoli F. Journal of Cultural Heritage 5, 129-133 (2004).

- [38] Manual practico de Cerámica. Broguera Jordi. Ed. Omega. Barcelona 1986.
- [39] www.ub.es/javaoptics/applets/colorCa.jnlp-2k 2006
- [40] //pub.ufasta.edu.ar/SISD/vision/cie.htm 2006
- [41] //campusvirtual.uma.es/tdi/alumnos/tdio2/ 2006
- [42] //campusvirtual.uma.es/tdi/www_netscape/TEMAS/Tdi_23/indexo.php 2006