



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio de pigmentos basados en la estructura de
zircón, $ZrSiO_4$

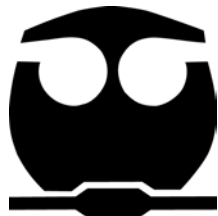
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA:

DIANA ARACELI RAMÍREZ NÁJERA



México, D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente

Dra. Cira Piña Pérez

Vocal

M. en C. Margarita Chávez Martínez.

Secretario

M. en C. María Asunción Castellanos Román.

1er. Suplente

Dra. María de Lourdes Chávez García

2do. Suplente

Dra. María del Pilar Gutiérrez Amador.

Sitio donde se desarrolló el tema:

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

Asesora del tema M. en C. María Asunción Castellanos Román _____

Sustentante Diana Araceli Ramírez Nájera _____

A mis padres.

A mis hermanos, Roque y Claudia.

Al nuevo integrante de la familia, Bruno.

A mi segunda hermana, Mariana.

† *A Danny Yagmur, mestre e amiga.*

Viverás sempre em minha memória.

Muito obrigado.

Agradecimientos

Para mis padres, quienes me han dado su apoyo desde el día que nací y quienes me han sabido educar con todo el cariño del mundo y que gracias a esto he sido feliz... Mamá muchas gracias por estar siempre cuando te he necesitado, eres la mejor parte de mi vida y gran parte de lo que soy ahora te lo debo a ti, de verdad jamás podré pagarte todo tu esfuerzo y amor incondicional.

A mis hermanos, Roque y Claudia que tal ves discutimos (como todos los hermanos) pero su presencia ha sido fundamental en el desarrollo de mi vida...

A Mariana, quien ha sido como una segunda hermana para mí y que a pesar de que hace mucho que no la veo su solo recuerdo me alegra y reconforta cuando estoy triste...Gracias por ser mi amiga...

A mis amigas del CCHote: Adriana, Martha y Mónica que de igual forma me alegra saber que tengo su amistad para apoyarme cuando lo necesito...

Gracias amigas...

A mis compañeros del laboratorio de Rayos X: Marlene, Bere, Alejandro, gracias por su apoyo y consejos dados a esta niña y una mención especial se merecen Ángel y Jesús quienes han sido muy bondadosos y han compartido conmigo muchos o pocos de sus conocimientos, a mis amigos de la facultad: Edith, Carmina, Ana Lilia, Efra...

Agradecimientos

A la Maestra Mary, que es un gran ejemplo profesional, gracias por brindarme su valioso tiempo y gracias por todos sus conocimientos, es usted una gran persona que tendré presente siempre y que ha hecho que mi forma de pensar mejore en muchos sentidos...

Se agradece al proyecto PAPIIT IN114207 por los recursos proporcionados para la realización de esta tesis.

A Cecilia Salcedo de difracción de rayos X y a la Q. Marisela Gutiérrez de IR de la USAI

A Efraín Mora Gallegos, fotógrafo de la Facultad de Química por las hermosas fotos que realizó.

A M. en C. Omar Novelo del IIM de MEB. A la Dr. Sonia Trujillo del Cinvestav - Unidad Mérida.

A Alberto Delfino Huerta del laboratorio C-1 por el tiempo y la ayuda proporcionada para la realización de mi tesis.

*"Se que lo hago es bueno
porque lo hago con el corazón
le pongo el sentimiento
y canto lo que siento..."*

*Demasiados micrófonos y corazones vacíos
SFDK, Siempre Fuertes*

Índice general

1. Objetivos e introducción	xii
1.1. Objetivos	xii
1.2. Introducción	xii
2. Antecedentes	1
2.1. Definición	1
2.2. Resumen histórico	2
2.3. Composición química	3
2.4. Características de los pigmentos cerámicos	3
2.5. Los pigmentos en la industria cerámica	4
2.6. Fundentes	6
2.7. Molienda	7
2.8. Tamaño de partícula	7
2.9. Clasificación de los pigmentos cerámicos	10
3. El color de los sólidos inorgánicos	15
3.1. La luz	15
3.2. Teoría del color	17
3.3. Propiedades del color	18
4. Técnicas de síntesis	19
4.0.1. Reacción en estado sólido	19
4.0.2. Sales fundidas	19
4.0.3. Difusión en sólidos	20

4.0.4.	Nucleación	20
4.0.5.	Soluciones sólidas	21
4.1.	Mecanismos de compensación iónica	22
5.	Estructura	24
5.1.	Silicatos	24
5.2.	Estructura del zircón	25
5.3.	Pigmentos cerámicos basados en la estructura del zircón	28
6.	Técnicas de análisis	30
6.1.	Colorimetría	30
6.1.1.	Colorímetro Braive	31
6.1.2.	Espacio colorimétrico XYZ	31
6.2.	Difracción de rayos X	33
6.2.1.	Método de polvos	33
6.2.2.	Difractómetro de polvos	34
6.3.	Espectroscopia de infrarrojo	34
6.3.1.	Espectroscopia de infrarrojo del zircón	35
6.4.	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	36
7.	Vidriado	39
7.1.	Composición del vidriado	40
7.2.	Punto de fusión del vidriado	42
7.3.	Colores bajo vidriado	42
7.4.	Colores sobre vidriado	43
8.	Metodología	45
8.1.	Propiedades y toxicidades de los reactivos	47
8.2.	Procedimiento experimental	49
9.	Resultados y discusión	51
9.1.	Síntesis de zircón, $ZrSiO_4$	51
9.1.1.	Difracción de rayos X del zircón, $ZrSiO_4$	52

9.1.2.	Espectroscopía de infrarrojo del zircón	53
9.1.3.	Colorimetría del zircón	53
9.1.4.	Microscopía electrónica de barrido del zircón	54
9.2.	Discusiones sobre la síntesis del zircón	54
9.3.	Síntesis de $Zr_{1-x}V_xSiO_4$; $0 \leq x \leq 0.3$	56
9.3.1.	Difracción de rayos X de $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$	56
9.3.2.	Espectroscopía de infrarrojo de $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$	57
9.3.3.	Microscopía electrónica de barrido de $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$	57
9.3.4.	Colorimetría de $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$	58
9.3.5.	Ensayos en la pasta cerámica de $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$	58
9.3.6.	Discusiones de la síntesis de $Zr_{1-x}V_xSiO_4$	58
9.4.	Síntesis de $Zr_{(1-x-y)}V_xAl_ySiO_4$; $x = 0.25, 0.05 \leq y \leq 0.2$	60
9.4.1.	Difracción de rayos X de $Zr_{(1-x-y)}V_xAl_ySiO_4$; $x = 0.25, 0.05 \leq y \leq 0.2$	60
9.4.2.	Espectroscopía de infrarrojo de $Zr_{0,65}V_{0,25}Al_{0,05}SiO_4$	61
9.4.3.	Microscopía electrónica de barrido de $Zr_{0,65}V_{0,25}Al_{0,05}SiO_4$	62
9.4.4.	Colorimetría de $Zr_{(1-x-y)}V_xAl_ySiO_4$; $x = 0.25, 0.05 \leq y \leq 0.2$	62
9.4.5.	Ensayos en la pasta cerámica de $Zr_{(1-x-y)}V_xAl_ySiO_4$; $x = 0.25, 0.05 \leq y \leq 0.2$	63
9.5.	Comentarios sobre la síntesis de $Zr_{(1-x-y)}V_xAl_ySiO_4$	64
9.6.	Síntesis de $Zr_{(1-x-y)}V_xGa_ySiO_4$, $x = 0.25, 0.05 \leq y \leq 0.3$	65
9.6.1.	Difracción de rayos X de $Zr_{(1-x-y)}V_xGa_ySiO_4$, $x = 0.25, 0.05 \leq y \leq 0.3$	65
9.6.2.	Espectroscopía de infrarrojo de $Zr_{0,65}V_{0,25}Ga_{0,1}SiO_4$	65
9.6.3.	Microscopía electrónica de barrido de $Zr_{0,65}V_{0,25}Ga_{0,1}SiO_4$	66
9.6.4.	Colorimetría de $Zr_{(1-x-y)}V_xGa_ySiO_4$, $x = 0.25, 0.05 \leq y \leq 0.3$	66
9.6.5.	Ensayos en la pasta cerámica de $Zr_{(1-x-y)}V_xGa_ySiO_4$, $x = 0.25, 0.05 \leq y \leq 0.3$	67
9.7.	Comentarios sobre la síntesis de $Zr_{(1-x-y)}V_xGa_ySiO_4$, $x = 0.25, 0.05 \leq y \leq 0.3$	67
9.8.	Síntesis de $Zr_{(1-x-y)}Ga_xV_ySiO_4$, $x = 0.25, 0.05 \leq y \leq 0.2$	69
9.8.1.	Difracción de rayos X de $Zr_{(1-x-y)}Ga_xV_ySiO_4$, $x = 0.25, 0.05 \leq y \leq 0.2$	69
9.8.2.	Colorimetría de $Zr_{(1-x-y)}Ga_xV_ySiO_4$, $x = 0.25, 0.05 \leq y \leq 0.1$	69
9.8.3.	Ensayos en la pasta cerámica de $Zr_{(1-x-y)}Ga_xV_ySiO_4$, $x = 0.25, 0.05 \leq y \leq 0.25$	71
9.9.	Comentarios sobre la síntesis de $Zr_{(1-x-y)}Ga_xV_ySiO_4$, $x = 0.25, 0.05 \leq y \leq 0.2$	71
9.10.	Síntesis de $Zr_{(1-x-y)}V_xIn_ySiO_4$, $x = 0.25, 0.05 \leq y \leq 0.2$	72

9.10.1. Difracción de rayos X de $Zr_{(1-x-y)}V_xIn_ySiO_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.25$	72
9.10.2. Espectroscopía de infrarrojo de $Zr_{0,7}V_{0,25}In_{0,05}SiO_4$	72
9.10.3. Microscopía electrónica de barrido de $Zr_{0,7}V_{0,25}In_{0,05}SiO_4$	73
9.10.4. Colorimetría de $Zr_{(1-x-y)}V_xIn_ySiO_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.25$	74
9.10.5. Ensayos en la pasta cerámica, $Zr_{(1-x-y)}V_xIn_ySiO_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.25$.	74
9.11. Comentarios sobre la síntesis de $Zr_{(1-x-y)}V_xIn_ySiO_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.25$	75
9.12. Síntesis de $Zr_{(1-x)}Fe_xSiO_4$; $0.05 \leq x \leq 0.2$	76
9.12.1. Difracción de rayos X de $Zr_{0,875}Fe_{0,125}SiO_4$	76
9.12.2. Espectroscopía de infrarrojo de $Zr_{0,875}Fe_{0,125}SiO_4$	76
9.12.3. Microscopia electrónica de barrido de $Zr_{0,875}Fe_{0,125}SiO_4$	77
9.12.4. Colorimetría de $Zr_{(1-x)}Fe_xSiO_4$; $0.05 \leq x \leq 0.2$	77
9.12.5. Ensayos en la pasta cerámica de $Zr_{(1-x)}Fe_xSiO_4$; $0.05 \leq x \leq 0.2$	78
9.13. Comentarios sobre la síntesis de $Zr_{(1-x)}Fe_xSiO_4$, $0.05 \leq x \leq 0.2$	78
9.14. Síntesis de $Zr_{(1-x-y)}V_xFe_ySiO_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.2$	80
9.14.1. Difracción de rayos X de $Zr_{(1-x-y)}V_xFe_ySiO_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.2$	80
9.14.2. Espectroscopía de infrarrojo de $Zr_{0,7}V_{0,25}Fe_{0,05}SiO_4$	81
9.14.3. Microscopia electrónica de barrido de $Zr_{0,7}V_{0,25}Fe_{0,05}SiO_4$	82
9.14.4. Colorimetría de $Zr_{(1-x-y)}V_xFe_ySiO_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.2$	82
9.14.5. Ensayos en la pasta cerámica de $Zr_{(1-x-y)}V_xFe_ySiO_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.2$	83
9.15. Comentarios sobre la síntesis de $Zr_{(1-x-y)}V_xFe_ySiO_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.2$	83
9.16. Reacción de HfO_2 y SiO_2 y síntesis de $Hf_{0,75}V_{0,25}SiO_4$	84
9.16.1. Difracción de rayos X de $HfSiO_4$ y de $Hf_{0,75}V_{0,25}SiO_4$	84
9.16.2. Microscopia electrónica de barrido de $Hf_{0,75}V_{0,25}SiO_4$	85
9.16.3. Colorimetría de $Hf_{0,75}V_{0,25}SiO_4$	85
9.17. Comentarios sobre la reacción de HfO_2 y SiO_2 y la síntesis de $Hf_{0,75}V_{0,25}SiO_4$. .	86
9.18. Discusiones sobre el color	87
10. Conclusiones	88
11. Apéndices	92

Resumen

En el estudio que se presenta aquí, se realizó la síntesis de veintidós compuestos basados en la estructura del zircón, $ZrSiO_4$, con el fin de obtener nuevos pigmentos cerámicos. La fórmula general de los compuestos sintetizados es $Zr_{1-x-y}V_xM_ySiO_4$, donde $M = Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}$ y Fe^{3+} . Se determinaron sus propiedades ópticas por medio del colorímetro de Braive y se realizaron algunas pruebas para aplicarlos como pigmentos cerámicos de alta temperatura en placas cerámicas por las técnicas de bajo y sobre vidriado.

La técnica de bajo vidriado consiste en aplicar el pigmento sobre la pasta, someterlo a un cocimiento y posteriormente aplicarle el vidriado para llevarlo nuevamente a otro cocimiento. La técnica de sobre vidriado, consiste en aplicar el vidriado sobre la pasta cerámica, aplicar el pigmento sobre el vidriado y someter a un cocimiento.

Con los resultados obtenidos se puede decir que se obtuvieron diecisiete nuevos pigmentos basados en la estructura del zircón.

Capítulo 1

Objetivos e introducción

1.1. Objetivos

- ♣ Sintetizar nuevos pigmentos cerámicos basados en la estructura del zircón, $ZrSiO_4$.
- ♣ Investigar la síntesis de las series de compuestos de fórmula: $Zr_{1-x-y}V_xM_ySiO_4$; $x=V^{4+}$, $y= Ga^{3+}, In^{3+}$ y Al^{3+} .
- ♣ Determinar las propiedades físicas de los productos obtenidos.
- ♣ Ensayar y estudiar sus aplicaciones como pigmentos cerámicos.

1.2. Introducción

México se distingue por ser un país con una tradición cerámica importante; sin embargo a nivel industrial no ha tenido una gran participación mundial en las tres grandes ramas de esta industria: recubrimientos y azulejos para pisos y muros, muebles de baño y vajillas de mesa[1]. A pesar de esto México se sigue manteniendo como el tercer proveedor de mosaicos y azulejos cerámicos a nivel mundial (año 2008)[2] no obstante el apoyo y la investigación hacia nuevos pigmentos cerámicos es escaso y la mayor parte de los pigmentos que se usan para la decoración de materiales cerámicos son importados; lo cual ocasiona que el precio se incremente. A nivel mundial muchos países otorgan un gran apoyo hacia este sector porque es remunerable.

Para obtener toda la gama de colores habituales en la decoración cerámica se usan pigmentos cerámicos a base de óxidos y/o mezclas de ellos, con diferentes tipos de estructuras específicas como espinelas, zircones, baddeleyita etc.

El zircón ($ZrSiO_4$) es un material que se utiliza habitualmente en la fabricación de refractarios, abrasivos, pigmentos cerámicos, piezoeléctricos, capacitores, piroeléctricos, cerámicas estructurales, elementos cerámicos de calentamiento, fibras cerámicas, electrolitos sólidos, sensores de oxígeno y barreras térmicas. El zircón se puede sintetizar relativamente fácil y normalmente es un polvo cristalino blanco, pero puede adoptar diferentes colores si al momento de su síntesis se introducen elementos de transición como vanadio y hierro. Los pigmentos de zircón producen una serie grande de coloraciones: marrón, turquesa, verde, amarillo. Dichos pigmentos se obtienen al introducir o sustituir, en la red cristalina del zircón una parte de sus cationes por iones de hierro, vanadio, zinc, cromo, praseodimio, entre otros. Los tres principales pigmentos derivados de la estructura del zircón son el azul de vanadio, el amarillo de praseodimio y el coral de hierro.

Los pigmentos basados en la estructura del zircón han sido estudiados desde hace tiempo por sus características tan especiales: estabilidad térmica y fuerza tintórea. La importancia práctica del uso de estos pigmentos radica en que sus estructuras son compatibles con las de las bases de los esmaltes, resultando un esmalte que retiene todas las propiedades físico-químicas del zircón: alta resistencia al ataque químico, gran resistencia a la abrasión y notables cualidades de material refractario[3].

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Definición

La palabra pigmento tiene su origen del latín *pigmentum* y originalmente denotaba un color en el sentido de colorante, pero con el tiempo el término se extendió para indicar una decoración coloreada (por ejemplo el maquillaje). En la Edad Media la palabra fue usada generalmente para referirse a los extractos de plantas y vegetales usados especialmente para colorear. La palabra pigmento aún se usa en este sentido en términos biológicos. El significado que se le ha dado a la palabra pigmento en tiempos modernos se refiere a una sustancia que consiste de partículas muy pequeñas prácticamente insolubles en el medio aplicado, se usa para dar color y para proteger o darle propiedades magnéticas a un cuerpo[4]. En ocasiones también se define como un material sólido, orgánico o inorgánico, blanco, negro, colorido o fluorescente, que es insoluble e inerte en el sustrato o medio en el cual se incorpora[5].

Una definición general establece que los pigmentos cerámicos son compuestos inorgánicos, en su mayoría óxidos de dos o más metales de transición, responsables de la coloración del pigmento, insolubles e inertes en el medio aplicado; muchos de ellos forman soluciones sólidas.

2.2. Resumen histórico

Los pigmentos naturales inorgánicos han sido usados desde la prehistoria, (~60 000 años). Las pinturas descubiertas en la cuevas de Lascaux muestran tonos ocres debidos al uso de óxidos de hierro rojo (Fe_2O_3) y amarillo ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Pinturas rupestres encontradas en el sur de Francia, norte de España y norte de África del Pleistoceno, muestran que los materiales utilizados como pigmentos eran carbón de leña, ocre, café de manganeso y arcillas (~30 000 años). Alrededor del 2000 a.C. el ocre era producido por mezcla de minerales de manganeso para producir colores rojos, violeta y negro. El sulfato de arsénico y el amarillo de Nápoles (un antimoniato de plomo) fueron de los primeros pigmentos amarillos. El ultramarino (lapislázuli natural, $(\text{NaCa})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{Cl})_2$) y el lapislázuli sintetizado (azul egipcio, $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ y la espinela de aluminio y cobalto, CoAl_2O_4) fueron los primeros pigmentos azules. Terra verte (malaquita, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) y el sintético preparado con hidroxiclорuro de cobre fueron los primeros pigmentos verdes. Algunas fases de calcita y sulfato de calcio se usaron como pigmentos blancos. Las técnicas de esmalte, pintura y teñido alcanzaron un estado avanzado en Egipto y Babilonia. Tal vez uno de los pigmentos más importantes es el azul egipcio, pues significó un avance en la elaboración de pigmentos ya que constituyó el primer pigmento creado por el hombre.

Para la época de las migraciones humanas (cuatro o seis siglos después de Cristo) y después de la Edad Media hay una notable adición al conjunto de materiales coloridos.

La industria de los pigmentos empieza en el siglo XVIII con la producción del azul de Berlín (1704) con fórmula $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}(\text{H}_2\text{O})_x$: $14 \leq x \leq 16$, azul de cobalto (1777), verde de Scheele y amarillo de cromo (1778), PbCrO_4 . En el siglo XIX surge el color ultramarino, el verde de Guinet, pigmentos de cobalto, pigmentos de óxido de hierro y pigmentos de cadmio. En el siglo XX los pigmentos se incrementan gracias a la investigación científica. Se incorporan al mercado los pigmentos sintéticos rojo de cadmio, azul de manganeso, rojo de molibdeno y óxidos mixtos de bismuto. El óxido de titanio en forma de anatasa y también con estructura de rutilo y óxido de zinc acicular son introducidos como pigmentos sintéticos blancos.

La tabla 2.1 muestra las fechas aproximadas del uso de pigmentos en la vida humana.

Tabla 2.1: Cronología del uso de pigmentos cerámicos. [6]

Fecha	Pigmentos
Prehistoria	Pigmentos térreos naturales: óxido de hierro rojo y amarillo , yeso blanco, negro de humo y huesos
4000 a.C.	Malaquita verde natural, azurita azul natural, cinabrio rojo mineral
2000 a.C.	Azul egipcio (1er. pigmento sintético)
900 a.C.	Bermellón
400 a.C.	Litargirio, minio, albayalde, rojo rubia (Madder natural), azul índigo natural
1550	Cochineal
1704	Azul de Prusia
1800	Amarillo cromo
1828	Azul ultramar
1835	Blanco de zinc
1850	Amarillo de zinc, amarillo cadmio
1918	Pigmentos de titanio

2.3. Composición química

Con algunas excepciones, los pigmentos inorgánicos son óxidos, sulfuros, silicatos, sulfatos o carbonatos y normalmente consisten en un único componente, con una estructura cristalina definida. Sin embargo, existen pigmentos los cuales están compuestos por mezclas no uniformes: pigmentos mixtos y pigmentos sustrato.

Los pigmentos mixtos son los pigmentos que se han mezclado o molido en estado sólido seco. Si los diferentes componentes tienen tamaño de partícula, densidad, reactividad o tensión superficial diferente se formarán agregados durante su uso.

En el caso de los pigmentos sustrato por lo menos un componente adicional se deposita en el sustrato, de preferencia por un método de "mojado" ocasionando que fuerzas débiles, medias o fuertes se produzcan entre estos pigmentos durante el secado o la calcinación. Estas fuerzas evitan la segregación de los componentes durante su uso.

2.4. Características de los pigmentos cerámicos

Las características más importantes de un pigmento cerámico son:

- * **Estabilidad a altas temperaturas y a la atmósfera:** Debe ser estable a la temperatura de cocción del material cerámico, así como a las temperaturas de aplicación del vidriado.
- * **Resistencia a la disolución en medios corrosivos:** Algunos pigmentos son utilizados para proteger una superficie, por lo tanto es necesario que el pigmento no sufra una corrosión muy rápida.
- * **Fuerza tintórea,** que se explicará con más detalle más adelante.

Las propiedades del color son importantes para determinar la eficiencia y por lo tanto el valor económico del pigmento. Otras propiedades que se deben considerar son:

1. Propiedades químicas y físicas generales: composición química, humedad y contenido de sales, cantidad de materia soluble en agua y cantidad de materia ácida, tamaño de partícula, densidad y durabilidad.
2. Propiedades de estabilidad: resistencia a la luz, al tiempo, calor y productos químicos, propiedades anticorrosivas y retención del brillo.
3. Comportamiento en el cuerpo cerámico: interacción con el cuerpo, dispersibilidad, comportamiento especial en ciertos cuerpos, compatibilidad y efecto solidificante.

2.5. Los pigmentos en la industria cerámica

En la industria cerámica los pigmentos son de gran importancia ya que proporcionan el acabado final de cualquier pieza ornamental, a través de su aplicación sobre artículos de mesa, muebles para baño, azulejos y cristales, componentes cerámicos electrónicos, en la elaboración de piezas dentales, así como en barnices, plásticos, colores artísticos, tintas de impresión para papel y textiles, decoración de cuero, materiales para construcción (cemento, ladrillos concretos y azulejos) imitaciones de piel y caucho. La investigación en el campo de los pigmentos cerámicos se encuentra enfocada al aumento en la gama de colores disponibles y en el incremento de la estabilidad tanto química como térmica, con una reducción en los costos de producción. La temperatura a la cual es estable un pigmento debe ser suficiente

para lograr el terminado deseado, ya que influye tanto en la textura como en la apariencia final.

Los pigmentos utilizados en aplicaciones cerámicas son predominantemente inorgánicos por tener una mayor estabilidad térmica que los orgánicos. Los pigmentos cerámicos, son compuestos inorgánicos, en su mayoría óxidos de dos o más metales de transición responsables de la coloración del pigmento, y muchos de ellos forman soluciones sólidas[5]. El método industrial más utilizado consiste en la calcinación de los precursores que contienen elementos de transición. En este caso la reacción que ocurre en estado sólido prevé la utilización de diferentes tipos y cantidades de mineralizadores (menos del 10 % en peso) con el objetivo de disminuir la temperatura de síntesis, que varía de los 500 a los 1400 °C conforme al sistema considerado. Los pigmentos inorgánicos sintéticos presentan las siguientes características industriales:

- * Se producen con un elevado grado de pureza química y uniformidad.
- * Se estudian y formulan para originar tonalidades difícilmente obtenidas con pigmentos naturales.
- * Presentan mayor estabilidad térmica y química, que permita la coloración de materiales obtenidos a altas temperaturas.
- * Son más costosos que los pigmentos naturales.

La industria de pinturas utiliza casi exclusivamente pigmentos de alta calidad. Una cualidad óptima de un pigmento es que tenga un tamaño de partícula uniforme ya que influye en el brillo y la fuerza tintórea. El valor de un pigmento depende de sus propiedades ópticas y físicas, que a su vez dependen directamente de la estructura cristalina del pigmento, de sus características físicas, como distribución granulométrica, forma de la partícula y grado de aglomeración así como de su composición química, pureza y estabilidad. Para una coloración masiva en una pieza cerámica con un barniz, el pigmento debe ser estable a temperaturas de quema generalmente entre 1200 a 1300°C. Un pigmento para esmaltes debe ser estable a temperaturas de quemado entre 1000 y 1200°C y resistente a la corrosión de los fundentes en la composición. Finalmente un pigmento para tercera quema debe ser estable a la temperatura de decorado entre 625 y 775°C[7].

Casi todos los pigmentos cerámicos están formados por mezclas de componentes en estado sólido, que se obtienen por reacciones tanto en estado sólido como por sol-gel; se les proporciona un tratamiento térmico adecuado para obtener el pigmento con una estructura cristalina bien definida que puede poseer color propio (idiócrómicas) o pueden ser coloreadas por inserción de cromóforos metálicos (alocrómicas). La posibilidad de controlar y modular aspectos como la morfología de las partículas, su composición y reactividad superficial es muy importante en el caso de pigmentos cerámicos. La distribución de tamaño de partícula y la porosidad ocasionan arreglos en los polvos y determinan la interacción entre las partículas.

Para la elaboración de un pigmento cerámico por reacción en estado sólido, es muy importante la técnica de calcinación, la cual consiste en la molienda de los reactivos con algún fundente, luego el material molido se somete a un tratamiento térmico. Durante la cocción es necesario tomar en cuenta la superficie que ocupa el material extendido, el tiempo, la temperatura final y la atmósfera del horno. Una vez horneado, el material se vuelve a moler ya que es probable que se encuentre fundido o sinterizado. En ocasiones es necesario llevar a cabo varias calcinaciones con moliendas intermedias del producto.

2.6. Fundentes

Debido a que la mayoría de las reacciones de síntesis de pigmentos cerámicos se dan en estado sólido se requieren temperaturas muy altas para llevarlas a cabo. El trabajar a temperaturas altas se traduce en un mayor costo energético y algunas veces en la volatilización de uno o más reactivos, lo cual influye en la estequiometría de la reacción, por esta causa se utilizan fundentes, que también se les denominan mineralizadores, catalizadores o ligas, que se adicionan con el propósito de bajar los puntos de fusión de los componentes, ya que tienen como función proveer una fase fluida en la que la energía de activación de la reacción sea menor, ya que facilitan el transporte de los iones metálicos. Sin embargo, dependiendo de la cantidad de fundente añadido, puede variar el color y la tonalidad del pigmento[5]. Las ventajas que aporta el uso de los fundentes son:

1. Al fundirse a una menor temperatura que la de formación de los pigmentos proveen un medio líquido y aumentan la velocidad de difusión entre los reactantes, acelerando

la reacción

2. Pueden influir en el tamaño de partícula, esto es importante debido a que el grado de sinterización es inversamente proporcional al tamaño de partícula y controla el color final. Además, la fuerza tintórea se encuentra muy relacionada con el tamaño de partícula.
3. Si el ion de un aditivo es capaz de reemplazar a un ion cromóforo del pigmento, el color puede reforzarse debido a cambios en la estructura cristalina.

Algunos ejemplos de fundentes son: Na_2O , K_2O , PbO , CaO , NaCl , NaF entre otros.

2.7. Molienda

El término de reducción de tamaño se aplica a todas las formas en las que partículas se pueden cortar o romper en piezas más pequeñas. Existen dos maneras de realizar la molienda ya sea en seco o húmedo. Las principales formas de realizar la molienda son:

1. Entre superficies sólidas (trituration)
2. En una superficie sólida (choque o impacto)
3. Por acción del medio circundante (molino de dispersión)
4. Aplicación no mecánica de la energía (choque térmico, fragmentación explosiva)

2.8. Tamaño de partícula

Uno de los datos físicos más importantes de los pigmentos inorgánicos además de las constantes ópticas son el tamaño de partícula, su distribución y su forma. Algunas definiciones que se relacionan con el tamaño de partícula son:

Partícula: unidad individual de un pigmento que puede tener cualquier forma o estructura.

Partículas primarias o individuales: son las partículas reconocibles por métodos físicos apropiados.

Agregado: unión de partículas primarias que crecieron juntas y se alinean de lado a lado; el área superficial total es menos que la suma de las áreas superficiales de las partículas primarias.

Aglomerado: unión de partículas primarias o individuales y/o agregados en donde no hay una apreciable diferencia entre el área superficial total y la suma del área superficial individual.

Flóculo: Aglomerados presentes en una suspensión los cuales pueden ser desintegrados por fuerzas débiles.

La figura 2.1 muestra la representación de las formas que puede adoptar una partícula



Figura 2.1: Partículas primarias, aglomerados y agregados

El tamaño de partícula es una variable de interés significativo para los pigmentos cerámicos, ya que ésta tiene un impacto directo en la calidad del producto terminado. Propiedades ópticas tales como opacidad, fuerza tintórea, resistencia al tiempo, y propiedades como dispersión son funciones del tamaño de partícula

Propiedades ópticas

El tamaño de partícula afecta la magnitud de luz dispersada o esparcida por un pigmento en una dispersión; para obtener el máximo poder de dispersión del pigmento es necesario que el tamaño de partícula sea menor a $0.5 \mu\text{m}$.

Opacidad

Entre las propiedades ópticas más destacables de un pigmento se encuentran la opacidad que es la propiedad que tiene un pigmento de impedir la transmisión de la luz a través de la matriz, lo que hace que el pigmento solo absorba ciertas longitudes de onda del espectro de luz visible dispersando el resto. Esta propiedad depende de las dimensiones de sus partículas y la diferencia entre los índices de refracción de un pigmento y de la matriz en la cual el pigmento se encuentra disperso. Un pigmento con dimensiones entre 0.16 y 0.28 μm producirá una máxima dispersión de luz visible[7].

Brillo y durabilidad

El brillo y la resistencia de la película se relacionan en la manera en que las partículas de pigmento se empaquetan o se acomodan cuando se aplica la película. Partículas pequeñas con una distribución de tamaño de partícula más estrecho, se acomodan mejor en la película, obteniendo una película más uniforme. Esta película en combinación con una alta dispersión de luz resulta en un alto grado de brillo, una variable deseable en muchas aplicaciones. Partículas pequeñas también mejoran características finales de recubrimiento; partículas más grandes o aglomerados pueden ser más fáciles de sacarlos del recubrimiento que una partícula pequeña.

Fuerza tintórea

La fuerza tintórea es la característica de un pigmento que le permite ejercer su máximo efecto como colorante, también se puede decir que es la facilidad de un pigmento dado para absorber la luz, la cual aumenta con la disminución del diámetro del tamaño de partícula (por lo general 1- 10 μm [8]) o sea con el aumento del área superficial[9].

Distribución granulométrica

La tendencia de un pigmento a solubilizarse en una matriz durante la aplicación industrial depende del área superficial específica, y por lo tanto de la distribución granulométrica del pigmento. Cuanto más fino es el pigmento más será su tendencia a solubilizarse en la matriz[7].

2.9. Clasificación de los pigmentos cerámicos

Existen muchas formas y criterios para clasificar a los pigmentos cerámicos, una de ellas es por el tipo de metales que contienen.

1. Los pigmentos idiocrómicos son los que contienen iones de metales de transición, los cuales son una parte esencial en la estructura del pigmento ya que contribuye la naturaleza del campo del ligante.
2. En el caso de pigmentos alocrómicos la inserción de especies metálicas distintas a los iones reticulares en polvos de óxidos, es una de las prácticas más utilizadas para provocar modificaciones tanto en las propiedades del material como en la composición y reactividad de su superficie, los pigmentos alocrómicos se pueden subdividir en dos grupos de acuerdo al tipo de inserción:
 - a) Por sustitución: en los cuales iones de lantánidos o metales de transición están presentes en la estructura de la red del anfitrión.
 - b) Por inclusión: son en los que los óxidos son atrapados o encapsulados en espacios inertes del anfitrión y puede ser considerado como un sólido dentro de un sólido[8].

Otras formas de clasificarlos se basan en su origen: **naturales** y **sintéticos**, (que son mucho más caros que los naturales[10]); por su estructura cristalina[7] tabla 2.2; en pigmentos blancos y negros, tabla 2.3; en materiales coloridos, que es recomendada por el sistema ISO (*International Organization for Standardization*, del griego *ISO*, igual) y DIN (Deutsches Institut für Normung, "Instituto Alemán de Normalización" por sus siglas en alemán)[4], tabla 2.4 y cuyos estándares se basan en consideraciones colorimétricas y químicas; por pigmentos coloridos tabla 2.5, dichas clasificaciones pueden verse en las siguientes tablas.

Tabla 2.2: Clasificación de los pigmentos inorgánicos conforme a su tipo de estructura cristalina.

Fórmula	Nombre	Tipo de estructura
$(ZrV)O_2$	Badeleyita amarilla de zirconio y vanadio	Badeleyita
$(CoMg)B_2O_5$	Borato rojo y azul de cobalto y magnesio	Borato
$(AlCr)_2O_3$	Corindón rosa de cromo y aluminio	Corindón- hematita
$(AlMn)_2O_3$	Corindón rosa de manganeso y aluminio	
Fe_2O_3	Hematita roja y café	
$3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2$	Granate verde Victoria	Granate
Co_2SiO_4	Olivina azul de silicato de cobalto	Olivina
Ni_2SiO_4	Olivina verde de silicato de níquel	
$(Co,Ni)O$	Periclusa gris de cobalto y níquel	Periclusa
$Co_3(PO_4)_2$	Fosfato violeta de cobalto	Fosfato
$CoLiPO_4$	Fosfato violeta de litio y cobalto	
$(Ti, V, Sb)O_2$	Rutilo gris de titanio, vanadio y antimonio	
$(Sn, V)O_2$	Casiterita amarilla de vanadio y estaño	
$CoAl_2O_4$	Espinela azul de cobalto y aluminio	Espinela
$CoCrO_4$	Espinela verde de cromato de cobalto	
$(Ni,Fe)(CrFe)_2O_4$	Espinela negra de níquel, hierro y cromo	
$Zn(Al,Cr)_2O_4$	Espinela rosa de aluminio y cromo	
$(Zr,V)SiO_4$	Zircón azul de vanadio	Zircón
$(Zr,Pr)SiO_4$	Zircón amarillo de praseodimio	
$(Zr,Fe)SiO_4$	Zircón rosa coral de hierro	

Tabla 2.3: Clasificación de los pigmentos inorgánicos blancos y negros

Clase química	Pigmentos blancos	Pigmentos negros
Óxidos	Dióxido de titanio, blanco de zinc, óxido de zinc	Óxido negro de hierro, negro de manganeso y hierro, espinela negra
Sulfuros	Sulfuro de zinc, blanco de plomo	
Carbono y carbonatos		Carbón negro

Tabla 2.4: Clasificación de los pigmentos inorgánicos recomienda por los sistemas ISO y DIN.

Término	Definición
Pigmentos blancos	El efecto óptico es causado por la dispersión ligera no selectiva de la luz (dióxido de titanio, sulfato de zinc, blanco de zinc)
Pigmentos coloridos	El efecto óptico es causado por la absorción selectiva y también por una dispersión selectiva de la luz (óxido de hierro rojo y amarillo, pigmentos de cadmio, pigmentos azules amarillo de cromo, azul de cobalto)
Pigmentos negros	El efecto óptico es causado por la absorción no selectiva de la luz (pigmento negro carbón, óxido de hierro negro)
Pigmentos lustrosos	
<i>Pigmentos con efecto metálico</i>	La reflexión ocurre por partículas metálicas principalmente planas y paralelas del pigmento (escamas de aluminio)
<i>Pigmentos nacarados</i>	la reflexión regular ocurre en plaquetas paralelas altamente refractivas del pigmento (dióxido de titanio con mica)
<i>Pigmentos de interferencia</i>	el efecto óptico de pigmentos coloridos lustrosos es causada enteramente o principalmente por el fenómeno de interferencia (óxido de hierro con mica)
Pigmentos luminiscentes	el efecto óptico es causado por la capacidad de absorber radiación y emitirla como luz de una longitud de onda más larga
<i>Pigmentos fluorescentes</i>	la luz de longitud de onda grande se emite después de la excitación sin demora (sulfuro de zinc dopado con plata)
<i>Pigmentos fosforescentes</i>	la luz de longitud de onda grande es emitida después de varias horas de excitación (sulfuro de zinc dopado con cobre)

Tabla 2.5: Clasificación de los pigmentos coloridos

Clase química	Verde	Azul-verde	Azul	Café	Amarillo	Naranja	Rojo	Violeta
Pigmentos de óxidos y oxihidróxidos de hierro				Fe_3O_4	$\text{FeO} \cdot \text{OH}$	$\text{FeO} \cdot \text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Fe_2O_3	
Pigmentos de óxido de cromo	Cr_2O_3	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + (\text{CoFeO}_2)\text{O}_4$						
Pigmentos de óxidos complejos	$(\text{CoFeO}_2)\text{O}_4$				SrCrO_4	$\text{Pb}(\text{Cr}_{19}\text{Mo}_{11})\text{O}_4$		
Pigmentos de sulfuros y sulfoseleniuros					$(\text{Cd}, \text{Zn})\text{S}$	$\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$	$\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$	
Pigmentos de cromatos	$\text{PbCrO}_4 + \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)$				PbCrO_4	$\text{PbOPb}(\text{CrO}_4)$	$\text{Pb}(\text{Cr}_{19}\text{Mo}_{11})\text{O}_4$	
Pigmentos ultramarinos			$(\text{NaCa})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4\text{SCl})_2$					
Pigmentos azules de hierro			$\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}(\text{H}_2\text{O})_x$					
Otros			$\text{Mn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$		$\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2 + \text{Pb}_3(\text{Sb}_3\text{O}_4)_2$			$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

La diferencia esencial que existe entre superficies blancas, negras y coloridas estriba en la cantidad y tipo de luz que se refleja o que se absorbe.

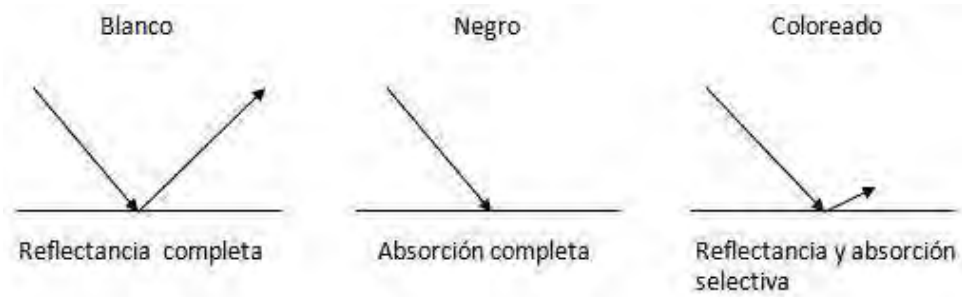


Figura 2.2: Diferencia entre cuerpos blancos, negros y coloridos con respecto a su comportamiento a la absorción de la luz.

Capítulo 3

El color de los sólidos inorgánicos

El color de los elementos y compuestos químicos es una propiedad macroscópica muy importante, de gran ayuda para caracterizar y conocer mejor la naturaleza de las diversas sustancias químicas. También hay que decir que las causas del color son muy diversas, aunque en todas ellas intervienen los electrones de la materia. En general el color de un material sólido se hace más claro a medida que el tamaño de partícula se hace cada vez más pequeño; esto se puede explicar fácilmente teniendo en cuenta que las trayectorias por donde circulan los haces de luz son cada vez más cortos y la luz se refleja más fácilmente entre el cúmulo de cristalitos o micropartículas. La aplicación más evidente de los compuestos inorgánicos coloreados es como pigmentos.

3.1. La luz

La luz visible barre una zona muy estrecha de energía que va de 400 a 800 nm y dentro de ella podemos colocar los colores del arco iris: violeta alrededor de los 400nm, azul a 450 nm, verde 500 nm, amarillo 550 nm y rojo 600 nm.

La luz blanca contiene todos los colores o longitudes de onda y es la que ilumina los cuerpos, ya que tanto el sol como las lámparas de iluminación nos ofrecen esta luz, con mayor o menor intensidad. En general el color de una sustancia viene dado por las radiaciones que se transmiten por el visible y por lo tanto hay que considerar que las radiaciones absorbidas son las que interactúan con los electrones de la materia, generando de forma indirecta lo que conocemos como color. Se debe aclarar que el color no solo se debe a fenómenos químicos

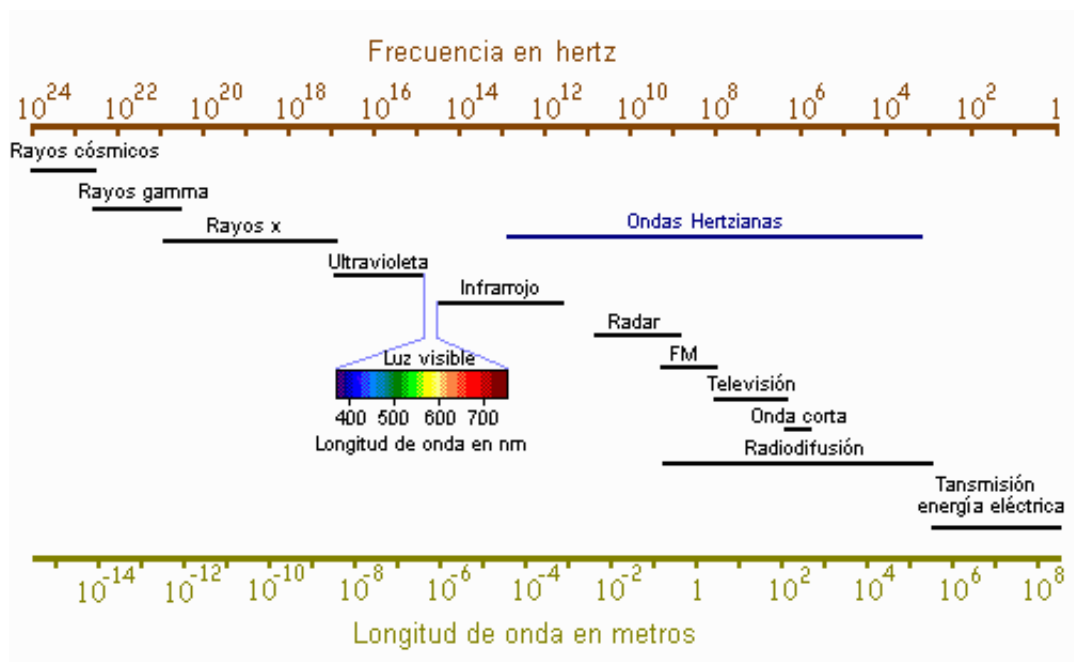


Figura 3.1: Espectro electromagnético.

(por la presencia de átomos, iones o moléculas que absorben determinadas radiaciones) sino también por principios físicos como el fenómeno de difusión y difracción (que explican como ciertos sistemas en apariencia transparentes presentan color).

La mayoría de los metales de transición crean disoluciones acuosas coloreadas, en general son pálidas y se relacionan con la presencia de electrones libres en la estructura electrónica del catión. Los metales de los bloques *s* y *p* son incoloros, ya que presentan niveles de energía exteriores completos y los posibles tránsitos electrónicos implican intervalos muy grandes de energía fuera de la zona visible. Los colores de los metales del bloque *d* resultan al considerar especies que posean configuraciones electrónicas diferentes a d^9 y d^{10} . El hecho de que estos colores sean de baja intensidad se deben a transiciones electrónicas *d-d* que son poco probables, mientras que los colores intensos de especies como $[\text{MnO}_4]$ (púrpura) $[\text{MnO}_4]^{2-}$ (verde), y $[\text{CrO}_4]^{2-}$ (amarillo) se debe a fenómenos denominados de transferencia de carga, donde están implicados los niveles electrónicos de los átomos enlazados al metal, que en los ejemplos aludidos se trata del oxígeno, átomo dador de electrones.

En el caso de los colores de materiales sólidos, los colores que presentan dependen no sólo de las transiciones electrónicas, sino también los entornos de coordinación para el ion y los diferentes espacios geométricos o huecos en los cuales el catión pueda introducirse

en la estructura. Por otro lado también hay que considerar fenómenos de transferencia de carga entre iones del mismo elemento o distintos elementos para justificar el color de muchos óxidos de metales de transición, por ejemplo el TiO_2 incoloro, llega a tener un intenso color negro azulado simplemente cuando está un poco reducido: con la estequiometría $\text{TiO}_{1,9993}$ donde ha perdido siete oxígenos de 20.000 creando unos pocos Ti^{3+} al lado de Ti^{4+} .

No siempre el color de los sólidos inorgánicos se debe a la presencia de átomos metálicos en sus redes cristalinas, sino que su origen se debe a la generación de defectos estructurales inducidos por la falta de un ión o una impureza casi indetectable. Por ejemplo el NaCl natural y el que ha sido irradiado con rayos X, tiene un color marrón amarillento. Esto se debe a defectos por exceso de sodio: NaCl_{1-x} , por lo tanto se crean vacantes de iones de Cl^- que están ocupadas por un electrón con posibilidad de adoptar estados excitados con diferencias de energía en el visible: absorben a varias longitudes de onda. Estos sistemas se denominan centros F por exceso de electrones o por exceso de huecos, respectivamente, los centros de color abarcan un significado físico más amplio, ya que están relacionados con defectos cristalinos asociados con electrones atrapados o bien con huecos electrónicos.

Una de las aplicaciones inmediatas de los sólidos inorgánicos es en la preparación de pigmentos. La ventaja de los pigmentos inorgánicos sobre los orgánicos se halla en su estabilidad térmica a temperaturas moderadas y altas. Por ello son fundamentales para la fabricación de cerámicas y vidrios coloreados: se añaden pequeñas cantidades de compuestos de metales de transición y también metales f , siendo coloridos debido a las transiciones $d-d$ o $f-f$ [13].

3.2. Teoría del color

El color es un atributo que percibimos de los objetos cuando hay luz. La luz está constituida por ondas electromagnéticas que se propagan a unos 300.000 kilómetros por segundo. Esto significa que nuestros ojos reaccionan a la incidencia de la energía y no a la materia en sí.

Las ondas forman, según su longitud de onda, distintos tipos de luz, como infrarroja, visible, ultravioleta o blanca. Las ondas visibles son aquellas cuya longitud de onda está comprendida entre los 380 y 770 nm. Los objetos devuelven la luz que no absorben hacia su entorno. Nuestro campo visual interpreta estas radiaciones electromagnéticas que el entorno emite o refleja.

3.3. Propiedades del color

- ♥ Tono, matiz: es el 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.
- ♥ Brillo: es la cantidad de luz emitida por una fuente lumínica o reflejada por una superficie.
- ♥ Luminosidad: es la cantidad de luz reflejada por una superficie en comparación con la reflejada por una superficie blanca en iguales condiciones de iluminación.

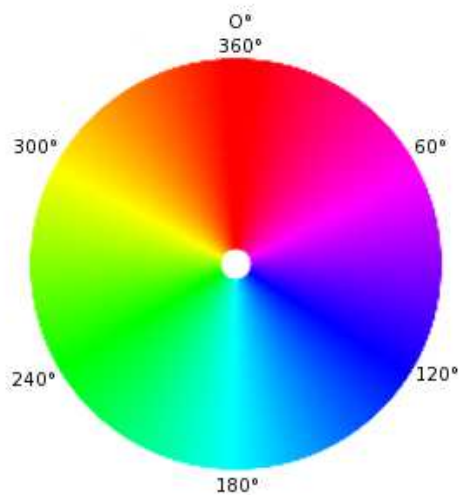


Figura 3.2: Círculo cromático.

Capítulo 4

Técnicas de síntesis

4.0.1. Reacción en estado sólido

En las reacciones en estado sólido se deben considerar factores termodinámicos y cinéticos. Las reacciones entre sólidos requieren altas temperaturas para facilitar la movilidad atómica, pero incluso a altas temperaturas, las reacciones son lentas, la difusión puede ser limitada y algunas veces incompleta. El producto sólido de la reacción entre sólidos puede contener precursores sin reaccionar. El producto puede ser molido y prensado nuevamente para llevarlo a altas temperaturas por segunda ocasión. Además de las altas temperaturas para tener movilidad atómica, un reactivo con partículas pequeñas mejora la reacción, pues el área de contacto aumenta.

4.0.2. Sales fundidas

La técnica con sales fundidas no sólo son útiles como disolventes en síntesis, electrólisis, esmaltado, reciclaje, etc., son también reactantes y catalizadores ya que el disolvente puede participar en la reacción como transportador de flujos.

Las sales fundidas como disolventes se categorizan en dos grupos, covalentes y iónicas:

- Las sales covalentes, al fundirse, sufren una autoionización parcial
- Las sales iónicas se ionizan completamente al fundirse. Las mezclas a menudo eutécticas de sales se utilizan para bajar el punto de fusión del disolvente.

Un ejemplo del uso de sales fundentes como disolventes en una reacción es la síntesis de α - alúmina (rubí, zafiro) por medio de una mezcla de Na_2CO_3 y B_2O_3 . Todos los óxidos metálicos, a excepción del ThO_2 se disuelven en hidróxidos alcalinos fundidos[14].

El punto de fusión del NaCl es de 801°C , el punto de fusión de NaF es de 996°C , la temperatura eutéctica es de 674°C , la figura 4.1 muestra el diagrama de fases del sistema NaCl - NaF , estas sales fueron utilizadas como fundentes en este trabajo.

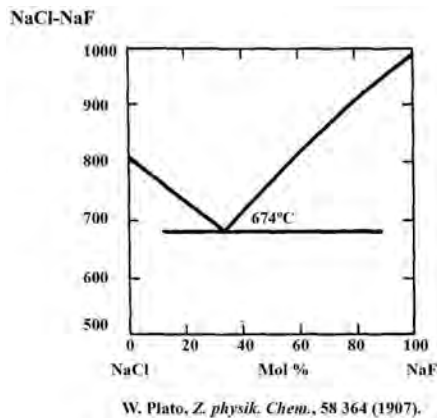


Figura 4.1: Diagrama de fases del sistema NaCl - NaF .

4.0.3. Difusión en sólidos

Las reacciones químicas en un sólido difieren básicamente de una reacción en una solución líquida porque los sólidos tienen una disposición ordenada de átomos. La difusión en un sólido es posible solamente si la red cristalina no es perfecta, tiene un cierto grado de desorden y contiene vacantes y sitios intersticiales. Los compuestos no estequiométricos tienen altas concentraciones de defectos tales como vacantes de iones y iones dopantes lo que favorece la difusión.

4.0.4. Nucleación

Se facilita la nucleación si hay una semejanza estructural entre el producto y los reactivos ya que se reduce la cantidad de reorganización estructural que se necesaria si no fuera así. La difusión de iones aumenta por la presencia de defectos cristalinos, especialmente de vacancias y de sitios intersticiales. Los defectos pueden ser intrínsecos o pueden ser debidas

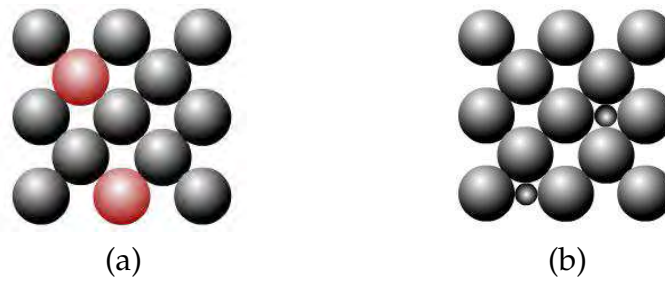


Figura 4.2: Tipos de sustitución en una solución sólida, (a)sustitucional e (b)intersticial.

a la presencia de impurezas[15].

4.0.5. Soluciones sólidas

Las soluciones sólidas son fases cristalinas que pueden tener composición variable en una misma estructura, algunas propiedades del material como conductividad o ferromagnetismo pueden ser modificadas al cambiar la composición del material formando uno nuevo. Una solución sólida puede adoptar dos formas; *sustitucional*, en donde un átomo o ion se introduce directamente reemplazando a un átomo o ion, sin ocasionar un cambio aparente en la estructura; o *intersticial* en donde un átomo o ion ocupa un espacio dentro de la estructura que normalmente se encuentra vacío.

La cantidad y tamaño relativo de los átomos soluto pueden ocasionar cambios significativos en las propiedades de un material, proporcionando nuevos materiales. En la tabla 4.1 ¹ se observan los radios iónicos de los iones utilizados.

Las soluciones sólidas pueden ser de dos tipos: las que implican la sustitución homovalente y las que implican la sustitución heterovalente o aliovalente. En la sustitución homovalente, los iones son sustituidos por otros que tienen la misma carga, y no hay cambios adicionales necesarios para conservar el balance de la carga. En las soluciones sólidas aliovalentes, los iones son sustituidos por otros iones de carga diferente. Por lo tanto son necesarios cambios que involucran la creación de vacancias intersticiales (compensación iónica) o huecos electrónicos (compensación electrónica).

¹Shannon, 1976

Tabla 4.1: Radios ionicos de los iones utilizados en este estudio.

Ion	Coordinación	Radio Å
Zr ⁴⁺	8	0.59
V ⁴⁺	8	0.72
Al ³⁺	4	0.39
Al ³⁺	6	0.53
Ga ³⁺	4	0.47
Ga ³⁺	6	0.62
In ³⁺	4	0.62
In ³⁺	6	0.8
In ³⁺	8	0.92
Fe ³⁺	4	0.49
Fe ³⁺	8	0.68

4.1. Mecanismos de compensación iónica

1. **Creación de vacancias.** Si la sustitución del catión en la estructura anfitriona es de menor carga al del catión que está sustituyendo, por lo tanto cambios adicionales son necesarios para conservar la electroneutralidad. Una manera de crear una vacancia de catión, es "sacar" de la estructura anfitriona mas cationes de valencia menor cuando los sustituyen cationes de valencia mayor. Por ejemplo el NaCl puede disolver una pequeña cantidad de CaCl₂ y el mecanismo involucra el reemplazo de dos iones Na⁺ por un ion de Ca²⁺.
2. **Creación de aniones intersticiales.** Este mecanismo involucra que un catión de carga mayor puede sustituir a un catión con carga menor y al mismo tiempo crear aniones intersticiales. Este mecanismo no es muy común porque muchas estructuras no tienen sitios intersticiales grandes para que un anión extra entre en ella.
3. **Creación de vacancias de aniones.** Si el ion reemplazado de la estructura del anfitrión tiene carga más alta que el del catión que substituye, el balance de la carga puede ser mantenido creando vacantes de anión o cationes intersticiales.
4. **Creación de cationes intersticiales.** Esta es la solución sólida más común, el mecanismo de formación consiste en que la estructura anfitriona provee un sitio con tamaño adecuado para acomodar el catión extra.

5. **Doble sustitución.** Como el nombre lo indica en el proceso ocurren dos sustituciones simultáneamente. Por ejemplo en las olivinas sintéticas, Mg^{2+} pueden reemplazarse por Fe^{2+} y algunas veces el Si^{4+} puede ser reemplazado por Ge^{4+} al formarse la solución sólida $((Mg_{2-x}Fe_x)(Si_{1-y}Ge_y)O_4)$

En la formación de soluciones sólidas por sustitución aliovalente, en carga adicional, los mecanismos de compensación son esenciales.

1. Las vacancias de catión pueden ser generadas por intercalación, como en una delitiación o remoción de Li^+ (y e-). El balance de carga se preserva, huecos positivos son creados y éstos son usualmente localizados en otros cationes en el marco de estructura.
2. La creación de valencias mixtas en cationes puede ser asociada a la inserción de aniones intersticiales dentro de la estructura. Por ejemplo en algunos superconductores, como el YBCO o Y123, YBa_2Cu_3O , dependiendo del contenido de oxígeno, el Cu puede tener valencia +I, +II o una mezcla de +II y +III.
3. Los cationes intersticiales de un elemento y cationes con valencias mixtas se presentan con cualquier metal de transición presente. Los materiales que resultan son a menudo semiconductores o metálicos. Por ejemplo los bronce de tungsteno formados por reacción de WO_3 con metales alcalinos, después calentando con vapor alcalino o por reacción de n- butil Li o por métodos de inserción electroquímica obteniendo el producto $Li_xW_{(1-x)}^{6+}W_x^{5+}O_3$. las valencias mixtas de W le proporciona cierta conductividad al bronce. Puesto que el Li se puede agregar o quitar de la estructura rápidamente el material tiene aplicaciones en películas delgadas electrocrómicas ya que el color puede cambiar dramáticamente con ciertos valores de x.
4. Las valencias mixtas también pueden provenir de un mecanismo de una doble sustitución. Un ejemplo es el La_2CuO_4 dopado con Ba. El mecanismo es: $La^{3+} + Cu^{2+} \rightarrow Ba^{2+} + Cu^{3+}$ en $La_{2-x}Ba_xCuO_4$. el semiconductor $BaBiO_3$ contiene Bi^{3+} y Bi^{5+} en especies discretas[16].

Capítulo 5

Estructura

5.1. Silicatos

El zircón se encuentra dentro del grupo de los nesosilicatos. Las características principales de este grupo son:

- ∩ Las cargas negativas no se compensan por compartición de oxígenos con otros tetraedros, sino por medio de cationes intersticiales (Mg, Fe, Ca, Al, Zr...) con enlace iónico.
- ∩ El grupo aniónico es el $(\text{SiO}_4)^{4-}$, en el que cada uno de los cuatro átomos de oxígeno tiene una carga libre.
- ∩ Relación atómica Si:O, 1:4
- ∩ Son coloreados debido a la presencia de metales de transición

La figura 5.1 muestra el tetraedro característico de este grupo.

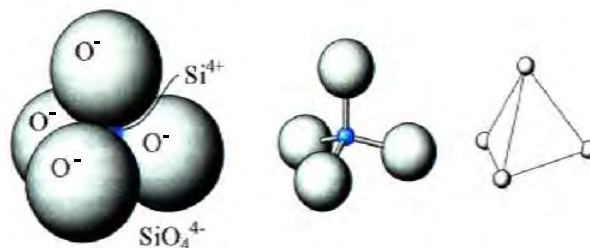


Figura 5.1: Estructura del tetraedro de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ que se encuentra en los nesosilicatos

5.2. Estructura del zircón

La estructura cristalina del zircón (ZrSiO_4) presenta una simetría tetragonal, pertenece al grupo espacial es D_{4h}^{19} ($I4/amd$), su grupo puntual es $4/m2/m2/m$; tiene cuatro moléculas de ZrSiO_4 en cada celda unitaria. Los valores de la celda unitaria y las coordenadas atómicas se muestran en la tabla 5.1[17]:

Tabla 5.1: Parámetros de celda unitaria y coordenadas de los átomos del zircón.

	a	b	c
	6.607Å	6.607Å	5.982Å
	x	y	z
Zr	0	0.75	0.125
Si	0	0.75	0.625
O	0	0.0661	0.1953

El tetraedro (SiO_4) está formado por cuatro oxígenos con 4 distancias O-O, dos de 2.73 Å y dos de 2.42 Å; la distancia Si-O es de 1.61 Å. Cada oxígeno está vinculado a un Si y a dos Zr[18]. La estructura está representada en las figuras 5.2 y 5.3.

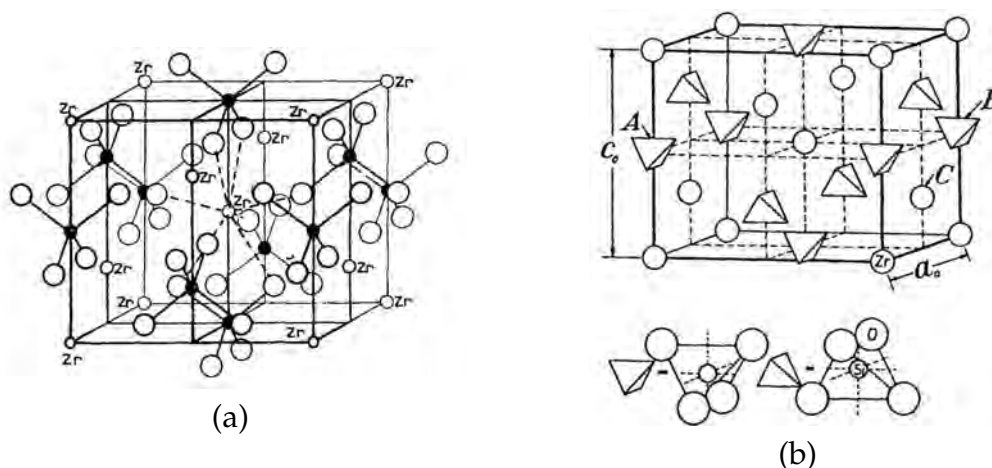


Figura 5.2: Estructura cristalina del zircón, (a) modelo de esferas y barras y (b) representada con los tetraedros de (SiO_4).

El Zr está en coordinación 8 con 8 oxígenos en una forma de poliedros cúbicos distorsionados. Los ocho oxígenos que rodean a cada Zr pertenecen a seis tetraedros de (SiO_4) diferentes; los tetraedros se encuentran aislados y alternados y están soportados por el poliedro de

[ZrO₈][19], es por esto que la estructura es tan estable; en la figura 5.3 se muestran los poliedros cúbicos distorsionados que forman los iones de Zr.

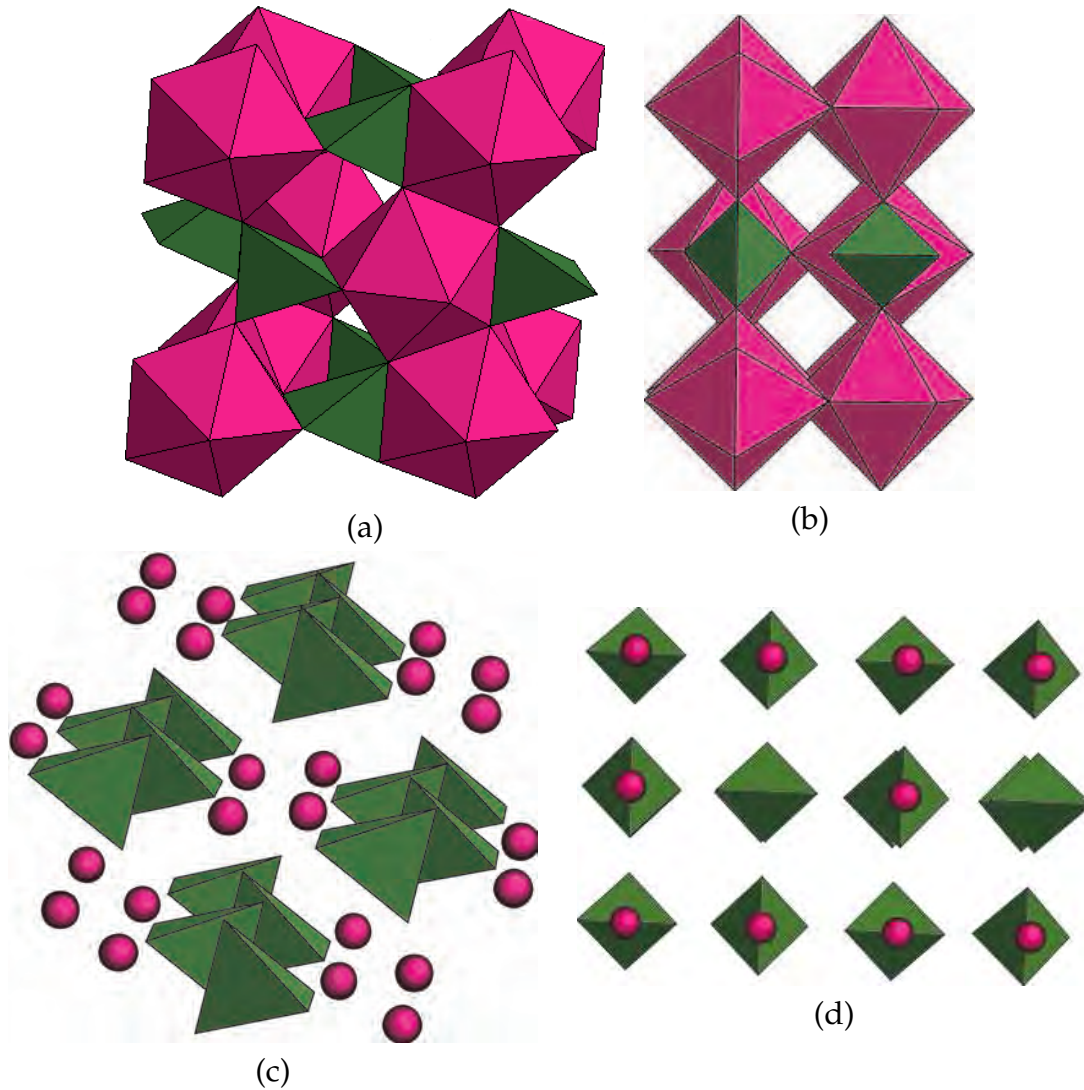


Figura 5.3: Estructura del zircón, $ZrSiO_4$, (a) y (b) se observan los dos tipos de poliedros que existen en la estructura, en rosa, el cubo distorsionado de Zr y en verde el tetraedro de (SiO_4) , (c) y (d) se observan los tetraedros aislados de (SiO_4) en verde y cada ion de Zr se observa en rosa, ambos casos en diferentes perspectivas.

El cubo distorsionado resulta difícil de observar, a continuación se muestra un esquema que ilustra esta distorsión.

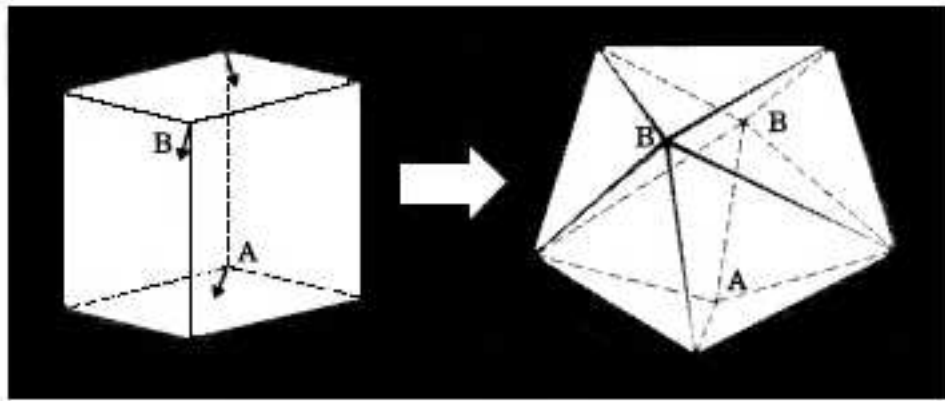


Figura 5.4: Distorsión del cubo para formar un dodecaedro o cubo distorsionado que mantiene los 8 vértices.

5.3. Pigmentos cerámicos basados en la estructura del zircón

Los pigmentos basados en la estructura del zircón ($ZrSiO_4$) constituyen una clase importante de pigmentos cerámicos debido a su alta estabilidad térmica y química. En particular, el zircón azul, el amarillo dopado con praseodimio y el coral dopado con hierro, son utilizados extensamente como pigmentos. Considerando sus radios iónicos grandes, se espera que los elementos de las tierras raras sustituyan los iones de Zr^{4+} . Para V^{4+} se ha encontrado que este ion se introduce de forma intersticial y esto ocasiona el color azul del pigmento. [11]

Los pigmentos cerámicos basados en la estructura de zircón son muy importantes por tener gran resistencia a la disolución y una gran fuerza tintórea. El más conocido es la solución sólida del zircón con el vanadio, $Zr_{1-x}V_xSiO_4$. Este pigmento fue patentado por primera vez en 1949 por C. Seabright en E.U., posteriormente Bystrikov y Cherepanov en Rusia y Taizo en Japón. De los trabajos realizados surgieron diversas formulaciones al variar las cantidades de los óxidos señalados en presencia o ausencia de fundente, obteniéndose pigmentos verdes, azules y amarillos.

El color es usualmente introducido en los esmaltes y cuerpos cerámicos por dispersión del color en fase cristalina dentro de la matriz. Como se mencionó antes, los pigmentos del zircón son importantes por sus diversas características y además porque las tonalidades que se obtienen al doparlo son muy diversas. La principal estructura del zircón es un arreglo de tetraedros aislados de SiO_4 y dodecaedros triangulares de ZrO_8 o cubos distorsionados, caracterizado por la presencia de cavidades intersticiales vacías. El metal dopante es posible que sea introducido dentro de la red del zircón en posiciones intersticiales, y con menor probabilidad puede sustituir al Zr^{4+} o al Si^{4+} [12].

Origen del color en los pigmentos de zircón

En el caso del pigmento de zircón dopado con praseodimio, el factor responsable del color es la sustitución de cationes de Zr en posiciones dodecaedricas por Pr^{4+} y Pr^{3+} ; en el caso del coral de hierro el color se debe a la presencia de partículas de hematita ocluidas en la matriz del zircón.

En el caso del azul de vanadio se encuentra que la ubicación y cantidad del vanadio incluido en la matriz del zircón, está estrechamente relacionada con la cantidad de SiO_2 que

se utiliza durante la síntesis, y que de esto depende la intensidad del color que se obtiene así como con la cantidad de vanadio ingresado en el retículo del zircón. El vanadio entra como V^{4+} dentro de huecos intersticiales presentes en la estructura y es poco probable que sustituya a Zr^{4+} o Si^{4+} como se creyó antes[20].

Capítulo 6

Técnicas de análisis

6.1. Colorimetría

El color, habitualmente se mide en los espectrofotómetros, los resultados están en función de la longitud de onda. Los colorímetros determinan el color a través de la medición de valores triestímulos más directamente que los espectrofotómetros y funcionan basándose en filtros de color. Por lo que, los colorímetros no proporcionan datos de reflectancia espectral. Sin embargo, muchas veces son preferibles a los espectrofotómetros debido a que son más baratos de fabricar y más fáciles de transportar.

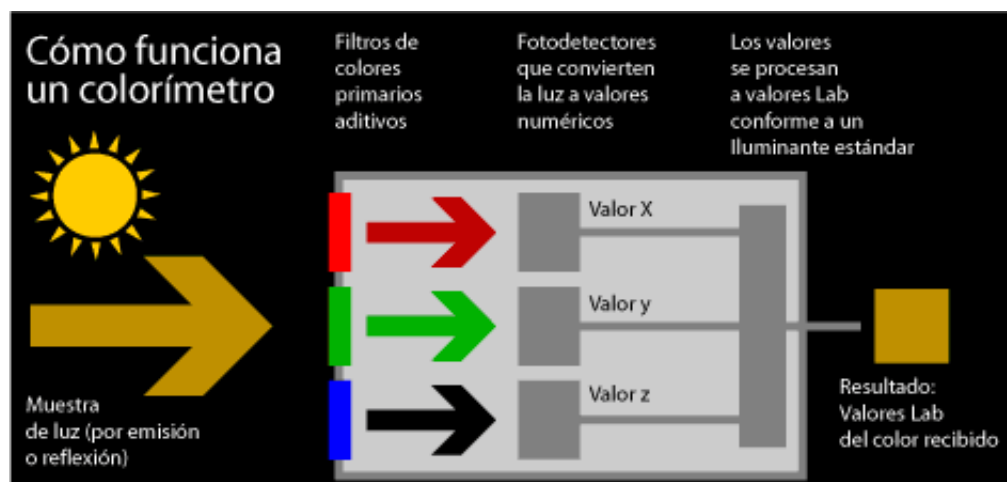


Figura 6.1: Diagrama de las partes que componen un colorímetro.

6.1.1. Colorímetro Braive

El colorímetro Braive MICRO COLOR es un colorímetro tricromático con la estructura óptica siguiente (de acuerdo con DIN 5033).

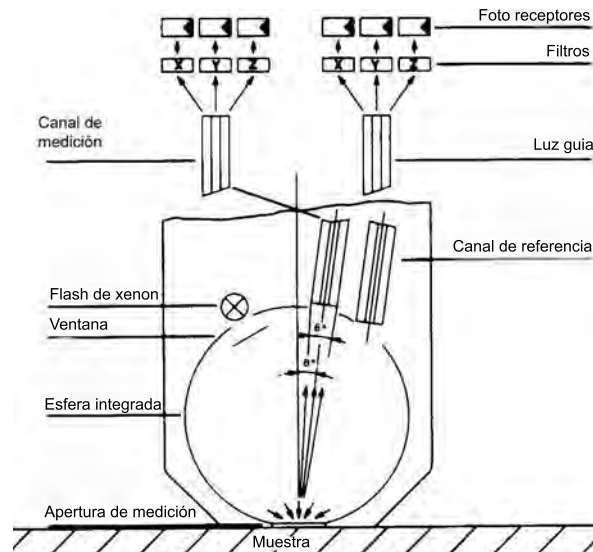


Figura 6.2: Estructura óptica del colorímetro de Braive.

Un globo Ulbricht, en conjunción con una lámpara de flash de xenón, ilumina la muestra a medir. La reflexión difusa de la muestra se mide en el ángulo de 8° de acuerdo con el estándar industrial alemán DIN 5033. La luz se transporta a la unidad de medición portátil por una guía de onda óptica "cable de fibra óptica" para dividirse sobre los filtros de estándares de color exacto definidos. Al mismo tiempo, una segunda guía de onda de referencia evalúa la fuente de luz y la superficie del globo. El estándar lleva las medidas colorimétricas X, Y y Z para el iluminador estándar D65[21].

6.1.2. Espacio colorimétrico XYZ

La (Comisión Internacional de Iluminación) CIE recomienda la adopción de un espacio XYZ. En este espacio el componente Y indica la iluminación directamente. Para obtener los valores xyz a partir de la medición de los valores XYZ se usan las siguientes ecuaciones:

$$x = \frac{X}{(X+Y+Z)} \qquad y = \frac{Y}{(X+Y+Z)} \qquad z = \frac{Z}{(X+Y+Z)}$$

Los coeficientes suministran únicamente información de cromancia, sobre el color en

cuestión, en el valor del componente $Y[22]$.

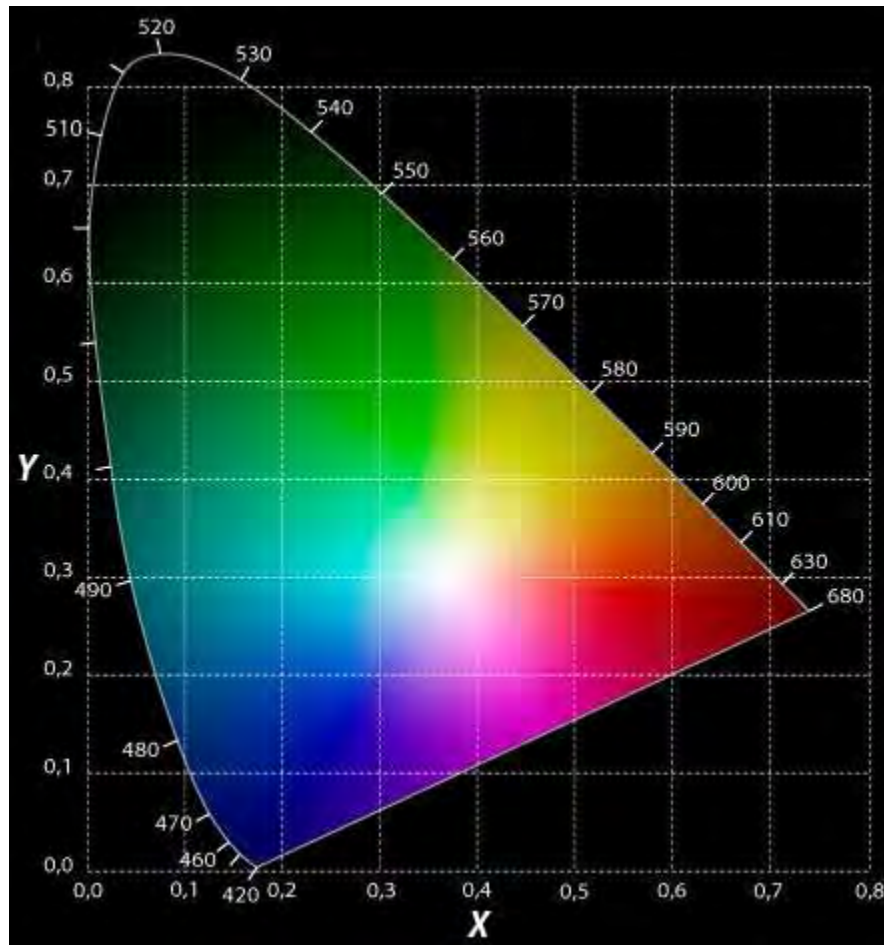


Figura 6.3: Diagrama de cromaticidad CIE 1931

Este diagrama se basa en los valores triestímulo normalizados x , y , z ; esta normalización (la división por $X+Y+Z$) elimina el brillo del diagrama, por lo que sólo son necesarias dos coordenadas, x y y para definir la cromaticidad (donde $z=1-x-y$).

6.2. Difracción de rayos X

Los rayos X se pueden definir como una radiación electromagnética producida 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 internos de los átomos. De acuerdo con la longitud de onda, los rayos X se pueden clasificar en el intervalo de aproximadamente 10^{-5} a 100 \AA . El dispositivo para generar la radiación X se le conoce como tubo de rayos X. Consta básicamente de una fuente de electrones y dos electrodos. El alto voltaje aplicado a través de electrodos acelera los electrones hacia el ánodo. Los rayos X son generados en el punto de impacto de los electrones con el ánodo e irradiados en todas direcciones. Los ánodos más utilizados están hechos de cobre, cobalto, molibdeno, plata y tungsteno.

6.2.1. Método de polvos

Hay dos formas de tratar la difracción de rayos X: la primera es por el método de Von Laue, cuyas ecuaciones son complejas y difíciles de aplicar, la segunda es por la Ley de Bragg, que es más simple y es la que se usa internacionalmente. En este método se representan a los cristales contruidos por familias de planos que actúan como espejos semitransparentes donde al incidir un haz monocromático de rayos X ocurre el proceso de la difracción, el cual se representa muy apropiadamente por uno de reflexión. Los rayos X penetran bajo la superficie del cristal y los rayos reflejados de la familia de planos atómicos sucesivos pueden o no estar en fase. La condición para lograr un máximo de intensidad reflejada es que la contribución de los planos sucesivos debe estar en fase. Al espacio interplanar se le denomina d y se representa como:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Esta ecuación es la Ley de Bragg, donde n es un número entero, d es la distancia interplanar θ es el ángulo de Bragg y λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes.

6.2.2. Difractómetro de polvos

El difractómetro de polvos está constituido por un goniómetro para medir los ángulos de difracción que está acoplado a un sistema de conteo para determinar la intensidad de la difracción a cualquier ángulo. La radiación difractada recibida en el contador se transforma a pulsos electrónicos que son amplificados para su medición (cuentas por segundo o en una gráfica de intensidad contra ángulo de difracción). Todos los rayos difractados en el ángulo de Bragg (por los cristalitos de la muestra) con la orientación adecuada convergen en una rejilla receptora en el conjunto de placas paralelas, en la rejilla de dispersión y en el detector[23].

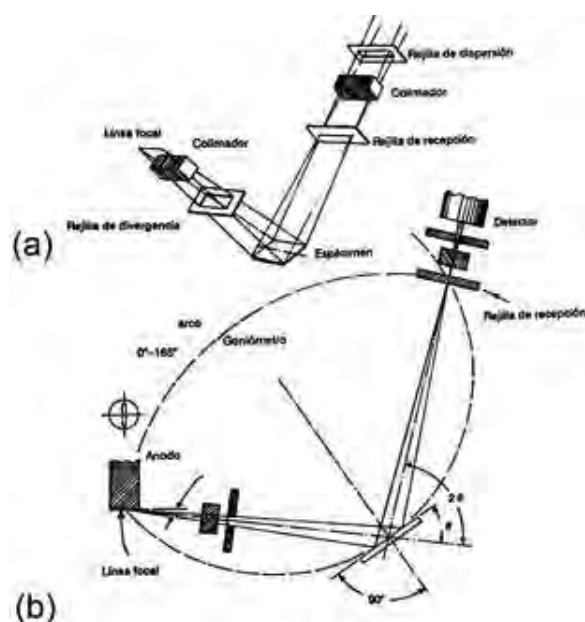


Figura 6.4: Geometría de un difractómetro de polvos. a) perspectiva, b) transversal

6.3. Espectroscopia de infrarrojo

La aplicación de la espectroscopia de infrarrojo para la identificación de compuestos inorgánicos ha sido menos aplicada que en los compuestos orgánicos. La región de $4000-600\text{ cm}^{-1}$ proporciona mucha información para la identificación de aniones poliátómicos del tipo CO_3^{-2} , SO_4^{-2} , NO_3^- , etc. Los modos internos de vibración de grupos poliátómicos generalmente ocurren en la región de $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Algunos otros modos de vibración, llamados modos de vibración de red, son el resultado del movimiento de un grupo poliátómico relativo a otros

dentro de la celda unitaria. Los modos de vibración de la red cristalina generalmente ocurren en la región $400\text{-}10\text{cm}^{-1}$ y son característicos de una geometría cristalina específica.

Las cuatro áreas en las cuales se centra el análisis por espectroscopia de infrarrojo en compuestos inorgánicos son las siguientes:

1. Identificación de compuestos de diferente composición química, pero con una misma estructura cristalina (isomorfos).
2. Compuestos de composición química constante pero con diferentes estructuras cristalinas; por ejemplo SiO_2 como cuarzo, cristobalita o tridimita, (polimorfos).
3. La técnica puede permitir la distinción entre los compuestos que exhiben una gama de composiciones dentro de un grupo (especies minerales).
4. La técnica puede ser usada para distinguir entre los compuestos que varían en la modificación estructural y la composición química (individuos minerales).[24]

6.3.1. Espectroscopia de infrarrojo del zircón

Como se mencionó antes, el zircón, ZrSiO_4 , se encuentra dentro del grupo de los nesosilicatos, que están formados por grupos SiO_4^{4-} aislados, los modos de vibración de los iones del grupo XO_4^{4-} se muestran en la figura 6.5.

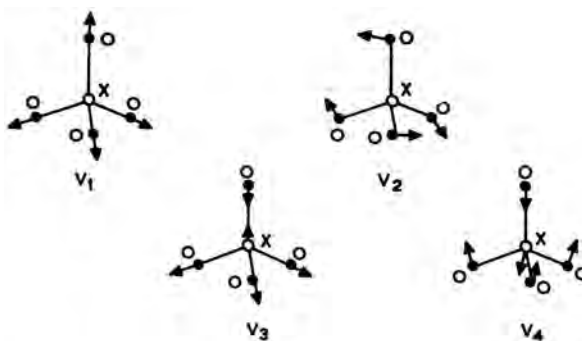


Figura 6.5: Modos de vibración de iones moleculares XO_4^{4-} .

De acuerdo a la longitud de onda a la cual aparecen las señales, los modos vibracionales V_3 aparecen alrededor de $1120\text{-}980\text{ cm}^{-1}$; los modos vibracionales V_1 aparecen entre $980\text{-}920$

cm^{-1} ; los modos V_4 se encuentran entre $620\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, los modos vibracionales V_2 aparecen después de los 455 cm^{-1} .

En la tabla 6.1 se da la lista de las señales características del zircón en espectroscopía de infrarrojo.

Tabla 6.1: Señales características del zircón de espectroscopia de IR de acuerdo a Gadsden Aric J.A., 1975[30]

ZrSiO₄
1020-00 Hombro, puede estar traslapado
900-895 muy fuerte, amplio
618-00 fuerte, agudo
455-40 pequeño (doblete)
400 fuerte
320 fuerte

6.4. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido se puede comparar con el microscopio óptico, sin embargo el primero presenta grandes ventajas sobre el segundo por la utilización de un mayor número de señales que provienen de la interacción de los electrones con los sólidos, lo cual permite obtener información adicional: orientación, composición química, etc.

La calidad de un microscopio electrónico de barrido depende de ciertos parámetros: profundidad de foco (depende del aparato) que es la distancia a lo largo del eje óptico del microscopio, en el cual la muestra se puede mover sin que la imagen sea borrosa, se representa como F y la borrosidad se mide a partir del círculo de mínima confusión o sea la sección transversal mínima de un haz de luz enfocado d , α es el ángulo de incidencia de la luz, siempre y cuando el disco de confusión no sea más grande que la resolución obtenida a una amplificación M por la ecuación:

$$F = d/\alpha$$

El ruido de la imagen (la muestra influye en este parámetro) y la resolución (la muestra influye grandemente) son otros parámetros que influyen en la calidad del microscopio

electrónico de barrido.

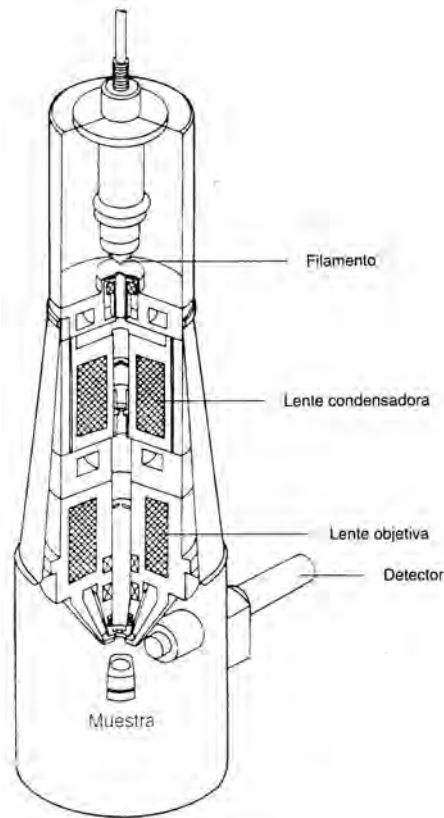


Figura 6.6: Columna del microscopio electrónico de barrido

El microscopio electrónico de barrido forma la imagen con los detalles más profundos de la superficie de la muestra, por lo tanto el microscopio de barrido puede ser muy útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de la muestra, y puede adaptarse a otras técnicas analíticas (fluorescencia de rayos X, por ejemplo) su uso es muy importante.

El microscopio de barrido se basa en barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía para generar una imagen punto a punto.

Cuando una muestra se bombardea con electrones, los electrones emitidos en un punto son recolectados por medio de detectores y utilizados para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos, por lo tanto se establece una correspondencia en la pantalla del tubo, al repetir este proceso varias veces se barre la muestra y la imagen punto a punto representa las características topográficas de la muestra (es decir, se genera un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra).

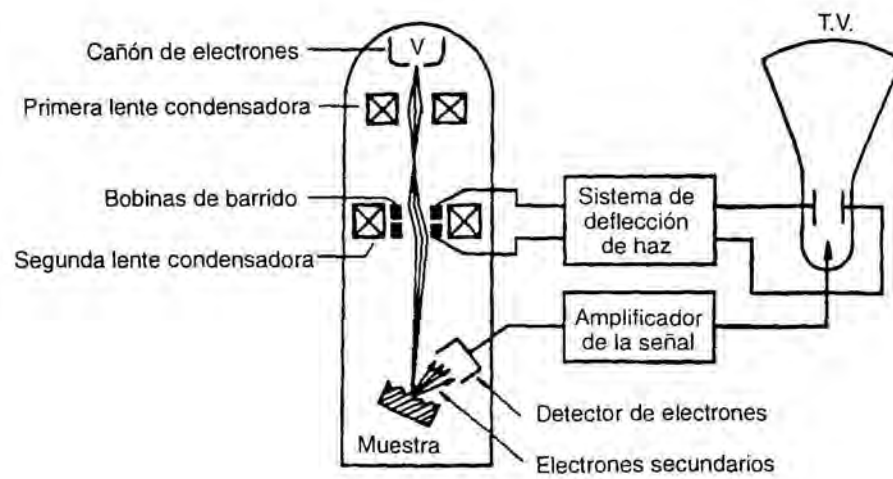


Figura 6.7: Modo de formación de imagen en un microscopio electrónico de barrido.

Capítulo 7

Vidriado

Las materias primas que se utilizan en el vidriado son polvos muy finos mezclados con agua para formar una pasta, que al aplicarla sobre la superficie del cuerpo cerámico forma una capa delgada y uniforme. Cuando el cuerpo se cuece al rojo vivo o más, comienzan a producirse cambios y se forma el vidriado. Cualquier material volátil se desorbe y sólo quedan los óxidos, que comenzarán a reaccionar químicamente conforme se eleve la temperatura. La fusión se produce gradualmente con el tratamiento térmico. Al principio será una reacción entre dos reactivos, a la que después se van incorporando los demás óxidos hasta que todos se funden y cuando se enfría es una masa sólida de vidrio que recubre la cerámica.

El primer cambio efectivo durante la cocción es la volatilización del carbono y el azufre. A la temperatura del rojo vivo, el carbonato cálcico (CaCO_3) se convierte en óxido de calcio (CaO). Después de que se ha alcanzado esta temperatura los vidriados comienzan a sinterizarse. La sinterización es provocada por el comienzo de la fusión de algunos de los componentes del vidrio. Durante la fusión, la mayoría de los vidriados pasan a través de una etapa de ebullición. Cuando el vidriado está fundido y próximo a su temperatura de maduración es un líquido viscoso extendido lisamente sobre la superficie de la cerámica y tiene una consistencia pegajosa, cuando la temperatura comienza a bajar, los vidriados se enfrían y se solidifican gradualmente.

7.1. Composición del vidriado

Después de calentarse y fundirse el vidriado queda formado por elementos en forma de óxidos, que son diferentes de las materias primas iniciales, porque por acción del calor ocurren reacciones, y durante la cocción algunos constituyentes se volatilizan con mayor facilidad que otros, cambiando con esto la composición final. Cada compuesto en forma de óxido que contiene el vidriado tiene su contribución particular. El calcio y el estroncio, así como el sodio y el potasio, bajan la temperatura de fusión de la mezcla.

La sílice (SiO_2) es la más importante ya que aporta la durabilidad y resistencia al cambio químico, propiedades muy deseables para los vidriados. Además, tiene un bajo coeficiente de dilatación. Los otros reactivos son modificadores, que tienen el efecto de bajar el punto de fusión de la sílice a una temperatura inferior a la que requeriría si estuviera pura.

La alúmina le da viscosidad, evitando que el vidriado fundido corra hacia abajo de las paredes del cuerpo cerámico, se utiliza en cantidades pequeñas, y principalmente contribuye a mejorar las propiedades para trabajarlo, es refractaria y provee viscosidad adicional, evita la cristalización y ayuda a tener más dureza, durabilidad y resistencia. Algunas de las materias primas más importantes empleadas en el vidriado son:

- ✿ **Pedernal**, compuesto de sílice (SiO_2), clasificado como una variedad de cuarzo. Se muele hasta obtener un polvo fino, insoluble y químicamente inerte.
- ✿ **Arcilla**, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, es fuente de sílice y alúmina. Actúa como dispersante en el baño del vidriado.
- ✿ **Feldespatos**, son grupos de minerales constituidos fundamentalmente de rocas ígneas. Los feldespatos corresponden a los silicatos de aluminio y de calcio, sodio o potasio, o mezclas de ambos. Su estructura consiste en un armazón de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ en el cual, una parte ha sido sustituida, isomórficamente, por aluminio. Al desequilibrarse las cargas se compensan con cationes metálicos (K^+ , Na^+ , Ca^{+2}). Éstos proporcionan las propiedades de material fundente.
- ✿ **Dolomita**, $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$, mineral natural que contienen carbonato doble de calcio y magnesio en proporciones equivalentes.

- ✿ **Colemanita**, $[\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, borato de calcio, mineral natural que contiene calcio y boro insolubles. Cuando se utiliza como principal fundente le da al vidriado una textura rota, moteada, brillante y con mucho colorido.
- ✿ **Ceniza de huesos**, compuesta principalmente por fosfato y carbonato de calcio. Es un opacificante y una fuente de calcio. Los vidriados de la cerámica china Chun de la dinastía Sung contienen además fósforo y su opalescencia se debe precisamente a la presencia de ceniza de huesos durante la fusión.
- ✿ **Criolita**, $[\text{Na}_3\text{AlF}_6]$, formada por fluoruro de aluminio y sodio. Proporciona sodio de manera natural, pero puede causar dificultades si se emplea en exceso porque provoca una porosidad capilar que pica al vidriado.
- ✿ **Bórax**, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, material soluble que facilita la fusión porque baja el punto de fusión y hace más fluida la mezcla.

La gran variedad de vidriados y la diversidad de las temperaturas a las cuales se funden se logra mezclando estos materiales en diferentes proporciones. Cada uno tiene su función particular. El óxido de sodio, Na_2O , es muy activo químicamente y actúa como fundente en los vidriados. Es muy útil a partir de la zona más baja de temperaturas, y le da más fuerza y brillantez a los colores que producen los óxidos metálicos colorantes. La desventaja es su alto coeficiente de dilatación, que hace que los vidriados altos en óxido de sodio se agrieten sobre la mayoría de las pastas cerámicas; además, son blandos y desgastables. Lo mismo ocurre con el óxido de potasio, K_2O . El calcio, el litio, el estroncio, el antimonio, el zinc y el bario actúan como fundentes de manera muy similar; el óxido de boro, B_2O_3 forma boratos que producen la dilatación del vidriado, ayudando a la corrección de agrietamientos.

El óxido de plomo, PbO es el fundente más importante de todos. La mayoría de los vidriados de todo el mundo contienen plomo como principal reactivo fundente. Es el más útil y confiable en las zonas de temperaturas altas y medianas. Tiene un coeficiente de dilatación bastante bajo que hace que los vidriados de plomo se acoplen fácilmente a la mayoría de las pastas cerámicas sin presentar agrietamientos. Es valioso por su fiabilidad, porque funde gradual y suavemente, produciendo artículos libres de imperfecciones y con colores vivos, brillantes y profundos. Por encima de 1200°C se volatiliza. La desventaja, obviamente es que

es muy tóxico. Otro aspecto de este problema es que algunos vidriados de plomo, después de cocidos sobre la cerámica, son solubles en ácidos débiles. En consecuencia pueden disolverse cantidades apreciables de plomo en alimentos como jugos de frutas o vinagre, esto sólo ocurre con los vidriados que se han trabajado inadecuadamente. Los únicos vidriados de plomo que son peligrosos para la salud son aquellos que contienen un exceso de plomo en relación con la sílice y los otros óxidos, y que además han sido cocidos a temperaturas bajas. Todos los demás son insolubles en ácidos débiles.

7.2. Punto de fusión del vidriado

Un mismo vidriado no puede ser utilizado para todas las pastas cerámicas. Es indispensable tener una gran variedad de composiciones, porque la cerámica se cuece en una amplia gama de temperaturas. Los vidriados pueden ser vivos o apagados, opacos o transparentes, brillantes, mates, gruesos o delgados, dependiendo de la fórmula. En la formación de los vidriados se mezclan dos o más óxidos; su punto de fusión es importante en el momento de trabajarlos. Cuando dos óxidos se mezclan, su punto de fusión es considerablemente menor que el de los óxidos individuales. La proporción de los óxidos a la que el punto de fusión es mínimo se le denomina punto eutéctico. La composición de los óxidos debe controlarse de manera que el vidriado funda y forme una capa vítrea lisa sobre la cerámica. Conocer y manejar el punto de fusión es importante, y es necesario tomar en cuenta que el aumento del contenido de fundentes activos ayuda a tener un punto de fusión adecuado. La disminución del contenido de sílice y alúmina ayuda a obtener un mejor vidriado. Si los materiales se muelen lo más finamente posible, la vitrificación se facilita, y si se añade óxido de zinc en pequeñas cantidades puede funcionar como promotor de la fusión de otros óxidos.

7.3. Colores bajo vidriado

Los colores bajo vidriado se ven detrás del recubrimiento de vidrio, mostrándolos con claridad o velándolos parcialmente con algún otro color. Se aplican sobre la pasta de la cerámica, después se recubren con un vidriado transparente. Los pigmentos utilizados deben resistir el difuminado, la fusión o el corrimiento, que puede presentarse cuando se funda el

vidriado y fluya sobre ellos. Para hacer colores bajo vidriado los óxidos metálicos se combinan con suficiente fundente y suficiente material refractario, como el pedernal, lo cual evita que se corran o emborronen. Los materiales combinados se calcinan hasta que sinterizan en una masa dura, pero sin fundir. La aplicación en la cerámica es directa. Los colores se aplican como si fueran una acuarela, con cuidado de no sobreponerlos en la pieza de cerámica, porque el color restante en el producto cocido quizá no sea el esperado de la mezcla de los pigmentos usados. Deben aplicarse en capas delgadas, porque de lo contrario el vidriado puede arrastrar el color. La clase de vidriado que se utiliza sobre estos pigmentos tiene una influencia importante en su color. La temperatura de cocción también influye, pues cuando es muy alta puede apagar algunos de los colores o hacerlos desaparecer completamente.

7.4. Colores sobre vidriado

El proceso de decoración sobre vidriado puede dividirse en dos tipos. Uno es la decoración llevada a cabo en vidriados coloreados sobre una superficie vidriada no cocida; el otro es la decoración aplicada sobre una superficie vidriada ya cocida, fundiéndola a baja temperatura.

La decoración sobre una superficie vidriada no cocida es conocida como *mayólica*, y es un tipo de pintura de vidriado sobre vidriado. La cerámica se cubre primero con un vidriado de fondo, blanco o de color claro y opaco, para formar la base de la decoración. Sobre este recubrimiento se aplica la decoración con vidriados coloreados. Cuando se cuece la pieza, la ornamentación se funde y se fusiona con el vidriado del fondo. Las decoraciones de mayólica tienen una apariencia multicolor y sus bordes son suaves y borrosos, como resultado de la tendencia de los dos vidriados a correr juntos ligeramente. Un vidriado de fondo adecuado para la mayólica es aquel que es opaco y que no corre o fluye mucho durante la cocción. El óxido de estaño es el opacificante preferido. La dificultad en la decoración de mayólica es que el fondo de vidriado es extremadamente seco y absorbente. Para corregir esto al vidriado del fondo se le agrega azúcar o melaza, sustancias que durante el secado forman una ligera costra en la superficie que facilita la aplicación.

En el otro tipo de decoración sobre vidriado los esmaltes se aplican a una superficie vidriada cocida y terminada, y se funden haciéndolos que se adhieran en una cocción separada. Son vidriados coloreados que al fundirse se pegan a la superficie del vidriado sobre la cerámica.

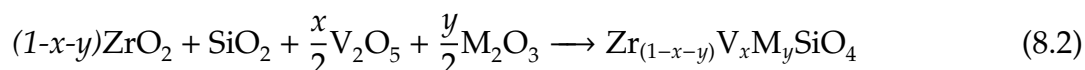
Se aplican normalmente sobre la cerámica blanca, fondo que sirve para dar brillantez al color. Los sobrevidriados se cuecen a una temperatura muy baja para asegurar que la cerámica, que ya está cocida a una temperatura más alta, no resulte afectada cuando la decoración se cueza sobre ella.

Capítulo 8

Metodología

La técnica de síntesis utilizada en este trabajo fue reacción química en estado sólido usando fundentes. Se utilizaron NaF y NaCl como fundentes a una proporción del 5 y 4 % respectivamente. Se utilizó esta técnica porque la temperatura de síntesis se logró bajar a intervalos de 950 y 1250°C. Sin fundentes la temperatura de síntesis está arriba de los 1300°C.

La reacción general propuesta para sintetizar el zircón se muestra en la ecuación 8.1 y para sintetizar los otros compuestos se muestra en la ecuación 8.2.



Donde $M = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}$ y Fe^{3+} .

Los materiales y el equipo utilizados para este trabajo fueron los siguientes:

Tabla 8.1: Reactivos

Reactivo	Pureza	P.M.
ZrO ₂ , Aldrich	99 %	123.22
V ₂ O ₅ , J.T. Baker	99.8 %	181.90
Al ₂ O ₃ , Aldrich	99 %	101.96
SiO ₂ , Alfa Products	99.9 %	60.08
Ga ₂ O ₃ , BDH Chemicals	99.9 %	187.44
Fe ₂ O ₃ , Baker	Reactivo analítico	159.7
HfO ₂ , Alfa Products	97 %	210.48
NaCl J.T. Baker	100 %	58.44
NaF, Merck	99 %	41.99

Tabla 8.2: Material para realizar la síntesis y su aplicación en el cuerpo cerámico

Material para la síntesis
Navecilla de alúmina
Mortero de ágata
Espátula
Pinzas para horno
Guantes de asbesto
Lámina de oro y lámina de platino
Material usado para aplicar en la pasta cerámica "Calidad"
Aceite de linaza
Pasta para vidriado

Tabla 8.3: Equipos

Equipo
Balanza analítica digital OERTLING NA 164
Mufla Nabertherm R25/300/13 54
Mufla Thermolyne TYPE 46100
Mufla Nabertherm N50 220
Prensa OSYMA
Microcolorimetro MICRO COLOR Labor-Station Braive
Difractómetro de Rayos X SIEMENS D5000 K α Cu (λ = 1.5406 Å)
Espectrofotómetro de FT-IR Perkin Elmer Spectrum RXI
Microscopio Electrónico de Barrido Leica Stereoscan 440

8.1. Propiedades y toxicidades de los reactivos

En las tablas 8.4 y 8.5 se presentan las propiedades y toxicidades[27] de los reactivos utilizados en este trabajo.

Tabla 8.4: Propiedades y toxicidades de los reactivos utilizados.

REACTIVO	CARACTERISTICAS	TOXICIDADES	FICHA PDF
SiO_2	Cristales incoloros o polvo blanco, insípido e inodoro; d. 2.2-2.6; insoluble en agua y ácido excepto en fluorhídrico; p. eb. 2230°C; p.f. 1710 °C; alta constante dieléctrica; gran resistencia al calor y choque térmico. No combustible.	Tóxico por inhalación, exposición al polvo puede producir silicosis.	35-63
ZrO_2	Polvo pesado blanco amorfo; d. 5.73; p.f. 2700°C; dureza Mohs 6.5; índice de refracción 2.2; insoluble en agua y en la mayoría de ácidos o álcalis a temperatura ambiente, soluble en ácido nítrico y ácido clorhídrico caliente concentrado, fluorhídrico y sulfúrico; dieléctrico.	(como Zr) límites permitidos 5 mg/m ³ de aire.	37- 1484
Al_2O_3	Polvo blanco d. 3.4-4.0; p.f. 2030 °C; insoluble en agua, poca solubilidad en ácidos y álcalis fuertes. No combustible.	Tóxico por inhalación del polvo.	46-1212
V_2O_5	Polvo cristalino amarillo o rojo, d. 3.352 (18°C); p.f. 690°C; descompone a 1750°C; soluble en ácidos y álcalis, ligeramente soluble en agua.	Tóxico por inhalación, (como polvo y humo de vanadio) límites permitidos 0.05 mg/m ³ de aire.	41-1426
Ga_2O_3	Forma β cristales blancos d. 6.44; p.f. 1900°C cambia a α a 600°C; forma cristales blanco d. 5.88 g/cm ³ , ambos solubles en ácidos fuertes.		41-1103/ 43-1013
In_2O_3	Polvo blanco o amarillo claro; p. f. 1910°C; tiene dos formas: cristalina y amorfa, depende de la temperatura. Soluble en ácidos (amorfa), insoluble (cristalina).		6-416

Tabla 8.5: Propiedades y toxicidades de los reactivos utilizados. (Continuación)

REACTIVO	CARACTERÍSTICAS	TOXICIDADES	FICHA PDF
Fe₂O₃	Polvo o terrones densos rojo oscuro; p.f. 1565°C; soluble en ácidos, insoluble en agua.		33-664
HfO₂	Sólido blanco; d 9.68 (20°C); p.f. 2812 °C; p. eb. aproximadamente 5400°C; insoluble en agua.		78- 0050
NaCl	Cristales incoloros transparentes o polvo blanco, higroscópicos, soluble en agua y glicerol, muy soluble en alcohol d. 2.165 p.f. 801. No combustible.		
NaF	Cristales lustrosos claros o polvo blanco; soluble en agua muy ligeramente soluble en alcohol; d. 2.558 (41°C) p.f. 988°C p.eb. 1695°C	Tóxico por ingestión e inhalación, fuerte irritante para tejidos, límites permitidos (como F) 2.5 mg/m ³ de aire.	

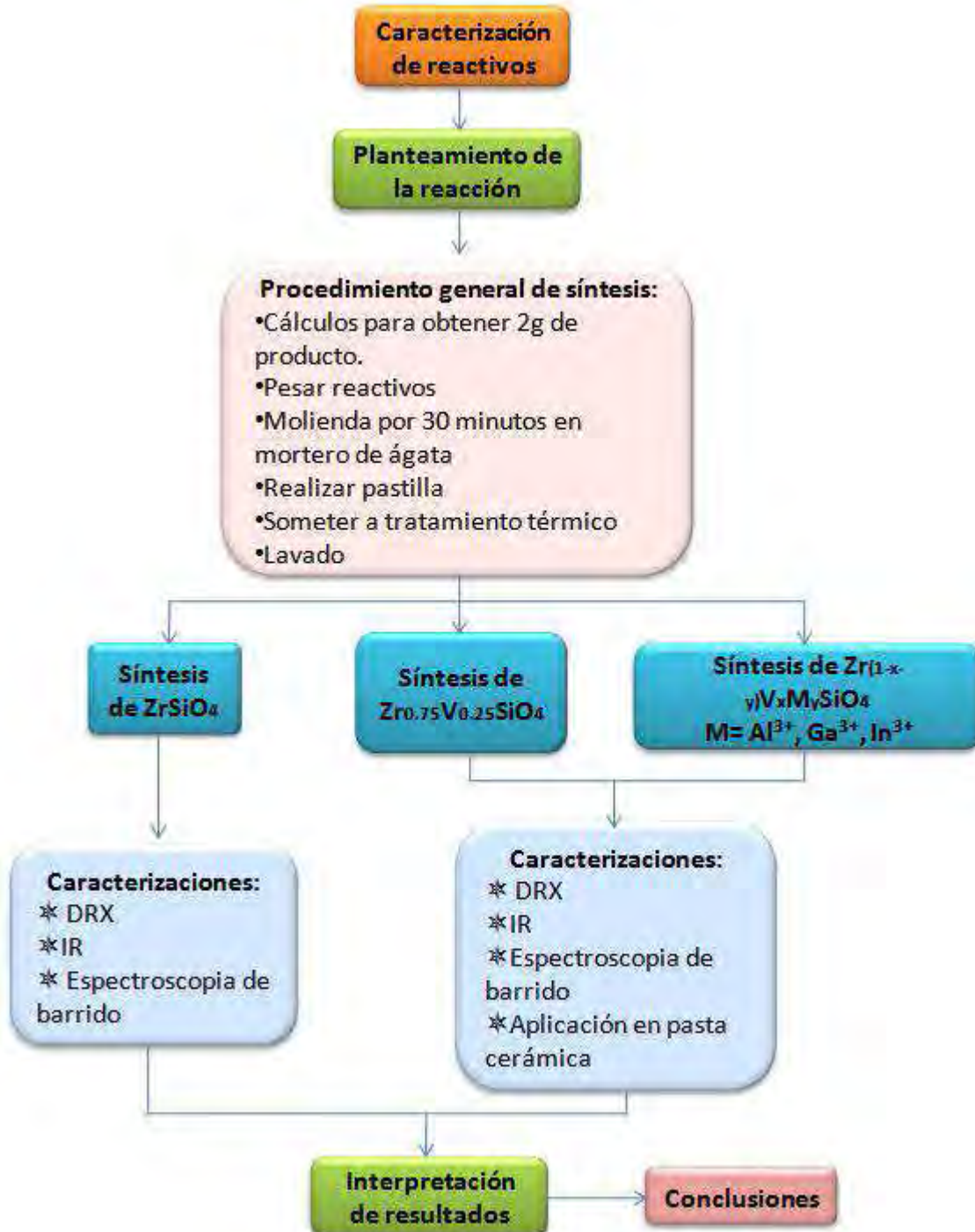
8.2. Procedimiento experimental

La técnica de síntesis utilizada en este trabajo fue la reacción química en estado sólido usando fundentes. Como puede verse en la tabla 8.4, los puntos de fusión del SiO_2 y ZrO_2 son elevados ($1710\text{ }^\circ\text{C}$ y $2700\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente), el NaCl y el NaF fueron utilizados como fundentes; el sistema NaCl-NaF presenta un eutéctico a una temperatura de $674\text{ }^\circ\text{C}$, en el cual ambas sales se encuentran fundidas, esto favorece la difusión de átomos entre los óxidos reactantes, por lo que la reacción se lleva a cabo más fácilmente.

Una de las desventajas de la reacción química en estado sólido usando fundentes, es la posible reacción de los fundentes con los reactivos utilizados para formar otro compuesto.

En la figura 8.1 se muestra el diagrama de flujo seguido en la realización de este trabajo. La caracterización de los reactivos utilizados es muy importante ya que, varios de los óxidos utilizados como reactivos tienen polimorfos, por lo tanto es necesario identificar con cual se está realizando la reacción, debido a las diferentes propiedades que presentan. El planteamiento de la reacción es de suma importancia, ya que a partir de la reacción propuesta, se realizan todos los cálculos necesarios para la síntesis. Las condiciones experimentales para llevar a cabo la reacción química por fusión con sales se buscaron hasta encontrar el tratamiento térmico óptimo para cada uno de los sistemas investigados. El lavado de los productos finales también es importante pues las sales utilizadas pueden quedar como contaminantes en el producto final, además, como los productos finales son pigmentos, al no estar lavados se les conoce como pigmentos crudos.

Figura 8.1: Diagrama de flujo



Capítulo 9

Resultados y discusión

Se estudiaron 22 composiciones en total, las cuales se enlistan en el apéndice A. Para realizar la síntesis del zircón, se realizaron los cálculos para obtener 2 gramos del producto de acuerdo con la ecuación 8.1. Para cada composición se exploraron diversos tratamientos térmicos de temperatura y tiempo; el intervalo de temperatura a la que fueron sometidas las composiciones varió entre los 950°C y los 1250°C por periodods de 24 a 96 horas. En los apéndices B, C, D, E, F, G y H se presentan las tablas de tratamientos térmicos y las observaciones realizadas para las diferentes composiciones.

9.1. Síntesis de zircón, $ZrSiO_4$

El zircón puede obtenerse comercialmente, sin embargo se quiso sintetizar para conocer las condiciones experimentales por reacción química en estado sólido usando fundentes. En el apéndice B se presentan los tratamientos térmicos que se realizaron para obtener el producto.

9.1.1. Difracción de rayos X del zircón, $ZrSiO_4$

En la figura 9.1 se muestra el difractograma del zircón sintetizado con el tratamiento térmico de $1250^\circ\text{C}/24\text{h}$.

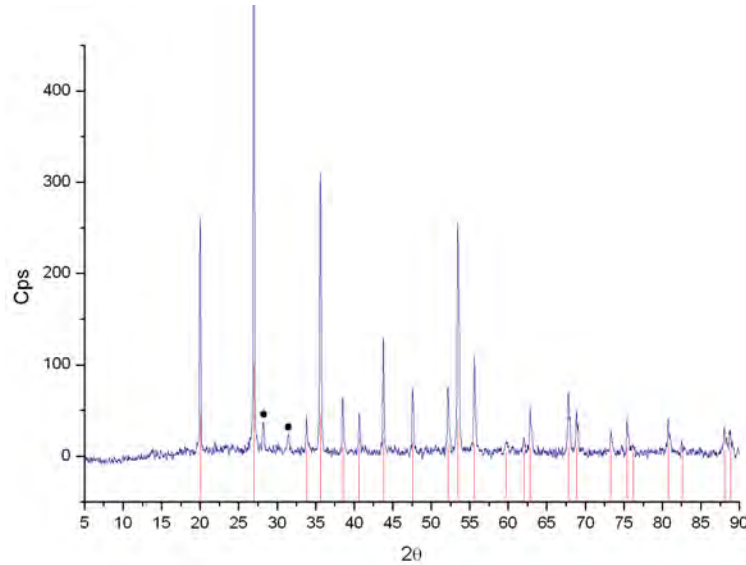


Figura 9.1: Comparación del difractograma del zircón sintetizado por el método de fusión por sales con las líneas del patrón de difracción de la tarjeta PDF 6-266 de 1999[28].

El difractograma obtenido muestra las señales características del zircón, sin embargo aparecen dos señales minoritarias alrededor de 27° y 33° en la escala de 2θ que corresponden a ZrO_2 monoclinico (ficha PDF 86-1451) cuya presencia no se pudo eliminar a pesar de aumentar temperatura y tiempo de reacción.

9.1.2. Espectroscopía de infrarrojo del zircón

Los datos de IR para el zircón no son muy accesibles, se encontraron en Gadsden, 1975[30].

La figura 9.2 muestra el espectro de infrarrojo del zircón sintetizado por el método de fusión con sales con el tratamiento térmico de 1250°C/24h.

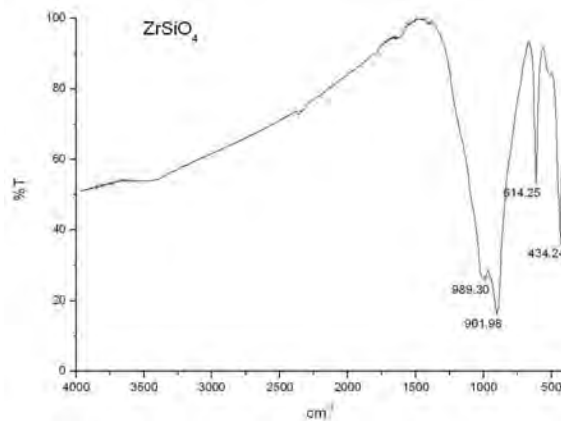


Figura 9.2: Espectro de infrarrojo de $ZrSiO_4$

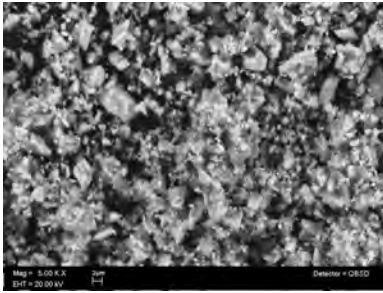
Los resultados de IR muestran que las señales que aparecen en el espectro corresponden a las señales características del zircón de acuerdo a las referencias bibliográficas citadas. Se observan señales a 989.3, 901.98, 614.25 y 434.24 cm^{-1} , todas se encuentran en el intervalo que se menciona en la tabla 6.1.

9.1.3. Colorimetría del zircón

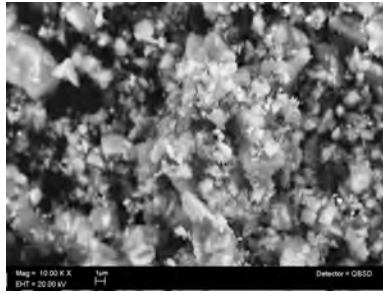
Se obtuvo un producto blanco crema. Por medio del colorímetro de Braive se obtuvieron los valores de x, y y z del zircón, los cuales son: $x= 0.3264$, $y= 0.3420$, $z= 0.3316$.

9.1.4. Microscopía electrónica de barrido del zircón

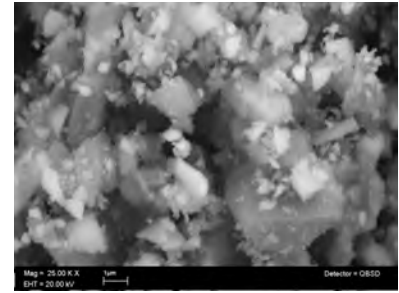
La imagen 9.3 obtenida por MEB muestra la morfología de la muestra del zircón sintetizado a 1250°C/24h a varios aumentos, se pueden observar una distribución de tamaños de partícula muy amplio con formas irregulares, existen partículas menores a 2 μm y otras mayores.



(9.3a)



(9.3b)



(9.3c)

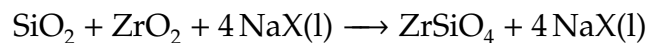
Figura 9.3: ZrSiO₄ (9.3a) aumento a 5K (9.3b) aumento a 10K (9.3c) aumento a 25K.

9.2. Discusiones sobre la síntesis del zircón

Los difractogramas de esta reacción revelan siempre la presencia de ZrO₂ monoclinico, cuya intensidad relativa con respecto al zircón es del 6 % (ficha PDF 86-1451), la cual disminuye a medida que se aumenta la temperatura. La temperatura más disponible fue de 1250°C, por lo que se dejó tres días con seguimiento de la reacción por DRX cada 24 horas. No se observan cambios en el difractograma por lo que se dio por terminado el tratamiento térmico aunque se considera que la reacción no fue totalmente completa.

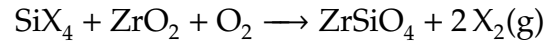
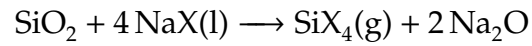
En la literatura se encontró que la síntesis por reacción química en estado sólido del zircón ocurre arriba de los 1500°C[31], pero el uso de fundentes puede bajar esta temperatura de reacción. En este trabajo fueron utilizados como fundentes NaF y NaCl (al 5 % y 4 % en peso total de la muestra, respectivamente) logrando bajar la temperatura de reacción a 1250°C.

En la fase líquida, que está constituida por la mezcla de SiO₂ y ZrO₂ y los fundentes; el silicato se forma de acuerdo a la reacción siguiente[32].



La formación del zircón por el método por fusión con sales se puede explicar por medio de un modelo de transporte en fase de vapor, en el que se postula que se forma el SiX₄ por el

uso de NaF como fundente, éste junto con el oxígeno pueden pasar a través de los poros de la capa de zircón formado y reaccionar con la interfase de zirconia (ZrO_2)[32].



La técnica de DRX permitió saber que se logró sintetizar el zircón puro, con un mínimo de ZrO_2 monoclinico. Las condiciones óptimas de síntesis fueron 1250°C y 72 horas; se obtiene un polvo blanco crema cuya morfología es muy irregular.

9.3. Síntesis de $Zr_{1-x}V_xSiO_4$; $0 \leq x \leq 0.3$

La síntesis de estas serie de compuestos se llevó a cabo por medio de reacción química en estado sólido usando fundentes, los tratamientos térmicos a los cuales se sometieron se detallan en el apéndice C.

9.3.1. Difracción de rayos X de $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$

Se realizó la síntesis del pigmento azul de zircón/vanadio; la fórmula general de los compuestos es $Zr_{1-x}V_xSiO_4$, para $x=0.25$ el color azul obtenido fue más intenso con respecto a los demás valores de x . Los tratamientos térmicos realizados se presentan en el apéndice C. La figura 9.4 muestra el difractograma del zircón puro sintetizado a $1250^\circ C/24h$ comparado con el de la composición $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$ sintetizada a $950^\circ C/24h$.

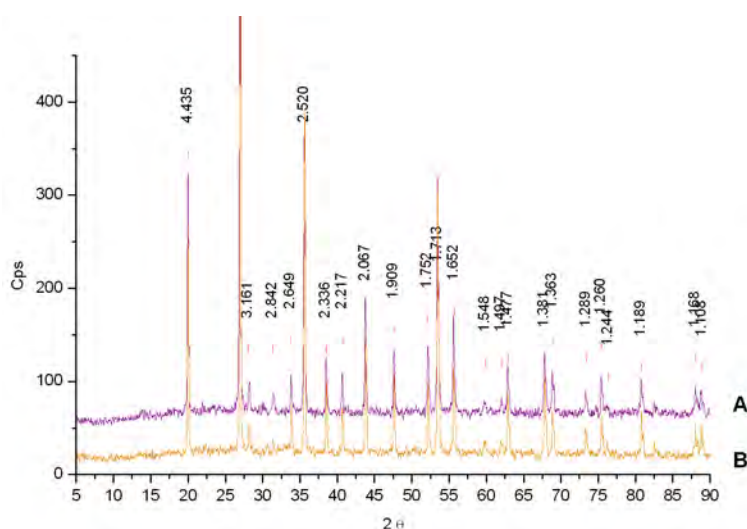


Figura 9.4: Comparación de los difractogramas de los productos sintetizados (A) zircón puro y (B) pigmento de zircón/vanadio, $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$.

En los difractogramas de la figura 9.4 se observan la similitud de señales entre ellos; además de las señales de ZrO_2 monoclinico que también aparecen en el difractograma del zircón.

9.3.2. Espectroscopía de infrarrojo de $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$

El análisis por espectroscopía de IR se realizó en la composición $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$ sintetizada a $950^\circ\text{C}/24\text{h}$, en la figura 9.5 se muestra el espectro de infrarrojo.

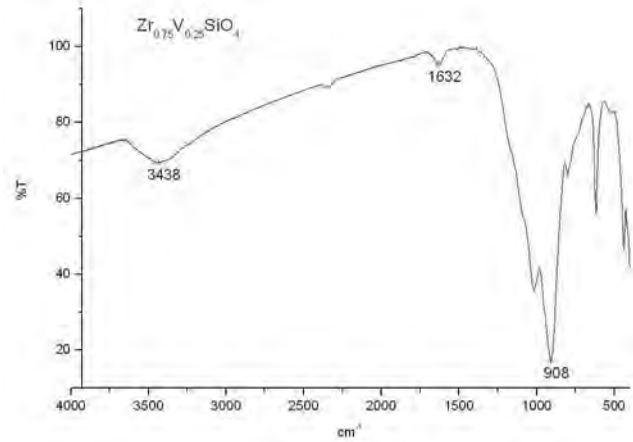
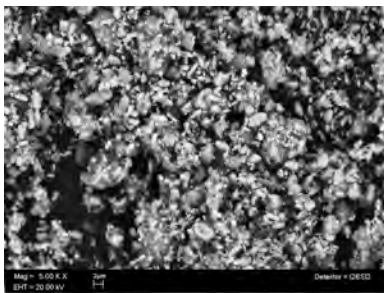


Figura 9.5: Espectro de infrarrojo de $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$

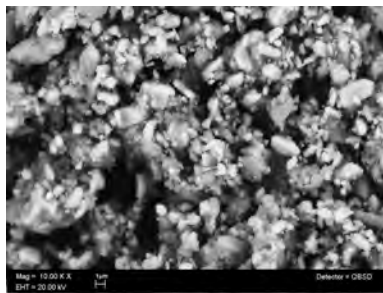
Las señales corresponden a las del zircón puro a excepción de 1632 cm^{-1} , que no se identificó debido a que no se encontró en la bibliografía.

9.3.3. Microscopía electrónica de barrido de $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$

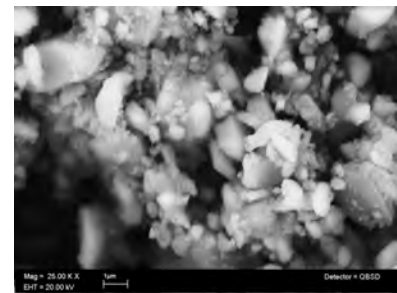
La figura 9.6 muestra la morfología de $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$. Se observan aglomerados con partículas de diferentes tamaños y una morfología muy dispersa.



(9.6a)



(9.6b)



(9.6c)

Figura 9.6: $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$ (9.6a) aumento a 5K (9.6b) aumento a 10K (9.6c) aumento a 25K.

Los tamaños de partícula oscilan entre 0.8 y $1\ \mu\text{m}$.

9.3.4. Colorimetría de $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$

Se obtuvo un compuesto de color azul. Por medio del colorímetro de Braive se obtuvieron los valores de x, y y z de la muestra con fórmula $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$. Los valores correspondientes son: 0.2383, 0.2900, 0.4718 respectivamente.

9.3.5. Ensayos en la pasta cerámica de $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$

Todas las composiciones sintetizadas se ensayaron en la pasta cerámica marca "Calidad" por la técnica de bajo y sobre vidriado; la composición $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$ se encontró con un color más intenso, tanto bajo como sobre vidriado el pigmento muestra un color similar, la figura 9.7 muestra las tabletas de la pasta cerámica con el pigmento.

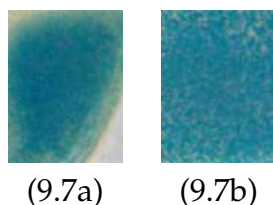


Figura 9.7: (9.7a) $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$ bajo vidriado (9.7b) $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$ sobre vidriado.

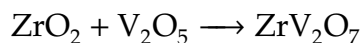
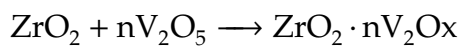
9.3.6. Discusiones de la síntesis de $Zr_{1-x}V_xSiO_4$

Durante la síntesis por reacción química en estado sólido usando fundentes del pigmento azul de zircón/vanadio se observó que es necesario que el óxido de vanadio (V_2O_5) reaccione con los óxido de zirconio (ZrO_2) y el óxido de silicio (SiO_2) simultáneamente porque no es posible obtener el pigmento si se pone a reaccionar el V_2O_5 con $ZrSiO_4$ ya formado, lo cual indica que el vanadio solo puede ingresar en la matriz de $ZrSiO_4$ durante la formación del mismo, esto permite sugerir que el vanadio entra en algún sitio intersticial dentro de la estructura del zircón.

La localización del vanadio en este pigmento no se conoce con exactitud; en algunos artículos consultados consideran dos posibilidades: (1) que el vanadio sustituye tanto al silicio como al zirconio[33]; (2) que el vanadio entra en forma de V^{4+} dentro de sitios intersticiales[20] de la estructura; esta propuesta parece más lógica, por lo mencionado anteriormente con respecto a la síntesis del pigmento en el párrafo anterior.

Las condiciones óptimas establecidas en este trabajo para la obtención del pigmento $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$ fueron de 950°C por 24 horas (la temperatura mínima reportada en la literatura que se necesita para obtener el pigmento utilizando fundentes es de 940°C[33]) a partir de ZrO_2 , SiO_2 y V_2O_5 en forma de pastilla y utilizando como soporte una navecilla de alúmina, usando los mismos fundentes en las mismas proporciones que en la síntesis del zircón. El uso de fundentes en el caso de los pigmentos de zircón es necesario para bajar la temperatura de reacción, y también son necesarios porque para la síntesis de los pigmentos de zircón se necesitan tres iones como fundentes: un ion alcalino, dos haluros (cloruro, fluoruro o bromuro) para que se obtenga un pigmento de buena calidad.

La formación del azul-vanadio puede explicarse por medio del siguiente mecanismo, en el cual, el ZrO_2 reacciona con el V_2O_5 para formar un pirovanadato.



Posteriormente cuando ocurre la descomposición del pirovanadato, reacciona con el SiO_2 para formar el zircón, con una reducción simultánea de V_2O_5 a V_2O_4 , formando la solución sólida con el zircón[34].

9.4. Síntesis de $Zr_{(1-x-y)}V_xAl_ySiO_4$; $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.2$

Buscando observar la influencia de un ion 3^+ en el color del pigmento zircón-V, se investigó la posibilidad de una doble sustitución, al dopar con Al^{3+} .

La muestra con fórmula $Zr_{0,7}V_{0,25}Al_{0,05}SiO_4$ se obtiene de color azul parecido al azul egipcio. Las muestras con fórmula $Zr_{0,65}V_{0,25}Al_{0,1}SiO_4$ y $Zr_{0,55}V_{0,25}Al_{0,2}SiO_4$ se obtienen de color amarillo y amarillo más oscuro respectivamente, los tratamientos térmicos realizados se presentan en el apéndice D.

9.4.1. Difracción de rayos X de $Zr_{(1-x-y)}V_xAl_ySiO_4$; $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.2$

La figura 9.8 muestra los difractogramas de $Zr_{(1-x-y)}V_xAl_ySiO_4$, donde $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.2$.

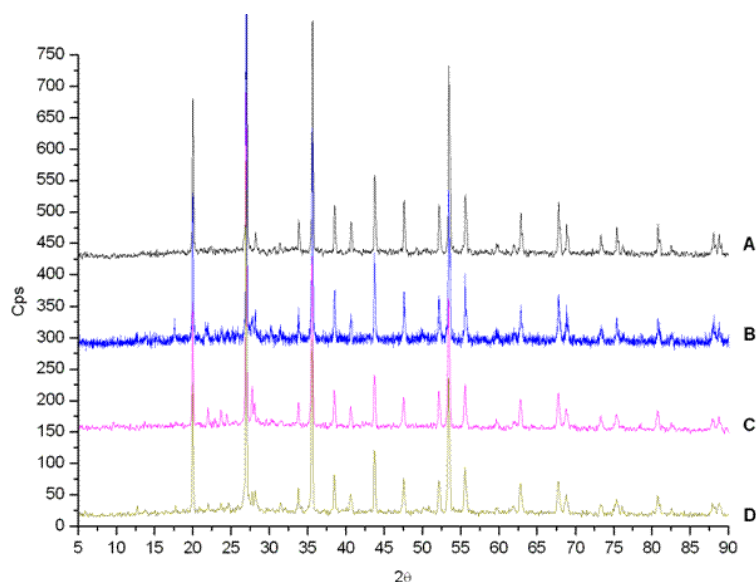


Figura 9.8: Comparación de los difractogramas del pigmento zircón/V y las composiciones de (A) $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$; (B) $Zr_{0,65}V_{0,25}Al_{0,1}SiO_4$; C $Zr_{0,7}V_{0,25}Al_{0,05}SiO_4$; D $Zr_{0,55}V_{0,25}Al_{0,2}SiO_4$.

Los resultados de DRX muestran la formación de tres fases, en mayor intensidad se observan las señales del zircón, se observa ZrO_2 monoclinico y por medio de un análisis de identificación de fases utilizando el programa *Match!* se logró identificar la otra fase minoritaria presente en la muestra de $Zr_{(0,55)}V_{0,25}Al_{0,2}SiO_4$ y que corresponde a $NaAlSi_3O_8$ con número de tarjeta PDF 89-6430, figura 9.9, esto debido al uso de los fundentes con sodio. Es probable que la adición de aluminio favoreciera la formación de esta fase.

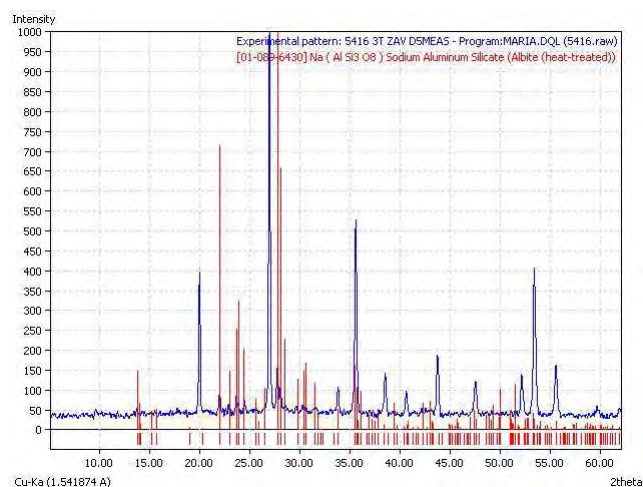


Figura 9.9: Comparación de las líneas de la fase $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ presente en las muestra $\text{Zr}_{(0,55)}\text{V}_{0,25}\text{Al}_{0,2}\text{SiO}_4$.

9.4.2. Espectroscopía de infrarrojo de $\text{Zr}_{0,65}\text{V}_{0,25}\text{Al}_{0,05}\text{SiO}_4$

Del lote de muestras de $\text{Zr}_{(1-x-y)}\text{V}_x\text{Al}_y\text{SiO}_4$, sólo se realizó el estudio de infrarrojo a la muestra con fórmula $\text{Zr}_{0,7}\text{V}_{0,25}\text{Al}_{0,05}\text{SiO}_4$, el espectro se muestra en la figura 9.10.

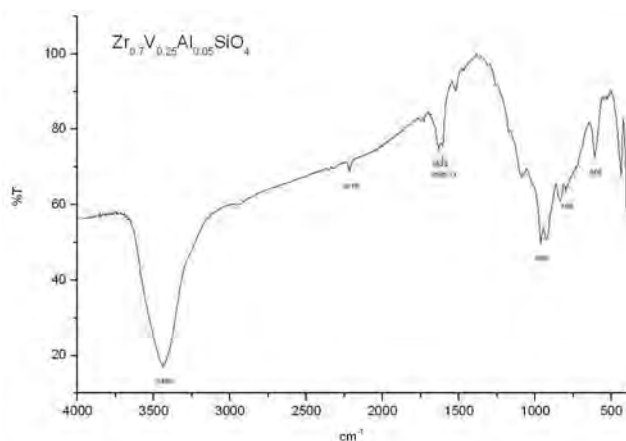


Figura 9.10: Espectro de infrarrojo de $\text{Zr}_{0,7}\text{V}_{0,25}\text{Al}_{0,05}\text{SiO}_4$

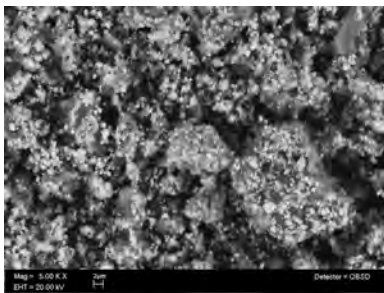
Los resultados de IR muestran varias señales, puede verse que hay bandas que entran en el intervalo de las señales características del zircón a $1090.56, 962, 608$ y 435 cm^{-1} , pero hay muchas señales que no corresponden a éste; en la tabla 9.1 se observan las bandas de IR encontradas en la literatura para $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, las señales a $1090.56, 798.46, 543.44$ y 435.71 cm^{-1} entran dentro del intervalo de señales del $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.

Tabla 9.1: Señales características para $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ de IR de acuerdo a Gadsden Aric J.A., 1975[30]

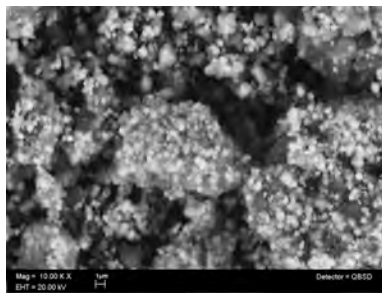
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	
1165-50 mediano, amplio, hombro	722 hombro mediano
1133 hombro mediano	650- 45 hombro fuerte
1103- 1095 hombro mediano	610 hombro
1045-28 hombro mediano	582 mediano
1010 hombro	533 mediano
788-86 hombro mediano	470 hombro
762- 60 débil	460 hombro mediano
745- 42 hombro mediano	425 mediano

9.4.3. Microscopía electrónica de barrido de $\text{Zr}_{0,65}\text{V}_{0,25}\text{Al}_{0,05}\text{SiO}_4$

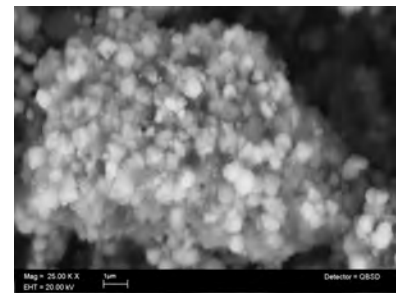
En el estudio de MEB realizado a la muestra con fórmula $\text{Zr}_{0,7}\text{V}_{0,25}\text{Al}_{0,05}\text{SiO}_4$, se observan aglomerados con partículas de un tamaño y morfología uniformes, el área de las partículas promedio, calculada con el programa *Image-Pro Plus 3.0* es de $0.7797 \mu\text{m}$, a simple vista no se distinguen las fases presentes, pero al realizar el estudio de EDS por microscopia de barrido aparecen señales de la presencia de sodio.



(9.11a)



(9.11b)



(9.11c)

Figura 9.11: $\text{Zr}_{0,7}\text{V}_{0,25}\text{Al}_{0,05}\text{SiO}_4$ (9.11a) aumento a 5K (9.11b) aumento a 10K (9.11c) aumento a 25K.

9.4.4. Colorimetría de $\text{Zr}_{(1-x-y)}\text{V}_x\text{Al}_y\text{SiO}_4$; $x= 0.25, 0.05 \leq y \leq 0.2$

La composición $\text{Zr}_{0,7}\text{V}_{0,25}\text{Al}_{0,05}\text{SiO}_4$ presenta un color azul parecido al azul egipcio, la composición $\text{Zr}_{0,65}\text{V}_{0,25}\text{Al}_{0,1}\text{SiO}_4$ presenta un color amarillo, la composición $\text{Zr}_{0,5}\text{V}_{0,25}\text{Al}_{0,2}\text{SiO}_4$ presenta una coloración amarilla/guinda. Por medio del colorímetro de Braive se obtuvieron

los valores de x, y y z de los compuestos con fórmula $Zr_{(1-x-y)}V_xAl_ySiO_4$ y se muestran en la tabla 9.2.

Tabla 9.2: Valores de x, y, z obtenidos a partir del colorímetro

Muestra	x	y	z
$Zr_{0,7}V_{0,25}Al_{0,05}SiO_4$	0.2612	0.3221	0.4168
$Zr_{0,65}V_{0,25}Al_{0,1}SiO_4$ 1000/24,	0.3590	0.3584	0.2826
$Zr_{0,65}V_{0,25}Al_{0,1}SiO_4$ 950/72,	0.3803	0.3586	0.2611
$Zr_{0,55}V_{0,25}Al_{0,2}SiO_4$ 800/48,	0.3902	0.3563	0.2535
$Zr_{0,55}V_{0,25}Al_{0,2}SiO_4$ 950/72,	0.4386	0.3890	0.1725

La composición $Zr_{0,7}V_{0,25}Al_{0,05}SiO_4$ se encuentra en el área azul/verde del diagrama CIE; la composición $Zr_{0,65}V_{0,25}Al_{0,1}SiO_4$ se encuentra en el área naranja/blanca; la composición $Zr_{0,55}V_{0,25}Al_{0,2}SiO_4$ (800/48) se encuentra en el área naranja y la composición $Zr_{0,55}V_{0,25}Al_{0,2}SiO_4$ (950/72) en el área naranja/roja.

9.4.5. Ensayos en la pasta cerámica de $Zr_{(1-x-y)}V_xAl_ySiO_4$; $x=0.25, 0.05 \leq y \leq 0.2$

Se realizó la aplicación en pasta cerámica por la técnica de bajo y sobrevidriado de las diversas composiciones y se muestran en la figura 9.12.

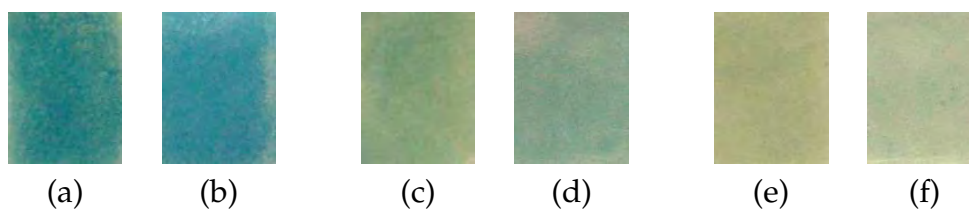


Figura 9.12: Tabletas de cerámica para el ensayo de los pigmentos de zircón/V codopados con aluminio. (a) $Zr_{0,7}V_{0,25}Al_{0,05}SiO_4$ bajo vidriado (b) sobre vidriado; (c) $Zr_{0,65}V_{0,25}Al_{0,1}SiO_4$ bajo vidriado (d) sobre vidriado; (e) $Zr_{0,55}V_{0,25}Al_{0,2}SiO_4$ bajo vidriado (f) sobre vidriado.

Para la composición $Zr_{0,7}V_{0,25}Al_{0,05}SiO_4$, el color azul se intensifica sobre vidriado, al aplicarlo bajo vidriado se observa un tono verde muy tenue, para las composiciones $Zr_{0,65}V_{0,25}Al_{0,1}SiO_4$ y $Zr_{0,55}V_{0,25}Al_{0,2}SiO_4$, los colores cambian a azul/verdoso.

9.5. Comentarios sobre la síntesis de $Zr_{(1-x-y)}V_xAl_ySiO_4$

Cuando la composición es $Zr_{0,7}V_{0,25}Al_{0,05}SiO_4$ el color del pigmento cambia del color azul característico del zircón/vanadio a un azul parecido al azul egipcio, el tratamiento térmico óptimo fue de $950^\circ C/72h$.

En el caso del pigmento con fórmula $Zr_{0,65}V_{0,25}Al_{0,1}SiO_4$, hubo un cambio muy drástico, el color obtenido es amarillo (tratamiento térmico de $950^\circ C/72h$), sin embargo al aplicarle un tratamiento térmico con diferente tiempo ($950^\circ C/24h$), el color también cambia y se observa un poco más naranja, al aplicarlo sobre la pasta cerámica el color vuelve cambiar, observándose azul/verdoso para la muestra aplicada bajo vidriado y azul cuando se aplica sobre vidriado.

En el caso del pigmento con fórmula $Zr_{0,55}V_{0,25}Al_{0,2}SiO_4$, se observa un comportamiento similar al caso anterior pero el color a $950^\circ C$ es guinda y a $1000^\circ C$ amarillo, en este compuesto es donde aparecen las señales de $NaAlSi_3O_8$ en DRX más intensas. Al aplicarlos sobre la pasta cerámica el color observado es verde amarillento.

En estos dos casos no se puede establecer un tratamiento térmico óptimo, pues dependiendo de la temperatura aplicada se obtiene un color diferente.

9.6. Síntesis de $\text{Zr}_{(1-x-y)}\text{V}_x\text{Ga}_y\text{SiO}_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.3$

Los cambios tan drásticos en colores obtenidos al codopar el zircón-V con aluminio, motivaron investigar la influencia del siguiente elemento del grupo 13 (IIIA) de la tabla periódica, el galio.

9.6.1. Difracción de rayos X de $\text{Zr}_{(1-x-y)}\text{V}_x\text{Ga}_y\text{SiO}_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.3$

La figura 9.13 muestra los difractogramas de $\text{Zr}_{(1-x-y)}\text{V}_x\text{Ga}_y\text{SiO}_4$, donde $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.3$. Los tratamientos térmicos realizados se listan en el apéndice E.

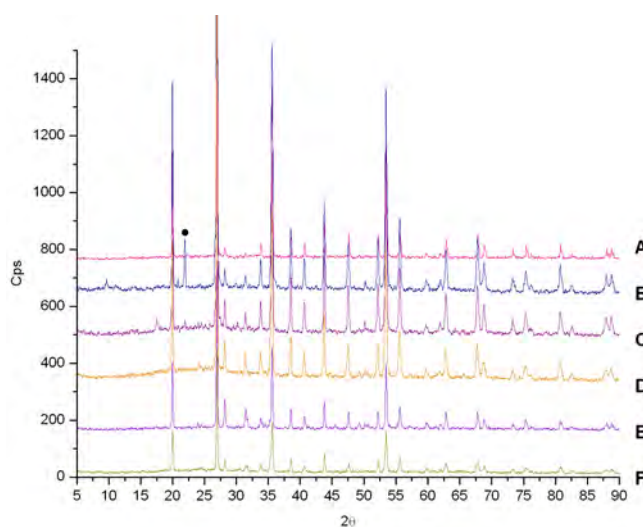


Figura 9.13: Comparación de los difractogramas del pigmento zircón/V y zircón/vanadio codopadas con galio. (A) $\text{Zr}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{SiO}_4$, (B) $\text{Zr}_{0.7}\text{V}_{0.25}\text{Ga}_{0.05}\text{SiO}_4$ aparece señal de SiO_2 en forma de cristobalita señalada con •[29]; (C) $\text{Zr}_{0.65}\text{V}_{0.25}\text{Ga}_{0.1}\text{SiO}_4$, (D) $\text{Zr}_{0.55}\text{V}_{0.25}\text{Ga}_{0.2}\text{SiO}_4$, (E) $\text{Zr}_{0.5}\text{V}_{0.25}\text{Ga}_{0.25}\text{SiO}_4$, (F) $\text{Zr}_{0.45}\text{V}_{0.25}\text{Ga}_{0.3}\text{SiO}_4$.

9.6.2. Espectroscopía de infrarrojo de $\text{Zr}_{0.65}\text{V}_{0.25}\text{Ga}_{0.1}\text{SiO}_4$

Del lote de compuestos sintetizados, sólo se realizó el estudio de infrarrojo a la muestra con fórmula $\text{Zr}_{0.65}\text{V}_{0.25}\text{Ga}_{0.1}\text{SiO}_4$.

Aparecen las bandas de IR correspondientes al zircón y dos bandas extras a 2362 y 1632 cm^{-1} que no fueron identificadas por falta de información en la bibliografía.

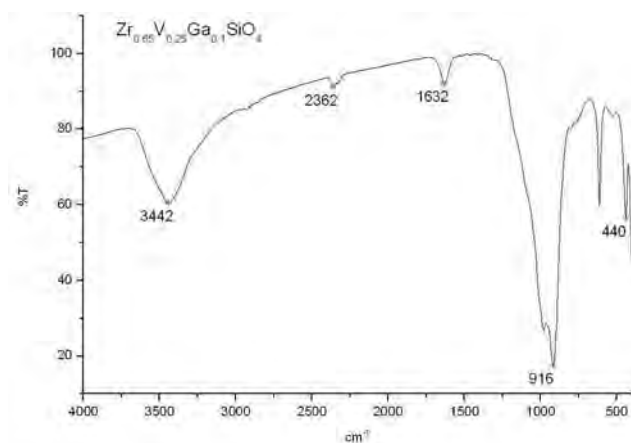


Figura 9.14: Espectro de infrarrojo de $Zr_{0,65}V_{0,25}Ga_{0,1}SiO_4$.

9.6.3. Microscopía electrónica de barrido de $Zr_{0,65}V_{0,25}Ga_{0,1}SiO_4$

El estudio de MEB sólo se le realizó a la muestra con fórmula $Zr_{0,7}V_{0,25}Ga_{0,05}SiO_4$. Se observan aglomerados con partículas de tamaños y formas de partícula muy dispersos, con valores comprendidos entre 0.5 y 1.2 μm .

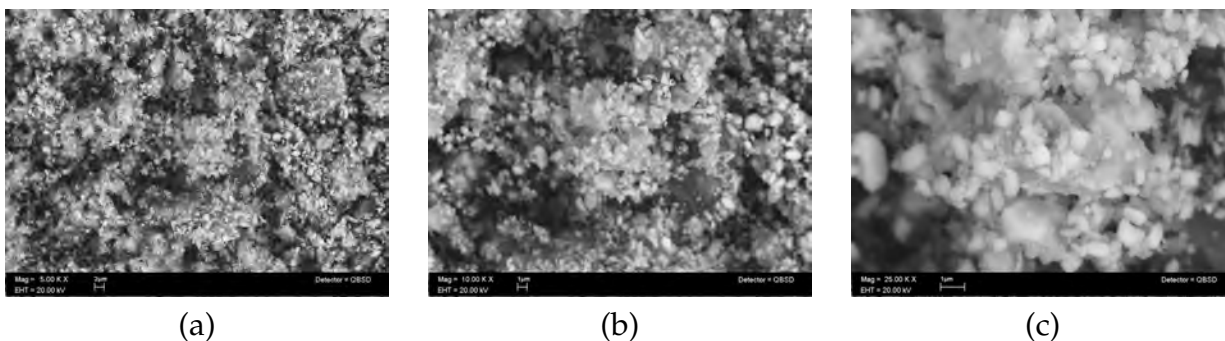


Figura 9.15: $Zr_{0,7}Ga_{0,05}V_{0,25}SiO_4$ (a) aumento a 5K (b) aumento a 10K (c) aumento a 25K.

9.6.4. Colorimetría de $Zr_{(1-x-y)}V_xGa_ySiO_4$, $x = 0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.3$

Los colores obtenidos son azules. En la tabla 9.3 se muestran los valores de x , y y z obtenidos a partir del colorímetro de Braive medidos a temperatura ambiente.

De acuerdo con los valores x, y, z obtenidos; los colores se encuentran en la región azul/verde del diagrama CIE de la figura 6.3.

Tabla 9.3: Valores de x , y , z obtenidos a partir del colorímetro de Braive.

Muestra	x	y	z
$Zr_{0,7}V_{0,25}Ga_{0,05}SiO_4$	0.2503	0.3025	0.4472
$Zr_{0,65}V_{0,25}Ga_{0,1}SiO_4$	0.2779	0.3401	0.3819
$Zr_{0,55}V_{0,25}Ga_{0,2}SiO_4$	0.2873	0.3234	0.3894
$Zr_{0,5}V_{0,25}Ga_{0,25}SiO_4$	0.2141	0.2534	0.5324
$Zr_{0,65}V_{0,05}Ga_{0,3}SiO_4$	0.2784	0.3191	0.4025

9.6.5. Ensayos en la pasta cerámica de $Zr_{(1-x-y)}V_xGa_ySiO_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.3$

Se realizó la aplicación en pasta cerámica por la técnica de bajo y sobre vidriado. La aplicación en la pasta cerámica de los pigmentos sintetizados muestran colores azules tanto bajo como sobre vidriado; sin embargo, en la aplicación bajo vidriado los colores se observan más intensos que sobre vidriado. Se observa cambio de color después de la aplicación: los colores se intensifican, además ya no se observa termocromismo.

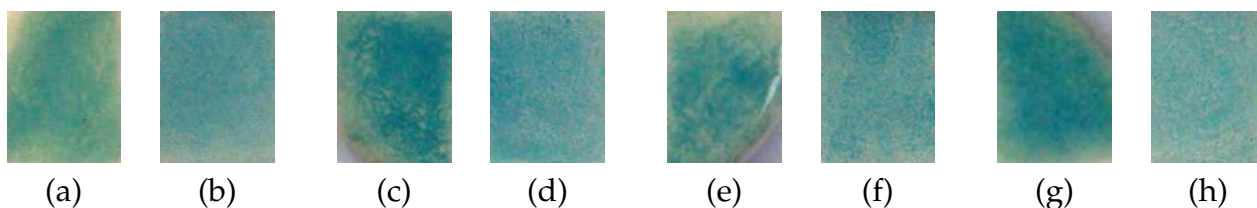


Figura 9.16: Tabletas de cerámica para el ensayo de los pigmentos de zircón/V codopados con galio. (a) $Zr_{0,7}V_{0,25}Ga_{0,05}SiO_4$ bajo vidriado (b) sobre vidriado; (c) $Zr_{0,65}V_{0,25}Ga_{0,1}SiO_4$ bajo vidriado (d) sobre vidriado; (e) $Zr_{0,55}V_{0,25}Ga_{0,2}SiO_4$ bajo vidriado (f) sobre vidriado; (g) $Zr_{0,5}V_{0,25}Ga_{0,25}SiO_4$ bajo vidriado (h) sobre vidriado.

9.7. Comentarios sobre la síntesis de $Zr_{(1-x-y)}V_xGa_ySiO_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.3$

Para las composiciones de zircón/V codopadas con galio se observa que la fase principal es zircón; sólo para el caso de $Zr_{0,7}V_{0,25}Ga_{0,05}SiO_4$ aparecen señales minoritarias que corresponden a SiO_2 en forma de cristobalita y las ya mencionadas de ZrO_2 monoclinico; en todos los demás casos donde $0.1 \leq y \leq 0.25$ para Ga, sólo aparecen las señales minoritarias de ZrO_2 monoclinico. Los colores cambiaron drásticamente, pues toman una tonalidad verde cuya

intensidad es directamente proporcional a la concentración del galio: a mayor concentración de galio, más intenso es el color; estas muestras presentan termocromismo: a una temperatura de 950°C el color que se observa es azul intenso y conforme la temperatura desciende el color se torna verde. Al aplicarlos en la pasta cerámica, los colores cambian a azules y no se observa termocromismo. El tratamiento térmico óptimo para todos los casos fue de 950°C/24h.

9.8. Síntesis de $\text{Zr}_{(1-x-y)}\text{Ga}_x\text{V}_y\text{SiO}_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.2$

Esta síntesis se realizó con el propósito de obtener pigmentos semejantes a los de fórmula $\text{Zr}_{(1-x-y)}\text{V}_x\text{Ga}_y\text{SiO}_4$ y observar si la concentración de V influye en el color del pigmento. Los tratamientos térmicos realizados se presentan en el apéndice E.

9.8.1. Difracción de rayos X de $\text{Zr}_{(1-x-y)}\text{Ga}_x\text{V}_y\text{SiO}_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.2$

A estas muestras sólo se les realizaron estudios de difracción de rayos X. La figura muestra los difractogramas de $\text{Zr}_{(1-x-y)}\text{Ga}_x\text{V}_y\text{SiO}_4$, donde el galio se mantuvo a un valor constante de $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.25$.

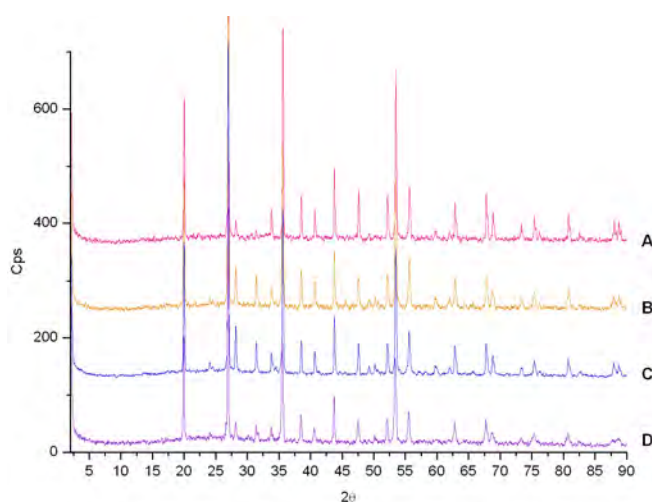


Figura 9.17: Comparación de los difractogramas del pigmento zircón/V y las composiciones de zircón/Ga codopadas con V. (A) $\text{Zr}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{SiO}_4$, (B) $\text{Zr}_{0,7}\text{Ga}_{0,25}\text{V}_{0,05}\text{SiO}_4$, (C) $\text{Zr}_{0,65}\text{Ga}_{0,25}\text{V}_{0,1}\text{SiO}_4$, (D) $\text{Zr}_{0,55}\text{Ga}_{0,25}\text{V}_{0,2}\text{SiO}_4$; tratamientos térmicos de $950^\circ\text{C}/24\text{h}$.

En estas muestras el único estudio realizado fue el de DRX, se observa una mezcla de fases: zircón, mayoritariamente; SiO_2 en forma de cristobalita y ZrO_2 monoclinico con menor intensidad.

9.8.2. Colorimetría de $\text{Zr}_{(1-x-y)}\text{Ga}_x\text{V}_y\text{SiO}_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.1$

El color obtenido es azul cielo. A continuación se muestran los valores de x , y y z obtenidos a partir del colorímetro de Braive.

Tabla 9.4: Valores de x , y , z obtenidos a partir del colorímetro

Muestra	x	y	z
$\text{Zr}_{0,7}\text{Ga}_{0,25}\text{V}_{0,05}\text{SiO}_4$	0.2826	0.3231	0.3943
$\text{Zr}_{0,65}\text{Ga}_{0,25}\text{V}_{0,1}\text{SiO}_4$	0.2717	0.3176	0.4108

Con las coordenadas obtenidas a partir del colorímetro de Braive, las composiciones estudiadas se encuentran en el área azul/blanca.

9.8.3. Ensayos en la pasta cerámica de $Zr_{(1-x-y)}Ga_xV_ySiO_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.25$

Se realizó la aplicación en pasta cerámica por la técnica de bajo y sobre vidriado. La aplicación de las muestras en la pasta cerámica sobre y bajo vidriado muestra colores azules más claros que los del pigmento zircón-V y no hay cambio de color después de la aplicación por lo tanto es un pigmento estable al igual que el de zircón-V.

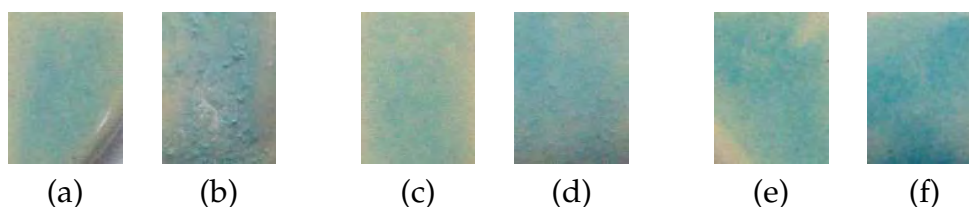


Figura 9.18: Tabletas de cerámica para el ensayo de los pigmentos de zircón/Ga codopados con vanadio. **(a)** $Zr_{0.7}Ga_{0.25}V_{0.05}SiO_4$ bajo vidriado **(b)** sobre vidriado; **(c)** $Zr_{0.65}Ga_{0.25}V_{0.1}SiO_4$ bajo vidriado **(d)** sobre vidriado; **(e)** $Zr_{0.55}Ga_{0.25}V_{0.2}SiO_4$ bajo vidriado **(f)** sobre vidriado.

9.9. Comentarios sobre la síntesis de $Zr_{(1-x-y)}Ga_xV_ySiO_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.2$

En esta síntesis los compuestos obtenidos presentan una resistencia menor a la molienda a los de fórmula $Zr_{(1-x-y)}V_xGa_ySiO_4$, el color obtenido es azul cielo que se intensifica cuando hay mayor cantidad de vanadio, no se observa termocromismo. Aparecen señales de SiO_2 en forma de cristobalita y ZrO_2 monoclinico en los análisis de DRX. Al aplicarlos en la pasta cerámica los colores se intensifican sobre vidriado, sin embargo, al aplicarlos de esta forma se forman grumos. El tratamiento térmico óptimo fue de $950^\circ C/24h$.

9.10. Síntesis de $\text{Zr}_{(1-x-y)}\text{V}_x\text{In}_y\text{SiO}_4$, $x = 0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.2$

Se continuó el estudio con el ion In^{3+} , el tercer elemento del grupo 13 de la tabla periódica. El ion In^{3+} presenta diversos tipos de coordinación y el radio iónico cambia mucho dependiendo de esto, ver tabla 4.1.

9.10.1. Difracción de rayos X de $\text{Zr}_{(1-x-y)}\text{V}_x\text{In}_y\text{SiO}_4$, $x = 0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.2$

La figura 9.19 muestra los difractogramas de $\text{Zr}_{(1-x-y)}\text{V}_x\text{In}_y\text{SiO}_4$, donde $x = 0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.2$. Los tratamientos térmicos realizados se presentan en el apéndice F.

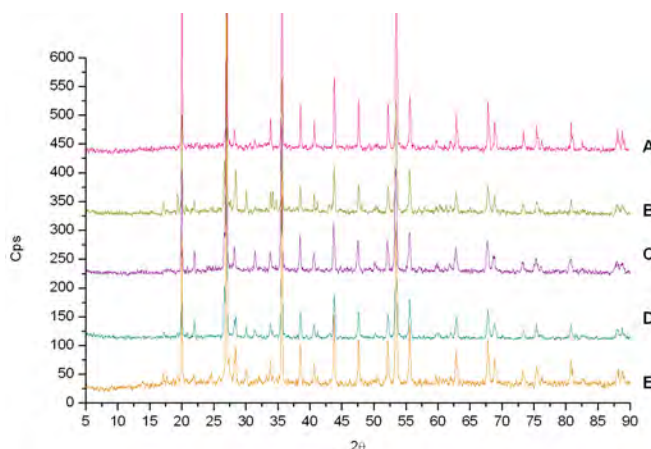


Figura 9.19: Comparación de los difractogramas del pigmento zircón/V y las composiciones zircón/vanadio codopadas con indio. (A) $\text{Zr}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{SiO}_4$, (B) $\text{Zr}_{0.55}\text{V}_{0.25}\text{In}_{0.2}\text{SiO}_4$, (C) $\text{Zr}_{0.7}\text{V}_{0.25}\text{In}_{0.05}\text{SiO}_4$, (D) $\text{Zr}_{0.65}\text{V}_{0.25}\text{In}_{0.1}\text{SiO}_4$ tratamiento térmico $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$, (E) $\text{Zr}_{0.65}\text{V}_{0.25}\text{In}_{0.1}\text{SiO}_4$ tratamiento térmico $1250^\circ\text{C}/72\text{h}$

Los resultados de DRX en la composición $\text{Zr}_{0.55}\text{V}_{0.25}\text{In}_{0.2}\text{SiO}_4$ muestran la formación de dos fases. La que se encuentra en mayor medida es el zircón, y las señales minoritarias corresponden a $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ cuya tarjeta PDF es 82-0847, esta fase se logró identificar por medio del programa *Match!*, figura 9.20.

9.10.2. Espectroscopía de infrarrojo de $\text{Zr}_{0.7}\text{V}_{0.25}\text{In}_{0.05}\text{SiO}_4$

Del lote de compuestos sintetizados, sólo se realizó el estudio de infrarrojo a la muestra con fórmula $\text{Zr}_{0.7}\text{V}_{0.25}\text{In}_{0.05}\text{SiO}_4$, que es la fase más pura.

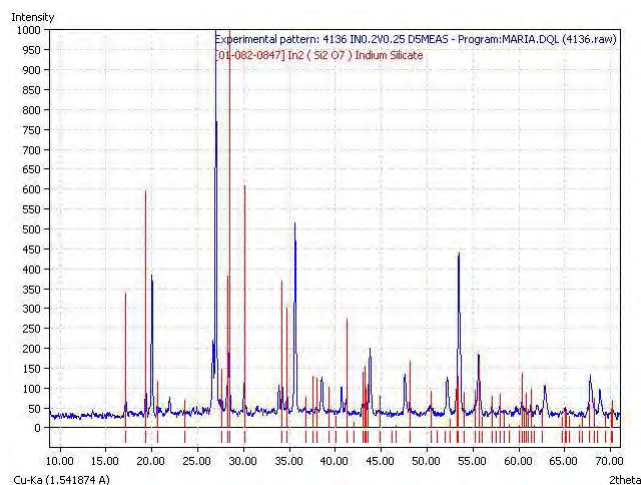


Figura 9.20: Difractograma de la fase $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ presente en la composición $\text{Zr}_{0,55}\text{V}_{0,25}\text{In}_{0,2}\text{SiO}_4$.

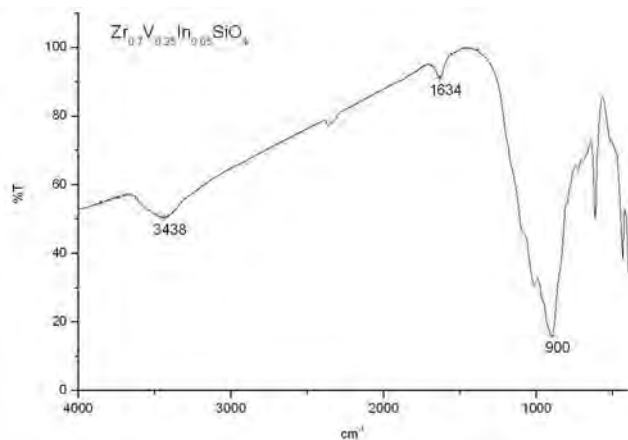


Figura 9.21: Espectro de infrarrojo de $\text{Zr}_{0,7}\text{V}_{0,25}\text{In}_{0,05}\text{SiO}_4$

Los espectros de IR, figura 9.21, muestra las bandas características del zircón, hay similitud en sus bandas con las del compuesto $\text{Zr}_{0,65}\text{V}_{0,25}\text{Ga}_{0,1}\text{SiO}_4$ (página 67) y por lo tanto se deduce que pudieran estar en la misma situación estructural.

9.10.3. Microscopía electrónica de barrido de $\text{Zr}_{0,7}\text{V}_{0,25}\text{In}_{0,05}\text{SiO}_4$

Sólo se realizó este estudio a la muestra $\text{Zr}_{0,7}\text{V}_{0,25}\text{In}_{0,05}\text{SiO}_4$. La figura 9.22 presenta la morfología de la muestra, se observan tamaños y formas de partícula poco uniformes.

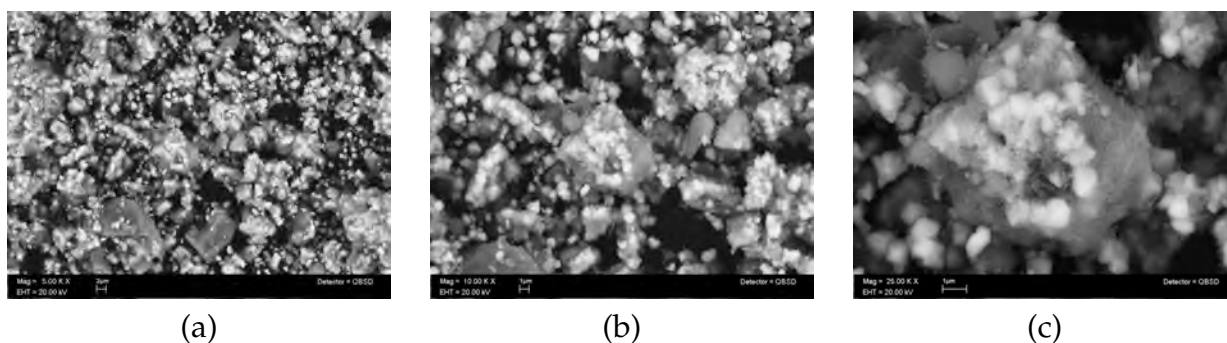


Figura 9.22: $Zr_{0,7}V_{0,25}In_{0,05}SiO_4$ (a) aumento a 5K (b) aumento a 10K (c) aumento a 25K.

9.10.4. Colorimetría de $Zr_{(1-x-y)}V_xIn_ySiO_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.25$

Las composiciones presentan colores azul ($Zr_{0,7}In_{0,05}V_{0,25}SiO_4$) y blanco ($Zr_{0,55}V_{0,25}In_{0,2}SiO_4$ y $Zr_{0,65}V_{0,25}In_{0,1}SiO_4$). La tabla 9.5 muestra los valores de x , y y z obtenidos a partir del colorímetro.

Tabla 9.5: Valores de x , y , z obtenidos a partir del colorímetro

Muestra	x	y	z
$Zr_{0,7}V_{0,25}In_{0,05}SiO_4$	0.2800	0.3228	0.3972
$Zr_{0,65}V_{0,25}In_{0,1}SiO_4$	0.3138	0.3396	0.3466
$Zr_{0,55}V_{0,25}In_{0,2}SiO_4$	0.3120	0.3371	0.3509

La composición $Zr_{0,7}V_{0,25}In_{0,05}SiO_4$ aparece en el área azul/verde del diagrama CIE; las composiciones $Zr_{0,65}V_{0,25}In_{0,1}SiO_4$ y $Zr_{0,55}V_{0,25}In_{0,2}SiO_4$ aparecen en el centro del diagrama, en la región del blanco.

9.10.5. Ensayos en la pasta cerámica, $Zr_{(1-x-y)}V_xIn_ySiO_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.25$

Se realizó la aplicación en pasta cerámica por la técnica de bajo y sobre vidriado. Los colores obtenidos en la aplicación en la pasta cerámica coinciden con el tono original, y la muestra con fórmula $Zr_{0,7}V_{0,25}In_{0,05}SiO_4$, que es la única que presenta color azul cielo tanto bajo como sobre vidriado; las muestras $Zr_{0,7}V_{0,25}In_{0,1}SiO_4$ y $Zr_{0,7}V_{0,25}In_{0,2}SiO_4$ no muestran color después de la aplicación en la pasta.

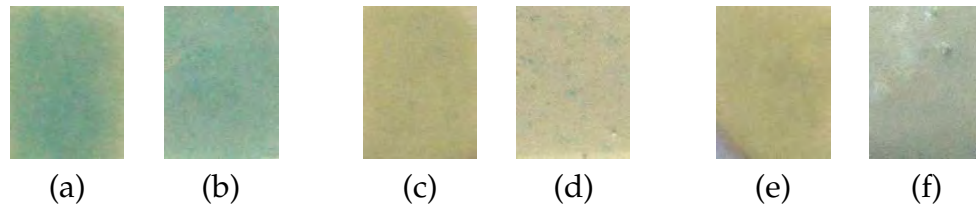


Figura 9.23: Tabletas de cerámica para el ensayo de los pigmentos de zircón/In codopados con vanadio. (a) $Zr_{0,7}V_{0,25}In_{0,05}SiO_4$ bajo vidriado (b) sobre vidriado; (c) $Zr_{0,65}V_{0,25}In_{0,1}SiO_4$ bajo vidriado (d) sobre vidriado; (e) $Zr_{0,55}V_{0,25}In_{0,2}SiO_4$ bajo vidriado (f) sobre vidriado.

9.11. Comentarios sobre la síntesis de $Zr_{(1-x-y)}V_xIn_ySiO_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.25$

Los compuestos obtenidos presentan una alta resistencia a la molienda; la composición $Zr_{0,7}V_{0,25}In_{0,05}SiO_4$ presenta una coloración azul cielo que al aplicarla sobre la pasta cerámica adquiere una tonalidad verdosa; no se observa termocromismo, los resultados de DRX revelan que está presente ZrO_2 monoclinico en mínimas cantidades.

Las composiciones $Zr_{0,65}V_{0,25}In_{0,1}SiO_4$ y $Zr_{0,55}V_{0,25}In_{0,2}SiO_4$ presentan un color blanco/sucio y gris, respectivamente; al aplicarlos en la pasta cerámica bajo vidriado, ambas adquieren una coloración crema, al aplicarlos sobre vidriado la composición $Zr_{0,65}V_{0,25}In_{0,1}SiO_4$ se observa crema y la composición $Zr_{0,55}V_{0,25}In_{0,2}SiO_4$ grisácea; la aplicación sobre vidriado muestra la formación de grumos. DRX muestra la formación de $In_2Si_2O_7$ en la composición $Zr_{0,55}V_{0,25}In_{0,2}SiO_4$. El tratamiento térmico óptimo fue de $950^\circ C/24h$.

9.12. Síntesis de $\text{Zr}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$; $0.05 \leq x \leq 0.2$

Con el deseo de investigar las condiciones de síntesis de otros pigmentos de zircón ya conocidos se sintetizaron cinco composiciones de $\text{Zr}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$. Se sabe que este pigmento suele prepararse vía sol-gel[31], en este trabajo se investigó su síntesis por reacción química en estado sólido usando fundentes.

9.12.1. Difracción de rayos X de $\text{Zr}_{0,875}\text{Fe}_{0,125}\text{SiO}_4$

El pigmento rosa coral se sintetizó desde hace tiempo [31], con la experiencia tenida al realizar este trabajo se investigó la dosificación adecuada para obtener el color deseado; se encontró que la fórmula es $\text{Zr}_{0,875}\text{Fe}_{0,125}\text{SiO}_4$ corresponde al color coral. Los tratamientos térmicos realizados para este compuesto se observa en el apéndice G. La figura 9.24 muestra el difractograma de esta composición comparado con el del zircón sintetizado.

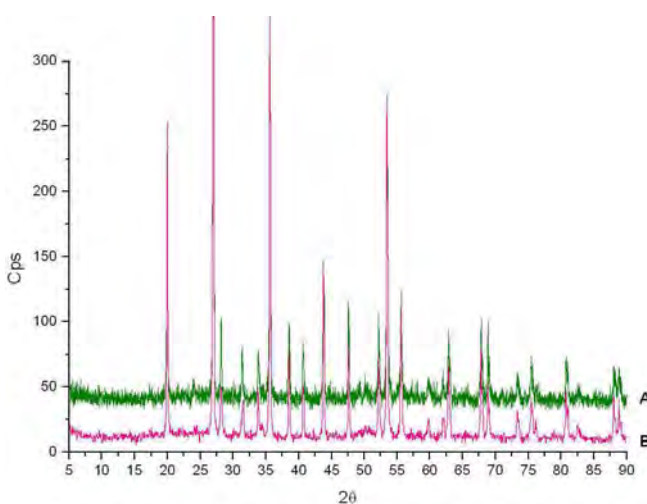


Figura 9.24: Comparación de los difractogramas del (A) zircón sintetizado y el (B) pigmento de zircón/hierro, $\text{Zr}_{0,875}\text{Fe}_{0,125}\text{SiO}_4$. Aparecen las señales de ZrO_2

9.12.2. Espectroscopía de infrarrojo de $\text{Zr}_{0,875}\text{Fe}_{0,125}\text{SiO}_4$

El estudio de IR sólo se realizó a la muestra $\text{Zr}_{0,875}\text{Fe}_{0,125}\text{SiO}_4$. En la figura 9.25 se observa el espectro de IR obtenido para la muestra estudiada. Aparecen bandas a 906, 615.40 y 435 cm^{-1} que entran en el intervalo de las señales características del zircón, los espectros son muy semejantes al de $\text{Zr}_{0,65}\text{V}_{0,25}\text{Ga}_{0,1}\text{SiO}_4$ y $\text{Zr}_{0,7}\text{V}_{0,25}\text{In}_{0,05}\text{SiO}_4$.

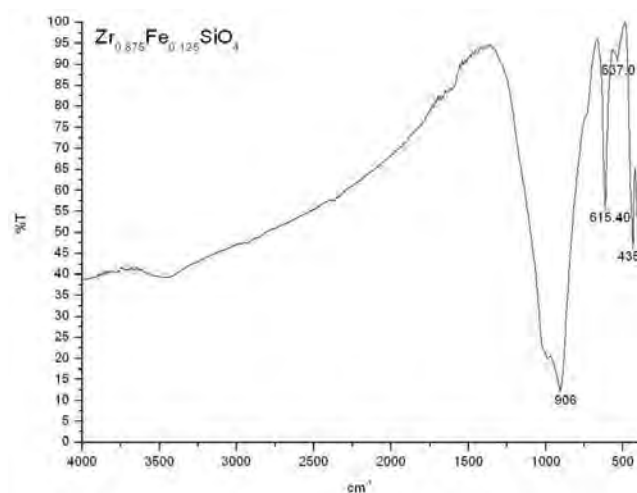
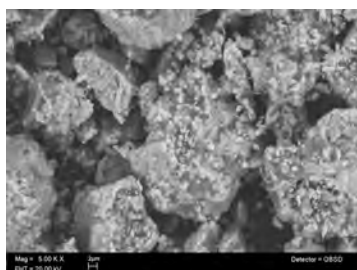


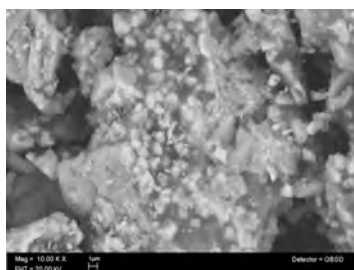
Figura 9.25: Espectro de infrarrojo de $Zr_{0,875}Fe_{0,125}SiO_4$

9.12.3. Microscopia electrónica de barrido de $Zr_{0,875}Fe_{0,125}SiO_4$

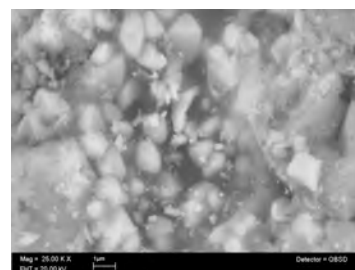
El estudio de MEB sólo se realizó en la muestra con fórmula $Zr_{0,875}Fe_{0,125}SiO_4$. Se observa una amplia distribución de morfología y tamaño de partícula, pueden verse partículas muy grandes en comparación de otras muy pequeñas, a pesar de eso, la morfología es muy similar.



(8.12a)



(8.12b)



(8.12c)

Figura 9.26: $Zr_{0,875}Fe_{0,125}SiO_4$ (8.11a) aumento a 5K (8.11b) aumento a 10K (8.11c) aumento a 25K.

9.12.4. Colorimetría de $Zr_{(1-x)}Fe_xSiO_4$; $0.05 \leq x \leq 0.2$

Los colores obtenidos van desde el crema hasta el guinda. La tabla 9.6 muestra los valores de x , y y z obtenidos a partir del colorímetro de Braive.

De acuerdo con los valores de x, y, z , las composiciones $Zr_{0,95}Fe_{0,05}SiO_4$ y $Zr_{0,9}Fe_{0,1}SiO_4$ aparecen en la región amarilla/naranja del diagrama CIE; la composición $Zr_{0,875}Fe_{0,125}SiO_4$ aparece en la región amarilla/rojo y las composiciones $Zr_{0,85}Fe_{0,15}SiO_4$ y $Zr_{0,8}Fe_{0,2}SiO_4$ en la

Tabla 9.6: Valores de x , y , z obtenidos a partir del colorímetro

Muestra	x	y	z
$Zr_{0,95}Fe_{0,05}SiO_4$	0.3690	0.3679	0.2631
$Zr_{0,9}Fe_{0,1}SiO_4$	0.3822	0.3548	0.2555
$Zr_{0,875}Fe_{0,125}SiO_4$	0.3885	0.3548	0.2566
$Zr_{0,85}Fe_{0,15}SiO_4$	0.3700	0.3415	0.2885
$Zr_{0,8}Fe_{0,2}SiO_4$	0.3526	0.3330	0.3144

región naranja/rosa.

9.12.5. Ensayos en la pasta cerámica de $Zr_{(1-x)}Fe_xSiO_4$; $0.05 \leq x \leq 0.2$

La aplicación sobre la pasta cerámica muestra que los colores se intensifican al aplicar el vidriado, los colores son similares tanto bajo como sobre vidriado.

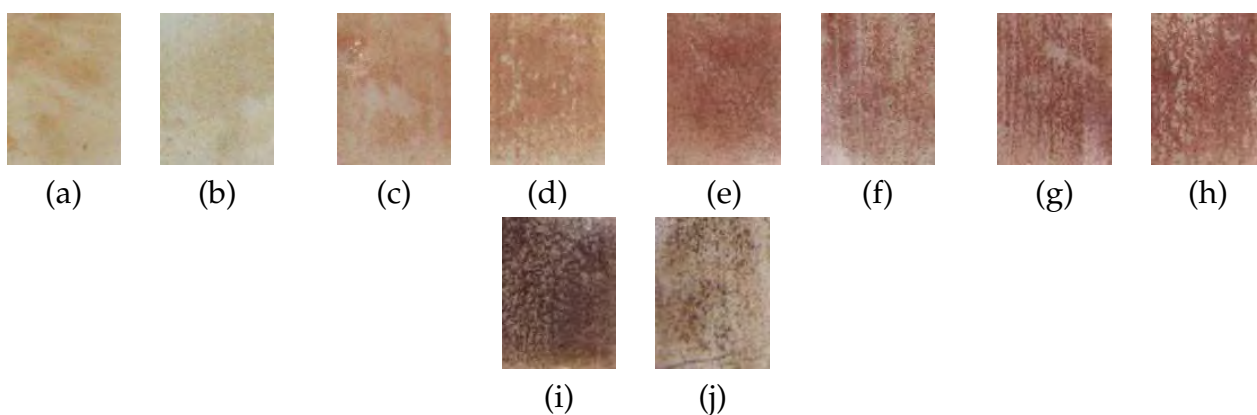


Figura 9.27: Tabletas de cerámica para el ensayo de los pigmentos de zirconio/Fe. (a) $Zr_{0,95}Fe_{0,05}SiO_4$ bajo vidriado, (b) sobre vidriado; (c) $Zr_{0,9}Fe_{0,1}SiO_4$ bajo vidriado, (d) sobre vidriado; (e) $Zr_{0,875}Fe_{0,125}SiO_4$ bajo vidriado, (f) sobre vidriado; (g) $Zr_{0,85}Fe_{0,15}SiO_4$ bajo vidriado, (h) sobre vidriado; (i) $Zr_{0,8}Fe_{0,2}SiO_4$ bajo vidriado, (j) sobre vidriado.

De estas tabletas se observa que en la aplicación sobre vidriado se observa una apariencia moteada.

9.13. Comentarios sobre la síntesis de $Zr_{(1-x)}Fe_xSiO_4$, $0.05 \leq x \leq 0.2$

Las composiciones $Zr_{0,95}Fe_{0,05}SiO_4$ y $Zr_{0,9}Fe_{0,1}SiO_4$ son duras, el color es muy tenue, los resultados de DRX muestran las señales del zirconio. las composiciones $Zr_{0,875}Fe_{0,125}SiO_4$,

$Zr_{0,85}Fe_{0,15}SiO_4$ y $Zr_{0,8}Fe_{0,2}SiO_4$ son extremadamente duras, los resultados de DRX presentan las señales del zircón y unas señales extras minoritarias que no fueron identificadas. Al aplicar las composiciones en la pasta cerámica los tonos se intensifican, por lo que el rosa coral se observa en la composición $Zr_{0,9}Fe_{0,1}SiO_4$. El tratamiento térmico óptimo para todos los casos fue de $1000^{\circ}C/72h$.

9.14. Síntesis de $\text{Zr}_{(1-x-y)}\text{V}_x\text{Fe}_y\text{SiO}_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.2$

Los resultados en las composiciones codopadas con M^{3+} promovieron el interés en investigar la influencia de Fe^{3+} en el pigmento zircón-V.

9.14.1. Difracción de rayos X de $\text{Zr}_{(1-x-y)}\text{V}_x\text{Fe}_y\text{SiO}_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.2$

Los pigmentos de zircón-vanadio y zircón-hierro son muy conocidos, no así cuando se tienen pigmentos de zircón con doble sustitución de hierro y vanadio. La figura 9.28 muestra los difractogramas de las muestras con fórmula $\text{Zr}_{1-x-y}\text{V}_x\text{Fe}_y\text{SiO}_4$ comparado con el del zircón sintetizado, donde $x=0.25$ y la concentración de Fe varía $0.05 \leq y \leq 0.2$. Los tratamientos térmicos realizados se observan en el apéndice G.

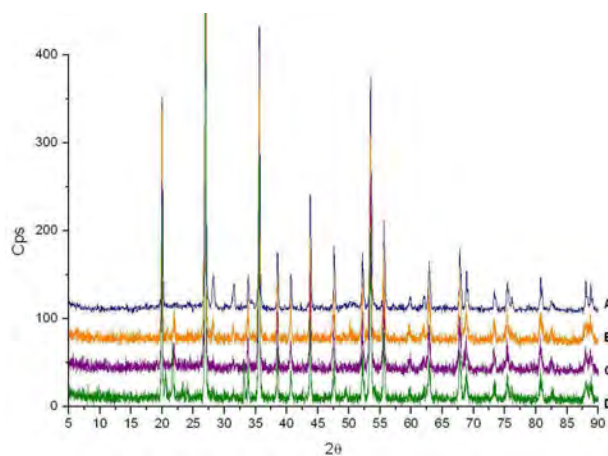


Figura 9.28: Comparación de los difractogramas del (A) zircón sintetizado, (B) $\text{Zr}_{0.7}\text{V}_{0.25}\text{Fe}_{0.05}\text{SiO}_4$, (C) $\text{Zr}_{0.65}\text{V}_{0.25}\text{Fe}_{0.1}\text{SiO}_4$, (D) $\text{Zr}_{0.55}\text{V}_{0.25}\text{Fe}_{0.2}\text{SiO}_4$; tratamiento térmico $1000^\circ\text{C}/72\text{h}$.

Los resultados de DRX muestran la formación de varias fases; zircón es la fase mayoritaria, SiO_2 en forma de tridimita y en forma de cristobalita y NaFeO_2 en cantidades mínimas, figura 9.29, esta última fase sólo aparece para la muestra con fórmula $\text{Zr}_{0.55}\text{V}_{0.25}\text{Fe}_{0.2}\text{SiO}_4$.

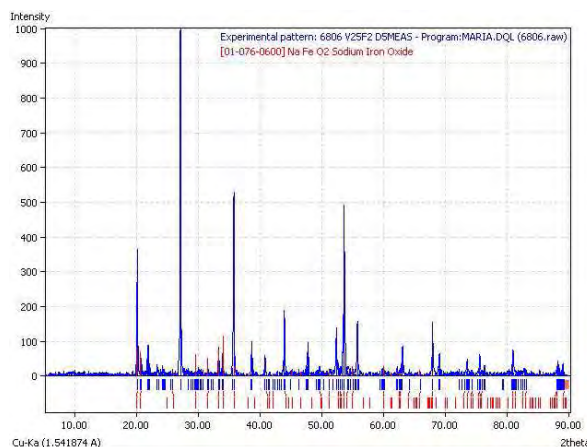


Figura 9.29: Difractograma de la composición $Zr_{0,55}V_{0,25}Fe_{0,2}SiO_4$, se identifica la fase $NaFeO_2$.

9.14.2. Espectroscopía de infrarrojo de $Zr_{0,7}V_{0,25}Fe_{0,05}SiO_4$

El estudio de IR sólo se le realizó a la composición $Zr_{0,7}V_{0,25}Fe_{0,05}SiO_4$; ya que en las composiciones anteriores sólo se ha estudiado IR cuando $y=0.05$.

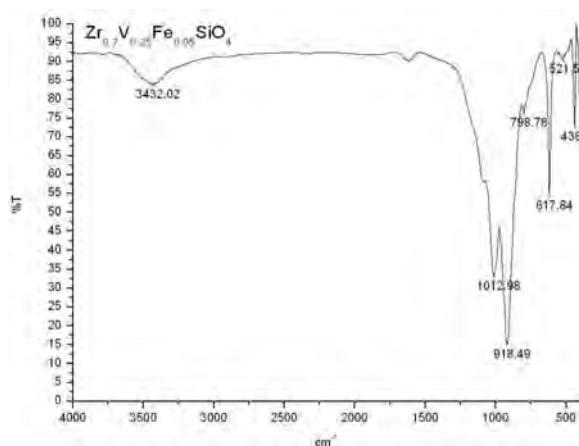


Figura 9.30: Espectro de infrarrojo de $Zr_{0,7}V_{0,25}Fe_{0,05}SiO_4$

Los resultados de IR muestran que las señales que aparecen en el espectro entran en el intervalo de las señales características del zircón: en 1012.98, 918.49, 617.84 y 438.19 cm^{-1} , como puede observarse, hay similitud con los espectros de $Zr_{0,65}V_{0,25}Ga_{0,1}SiO_4$, $Zr_{0,7}V_{0,25}In_{0,05}SiO_4$ y $Zr_{0,875}Fe_{0,125}SiO_4$.

9.14.3. Microscopia electrónica de barrido de $Zr_{0,7}V_{0,25}Fe_{0,05}SiO_4$

El estudio de MEB sólo se le realizó a la muestra con fórmula $Zr_{0,7}V_{0,25}Fe_{0,05}SiO_4$. Se observan aglomerados con partículas de morfología y tamaños homogéneos, las partículas se observan muy lisas y de forma esféricas. El tamaño de partícula estimado por medio del programa *Image-Pro Plus 3.0* es de $0.8428 \mu m$.

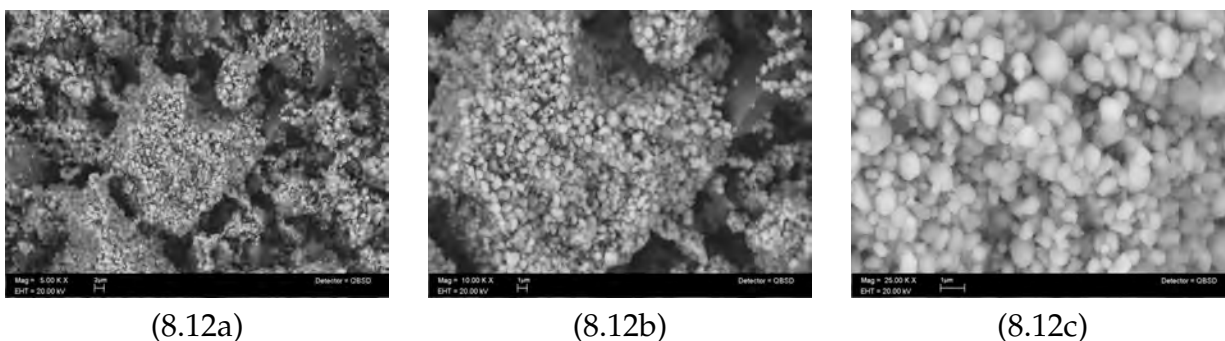


Figura 9.31: $Zr_{0,7}V_{0,25}Fe_{0,05}SiO_4$ (8.11a) aumento a 5K (8.11b) aumento a 10K (8.11c) aumento a 25K.

9.14.4. Colorimetría de $Zr_{(1-x-y)}V_xFe_ySiO_4$, $x = 0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.2$

La composición $Zr_{0,7}V_{0,25}Fe_{0,05}SiO_4$ muestra una coloración verde agua, las composiciones $Zr_{0,65}V_{0,25}Fe_{0,1}SiO_4$ y $Zr_{0,55}V_{0,25}Fe_{0,2}SiO_4$ muestran una coloración café, que se oscurece conforme aumenta la cantidad de Fe. A continuación se muestran los valores de x , y y z obtenidos a partir del colorímetro de Braive.

Tabla 9.7: Valores de x , y , z obtenidos a partir del colorímetro

Muestra	x	y	z
$Zr_{0,7}V_{0,25}Fe_{0,05}SiO_4$	0.3232	0.3650	0.3118
$Zr_{0,65}V_{0,25}Fe_{0,05}SiO_4$	0.3444	0.3483	0.3072
$Zr_{0,55}V_{0,25}Fe_{0,05}SiO_4$	0.3391	0.3396	0.3213

De acuerdo a los valores x, y, z ; la composición $Zr_{0,7}V_{0,25}Fe_{0,05}SiO_4$ se encuentra en la región azul/verde; las composiciones $Zr_{0,65}V_{0,25}Fe_{0,05}SiO_4$ y $Zr_{0,55}V_{0,25}Fe_{0,05}SiO_4$ están en la región amarilla/naranja.

9.14.5. Ensayos en la pasta cerámica de $Zr_{(1-x-y)}V_xFe_ySiO_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.2$

La aplicación en pasta cerámica muestra un cambio de color para las muestras con fórmula $Zr_{0,65}V_{0,25}Fe_{0,1}SiO_4$ y $Zr_{0,55}V_{0,25}Fe_{0,2}SiO_4$, pues antes de aplicarlos sobre la pasta se observan de color café claro, al aplicarlos en la pasta tanto en bajo como sobre vidriado, la muestra con fórmula $Zr_{0,65}V_{0,25}Fe_{0,1}SiO_4$ cambia a verde militar y la muestra con fórmula $Zr_{0,55}V_{0,25}Fe_{0,2}SiO_4$ el color café se oscurece; la muestra $Zr_{0,7}V_{0,25}Fe_{0,05}SiO_4$ conserva su color verde agua.

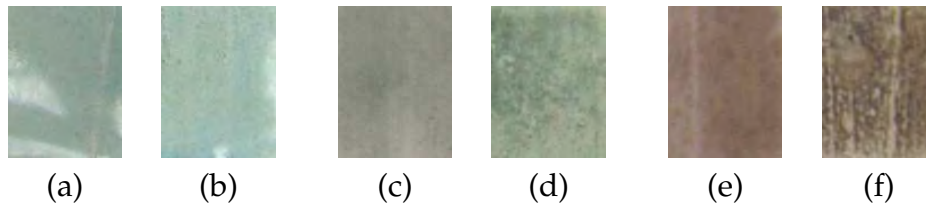


Figura 9.32: Tabletas de cerámica para el ensayo de los pigmentos de zircón/V codopado con Fe. **(a)** $Zr_{0,7}V_{0,25}Fe_{0,05}SiO_4$ bajo vidriado, **(b)** sobre vidriado. **(c)** $Zr_{0,65}V_{0,25}Fe_{0,1}SiO_4$ bajo vidriado, **(d)** sobre vidriado. **(e)** $Zr_{0,55}V_{0,25}Fe_{0,2}SiO_4$ bajo vidriado, **(f)** sobre vidriado.

La aplicación bajo vidriado se observa un color uniforme y liso, en la aplicación bajo vidriado se observa el color con áreas más claras y otras más oscuras.

9.15. Comentarios sobre la síntesis de $Zr_{(1-x-y)}V_xFe_ySiO_4$, $x=0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.2$

Las composiciones presentan una resistencia a la molienda comparable a la de $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$. La composición donde $x=0.05$ presenta un color verde agua, las composiciones con $x=0.1$ y $x=0.2$ presentan una coloración café, al aplicarlos en la pasta cerámica solo la composición de $x=0.05$ conserva su color, las otras dos composiciones el color cambian a verde oscuro. DRX muestra que hay presencia minoritarios de SiO_2 en forma de tridimita y en forma de cristobalita y $NaFeO_2$. El tratamiento térmico óptimo para todos los casos fue de $1000^\circ C/72h$.

9.16. Reacción de HfO_2 y SiO_2 y síntesis de $\text{Hf}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{SiO}_4$

El hafnio es un elemento químico muy relacionado con el zirconio. No se encontraron referencias relacionadas con HfSiO_4 dopado con vanadio. Se quiso sintetizar un pigmento isomorfo del zircón pero con hafnio, por lo que se decidió investigar su posible existencia. En la bibliografía sólo se encontró el PDF de HfSiO_4 el cuál es 77-1759.

La síntesis de HfSiO_4 se realizó a partir de la mezcla de los dos óxidos: HfO_2 y SiO_2 ; la síntesis de $\text{Hf}_{(0,75)}\text{V}_{0,25}\text{SiO}_4$ se realizó a partir de la mezcla de los tres óxidos: HfO_2 , SiO_2 y V_2O_5 , ambas síntesis se realizaron por fusión con sales, los tratamientos térmicos realizados se observan en el apéndice H.

9.16.1. Difracción de rayos X de HfSiO_4 y de $\text{Hf}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{SiO}_4$

La figura 9.33 muestra los difractogramas de ZrSiO_4 y $\text{Hf}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{SiO}_4$. La figura 9.34 muestra los difractogramas del zircón y la reacción para obtener HfSiO_4 .

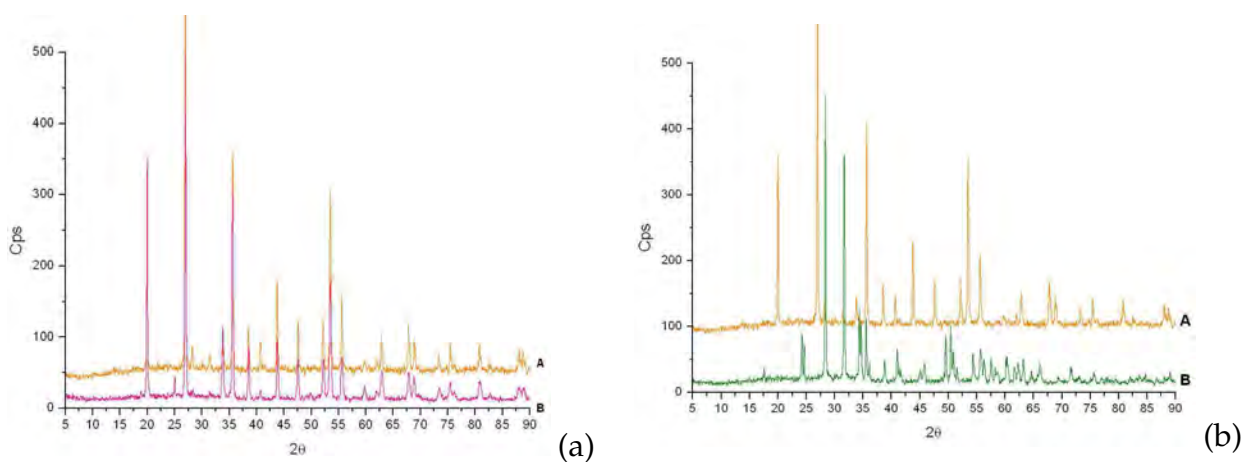


Figura 9.33: (a) Comparación de los difractogramas del (A) ZrSiO_4 sintetizado, (B) $\text{Hf}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{SiO}_4$, tratamiento térmico $1250^\circ\text{C}/72\text{h}$. (b) Comparación de los difractogramas del (A) ZrSiO_4 sintetizado, (B) Reacción de HfO_2 y SiO_2 , tratamiento térmico $1250^\circ\text{C}/72\text{h}$; se observan sólo las señales de HfO_2 .

En el difractograma (a) la señal a 25° de la escala de 2θ no fue identificada. En la reacción para obtener HfSiO_4 difractograma (b), al analizarlo por el programa *MATCH!* con el patrón de HfO_2 de tarjeta PDF de número 34-0104, se observa que hay un leve desplazamiento de las señales hacia ángulos menores de 2θ , por lo que es posible decir que se obtuvo una solución sólida de HfO_2 , figura 9.34.

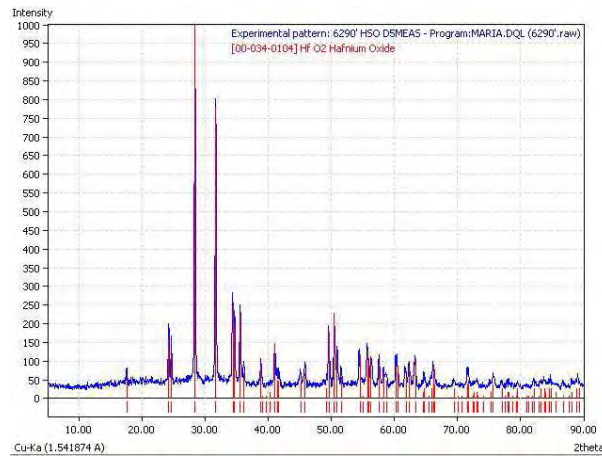
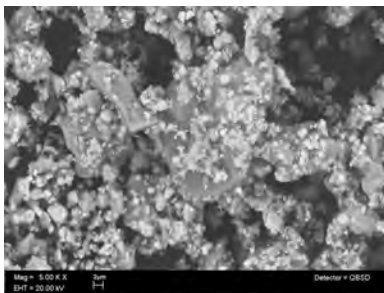


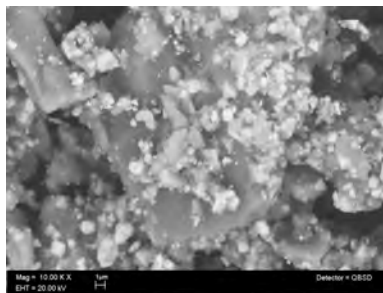
Figura 9.34: Comparación de la líneas del patrón de HfO_2 de la ficha PDF 34-0104 con el difractograma de la reacción entre SiO_2 y HfO_2 .

9.16.2. Microscopia electrónica de barrido de $\text{Hf}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{SiO}_4$

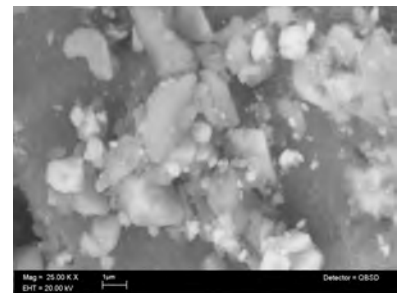
El estudio de MEB sólo para la muestra $\text{Hf}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{SiO}_4$. Se pueden observar al menos dos fases, una fase porosa y otra más lisa, la morfología y el tamaño de las partículas son muy diversas.



(8.12a)



(8.12b)



(8.12c)

Figura 9.35: $\text{Hf}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{SiO}_4$ (8.11a) aumento a 5K (8.11b) aumento a 10K (8.11c) aumento a 25K.

9.16.3. Colorimetría de $\text{Hf}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{SiO}_4$

El color obtenido es crema. Por medio del colorímetro de Braive se obtuvieron los valores de x, y y z , estos valores son; $x = 0.3366$, $y = 0.3543$, $z = 0.4788$. El color aparece en el área verde/amarilla/blanca.

Al aplicar las muestras en pasta cerámica se observa un color crema/blanco tanto bajo como sobre vidriado.

9.17. Comentarios sobre la reacción de HfO_2 y SiO_2 y la síntesis de $\text{Hf}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{SiO}_4$

La solución sólida de SiO_2 en HfO_2 presenta una coloración blanca, al aplicarlo en la pasta cerámica no se observa color. El compuesto presenta alta resistencia a la molienda, el tratamiento térmico óptimo fue de $1250^\circ\text{C}/96\text{h}$. La composición $\text{Hf}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{SiO}_4$ presenta alta resistencia a la molienda, es de color crema, DRX muestra las señales de ZrSiO_4 , cuyo patrón es similar al de HfSiO_4 . Al aplicarlo en la pasta cerámica se observa un color blanco/crema. El tratamiento térmico óptimo fue de $1250^\circ\text{C}/96\text{h}$.

9.18. Discusiones sobre el color

En el apéndice I se observan los difractogramas de la pasta cerámica y la pasta de vidriado utilizadas en este trabajo. La figura 12.1 muestra el difractograma de la pasta de vidriado; como se observa hay una mezcla de óxidos en donde el cuarzo se encuentra en mayor proporción; como se sabe el cuarzo es un polimorfo de SiO_2 por lo que pudo existir una reacción con algunos pigmentos y debido a esto el color cambia después de la aplicación del vidriado. Este es el caso de los pigmentos de zircón codopados con vanadio y aluminio que antes de aplicarles el vidriado, los colores eran amarillos y café y después de aplicarles el vidriado y meter a cocción el color cambia a verdoso.

En los demás casos, donde los colores azules se intensifican después de aplicarles el vidriado, podría deberse a que la intensidad del color azul está estrechamente relacionada con la cantidad de SiO_2 que se utiliza durante la síntesis[3].

La aplicación bajo vidriado ofrece pigmentos estables, de los cuales, los que se obtuvieron con mejor resultados son: los pigmentos con fórmula general $\text{Zr}_{1-x-y}\text{V}_x\text{Ga}_y\text{SiO}_4$ con $x = 0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.2$. El pigmento de aluminio de fórmula $\text{Zr}_{0,7}\text{V}_{0,25}\text{Al}_{0,05}\text{SiO}_4$. El pigmento de indio con fórmula $\text{Zr}_{0,7}\text{V}_{0,25}\text{In}_{0,05}\text{SiO}_4$. Los pigmentos con fórmula general $\text{Zr}_{1-x-y}\text{V}_x\text{Fe}_y\text{SiO}_4$ con $x = 0.25$, $0.05 \leq y \leq 0.2$. La aplicación sobre vidria ofrece los mismos pigmentos pero con apariencia grumosa, esto debido a su forma de aplicación.

En el caso de la pasta cerámica (figura 12.2) se observa que se tiene una mezcla de feldespatos, arcilla y cuarzo.

Capítulo 10

Conclusiones

- ❖ Se logró sintetizar el zircón, $ZrSiO_4$ con pequeñas impurezas del óxido ZrO_2 monoclinico, por reacción química en estado sólido usando $NaCl$ y NaF como fundentes, por medio de un tratamiento térmico de $1250^\circ C$ y 72 horas.
- ❖ Fueron sintetizados nuevos pigmentos cerámicos verdes basados en la estructura del zircón con fórmula general de $Zr_{1-x-y}V_xGa_ySiO_4$, con $x = 0.25$ y $0.05 \leq y \leq 0.25$. Las condiciones óptimas de síntesis fueron de $950^\circ C$ por 24 horas. Los pigmentos presentan termocromismo: a una temperatura de $950^\circ C$ se observan de color verde intenso, al bajar la temperatura cada composición va adquiriendo su color característico. En la aplicación sobre la pasta cerámica por la técnica de bajo vidriado se observan colores azul/verdosos; al aplicarlos sobre vidriado, los colores son menos intensos; el termocromismo desaparece.
- ❖ Fueron sintetizados nuevos pigmentos cerámicos azules claros basados en la estructura del zircón con fórmula general de $Zr_{1-x-y}Ga_xV_ySiO_4$, con $x = 0.25$ y $0.05 \leq y \leq 0.25$. Las condiciones óptimas de síntesis fueron de $950^\circ C$ por 24 horas. Al aplicarlos en la pasta cerámica, los colores tanto bajo como sobre vidriado se observan azules, sin embargo ésta tiene apariencia grumosa.
- ❖ La síntesis de los pigmentos con fórmula general $Zr_{1-x-y}V_xAl_ySiO_4$; $x=0.25$ y $0.05 \leq y \leq 0.2$ resultó en una mezcla de fases con la presencia principalmente del zircón/V y en forma mínima ZrO_2 monoclinico y $NaAlSi_3O_8$. Los colores obtenidos son azul (para $y= 0.05$)

amarillo ($y=0.01$) y guinda ($y=0.2$); al aplicarlos en la pasta cerámica para $y=0.05$ el color bajo vidriado se observa azul/verdoso y sobre vidriado azul; para $y=0.1$ el color bajo vidriado es verde amarillento y sobre vidriado verde; para $y=0.2$ el color bajo y sobre vidriado es amarillo claro.

- ❖ La síntesis de los pigmentos con fórmula general $Zr_{1-x-y}V_xIn_ySiO_4$, donde $x=0.25$ y $0.05 \leq y \leq 0.2$; presenta colores azul cielo, blanco y gris; el pigmento con fórmula $Zr_{0.7}V_{0.25}In_{0.2}SiO_4$ presenta una mezcla de fases; zircón/V es la fase mayoritaria, ZrO_2 monoclinico y $In_2Si_2O_7$ son fases minoritarias. La aplicación en la pasta cerámica cuando $y=0.05$ da colores azul/verdosos tanto bajo como sobre vidriado; para $y=0.1$ los colores son amarillo bajo vidriado y crema sobre vidriado; para $y=0.2$ se observa un color amarillo bajo vidriado y blanco sobre vidriado; en estos dos últimos casos la aplicación sobre vidriado da una textura grumosa.
- ❖ La síntesis de los pigmentos fórmula general $Zr_{1-x-y}V_xFe_ySiO_4$ donde $M=Fe$ y $0.05 \leq y \leq 0.2$; presenta una mezcla de fases zircón/Fe es la fase mayoritaria y $NaFeO_2$ en forma minoritaria, los colores obtenidos son verde y café. La aplicación en la pasta cerámica para $y=0.05$ da colores verde grisáceo bajo vidriado y verde agua sobre vidriado; en $y=0.1$ los colores son gris bajo vidriado y verde militar sobre vidriado; para $y=0.2$ se obtienen café rojizo bajo vidriado y café oscuro sobre vidriado; en estas dos últimas composiciones la aplicación sobre vidriado muestra un color moteado; la aplicación bajo vidriado muestra un color muy uniforme.
- ❖ Se encontró la dosificación adecuada para obtener el pigmento rosa coral de hierro-zircón y es cuando la fórmula corresponde a $Zr_{0.875}Fe_{0.125}SiO_4$.
- ❖ No se obtuvo el compuesto $HfSiO_4$ puro por el método de sales fundidas, sino que resultó una solución sólida de SiO_2 en HfO_2 a $1250^\circ C/72h$.
- ❖ El compuesto $Hf_{0.75}V_{0.25}SiO_4$ se obtuvo con cantidades minoritarias de HfO_2 y el color obtenido fue crema, el tratamiento térmico fue de $1250^\circ C/72h$. No se encontró ningún reporte de su existencia.
- ❖ Los tamaños de partícula estimados por el programa *Image-Pro Plus 3.0* de los pigmentos

con tamaño y forma homogénea están comprendidos entre los 0.7 y 0.8 μ m, por lo que cumple con algunas de las propiedades que los pigmentos de buena calidad exigen como: fuerza tintórea y brillo.

Tabla 10.1: Condiciones óptimas de síntesis.

Productos	T(°C)/t(h)
ZrSiO₄	1250/72
Zr_{0,75}V_{0,25}SiO₄	950/24
Zr_{0,7}V_{0,25}Al_{0,05}SiO₄	950/72
Zr _{0,65} V _{0,25} Al _{0,1} SiO ₄	—
Zr _{0,55} V _{0,25} Al _{0,2} SiO ₄	—
Zr_{0,7}V_{0,25}Ga_{0,05}SiO₄	950/24
Zr _{0,65} V _{0,25} Ga _{0,1} SiO ₄	950/24
Zr _{0,55} V _{0,25} Ga _{0,2} SiO ₄	950/24
Zr _{0,5} V _{0,25} Ga _{0,25} SiO ₄	950/24
Zr_{0,75}Ga_{0,25}SiO₄	950/24
Zr _{0,725} Ga _{0,25} V _{0,025} SiO ₄	950/24
Zr _{0,7} Ga _{0,25} V _{0,05} SiO ₄	950/24
Zr _{0,65} Ga _{0,25} V _{0,1} SiO ₄	950/24
Zr_{0,7}V_{0,25}In_{0,05}SiO₄	950/24
Zr _{0,65} V _{0,25} In _{0,1} SiO ₄	950/24
Zr _{0,55} V _{0,25} In _{0,2} SiO ₄	950/24
S · S · deSiO₂ en HfO₂	1250/96
Hf_{0,75}V_{0,25}SiO₄	1250/96
Zr_{0,875}Fe_{0,125}SiO₄	1000/72
Zr _{0,7} V _{0,25} Fe _{0,05} SiO ₄	1000/72
Zr _{0,65} V _{0,25} Fe _{0,1} SiO ₄	1000/72
Zr _{0,55} V _{0,25} Fe _{0,2} SiO ₄	1000/72

Capítulo 11

Apéndices

APÉNDICE A

Tabla 11.1: Productos sintetizados

Productos	P.M.
ZrSiO₄	183.3060
Zr_{0,75}V_{0,25}SiO₄	173.2355
Zr_{0,7}V_{0,25}Al_{0,05}SiO₄	170.0234
Zr _{0,65} V _{0,25} Al _{0,1} SiO ₄	166.8113
Zr _{0,55} V _{0,25} Al _{0,2} SiO ₄	160.3871
Zr_{0,7}V_{0,25}Ga_{0,05}SiO₄	172.1605
Zr _{0,65} V _{0,25} Ga _{0,1} SiO ₄	171.0854
Zr _{0,55} V _{0,25} Ga _{0,2} SiO ₄	168.9353
Zr _{0,5} V _{0,25} Ga _{0,25} SiO ₄	167.8603
Zr_{0,75}Ga_{0,25}SiO₄	177.9308
Zr _{0,725} Ga _{0,25} V _{0,025} SiO ₄	176.9237
Zr _{0,7} Ga _{0,25} V _{0,05} SiO ₄	175.9167
Zr _{0,65} Ga _{0,25} V _{0,1} SiO ₄	173.9026
Zr_{0,7}V_{0,25}In_{0,05}SiO₄	174.4153
Zr _{0,65} V _{0,25} In _{0,1} SiO ₄	175.5951
Zr _{0,55} V _{0,25} In _{0,2} SiO ₄	177.9547
HfSiO₄	270.5720
Hf_{0,75}V_{0,25}SiO₄	238.6850
Zr_{0,875}Fe_{0,125}SiO₄	178.8836
Zr _{0,7} V _{0,25} Fe _{0,05} SiO ₄	171.4666
Zr _{0,65} V _{0,25} Fe _{0,1} SiO ₄	169.6976
Zr _{0,55} V _{0,25} Fe _{0,2} SiO ₄	166.1597

APÉNDICE B

Tabla 11.2: Tratamientos térmicos y observaciones realizadas durante la síntesis del zircón.

Producto	Tratamiento térmico	Observaciones
ZrSiO ₄	1000°C/ 72h;	Pastilla dura, color blanco. los resultados de DRX muestran los reactivos reaccionando
	1100°C/72h;	Pastilla menos dura, color blanco; DRX muestra la reacción al 75 %
	1200°C/96h	Pastilla con dureza similar a la de Pastilla anterior, color blanco; DRX muestra la reacción al 95 %
ZrSiO ₄	1000°C/24h;	Pastilla muy dura, color blanco/crema
	1250°C/24h	Pastilla menos dureza, el color crema se acentúa
	1250°C/72h	Pastilla muy dura de color blanco, al moler se observa color crema, DRX más limpio

APÉNDICE C

Tabla 11.3: Tratamientos térmicos y observaciones realizadas durante la síntesis de $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$.

Producto	Tratamiento térmico	Observaciones
$Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$	950°C/24h	Pastilla menos dura a la del zircón y presenta termocromismo, de verde pasa a azul al bajar la temperatura , DRX zircón
	950°C/72h	Pastilla dura, similar a la del zircón, presenta termocromismo, DRX zircón
	1000°C/24h	Pastilla dura, similar a la del zircón, color azul (presenta termocromismo), DRX zircón

APÉNDICE D

Tabla 11.4: Tratamientos térmicos y observaciones realizadas durante la síntesis de $Zr_{(1-x-y)}V_xAl_ySiO_4$.

Producto	Tratamiento térmico	Observaciones
$Zr_{0,7}V_{0,25}Al_{0,05}SiO_4$	950°C/24h	Pastilla dura, similar a la del zircón, color verde/azul, DRX zircón
$Zr_{0,65}V_{0,25}Al_{0,1}SiO_4$	950°C/72h	Pastilla dura similar a la del zircón, color café, DRX zircón, aparecen señales diferentes
$Zr_{0,65}V_{0,25}Al_{0,1}SiO_4$	1000°C/24h	Pastilla, dura similar a la del zircón, color café oscuro, DRX zircón, aparecen señales diferentes
$Zr_{0,55}V_{0,25}Al_{0,2}SiO_4$	800°C/48h	Pastilla dura similar a la del zircón, color café oscuro, DRX zircón, aparecen señales diferentes
$Zr_{0,55}V_{0,25}Al_{0,2}SiO_4$	950°C/72h	Pastilla dura similar a la del zircón, color amarillo con manchas guindas
	1000°C/1h	Dureza menor, color amarillo, DRX zircón, aparecen señales diferentes
$Zr_{0,55}V_{0,25}Al_{0,2}SiO_4$	950/72h	Pastilla dura similar a la del zircón a $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$, color guinda con manchas amarillas
	1000/1h	Pastilla dura similar a la del zircón, color amarillo con manchas guindas
	950/24h	Pastilla dura similar a la del zircón, color amarillo, DRX zircón, algunas de las señales diferentes a zircón se intensifican

Tabla 11.5: Comportamiento del color

Muestra	Color antes de aplicarlo en la pasta cerámica	Color bajo vidriado	Color sobre vidriado
$Zr_{0,7}V_{0,25}Al_{0,05}SiO_4$	Verde azulado	Azul	Azul
$Zr_{0,65}V_{0,25}Al_{0,1}SiO_4$ 1000/24,	Café oscuro	Verde claro	Azul claro
$Zr_{0,65}V_{0,25}Al_{0,1}SiO_4$ 950/72,	Café	Verde claro	Azul claro
$Zr_{0,55}V_{0,25}Al_{0,2}SiO_4$ 800/48,	Café oscuro	Verdoso	Verde claro
$Zr_{0,55}V_{0,25}Al_{0,2}SiO_4$ 950/72,	Amarillo	Verdoso	Verde claro

APÉNDICE E

Tabla 11.6: Tratamientos térmicos y observaciones realizadas durante la síntesis de $Zr_{(1-x-y)}V_xGa_ySiO_4$

Producto	Tratamiento térmico	Observaciones
$Zr_{0,7}V_{0,25}Ga_{0,05}SiO_4$	950°C/24h	Pastilla dura similar a la del zircón, presenta termocromismo (verde intenso a azul cielo), DRX zircón
$Zr_{0,65}V_{0,25}Ga_{0,1}SiO_4$	950°C/24h	Pastilla dura similar a la del zircón, color verde/azul (termocromismo, de verde intenso a verde/azul), DRX zircón
$Zr_{0,55}V_{0,25}Ga_{0,2}SiO_4$	950°C/24h	Pastilla dura similar a la del zircón, color verde (termocromismo, el color verde se aclara), DRX zircón
$Zr_{0,5}V_{0,25}Ga_{0,25}SiO_4$	950°C/24h	Pastilla dura similar a la del zircón, color verde pálido, DRX, zircón
$Zr_{0,7}Ga_{0,25}V_{0,05}SiO_4$	950°C/24h	Pastilla dura similar a la del zircón a la anterior, azul pastel, DRX zircón
$Zr_{0,65}Ga_{0,25}V_{0,1}SiO_4$	950°C/24h	Pastilla dura similar a la del zircón, color azul, DRX zircón
$Zr_{0,55}Ga_{0,25}V_{0,2}SiO_4$	950°C/24h	Dureza menor, color azul cielo, DRX zircón
$Zr_{0,75}Ga_{0,25}SiO_4$	950°C/24h	Pastilla muy dura, color blanco, DRX señales diferentes al zircón
	950°C/72h	Pastilla muy dura, color blanco, DRX señales diferentes al zircón
	1000°C/24h	Pastilla muy dura, color blanco, DRX diferente al zircón

Tabla 11.7: Comportamiento del color

Muestra	Color antes de aplicarlo en la pasta cerámica	Color bajo vidriado	Color sobre vidriado
$Zr_{0,7}V_{0,25}Ga_{0,05}SiO_4$	Azul cielo	Azul verdoso	Azul
$Zr_{0,65}V_{0,25}Ga_{0,1}SiO_4$	Verde azulado	Azul	Azul
$Zr_{0,55}V_{0,25}Ga_{0,2}SiO_4$	Verde	Azul	Azul
$Zr_{0,5}V_{0,25}Ga_{0,25}SiO_4$	Verde pálido	Azul	Azul
$Zr_{0,7}Ga_{0,25}Va_{0,05}SiO_4$	Azul pastel	Azul pastel	Azul pastel
$Zr_{0,65}Ga_{0,25}V_{0,1}SiO_4$	Azul claro	Azul claro	Azul claro
$Zr_{0,55}Ga_{0,25}V_{0,2}SiO_4$	Azul cielo	Azul cielo	Azul cielo

APÉNDICE F

Tabla 11.8: Tratamientos térmicos y observaciones realizadas durante la síntesis de $Zr_{(1-x-y)}V_xIn_ySiO_4$

Producto	Tratamiento térmico	Observaciones
$Zr_{0,7}V_{0,25}In_{0,05}SiO_4$	950°C/24h	Pastilla muy dura, color azul cielo, DRX zircón
$Zr_{0,65}V_{0,25}In_{0,1}SiO_4$	950°C/24h	Pastilla muy dura, color blanco/amarillo, DRX
$Zr_{0,55}V_{0,25}In_{0,2}SiO_4$	950°C/24h	Pastilla muy dura color gris claro, DRX zircón con señales diferentes a este

Tabla 11.9: Comportamiento del color

Muestra	Color antes de aplicarlo en la pasta cerámica	Color bajo vidriado	Color sobre vidriado
$Zr_{0,7}V_{0,25}In_{0,05}SiO_4$	Azul cielo	Azul verdoso	Azul verdoso
$Zr_{0,65}V_{0,25}In_{0,1}SiO_4$	Blanco	Crema	Crema
$Zr_{0,55}V_{0,25}In_{0,2}SiO_4$	Grisaseo	Crema	Gris

APÉNDICE G

Tabla 11.10: Tratamientos térmicos y observaciones realizadas durante la síntesis de $Zr_{(1-x)}Fe_xSiO_4$ y $Zr_{(1-x-y)}V_xFe_ySiO_4$

Producto	Tratamiento térmico	Observaciones
$Zr_{0,95}Fe_{0,05}SiO_4$	1000°C/72h	Pastilla dura, color salmón
$Zr_{0,9}Fe_{0,1}SiO_4$	1000°C/72h	Pastilla dura, color salmón más intenso.
$Zr_{0,875}Fe_{0,125}SiO_4$	1000°C/72h	Pastilla extremadamente dura, color rosa coral, DRX señales del zircón y otras que no corresponden a éste.
$Zr_{0,85}Fe_{0,15}SiO_4$	1000°C/72h	Pastilla extremadamente dura, color café claro
$Zr_{0,8}Fe_{0,2}SiO_4$	1000°C/72h	Pastilla extremadamente dura, color guinda.
$Zr_{0,7}V_{0,25}Fe_{0,05}SiO_4$	1000°C/72h	Dureza promedio, color verde, DRX señales del zircón y otras.
$Zr_{0,65}V_{0,25}Fe_{0,1}SiO_4$	1000°C/72h	Dureza promedio, color café claro, DRX señales del zircón y otras.
$Zr_{0,55}V_{0,25}Fe_{0,2}SiO_4$	1000°C/72h	Dureza promedio, color café claro, DRX señales del zircón y otras.

Tabla 11.11: Comportamiento del color

Muestra	Color antes de aplicarlo en la pasta cerámica	Color bajo vidriado	Color sobre vidriado
$Zr_{0,95}Fe_{0,05}SiO_4$	Salmón claro	Salmón claro	Salmón claro
$Zr_{0,9}Fe_{0,1}SiO_4$	Salmón claro	Coral	Coral
$Zr_{0,975}Fe_{0,125}SiO_4$	Coral	Café claro	Café claro
$Zr_{0,85}Fe_{0,15}SiO_4$	Café claro	Café	Café
$Zr_{0,8}Fe_{0,2}SiO_4$	Guinda	Café oscuro	Café oscuro
$Zr_{0,7}V_{0,25}Fe_{0,05}SiO_4$	Verde	Verde agua	Verde agua
$Zr_{0,65}V_{0,25}Fe_{0,1}SiO_4$	Café claro	Verde sucio	Verde militar
$Zr_{0,55}V_{0,25}Fe_{0,2}SiO_4$	Café claro	Café rojizo	Café oscuro

APÉNDICE H

Tabla 11.12: Tratamientos térmicos y observaciones durante la síntesis de HfSiO_4 y $\text{Hf}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{SiO}_4$

Producto	Tratamiento térmico	Observaciones
HfSiO_4	1000°C/24h	Pastilla muy dura, color blanco, DRX muestra solo HfO_2 .
	1250°C/96h	Pastilla se observa brillante, muy dura, blanca, DRX de HfO_2
$\text{Hf}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{SiO}_4$	1000°C/24h	Pastilla muy dura, color crema.
	1250°C/96h	Pastilla color crema, DRX señales de zircón con otras que no corresponden con este.

Tabla 11.13: Comportamiento del color

Muestra	Color antes de aplicarlo en la pasta cerámica	Color bajo vidriado	Color sobre vidriado
$\text{Hf}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{SiO}_4$	Blanco	Blanco	Blanco
$\text{Hf}_{0,65}\text{V}_{0,25}\text{Hf}_{0,1}\text{SiO}_4$	Crema	Blanco	Blanco

APÉNDICE I

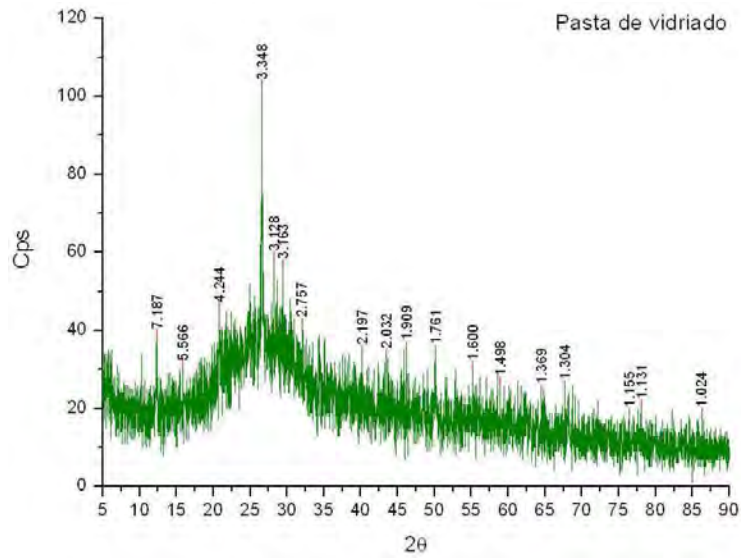


Figura 11.1: Difractograma de la pasta de vidrioado

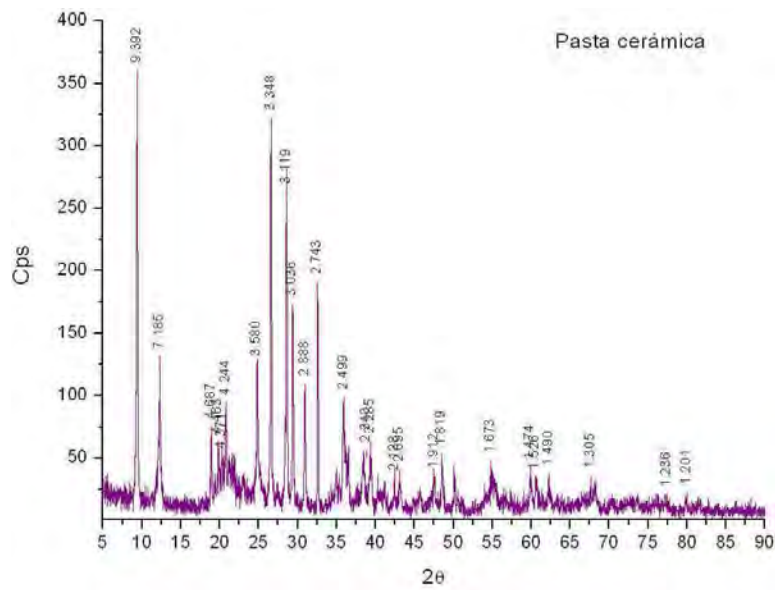


Figura 11.2: Difractograma de la pasta cerámica

Índice de cuadros

2.1. Cronología del uso de pigmentos cerámicos. [6]	3
2.2. Clasificación de los pigmentos inorgánicos conforme a su tipo de estructura cristalina.	11
2.3. Clasificación de los pigmentos inorgánicos blancos y negros	11
2.4. Clasificación de los pigmentos inorgánicos recomienda por los sistemas ISO y DIN.	12
2.5. Clasificación de los pigmentos coloridos	13
4.1. Radios ionicos de los iones utilizados en este estudio.	22
5.1. Parámetros de celda unitaria y coordenadas de los átomos del zircón.	25
6.1. Señales características del zircón de espectroscopia de IR de acuerdo a Gadsden Aric J.A., 1975[30]	36
8.1. Reactivos	46
8.2. Material para realizar la síntesis y su aplicación en el cuerpo cerámico	46
8.3. Equipos	46
8.4. Propiedades y toxicidades de los reactivos utilizados.	47
8.5. Propiedades y toxicidades de los reactivos utilizados. (<i>Continuación</i>)	48
9.1. Señales características para $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ de IR de acuerdo a Gadsden Aric J.A., 1975[30]	62
9.2. Valores de x, y, z obtenidos a partir del colorímetro	63
9.3. Valores de x, y, z obtenidos a partir del colorímetro de Braive.	67
9.4. Valores de x, y, z obtenidos a partir del colorímetro	70

9.5. Valores de x, y, z obtenidos a partir del colorímetro	74
9.6. Valores de x, y, z obtenidos a partir del colorímetro	78
9.7. Valores de x, y, z obtenidos a partir del colorímetro	82
10.1. Condiciones óptimas de síntesis.	91
11.1. Productos sintetizados	92
11.2. Tratamientos térmicos y observaciones realizadas durante la síntesis del zircón.	93
11.3. Tratamientos térmicos y observaciones realizadas durante la síntesis de Zr _{0,75} V _{0,25} SiO ₄	94
11.4. Tratamientos térmicos y observaciones realizadas durante la síntesis de Zr _(1-x-y) V _x Al _y SiO ₄	95
11.5. Comportamiento del color	96
11.6. Tratamientos térmicos y observaciones realizadas durante la síntesis de Zr _(1-x-y) V _x Ga _y SiO ₄	97
11.7. Comportamiento del color	98
11.8. Tratamientos térmicos y observaciones realizadas durante la síntesis de Zr _(1-x-y) V _x In _y SiO ₄	99
11.9. Comportamiento del color	99
11.10. Tratamientos térmicos y observaciones realizadas durante la síntesis de Zr _(1-x) Fe _x SiO ₄ y Zr _(1-x-y) V _x Fe _y SiO ₄	100
11.11. Comportamiento del color	101
11.12. Tratamientos térmicos y observaciones durante la síntesis de HfSiO ₄ y Hf _{0,75} V _{0,25} SiO ₄	102
11.13. Comportamiento del color	102

Índice de figuras

2.1. Partículas primarias, aglomerados y agregados	8
2.2. Diferencia entre cuerpos blancos, negros y coloridos con respecto a su comportamiento a la absorción de la luz.	14
3.1. Espectro electromagnético.	16
3.2. Círculo cromático.	18
4.1. Diagrama de fases del sistema NaCl-NaF.	20
4.2. Tipos de sustitución en una solución sólida, (a)sustitucional e (b)intersticial. . .	21
5.1. Estructura del tetraedro de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ que se encuentra en los nesosilicatos	24
5.2. Estructura cristalina del zircón, (a) modelo de esferas y barras y (b) representada con los tetraedros de (SiO_4)	25
5.3. Estructura del zircón, ZrSiO_4 , (a) y (b)se observan los dos tipos de poliedros que existen en la estructura, en rosa, el cubo distorsionado de Zr y en verde el tetraedro de (SiO_4) , (c) y (d) se observan los tetraedros aislados de (SiO_4) en verde y cada ion de Zr se observa en rosa, ambos casos en diferentes perspectivas. 26	
5.4. Distorsión del cubo para formar un dodecaedro o cubo distorsionado que mantiene los 8 vértices.	27
6.1. Diagrama de las partes que componen un colorímetro.	30
6.2. Estructura óptica del colorímetro de Braive.	31
6.3. Diagrama de cromaticidad CIE 1931	32
6.4. Geometría de un difractómetro de polvos. a) perspectiva, b) transversal	34
6.5. Modos de vibración de iones moleculares XO_4^{4-}	35

6.6. Columna del microscopio electrónico de barrido	37
6.7. Modo de formación de imagen en un microscopio electrónico de barrido.	38
8.1. Diagrama de flujo	50
9.1. Comparación del difractograma del zircón sintetizado por el método de fusión por sales con las líneas del patrón de difracción de la tarjeta PDF 6-266 de 1999[28].	52
9.2. Espectro de infrarrojo de $ZrSiO_4$	53
9.3. $ZrSiO_4$ (9.3a) aumento a 5K (9.3b) aumento a 10K (9.3c) aumento a 25K.	54
9.4. Comparación de los difractogramas de los productos sintetizados	
(A) zircón puro y	
(B) pigmento de zircón/vanadio, $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$	56
9.5. Espectro de infrarrojo de $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$	57
9.6. $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$ (9.6a) aumento a 5K (9.6b) aumento a 10K (9.6c) aumento a 25K.	57
9.7.	
(9.7a) $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$ bajo vidriado	
(9.7b) $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$ sobre vidriado.	58
9.8. Comparación de los difractogramas del pigmento zircón/V y las composiciones de	
(A) $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$;	
(B) $Zr_{0,65}V_{0,25}Al_{0,1}SiO_4$;	
C $Zr_{0,7}V_{0,25}Al_{0,05}SiO_4$;	
D $Zr_{0,55}V_{0,25}Al_{0,2}SiO_4$	60
9.9. Comparación de las líneas de la fase $NaAlSi_3O_8$ presente en las muestra $Zr_{(0,55)}V_{0,25}Al_{0,2}SiO_4$	61
9.10. Espectro de infrarrojo de $Zr_{0,7}V_{0,25}Al_{0,05}SiO_4$	61
9.11. $Zr_{0,7}V_{0,25}Al_{0,05}SiO_4$ (9.11a) aumento a 5K (9.11b) aumento a 10K (9.11c) aumento a 25K.	62

9.12. Tabletas de cerámica para el ensayo de los pigmentos de zircón/V codopados con aluminio.

- (a) $Zr_{0,7}V_{0,25}Al_{0,05}SiO_4$ bajo vidriado
- (b) sobre vidriado;
- (c) $Zr_{0,65}V_{0,25}Al_{0,1}SiO_4$ bajo vidriado
- (d) sobre vidriado;
- (e) $Zr_{0,55}V_{0,25}Al_{0,2}SiO_4$ bajo vidriado
- (f) sobre vidriado. 63

9.13. Comparación de los difractogramas del pigmento zircón/V y zircón/vanadio codopadas con galio.

- (A) $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$,
- (B) $Zr_{0,7}V_{0,25}Ga_{0,05}SiO_4$ aparece señal de SiO_2 en forma de cristobalita señalada con •[29];
- (C) $Zr_{0,65}V_{0,25}Ga_{0,1}SiO_4$,
- (D) $Zr_{0,55}V_{0,25}Ga_{0,2}SiO_4$,
- (E) $Zr_{0,5}V_{0,25}Ga_{0,25}SiO_4$,
- (F) $Zr_{0,45}V_{0,25}Ga_{0,3}SiO_4$ 65

9.14. Espectro de infrarrojo de $Zr_{0,65}V_{0,25}Ga_{0,1}SiO_4$ 66

9.15. $Zr_{0,7}Ga_{0,05}V_{0,25}SiO_4$ (a) aumento a 5K (b) aumento a 10K (c) aumento a 25K. . . 66

9.16. Tabletas de cerámica para el ensayo de los pigmentos de zircón/V codopados con galio.

- (a) $Zr_{0,7}V_{0,25}Ga_{0,05}SiO_4$ bajo vidriado
- (b) sobre vidriado;
- (c) $Zr_{0,65}V_{0,25}Ga_{0,1}SiO_4$ bajo vidriado
- (d) sobre vidriado;
- (e) $Zr_{0,55}V_{0,25}Ga_{0,2}SiO_4$ bajo vidriado
- (f) sobre vidriado;
- (g) $Zr_{0,5}V_{0,25}Ga_{0,25}SiO_4$ bajo vidriado
- (h) sobre vidriado. 67

9.17. Comparación de los difractogramas del pigmento zircón/V y las composiciones de zircón/Ga codopadas con V.

(A) $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$,

(B) $Zr_{0,7}Ga_{0,25}V_{0,05}SiO_4$,

(C) $Zr_{0,65}Ga_{0,25}V_{0,1}SiO_4$,

(D) $Zr_{0,55}Ga_{0,25}V_{0,2}SiO_4$; tratamientos térmicos de 950°C/24h. 69

9.18. Tabletas de cerámica para el ensayo de los pigmentos de zircón/Ga codopados con vanadio.

(a) $Zr_{0,7}Ga_{0,25}V_{0,05}SiO_4$ bajo vidriado

(b) sobre vidriado;

(c) $Zr_{0,65}Ga_{0,25}V_{0,1}SiO_4$ bajo vidriado

(d) sobre vidriado;

(e) $Zr_{0,55}Ga_{0,25}V_{0,2}SiO_4$ bajo vidriado

(f) sobre vidriado. 71

9.19. Comparación de los difractogramas del pigmento zircón/V y las composiciones zircón/vanadio codopadas con indio.

(A) $Zr_{0,75}V_{0,25}SiO_4$,

(B) $Zr_{0,55}V_{0,25}In_{0,2}SiO_4$,

(C) $Zr_{0,7}V_{0,25}In_{0,05}SiO_4$,

(D) $Zr_{0,65}V_{0,25}In_{0,1}SiO_4$ tratamiento térmico 1000°C/24h,

(E) $Zr_{0,65}V_{0,25}In_{0,1}SiO_4$ tratamiento térmico 1250°C/72h 72

9.20. Difractograma de la fase $In_2Si_2O_7$ presente en la composición $Zr_{0,55}V_{0,25}In_{0,2}SiO_4$. 73

9.21. Espectro de infrarrojo de $Zr_{0,7}V_{0,25}In_{0,05}SiO_4$ 73

9.22. $Zr_{0,7}V_{0,25}In_{0,05}SiO_4$ (a) aumento a 5K (b) aumento a 10K (c) aumento a 25K. . . . 74

9.23. Tabletas de cerámica para el ensayo de los pigmentos de zircón/In codopados con vanadio.

- (a) $Zr_{0,7}V_{0,25}In_{0,05}SiO_4$ bajo vidriado
- (b) sobre vidriado;
- (c) $Zr_{0,65}V_{0,25}In_{0,1}SiO_4$ bajo vidriado
- (d) sobre vidriado;
- (e) $Zr_{0,55}V_{0,25}In_{0,2}SiO_4$ bajo vidriado
- (f) sobre vidriado. 75

9.24. Comparación de los difractogramas del

- (A) zircón sintetizado y el
- (B) pigmento de zircón/hierro, $Zr_{0,875}Fe_{0,125}SiO_4$. Aparecen las señales de ZrO_2 . 76

9.25. Espectro de infrarrojo de $Zr_{0,875}Fe_{0,125}SiO_4$ 77

9.26. $Zr_{0,875}Fe_{0,125}SiO_4$ (8.11a) aumento a 5K (8.11b) aumento a 10K (8.11c) aumento a 25K. 77

9.27. Tabletas de cerámica para el ensayo de los pigmentos de zircón/Fe.

- (a) $Zr_{0,95}Fe_{0,05}SiO_4$ bajo vidriado,
- (b) sobre vidriado;
- (c) $Zr_{0,9}Fe_{0,1}SiO_4$ bajo vidriado,
- (d) sobre vidriado;
- (e) $Zr_{0,875}Fe_{0,125}SiO_4$ bajo vidriado,
- (f) sobre vidriado;
- (g) $Zr_{0,85}Fe_{0,15}SiO_4$ bajo vidriado,
- (h) sobre vidriado;
- (i) $Zr_{0,8}Fe_{0,2}SiO_4$ bajo vidriado,
- (j) sobre vidriado. 78

9.28. Comparación de los difractogramas del

- (A) zircón sintetizado,
- (B) $Zr_{0,7}V_{0,25}Fe_{0,05}SiO_4$,
- (C) $Zr_{0,65}V_{0,25}Fe_{0,1}SiO_4$,
- (D) $Zr_{0,55}V_{0,25}Fe_{0,2}SiO_4$; tratamiento térmico 1000°C/72h. 80

9.29. Difractograma de la composición $Zr_{0,55}V_{0,25}Fe_{0,2}SiO_4$, se identifica la fase $NaFeO_2$. 81

9.30. Espectro de infrarrojo de $Zr_{0,7}V_{0,25}Fe_{0,05}SiO_4$	81
9.31. $Zr_{0,7}V_{0,25}Fe_{0,05}SiO_4$ (8.11a) aumento a 5K (8.11b) aumento a 10K (8.11c) aumento a 25K.	82
9.32. Tabletas de cerámica para el ensayo de los pigmentos de zircón/V codopado con Fe.	
(a) $Zr_{0,7}V_{0,25}Fe_{0,05}SiO_4$ bajo vidriado,	
(b) sobre vidriado.	
(c) $Zr_{0,65}V_{0,25}Fe_{0,1}SiO_4$ bajo vidriado,	
(d) sobre vidriado.	
(e) $Zr_{0,55}V_{0,25}Fe_{0,2}SiO_4$ bajo vidriado,	
(f) sobre vidriado.	83
9.33. (a)Comparación de los difractogramas del	
(A) $ZrSiO_4$ sintetizado,	
(B) $Hf_{0,75}V_{0,25}SiO_4$, tratamiento térmico 1250°C/72h. (b) Comparación de los difractogramas del	
(A) $ZrSiO_4$ sintetizado,	
(B) Reacción de HfO_2 y SiO_2 , tratamiento térmico 1250°C/72h; se observan sólo las señales de HfO_2	84
9.34. Comparación de la líneas del patrón de HfO_2 de la ficha PDF 34-0104 con el difractograma de la reacción entre SiO_2 y HfO_2	85
9.35. $Hf_{0,75}V_{0,25}SiO_4$ (8.11a) aumento a 5K (8.11b) aumento a 10K (8.11c) aumento a 25K.	85
11.1. Difractograma de la pasta de vidriado	103
11.2. Difractograma de la pasta cerámica	103

Bibliografía

- [1] Vega Valerio A., *“La industria de la cerámica resiste el impacto”*, Alto Nivel de la ciudad de México, segundo semestre de 2004. Impresiones Aéreas S.A. de C.V.
- [2] www.bancomext.com, accesado 12 enero 2008.
- [3] A. H. Bertelle, J. G. Velázquez, O. A. Díaz y M. E. Ordóñez, *“La calidad de los pigmentos cerámicos”*, Area de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. ARGENCOLOR 1996, Tercer congreso argentino del color; Organizado por el Grupo Argentino del Color y la Universidad Nacional de Córdoba, 20-22 mayo 1996, Huerta Grande, Córdoba.
- [4] Herbst W., Hunger K., *Industrial inorganic pigments*, Ed. Gunter Buxbaum, 2th edition, (1997), cap. 1.
- [5] Piña Pérez Cira, *Pigmentos ceramicos*, Cuadernos de posgrado 5, México, UNAM, Facultad de Química, División de Estudios de Posgrados (1982), pp. 107-124.
- [6] Fleming Payne Henry, *Tecnología de pinturas*, Blume, 1ra edición (1973), pag. 4.
- [7] Bondioli F., Manfredini e A.P. Novates de Oliveira, *Pigmentos inorganicos: Proyecto, producción y aplicación industrial*, Julio/Diciembre, 1998, pp 13-17.
- [8] Mimani T., Ghosh S., *Combustion synthesis of cobalt pigments: Blue and pink*, Current Science, 78 [7] (2000) 892-896.
- [9] Herbst W., Hunger K., *Industrial inorganic pigments*, Ed. Gunter Buxbaum, 2th edition (1997), cap. 3.

- [10] Völz Hans G., *Industrial color testing, fundamentals and technique* VCH, 1st edition (1995), p 3.
- [11] Niesert A., Sievers R. et al, *Preparation and optical absorption of zircons, co-doped with vanadium and rare earth elements*, *Solid State Science* 6 (2004) 1149-1154.
- [12] Del Nero G., Cappelletti G., et el, *Yellow Pr-zircon pigments, the role of praseodymium of the mineralizer*, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 3603-3611.
- [13] Moreno Real Laureano, Pozas Romo Rafaela, *El color de los sólido inorgánicos*, SPIN CERO, Cuadernos de Ciencia, 9 (2005) 102-108.
- [14] Van der Put Paul., *The inorganic chemistry of materials*, Plenum Press, New York, 1998, pp. 286-288.
- [15] West Anthony R., *Solid State Chemistry and its applications*, John Wiley and sons (1984), capítulo 1.
- [16] West Anthony R., *Solid State Chemistry and its applications*, John Wiley and sons (1984), pp. 230-236.
- [17] Wyckoff Ralph W.G., *Crystal structures*, Florida, 2da edición (1981), pp. 14-16.
- [18] Pascal Paul, *Nouveau traité de chimie minérale*, Deuxiem fascicule, tomo VIII, Paris (1965), pp. 111-112.
- [19] Cornelius Klein , Hurlbut Cornelius S., *Manual of mineralogy*, John Wiley and sons. 20th ed. (1977), p. 378.
- [20] Niesert A., Hanrath M., et al, *Theoretical study of the polarized electronic absorption spectra of vanadium-doped zircon*, *Journal of Solid State Chemistry*, 169 (2002) 6-12.
- [21] Braive Instruments, *Colouer Difference Measuring Instrument. Micro Color, Operating Instruction*; Edition 4, p. 5.
- [22] Martín Marcos Alfonso, *Colorimetría aplicada a la televisión*, Dpto. de publicaciones de la E.U.I.T. de telecomunicaciones, Madrid (1996), capítulo 3.

- [23] Castellanos Román María Asunción, *Difracción de rayos X: método de polvos Cuadernos de posgrado 9*, Química inorgánica VI, Ed. UNAM, (1990).
- [24] Nyquist Richard A., Kagel Ronald O., *Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45 cm^{-1})*, Academic Press. Inc., USA (1971).
- [25] Huanosta Tera Alfonso, *Para entender cómo se forma una imagen de electrones*, Ciencia Nicolaita 27 (2001) 107-118.
- [26] López Tessy, Martínez Ana, *El mundo mágico del vidrio*, La Ciencia, Fondo de Cultura Económica, (1994).
- [27] Hawley, *Diccionario de química y de productos químicos*, Ediciones Omega S.A., Barcelona (1993).
- [28] Powder Diffraction File, Inorganic Phases, *International Centre for Diffraction Data*, USA (1999).
- [29] Pradhan S. K., Sinha M., *Microstructure characterization of nanocrystalline $ZrSiO_4$ synthesized by ball-milling and high-temperature annealing*, J. Appl. Cryst. 38 (2005) 951-957.
- [30] Gadsden Aric J.A., *Infrared Spectra of Minerals and Related*, Butter Worth Group (1975), p. 162.
- [31] Berry F.J., Eadon D., et al, *Iron-doped zircon: mechanism of formation*, Journal of materials science **34** (1999) 3631-3638.
- [32] Bondioli F., Bonamartini A., et al, *Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) Investigation of the Reaction Mechanism in Praseodymium-Doped Zircon*, J. Am. Ceram. Soc., 83 [6] (2000) 1518–1520.
- [33] Ocaña Manuel, González Felipe Agustín, *Spectroscopic Studies on the Localization of Vanadium (IV) in Vanadium-Doped Zircon Pigments*, J. Am. Ceram. Soc 81[2] (1998) 395-400.
- [34] Batchelor R., *Modern inorganic pigments*, Brit. Ceram. Soc., York, 3rd April 1974, 297-301.