



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ELABORACIÓN DE PIGMENTOS CERÁMICOS DE ALTA
TEMPERATURA POR EL MÉTODO CLÁSICO DE
ESTADO SÓLIDO, Y SU APLICACIÓN**

TESIS DE LICENCIATURA.

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

DIEGO RENATO JEREZ MORALES

MÉXICO, D.F. 2010





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: **Profesor: Dra. Cira Piña Pérez**

VOCAL: **Profesor: Dr. Hugo Torrens Miquel**

SECRETARIO: **Profesor: Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez**

1^{er} SUPLENTE: **Profesor: Dr. Baldomero Gómez Reyes**

2^o SUPLENTE: **Profesor: Dr. Carlos Cosío Castañeda**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIDAD DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE QUIMICA. DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGÁNICA. UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ASESOR DEL TEMA: **Dra. Cira Piña Pérez**

(nombre y firma)

SUSTENTANTE : **DIEGO RENATO JEREZ MORALES**

(nombre (s) y firma (s))

A mi mamá y papá

A mi abuelita

A mis hermanos y hermana

A mis maestras y maestros

A mis amigas y amigos

Por todo lo que he aprendido de ustedes. Gracias

Agradezco especialmente a la Dra. Cira Piña Pérez y a los miembros de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química de la UNAM de los laboratorios de DRX y MEB Cecilia Salcedo e Iván Puente, respectivamente, y Manuel Aguilar Franco *por* su apoyo y ayuda para la realización de este trabajo.

*“El color es donde nuestro cerebro
y el universo se encuentran”*

Paul Klee

Índice de contenido

Lista de abreviaturas.....	1
1. Introducción.....	2
2. Objetivos.....	3
3. Antecedentes.....	4
3.1. Características de los pigmentos cerámicos.....	4
3.2 Clasificación de los pigmentos cerámicos.....	5
3.3. Luz y Color.....	8
Fuentes de luz.....	8
El objeto.....	9
Detector-Interprete (Ojo-Cerebro)	12
Modificación de la luz para producir color.....	13
3.4. Teoría del campo cristalino.....	14
TCC con simetría octaédrica.....	14
TCC con simetría cúbica.....	16
Factores que afectan la separación energética inter-orbital, D.....	18
3.5. Cristalografía.....	21
Número de coordinación.....	21
Sistemas cristalinos y redes de Bravais.....	21
3.6. Reacciones de estado sólido.....	28
3.7. Industria cerámica.....	31
Materiales cerámicos	31
Aspectos económicos de las cerámicas tradicionales (INEGI, 2004).....	33
4. Parte experimental.....	38
4.1. Materiales y reactivos utilizados.....	38
Materiales.....	38
Reactivos.....	38
4.2. Método experimental para síntesis de pigmentos.....	40
Cálculos.....	41

5. Resultados, análisis, discusión y estudio de factibilidad.....	43
5.1 Descripción de los sistemas obtenidos.....	43
5.2. Análisis de resultados.....	46
5.6 Discusión.....	77
5.7 Estudio de factibilidad de una planta productora de pigmentos cerámicos..	83
6. Conclusiones.....	86
Apéndices.....	89
Apéndice A - Técnicas Instrumentales.....	89
Apéndice B – Términos espectroscópicos.....	92
Apéndice C - Fotos de los pigmentos.....	93
Bibliografía.....	95

Lista de abreviaturas

DCMA: Dry Color Manufacturers Association (Asociación de Fabricantes de Colores Secos).

DRX: Difracción de rayos X.

DRXP: Difracción de rayos X en polvos.

EECC: Energía de estabilización del campo cristalino.

EUA: Estados Unidos Americanos.

EPL: Estado productor líder.

MEB: Microscopia electrónica por barrido.

PBT: Producción bruta total.

PDRX: Patrón(es) de difracción de rayos X .

RD: Reflectancia difusa.

TCC: Teoría del campo cristalino.

1. Introducción

El color es un instrumento de expresión, por lo que siempre se encontrarán personas en la búsqueda de colores adecuados para expresar sus ideas. Casi toda superficie puede ser coloreada por diversos procesos, pero la durabilidad del color y la viabilidad dependen del tipo de material del cual está formada la superficie y de las condiciones a las cuales se exponga.

Los pigmentos son sustancias que absorben o reflejan luz visible, normalmente con un alto poder cubriente. Es decir, que una pequeña cantidad de pigmento es capaz de cubrir una gran superficie.

Los materiales cerámicos sufren tratamientos térmicos para poder obtener las propiedades que se desean alcanzando normalmente temperaturas entre 900 y 1300°C. Cerca de los 900°C se tiene una considerable variedad de pigmentos que soportan ese grado de calor sin descomponerse, pero a 1300°C esa variedad se reduce bastante.

Una mayor variedad de pigmentos capaces de soportar temperaturas cercanas a 1300°C, permitirá tener más formas de expresión en materiales cuyas principales ventajas son su resistencia (mecánica, química y térmica) y su dureza. Nuevos pigmentos podrían ser superiores en alguna propiedad, dureza por ejemplo, respecto a los ya conocidos.

Los pigmentos preparados en este trabajo se hicieron mediante el método clásico de estado sólido. Para estudiar la cristalografía de los pigmentos se usó la técnica de difracción en polvos de rayos X (DRX), para estudiar el tamaño y forma de los cristales se usó microscopía electrónica de barrido (MEB) y para analizar la cantidad de luz visible absorbida se usó la espectroscopia de reflectancia difusa (RD-Vis).

La obtención de nuevos pigmentos se basan en hospedar un ion cromóforo en diversas estructuras cristalinas con el objeto de modificar las propiedades del mismo y así obtener nuevos colores, y de esta forma comprender las modificaciones que sufren los iones de este tipo.

Para poder darnos una idea del potencial de estos nuevos pigmentos analizaremos el mercado en México que consume pigmentos inorgánicos, localizaremos las principales zonas y actividades donde son usados, y además se estudiara la factibilidad de emprender en la fabricación de pigmentos cerámicos.

2. Objetivos

- Conocer la gama actual disponible de pigmentos cerámicos.
- Comprender los fenómenos por los cuales se origina el color de los objetos.
- Utilizar y comprender el método de estado sólido para la elaboración de pigmentos cerámicos.
- Analizar los pigmentos cerámicos a través de las técnicas instrumentales de difracción de rayos X en polvos (DRXP), microscopia electrónica de barrido (MEB) y reflectancia difusa (RD).
- Incrementar la paleta de colores de alta temperatura en base a las estructuras cristalinas ya existentes.
- Estudiar la factibilidad de una planta productora de pigmentos cerámicos.

3. Antecedentes

3.1. Características de los pigmentos cerámicos.

Los pigmentos cerámicos son compuestos inorgánicos cristalinos capaces de proporcionar color, resistir temperaturas elevadas ($>800^{\circ}\text{C}$), es decir, que sean estables química y estructuralmente mientras se someten a procesos térmicos, y por tanto a temperatura ambiente. Deben de ser insolubles en materiales vítreos y no modificar propiedades mecánicas, de resistencia o químicas de los materiales con los que se ponga en contacto.

Se usan con la finalidad de colorear productos tales como utensilios de cocina, esmaltes de porcelana, mobiliario sanitario y productos estructurales entre otros, por esta razón es que las principales propiedades de un pigmento son ópticas, es decir: color, saturación y refracción. La estabilidad al calor y a la luz, la resistencia química y dispersión de un pigmento son propiedades secundarias. Dependiendo de la concentración de los componentes de un sistema se pueden obtener estructuras que varían significativamente unas de otras. Se pueden obtener nuevos colores cambiando los componentes de estas estructuras.

Los pigmentos disponibles son por lo común óxidos metálicos, los cuales suelen ser clasificados de acuerdo a su estructura o de acuerdo a su color (rojo, anaranjado, café, etc.) o de acuerdo al uso que se les da (opacificante, abrillantador, lustrador) (*Eppler, 1986, págs. 545 y 546*). La excepción más importante son los pigmentos de sulfoseleniuro de cadmio porque es posible obtener tonos rojos brillantes, aunque son más usados en vidrio que en cerámica y su elaboración es complicada y delicada, y además se descomponen a bajas temperaturas. Otras excepciones son los pigmentos metálicos coloidales, que realizan la coloración en base a la dispersión de Raleigh.

Los mejores pigmentos cerámicos son completamente insolubles en materiales cerámicos y la forma más común de aplicarlos es por dispersión. También se pueden aplicar algunos pigmentos, cuando pueden disolverse, mediante precipitación. La solubilidad del pigmento se modifica con la temperatura, incrementándose la solubilidad proporcionalmente con la temperatura. El método de precipitación con el cual se aplican los pigmentos de sulfoseleniuro de cadmio es menos usado que el de dispersión pues produce resultados menos repetibles, y consiste en encapsular el pigmento de sulfoseleniuro de cadmio para hacerlo insoluble en el material.

3.2 Clasificación de los pigmentos cerámicos.

La asociación de fabricantes de colorantes secos (DMCA, Dry Color Manufacturers Association) clasificó los colorantes en cinco formas: *tipo de estructura cristalina, color, uso, composición elemental, nombre y número del índice de color*. La clasificación DMCA fue publicada por la sociedad británica de tintoreros y coloristas y la asociación americana de químicos textiles y coloristas. De acuerdo a su uso existen tres clases de pigmentos: para cerámicas, para pinturas y para polímeros, siendo de nuestro interés solo la primera.

La clasificación DCMA de óxidos consta de 14 grupos estructurales que incluyen los pigmentos cerámicos usados industrialmente en los Estados Unidos Americanos, EUA; uno de los grupos más importante en esta clasificación son las espinelas que tienen la variedad de colores más amplia. Los pigmentos que pertenecen a un mismo grupo normalmente tienen la ventaja de ser compatibles física y químicamente.

La clasificación por color se hace en 9 categorías principales, las cuales son: purpuras-violeta, azul, verdes, amarillos, rojos, beige (café claro), café, grises y negros; la mayoría de pigmentos clasificados como rojos son rosas. De acuerdo a la clasificación por composición se listan 24 elementos como el aluminio y el circonio. El índice del color es una obra completa, que incluye todos los colorantes sintéticos y naturales, orgánicos e inorgánicos, tintes y pigmentos, además está bien referenciado, es complejo, no fácil de usar y se actualiza constantemente.

La mayoría de la gente no sabe que para cerámicas hay 51 colores básicos. Se estima que el ojo humano es capaz de distinguir nueve millones de colores, sin embargo, la mayoría de la gente no puede nombrar más de 20.

La mayoría de los pigmentos de hoy en día están basados en los elementos con número atómico de 20 a 30 y los más fuertes en los elementos de transición de múltiple valencia. No es frecuente que se introduzcan nuevos colorantes cerámicos. Los pigmentos de circonio, titanio y bismuto- vanadio son los tres últimos grupos importantes que se han desarrollado. Es de esperarse que los ceramistas y comerciantes buscarán colorantes más fuertes, brillosos y más limpios, buscando costos bajos para aumentar la rentabilidad y que además sean ecológicos y seguros. En adición los colorantes deben de poder ser presentadas en pinturas que sean estables, fáciles de aplicar, seguras para el usuario y debería de poderse

aplicar por diversas técnicas. El desarrollo de impresores de transferencia para reducir problemas a través de un mejor control hará que el usuario prefiera este tipo de sistemas en el futuro, pues se minimiza la habilidad requerida para decoración y se reduce el desperdicio de pintura al lograr colores satisfactorios que no salgan de las especificaciones (Stearfield, 1990, págs. 177-180).

Tabla 1. Clasificación DCMA de pigmentos inorgánicos de óxidos metálicos.

Grupo cristalino	Nombre pigmento	Formula basica	Número DCMA
Badeleyita	Badeleyita amarilla de circonio-vanadio	$(Zr,V)O_2$	1-01-4
Borato	Borato púrpura de cobalto-magnesio	$(Co-Mg)_2Be_2O_3$	2-02-1
Corindón-Hematita	Corindón rosa de cromo-alúmina	$(Al,Cr)_2O_3$	3-03-5
	Corindón rosa de manganeso-alúmina	$(Mn,Cr)_2O_3$	3-04-5
	Hematita verde oscura de cromo	Cr_2O_3	3-05-3
	Hematita café de hierro	Fe_2O_3	3-06-7
Granate	Granate verde victoria	$Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$	4-07-3
Olivino	Olivino azul de silicato de cobalto	Co_2SiO_4	5-08-2
	Olivino verde de silicato de níquel	Ni_2SiO_4	5-45-3
Periclasa	Periclasa gris de cobalto-níquel	$(Co,Ni)O$	6-09-8
Fenacita	Fenacita azul de silicato de cobalto-zinc	$(Co,Zn)_2SiO_4$	7-10-2
Fosfato	Fosfato violeta de cobalto	$Co_3(PO_4)_2$	8-11-1
	Fosfato violeta de cobalto-litio	$CoLiPO_4$	8-12-1
Priderita	Priderita verde-amarillo de titanio-bario-níquel	$2NiO \cdot 3BaO \cdot 17TiO_2$	9-13-4
Pirocloro	Pirocloro amarillo de antimonio-plomo	$Pb_2Sb_2O_7$	10-14-4
Rutilo-Casiterita	Rutilo Amarillo de níquel-titanio-antimonio	$(Ti,Ni,Sb)O_2$	11-15-4
	Rutilo Amarillo de níquel-titanio-niobio	$(Ti,Ni,Nb)O_2$	11-16-4
	Rutilo café claro de titanio-cromo-antimonio	$(Ti,Cr,Sb)O_2$	11-17-6
	Rutilo café clarode titanio-cromo-niobio	$(Ti,Cr,Nb)O_2$	11-18-6
	Rutilo café claro de titanio-cromo-tungsteno	$(Ti,Cr,W)O_2$	11-19-6
	Rutilo café claro de titanio-cromo-manganeso	$(Ti,Mn,Sb)O_2$	11-20-6
		$(Ti,V,Sb)O_2$	11-21-8
	Casiterita amarilla de vanadio-estaño	$(Sn,V)O_2$	11-22-4
	Casiterita orquídea de estaño-cromo	$(Sn,Cr)O_2$	11-23-5
	Casiterita gris de estaño-antimonio	$(Sn,Sb)O_2$	11-24-8
	Café titanio-antimonio-cromo-manganeso	$(Ti,Mn,Cr,Sb)O_2$	11-46-7
Rutilo café de niobio-titanio-manganeso	$(Ti,Mn,Nb)O_2$	11-47-7	
Esfena	Esfena rosa estaño-cromo	$CaO \cdot SnO_2 \cdot SiO_2 \cdot Cr_2O_3$	12-25-5

En la tabla 1 se presenta la clasificación de los pigmentos inorgánicos de óxidos metálicos realizada por la DCMA (Monrós, 2003, págs. 18-22). Esta clasificación enlista 51 pigmentos usados en cerámica. El número DCMA es una clave que resume la estructura cristalina, el número de índice y el color; la primera cifra de esta clave se debe a la estructura cristalina; la cifra de en medio indica su lugar en orden alfabético dentro de la lista; y la tercera cifra se asigna de acuerdo al color del pigmento. En la lista el número de color va del uno al nueve, de acuerdo a la clase de color mencionadas con anterioridad, los números del 1 al 5 van desde un tono violeta hasta un tono rojo arcoíris, el 6 y 7, respectivamente, para café claro y oscuro, el 8 para grises y finalmente el 9 para pigmentos negros. Observe que solo son 14 estructuras las que describen a los 51 pigmentos inorgánicos, que son los más usados.

Tabla 1 (Continua).

Grupo cristalino	Nombre pigmento	Formula basica	Número DCMA
Espinela	Espinela azul de aluminato de cobalto	CoAl_2O_4	13-26-2
	Espinela azul-gris de estaño-cobalto	Co_2SnO_2	13-27-2
	Espinela azul de aluminato de cobalto-zinc	$(\text{Co,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$	13-28-2
	Espinela azul-verde de cromita de cobalto	$\text{Co}(\text{Al,Cr})\text{O}_4$	13-29-2
	Espinela verde de cromita de cobalto	CoCr_2O_4	13-30-3
	Espinela verde de titanato de cobalto	Co_2TiO_4	13-31-3
	Espinela rosa dealumina-cromo-zinc	$\text{Zn}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$	13-32-5
	Espinela café cromita de hierro	$\text{Fe}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$	13-33-7
	Espinela café de titanio-hierro	Fe_2TiO_4	13-34-7
	Espinela café de ferrita de níquel	NiFe_2O_4	13-35-7
	Espinela café cromita de hierro-zinc	ZnFe_2O_4	13-36-7
	Espinela negra cromita de cobre	$(\text{Zn,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$	13-37-7
	Espinela negra cromita de cobre	CuCr_2O_4	13-38-9
	Espinela negra cobalto-hierro	$(\text{Fe,Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$	13-39-9
	Espinela negra cromita de cobalto-hierro	$(\text{Co,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$	13-40-9
	Espinela negra ferrita de manganeso	$(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Mn})$	13-41-9
	Espinela café de cromo-hierro-manganeso	$(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Cr,Mn})_2\text{O}_4$	13-48-7
	Espinela azul de alumina-estaño-cobalto	$\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{Co}_2\text{SnO}_4$	13-49-2
	Espinela negra de cromo-hierro-níquel	$(\text{Ni,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$	13-50-7
Espinela café de cromo-manganeso-zinc	$(\text{Zn,Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$	13-51-7	
Zircon	Zircon azul vanadio-zirconio	$(\text{Zr,V})\text{SiO}_4$	14-42-2
	Zircon amarillo praseodimio-zirconio	$(\text{Zr,Pr})\text{SiO}_4$	14-43-4
	Zircon rosa hierro-zirconio	$(\text{Zr,Fe})\text{SiO}_4$	14-44-5

3.3. Luz y Color.

(Orna, 1980, págs. 256-258)

Teoría moderna del color

Cuando un rayo de sol se hace pasar a través de un prisma, colocado en un cuarto oscuro, la luz al pasar del otro lado del prisma surgen una serie de rayos de luz de colores (rojo, anaranjado, amarillo, verde, azul y violeta). Newton concluyó de sus experimentos que la luz del sol consiste de una mezcla de colores observados y que el prisma tiene la capacidad de dispersar esta luz en los colores diferentes que lo constituyen, ya que los colores viajan a distintas velocidades en el material del prisma y además tienen diferentes ángulos de refracción.

La luz es energía de una forma especial conocida como radiación electromagnética, que es resultado de la combinación de un campo eléctrico y uno magnético oscilantes y que es capaz de propagarse en el vacío. Una característica propia de toda radiación electromagnética es la frecuencia del campo de oscilación, ν , que resulta invariante cuando la onda viaja a través de cualquier medio. La frecuencia es relacionada con la velocidad de la luz, c , y la longitud de onda, λ , y se relacionan por la ecuación $\nu\lambda=c$. La frecuencia se relaciona con la energía de acuerdo a la ecuación de Einstein-Planck, $E=h\nu$, para cualquier radiación electromagnética, donde h es la constante de Planck $h=4.136 \times 10^{-15}$ eV s.

La energía de la radiación electromagnética varía desde al menos 10^{-5} eV hasta más de 3×10^6 eV. La porción del visible es muy pequeña, entre 1.7 y 3.1 eV. En la tabla 2 se describe las distintas regiones visibles.

Fuentes de luz

Las fuentes de luz visible que emiten energía en todo el pequeño intervalo de respuesta de nuestros ojos, de 1.7 a 3.1 eV, es percibida como “blanca”, en las fuentes de luz de color se trata de una fracción de este limitado intervalo como se ve en la tabla 2. Mediante un espectro de emisión se puede representar gráficamente las intensidades de emisión de luz visible. Normalmente una fuente de luz visible tiene diferentes intensidades para las distintas longitudes de onda que emite.

Tabla 2. Propiedades de las regiones de luz de color

Color	Longitud de onda, λ (nm)	Intervalo (nm)	# de onda (cm^{-1})	Energía (eV)
Rojo	620-750	130	16129 - 13333	1.77-1.92
Anaranjado	590-620	30	16949 - 16129	1.92-2.12
Amarillo	570-590	20	17543 - 16949	2.12-2.16
Verde	495-570	75	20202 - 17543	2.16-2.52
Azul	450-495	45	22222 - 20202	2.52-2.95
Violeta	380-450	70	26315 - 22222	2.95-3.10

El objeto

Un objeto es capaz de absorber la luz del día, que se considera luz blanca, y refleja a nuestros ojos solo una parte de la región del visible. Esto se puede representar mediante los espectros de emisión de la fuente y el de absorción del objeto. En la figura 1 se puede ver que el espectro de la luz del día abarca toda la región del visible, mientras que el objeto que toma energía mediante absorción ha reducido la intensidad de la zona sombreada de la figura 1, que es en gran parte luz verde y azul, por lo cual nuestros ojos solo pueden ser estimulados por la luz roja no absorbida. La zona no sombreada es la llamada banda de absorción y la curva arriba de la zona clara es la curva de reflectancia. La figura 1 es una curva compuesta llamada curva de estímulo para el color.

El color es un fenómeno muy complejo en el cual intervienen otras modificaciones de la luz como son transmisión dispersión, refracción, interferencias y difracción. La apariencia de un objeto está determinada por la combinación de todas estas interacciones.

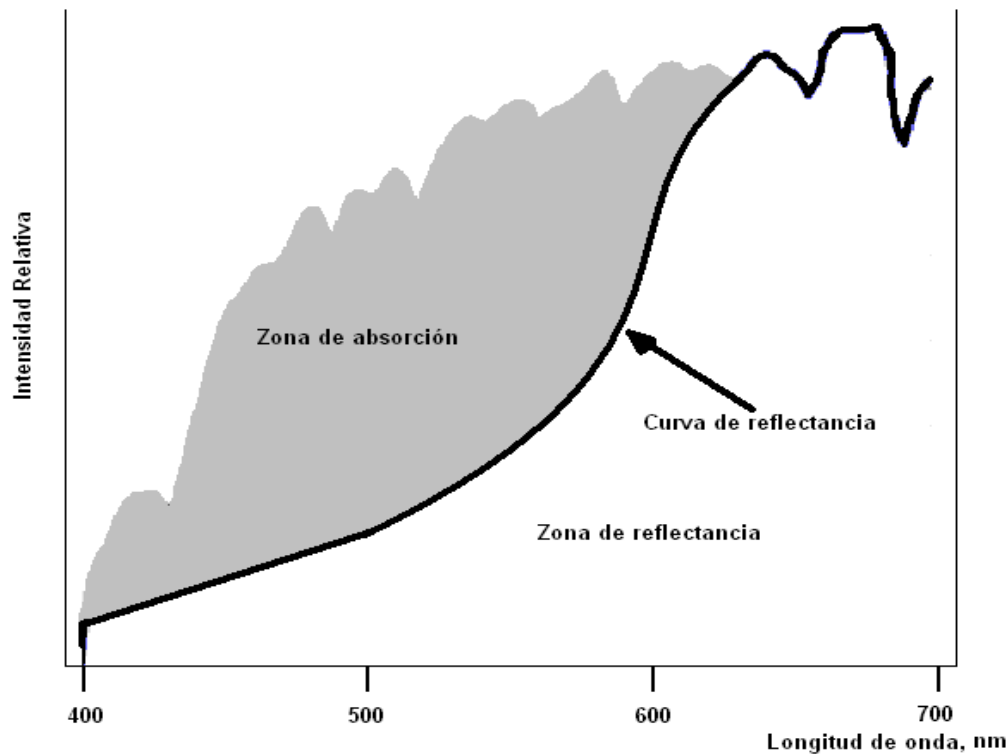


Figura 1. Zonas absorción y reflectancia en un espectro de emisión para la luz de sol, también se muestra la curva de reflectancia (caso hipotético). El objeto absorbe la luz azul-verde de la fuente y el color que se ve es rojo.

Es posible que un cuerpo produzca color por otros dos fenómenos: interferencia y dispersión de Rayleigh (Brill, 1980, págs. 259-260). La interferencia se da cuando una película transparente separa las ondas de luz visible; parte es refleja en la superficie y el resto puede ser reflejada hasta alcanzar el fondo, las ondas de estas dos partes pueden o no estar desfasadas, provocando interferencias constructivas o destructivas, dependiendo del ancho de la película y de la longitud de onda de la luz. La dispersión de Rayleigh ocurre cuando un sistema que contiene partículas del tamaño de 0.1λ es atravesado por una radiación electromagnética de λ específica, donde λ es la longitud de onda de la luz que ilumina el cuerpo.

La opacidad o transparencia del objeto depende de la cantidad de luz que pasa a través de él y de la cantidad de luz que es reflejada. Los cuerpos opacos absorben o reflejan la luz mientras que los cuerpos transparentes la reflejan y la dejan pasar a través de ellos. La

intensidad de luz debida a cada uno de estos fenómenos (reflexión, absorción y transmisión) en el cuerpo se relaciona con la intensidad de la fuente de luz, Kirchoff explicó esto mediante el principio de conservación de la energía.

$$I_{\text{fuente de luz}} = I_{\text{reflejada}} + I_{\text{absorbida}} + I_{\text{transmitida}}$$

La luz que es transmitida a través de un cuerpo es modificada en su trayectoria al pasar por el mismo, esto se conoce como refracción y es causante de la división de la luz blanca en los colores del arcoíris. La radiación electromagnética se transporta en el vacío aproximadamente a una velocidad 300000 km/s, $c=v_1$, y las propiedades de esta están determinadas por su frecuencia, ν , que como se dijo anteriormente es la misma en cualquier medio, de manera que al ingresar a un objeto su velocidad disminuye por la resistencia que ofrece el cuerpo por lo que también disminuye la longitud de onda λ , es decir, $\nu_2 < \nu_1$ y $\lambda_2 < \lambda_1$ pues ($\nu = \nu/\lambda$). El cambio de la longitud de onda provoca un cambio en la dirección de la luz transmitida al cambiar el medio en el que se transporta, lo que se mide a través de la ecuación de índice de refracción mostrada a continuación, aunque suele calcularse para sustancias en el vacío, puede utilizarse para dos sustancias diferentes.

$$n_{2-1} = \frac{\text{sen } \theta_1}{\text{sen } \theta_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2}$$

La cantidad de luz que es reflejada se relaciona a través de los índices de refracción en el vacío del cuerpo, n_C , y de los alrededores, n_A , y se conoce como reflectividad, R , y es mayor conforme n_C aumente.

$$R = \left(\frac{n_C - n_A}{n_C + n_A} \right)^2$$

la luz puede ser reflejada en dos formas diferentes: la forma especular sucede en superficies lisas (como un espejo); y la reflexión difusa, que ocurre en superficies rugosas. Las leyes de la óptica están formuladas sobre superficies donde predomina la reflexión especular, por otro lado, en la mayoría de los objetos no luminosos que vemos predomina la reflexión difusa aunque la reflexión especular se destaca cuando sucede a nivel de la superficie media. Que una superficie sea considera rugosa o no depende de la longitud de onda que incide sobre la

superficie. Dichos fenómenos se pueden representar mediante diagramas polares, figura 2.

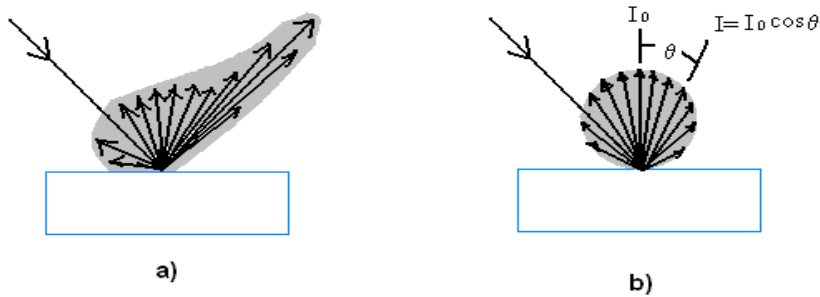


Figura 2. Diagramas polares de reflexión especular, a), y reflexión difusa, b).

El tamaño de partícula promedio del cuerpo y su porosidad afecta a la cantidad de luz que es transmitida debido a la dispersión que pueden ocasionar. La dispersión se debe en realidad a la refracción de luz al cambiar de fase, sin embargo, para que la dispersión sea máxima y opaque al cuerpo es necesario que el tamaño de partícula o poros promedio sea similar o mayor que la longitud de onda de la radiación visible que recibe. Si el tamaño es mucho menor que la longitud de onda de la energía que incide en el cuerpo entonces sucede la dispersión de Rayleigh, como ya se mencionó. Además la absorción de luz también contribuye a reducir la cantidad de luz transmitida

El color de un cuerpo o partícula está determinado por las interacciones que tenga con la luz en su superficie y en su seno, figura 3. La cantidad de luz absorbida depende de la cantidad de luz que se transmite a través del objeto, por lo que no se obtendrán colores definidos si existe mucha reflectividad o no se cuida el tamaño de partícula promedio para evitar dispersión.

Detector-Interprete (Ojo-Cerebro)

El ojo humano es el más importante detector al tratarse de color, aunque el color percibido no es más que la evaluación personal y subjetiva de la luz transmitida al ojo. Para dar una completa descripción del proceso de percepción de color deberíamos de contar con una curva de estímulo para el color sobrepuesta a una curva de respuesta para el ojo humano. La "Commission Internationale de l'Eclairage" (CIE) definió tres curvas de respuesta para un "observador estándar", cada una para distintas regiones del espectro, ya que se sabe que el ojo cuenta con tres tipos de conos que responden cada uno a un solo color primario (rojo, verde y azul) con diferente sensibilidad (intensidad a la cual se aprecia el color).

El color es entonces la interpretación de nuestro cerebro de las señales generadas por la

absorción de radiación visible hecha por los conos que se encuentran en el ojo humano y que tienen una sensibilidad específica.

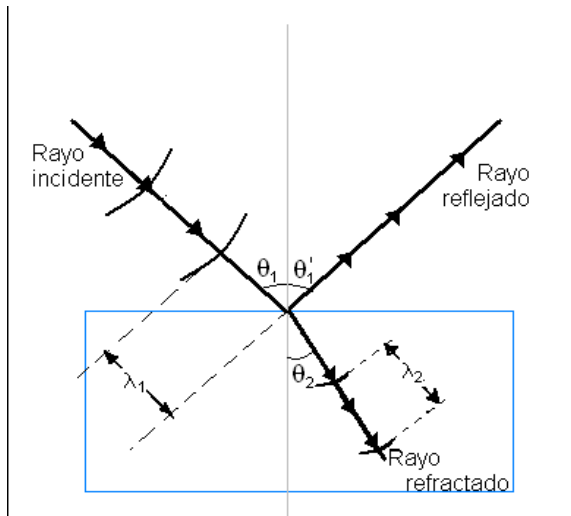


Figura 3. Fenómenos ópticos, reflexión y refracción. La luz absorbida depende de la luz que se transmite por el cuerpo

Modificación de la luz para producir color.

La luz visible tiene suficiente energía para provocar que cierto electrones pasen a un estado excitado, induciendo un color, pero es demasiado fuerte como para provocar cambios de tipo vibracional o rotacional, por lo que se trata de un proceso electrónico. No todas las especies químicas pueden sufrir este fenómeno pues tienen diferentes niveles de energía permitidos que se encuentran determinados por la estructura de cada especie, aunque esto es diferente fuera de la región visible. Por este espaciamiento de los niveles de energía es que diferentes materiales exhiben diferentes colores.

3.4. Teoría del campo cristalino.

(Huheey, 1997, págs. 418-433)

Hans Bethe, en 1929, propuso esta teoría del campo cristalino (TCC) originalmente, basándose en las interacciones del tipo electrostático entre los ligandos y el ion metálico; pero no es hasta la década de 1950 cuando los químicos comenzaron a aplicar dicha teoría a los complejos de los metales de transición.

La TCC puro tiene dos suposiciones:

- La única interacción entre los ligandos y el ion metálico (de transición) es del tipo electrostático o iónico.
- Los ligandos se consideran como cargas puntuales negativas.

Con el objeto de comprender las interacciones que ocurren entre los ligandos y el ion metálico en el campo cristalino es conveniente y necesario conocer la geometría de los 5 orbitales *d* (del ion metálico), representados por x^2-y^2 , xy , z^2 , xz e yz .

El campo se debe a la influencia de ligandos, como lo son los extremos negativos de compuestos bipolares, ej. H_2O , o aniones.

Los cinco orbitales *d* de un ion metálico aislado en estado gaseoso tienen la misma energía (son degenerados). Si se coloca un campo con simetría esférica de cargas negativas alrededor del metal, los orbitales siguen siendo degenerados, pero todos ellos aumentan de energía como resultado de la repulsión entre los ligandos (negativos) y los electrones (negativos) en los orbitales. Si la simetría del campo no es totalmente esférica desaparece la degeneración de los orbitales *d*.

En resumen, la TCC, estudia la división energética de los orbitales (*d*) de un catión, debidas a un campo ligando y las consecuencias de la misma.

TCC con simetría octaédrica.

Un complejo octaédrico está formado por seis ligandos. Por conveniencia se puede considerar que los ligandos se encuentran sobre los ejes de un sistema de coordenadas cartesianas con el ion metálico en el origen. Todos los orbitales *d* aumentarán de energía con respecto al ion libre debido a las repulsiones de cargas negativas entre los ligandos y los

electrones de los orbitales, pero a diferencia del campo esférico, pero no todos serán afectados en el mismo grado. Los orbitales d se dividen en dos subconjuntos debido a las propiedades de simetría de los orbitales dentro del medio octaédrico; los orbitales que se encuentran sobre los ejes (z^2 y x^2-y^2), representados como e_g , sufren una repulsión más fuerte que los orbitales con lóbulos localizados entre los ejes (xy , xz e yz), representados como t_{2g} . En conclusión los orbitales se dividen en dos conjuntos; uno de degeneración doble, e_g ; y otro de degeneración triple, t_{2g} , ver figura 4. El nombre de estos conjuntos se establece mediante una tabla de caracteres para grupos puntuales simétricos.

El grado en que se encuentran separados los orbitales, e_g y t_{2g} , se representa como Δ_o (el subíndice o significa octaédrico) o $10Dq$. La mejor forma de comprender esta división, es pensar en la formación de un complejo como un proceso de dos etapas. En la primera, el ion metálico libre es rodeado por ligandos que forman un campo esférico, que degenera a todos los orbitales d . En la segunda etapa, los ligandos ejercen un campo octaédrico que divide a los orbitales. Durante el paso de la primera a la segunda etapa, la energía promedio de los orbitales d no es alterada por el simple reordenamiento de los ligandos, al pasar de un campo esférico del tipo teórico a un campo octaédrico. Para que la energía promedio de los orbitales d no cambie es necesario que los dos orbitales e_g sean repelidos $0.6 \Delta_o$, y que la energía de los tres orbitales t_{2g} estabilicen esta repulsión por $0.4 \Delta_o$, lo que se conoce como energía de estabilización del campo cristalino (EECC) y se tratará a detalle más adelante. La constancia de la energía promedio o baricentro de los orbitales d es válida en todos los complejos sin importar su simetría.

La magnitud de Δ_o puede medirse a través de las transiciones electrónicas que ocurren entre los orbitales t_{2g} y e_g , lo cual se representa mediante un espectro de absorción. La transición electrónica más sencilla en los orbitales d , es la de las especies que solo tiene un electrón (d^1), en un caso más general (d^n) se deberá de tomar en cuenta las interacciones electrón-electrón.

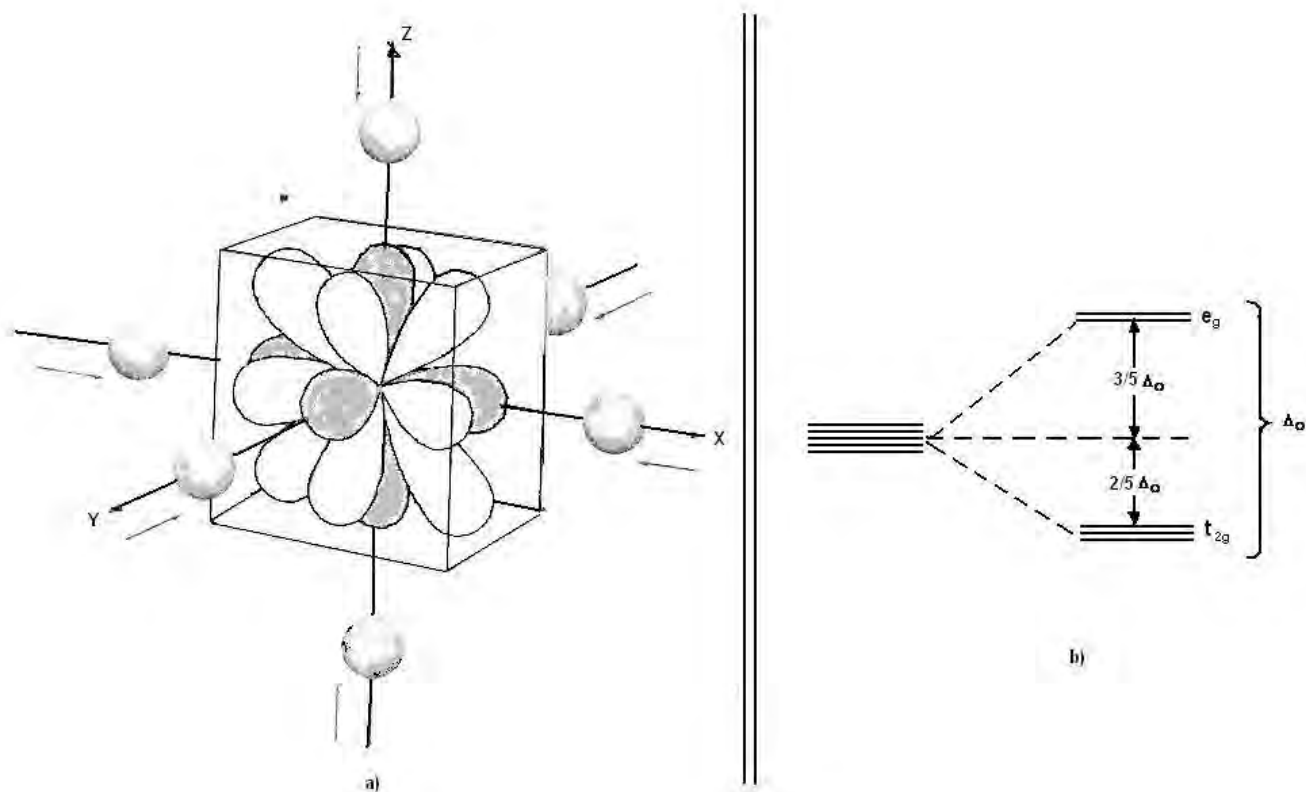


Figura 4. a) Conjunto completo de orbitales d en un campo octaédrico, los orbitales e_g están sombreados, se omitió el torus de los orbitales d_{z^2} ; b) División de los cinco orbitales d en un campo octaédrico, y en un campo esférico.

TCC con simetría cúbica.

Considere que en los vértices de un cubo se tienen alineados a 8 ligandos, y en el centro del cubo un átomo metálico, además los ejes de un sistema cartesiano (con origen en el centro del cubo) pasan por el centro de las caras del cubo. Un complejo de este tipo tiene propiedades simétricas iguales a las del caso octaédrico, por lo que se dividirá en los dos conjuntos degenerados. Los ligandos se aproximan más hacia los orbitales que apuntan hacia los vértices, t_{2g} , que a los dirigidos hacia el centro de la cara de los cubos, e_g , lo que hace que los primeros aumenten su energía y los segundos la disminuyan, contrario a lo que sucedió en el caso octaédrico, por lo que los niveles superiores se elevan $0.4 \Delta_o$ y los inferiores se estabilizan por $0.6 \Delta_o$, es decir, el caso octaédrico como el cúbico tienen la misma separación energética, pero con distribución exactamente inversa.

TCC con simetría tetraédrica

Los niveles de energía se distribuyen igual en las simetrías cúbica y tetraédrica pero la magnitud de la división de los niveles de energía del arreglo cubico, Δ_0 , es el doble del tetraédrico, Δ_t , ya que en este último sólo hay la mitad de ligandos que en el primero, ver figura 5. El subíndice g de los orbitales e no es adecuado en la simetría tetraédrica pues un tetraedro carece de centro de inversión.

Dado que hay menor cantidad de ligandos en el arreglo tetraédrico que en el octaédrico la división del campo cristalino será intrínsecamente más pequeña en el caso tetraédrico, Δ_t , el modelo de cargas puntuales predice que para un mismo ion metálico, con los mismo ligandos y distancias entre el metal y el ligando las separaciones de los orbitales se relacionan de la forma $\Delta_t = 4/9\Delta_0$.

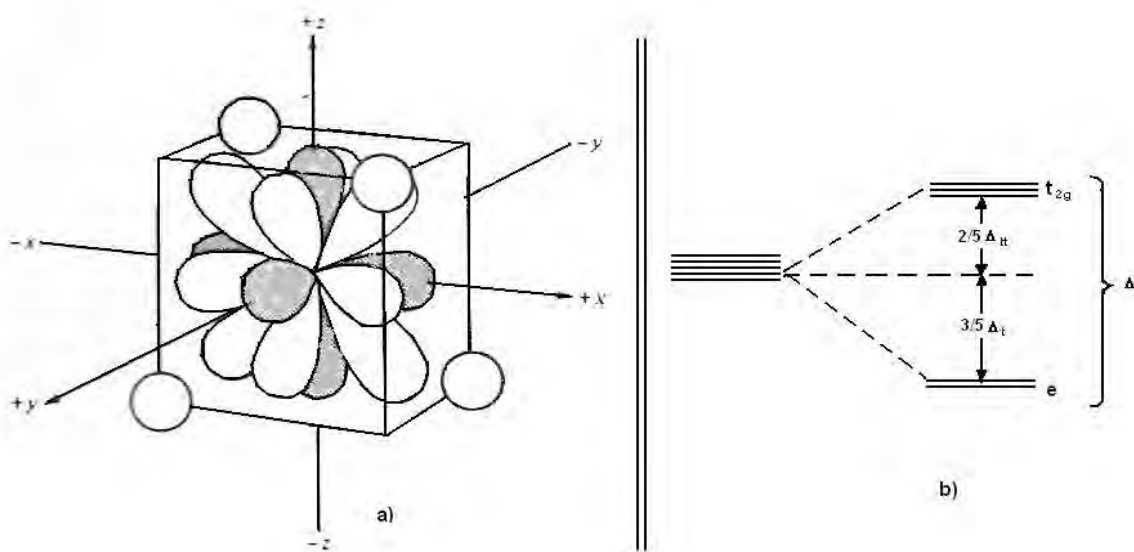


Figura 5. a) Conjunto completo de orbitales d en un campo tetraédrico, los orbitales e_g están sombreados, se omitió el torus de los orbitales d_{z^2} , esta simetría carece de centro de inversión b) La división de los cinco orbitales d en un campo tetraédrico, en teoría el espaciamiento, Δ_t , valdría cuatro novenos del campo octaédrico y la mitad del sistema campo cúbico.

La separación energética entre los grupos de orbitales d es del orden de la longitud de onda de la luz visible, por lo que es posible que un electrón que se encuentre en los orbitales de menor energía, es decir, en su estado basal, absorba energía visible para poder alcanzar uno de los orbitales de mayor energía, estado excitado. La energía absorbida suele disiparse

mediante vibraciones de los iones. Este proceso es el causante de color en los sólidos inorgánicos.

Factores que afectan la separación energética inter-orbital, Δ

La separación energética entre los dos grupos de orbitales degenerados, Δ , depende de cuatro factores:

1. La carga iónica del ion metálico afecta directamente a la magnitud de Δ . Ya que al incrementar la carga del catión se provoca una mayor atracción del ligando
2. El número y arreglo espacial de los ligandos alrededor del catión, ya que la magnitud de Δ depende de las diferentes interacciones que tienen los orbitales d con los ligandos.
3. La fuerza de campo debida a los ligandos y su capacidad para ejercer dicha fuerza.
4. El tamaño del catión. Aunque éste casi no cambia dentro una serie periódica, la diferencia se hace notable entre diferentes series periódicas. Si el tamaño crece, la separación Δ se incrementa.

La configuración electrónica para los cationes de los metales de transición depende de la separación energética entre los orbitales d y la energía de apareamiento de un electrón, A .

Conforme se agregan electrones a los orbitales d , éstos ocuparán el grupo de orbitales de menor energía, lo que depende de la simetría. Los electrones no se aparean hasta que el nivel de menor energía se encuentra semilleno, de acuerdo con la regla de Hund. Para poder aparear dos electrones se requiere de una energía de apareamiento, A .

Si A es menor que Δ , los electrones ocupan el grupo de orbitales d de menor energía. Si A es mayor que Δ , los electrones ocupan el grupo de orbitales d de mayor energía. Éstas son las configuraciones de campo fuerte y campo débil, respectivamente, también conocidas como de bajo espín y alto espín.

La energía de apareamiento está determinada por la energía debida al acercamiento de dos electrones y la energía necesaria para cambiar el espín del electrón.

En la segunda y tercera serie de transición las configuraciones de bajo espín son lo más frecuente, mientras que en la primera serie de transición son comunes tanto la configuración de bajo espín como la de alto espín.

El incremento de la fuerza del campo cristalino estabiliza casi todas las configuraciones

electrónicas, excepto cuando el orbital se encuentra lleno, semilleno o vacío.

La separación energética de los orbitales para otros arreglos espaciales además de los que se han descrito se obtienen de forma análoga, tomando en cuenta el arreglo geométrico y las interacciones orbital-ligando que ocurren en cada uno.

Coordinación tetraédrica vs octaédrica

La coordinación de los ligandos con el catión tiene relación con los radios el catión y los ligandos, que se ve afectada por la carga y número atómico de los mismos.

Los electrones que ocupan el menor nivel de energía provocan que la EECC aumente en manera proporcional al número de electrones presentes en este grupo de orbitales. Los electrones ubicados en el mayor nivel de energía afectan a la EECC de manera negativa y proporcional al número de electrones.

La separación energética, Δ , para un catión y ligandos en específico, es más grande para la coordinación octaédrica que la coordinación tetraédrica. De hecho las coordinaciones tetraédricas que se conocen solo tienen configuraciones electrónicas de alto espín, mientras que las configuraciones octaédricas son de bajo y alto espín. Por lo tanto, se espera la coordinación octaédrica cuando existe un campo fuerte, y que los cationes con coordinación octaédrica se aparearán a partir de que se encuentre semilleno nivel de menor energía.

La EECC de estas coordinaciones, en el caso de un campo débil, para configuraciones d^1 - d^4 y d^6 - d^9 es siempre mayor para la coordinación octaédrica. Debido a las diferencias de EECC entre ambas coordinaciones, la coordinación tetraédrica es muy probable para las configuraciones d^3 y d^8 , medianamente probable para la configuración d^4 , poco probable para las configuraciones d^1 , d^2 , d^6 y d^7 . La configuración d^5 con base a la EECC, tiene preferencia por la coordinación tetraédrica, sin embargo, la carga del catión puede provocar la coordinación octaédrica.

Son viables otras simetrías además de la tetraédrica y octaédrica, pero su estabilidad depende de igual manera de la estabilización que generen dichos arreglos.

Distorsiones en la coordinación octaédrica

Los metales de transición pueden sufrir estabilizaciones secundarias debido a la falta de simetría en alguna dirección, en el arreglo de los ligandos o en el acomodo de los electrones.

Por ejemplo, en el arreglo octaédrico todos los ligandos deben estar a la misma distancia del catión, de no ser así, los orbitales que tengan más cerca los ligandos tendrán más energía debido a que sufren una mayor repulsión que los otros que se encuentran más lejos, los que además estabilizarían al ion reduciendo su energía. Esto tiene como consecuencia una nueva desestabilización de los orbitales d, que provocaría nuevas absorciones de energía, véase la figura 6.

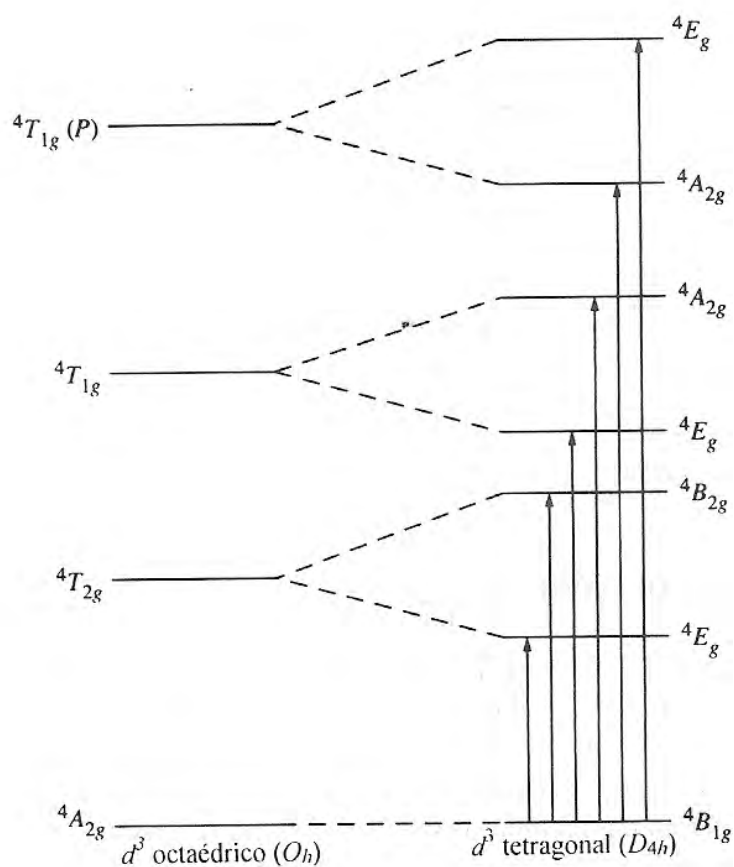


Figura 6. Desdoblamiento de los orbitales por distorsiones de la simetría de una simetría octaédrica a una tetragonal (Huheey, 1997, pág. 476).

3.5. Cristalografía

(Shackelford, 2005, págs. 35,35, 62-65)

Número de coordinación

Considere que los ligandos son más grandes que el ión metálico. El número de coordinación es el número de ligandos, normalmente del mismo tamaño, que podrían rodear a un determinado ion metálico, este número depende de los radios del ion metálico y de los ligandos y la estructura cristalina. Conforme aumente el número de coordinación para un ion de la serie de transición el espaciamiento entre los orbitales d y la fuerza del campo cristalino aumentará. Solo es necesario considerar unos cuantos números de coordinación (2, 3, 4, 6, 8 y 12) ya que las posibles redes cristalinas limitan la cantidad de ligandos que pueden rodear a un ion.

Sistemas cristalinos y redes de Bravais.

Las partículas sólidas pueden formar estructuras tridimensionales ordenadas y repetitivas llamadas cristales. Al patrón utilizado para medir esta repetitividad es la celda unidad, la cual contiene una descripción completa de la estructura cristalina, pues esta última se forma precisamente colocando un número inmenso de celdas unidad. La celda de unidad tiene una geometría específica que está definida por sus parámetros de red, figura 6. Solo existen siete celdas unidad que pueden abarcar todo el espacio tridimensional para formar un cristal perfecto llamados sistemas cristalinos. Los puntos reticulares son puntos teóricos dispuestos en el espacio tridimensional que se pueden colocar dentro de las celdas unidad de forma que estos forman sistemas cristalinos, y que representan átomos. Mediante los siete sistemas cristalinos y los puntos reticulares se pueden obtener catorce arreglos que son conocidos como redes de Bravais, en honor a Auguste Bravais (1811-1863) fundador de la cristalografía. Hoy en día sabemos que en la realidad existen un gran número de estructuras cristalinas y que más de un ión u átomo puede ocupar un punto reticular, pero estas estructuras pueden verse como arreglos o combinaciones de las catorce redes de Bravais. En la tabla 3 se enlistan las siete redes cristalinas, su parámetros y las catorce redes de Bravais.

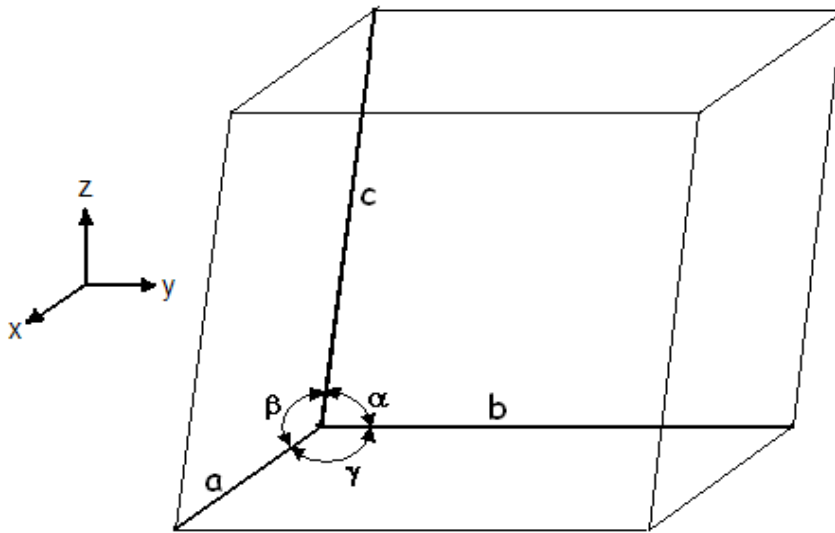


Figura 7. Los parámetros de red de una celda unidad son sus dimensiones espaciales y el ángulo entre sus caras.

Tabla 3. Parámetros de red de los sistemas cristalinos y redes de Bravais. En la figura 6 se ilustran estos parámetros, que determinan la forma y tamaño de una celda unitaria. La figura 7 contiene esquemas de cada una de las redes de Bravais.

Sistema cristalino	Parametros de red	Redes de Bravais
Cúbico	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Cúbica simple
		Cúbica centrada en el cuerpo (bcc)
		Cúbica centrada en las caras (fcc)
Tetragonal	$a=b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Tetragonal Simple
		Tetragonal centrada en el cuerpo
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Ortorrómbica simple
		Ortorrómbica centrado en el cuerpo
		Ortorrómbica centrado en las bases
		Ortorrómbica centrado en las caras
Romboédrico	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	Romboédrica
Hexagonal	$a=b \neq c; \alpha=\beta=90^\circ; \gamma=120^\circ$	Hexagonal
Monoclínico	$a \neq b \neq c; \alpha=\beta=90^\circ \neq \gamma$	Monoclínica simple
		Monoclínica centrada en las bases
Triclínico	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Triclínica

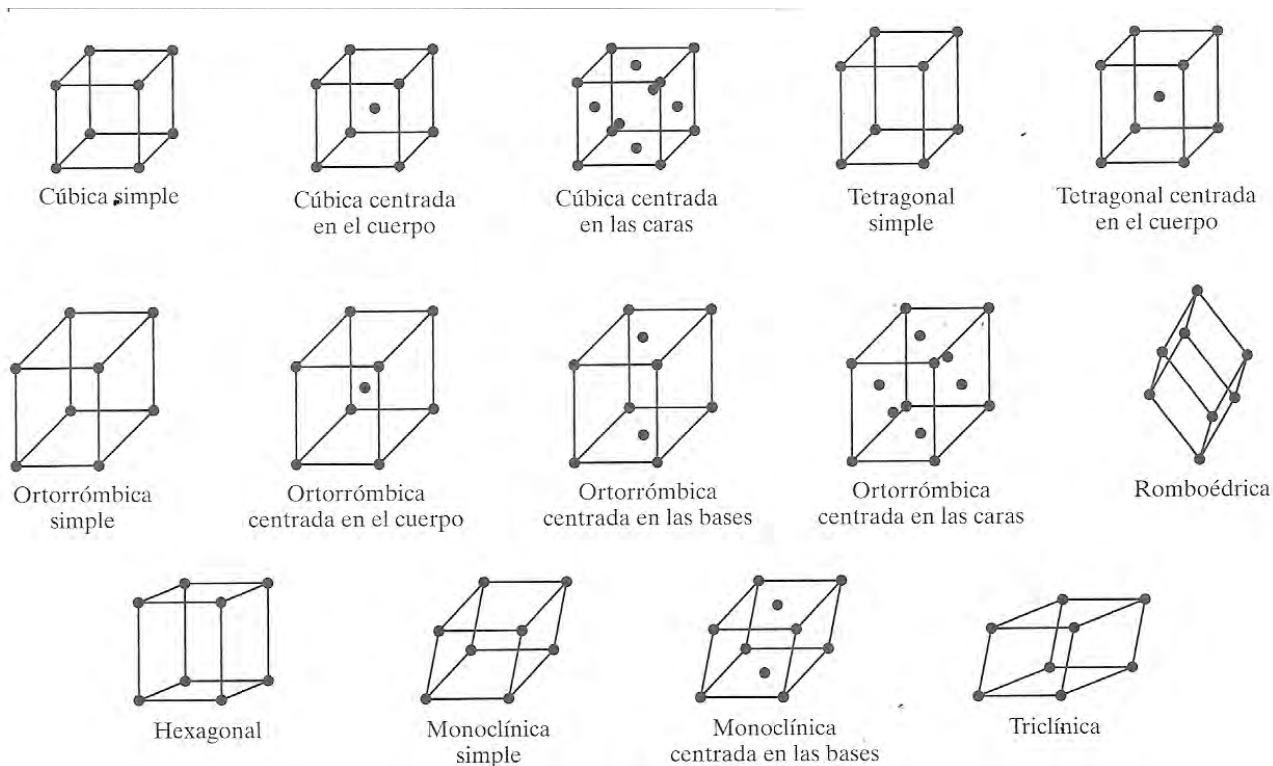


Figura 8. Las catorce redes de Bravais. (Shackelford, 2005, pàg. 65)

La perovskita

La DMCA no reporta pigmentos (óxidos) de perovskita, a pesar de que su uso como pigmentos se propuso hace ya mucho tiempo y actualmente ya se conocen, usan e investigan varios pigmentos de perovskita (Piña, 1982, págs. 107-124), (Piña, 2008, págs. 173-177)

La estructura de la perovskita tiene por lo menos tres especies atómicas de acuerdo con la fórmula ABX_3 , donde A y B son cationes (equimolares) y X un anión. Su celda unitaria se puede representar en una red de Bravais cúbica simple, donde cada punto reticular corresponde a cinco iones. Como ejemplo tenemos al mineral natural perovskita, $CaTiO_3$ o el $BaTiO_3$, ver figura 9. El radio del ion Ba^{2+} es de 0.143 nm mientras que el del ion Ti^{4+} es de 0.064 nm, es decir que el ion Ti^{4+} es casi la mitad (0.45) del tamaño del ion Ba^{2+} . Otros ejemplos de perovskitas son; $AgZnF_3$, $KCoF_3$, $CaTiO_3$ y $NaAlO_3$ entre otros.

En general los compuestos con la estructura ABO_3 , el catión más pequeño, el catión B se coordina con 6 ligandos (posiciones octaédricas) y el más grande, el catión A, con 12 ligandos (posiciones compactas), por lo que el número de coordinación está influenciado la relación de radios catión-ligando, aunque esto no es una regla (Hammond,2009, págs. 31). Se puede modificar la posición de los cationes en la celda de la perovskita a partir de una temperatura específica, distorsionando la estructura, que resulta en la generación de un dipolo eléctrico permanente en la celda unidad, por lo que materiales con este tipo de estructura se emplean construir capacitadores. La polarización microscópica del material cambia con la presión mecánica que se ejerce sobre estos materiales, al modificar sus dimensiones, lo que genera una corriente eléctrica proporcional a la presión, lo que se puede aprovechar en materiales piezoeléctricos. También es posible modificar las dimensiones de estos materiales mediante la aplicación de una corriente eléctrica.

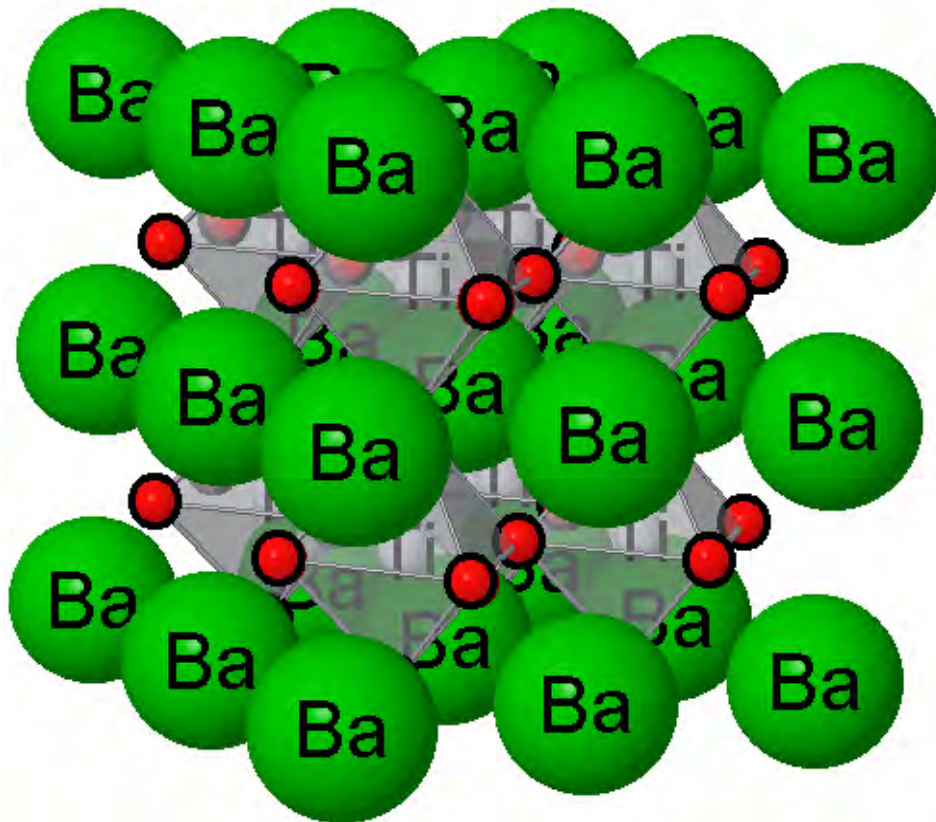


Figura 9. Estructura de perovskita $BaTiO_3$ (Web UWMRSEC).

La espinela

Existe una gran cantidad de pigmentos que comparten esta estructura, por lo que podemos esperar nuevos pigmentos en base a esta estructura y utilizando combinaciones de elementos no vistas anteriormente, además las espinelas son usadas ampliamente como pigmentos cerámicos de alta temperatura. La fórmula de la espinela es AB_2X_4 , y consta de una red cúbica centrada en las caras, donde cada punto reticular representa 14 iones (2 A, 4 B y 8 X), por lo que hay 56 iones dentro de cada celda unitaria. La celda unidad cuenta con 24 sitios que pueden ocupar los cationes, 16 en coordinación octaédrica y 8 en coordinación tetraédrica. A diferencia de la perovskita, los cationes no tiene el mismo porcentaje molar. La distribución de los 24 sitios de coordinación entre los cationes puede tener dos casos extremos, los cuales son la espinela normal y la espinela inversa. En la realidad la mayoría de las espinelas se encuentran entre estos dos casos de distribución catiónica.

En la espinela normal $MgAl_2O_4$, véase la figura 10, el catión más chico, Al^{3+} , se coordina con 6 aniones, y el Mg^{2+} se coordina con 4 aniones, es decir el número de coordinación en esta estructura no se relaciona directamente con la relación de radios catión-anión.

En la espinela inversa, $FeFe_2O_4$, el catión más grande, Fe^{2+} , ocupa la mitad de los sitios octaédricos, mientras que el resto de los sitios los ocupa el catión más chico, Fe^{3+} . La estructura de espinela inversa es la base de los imanes cerámicos más importantes.

La preferencia por una de estas dos distribuciones para un compuesto dado se puede explicar mediante el análisis de de las EECC, siendo la de mayor EECC la más estable.

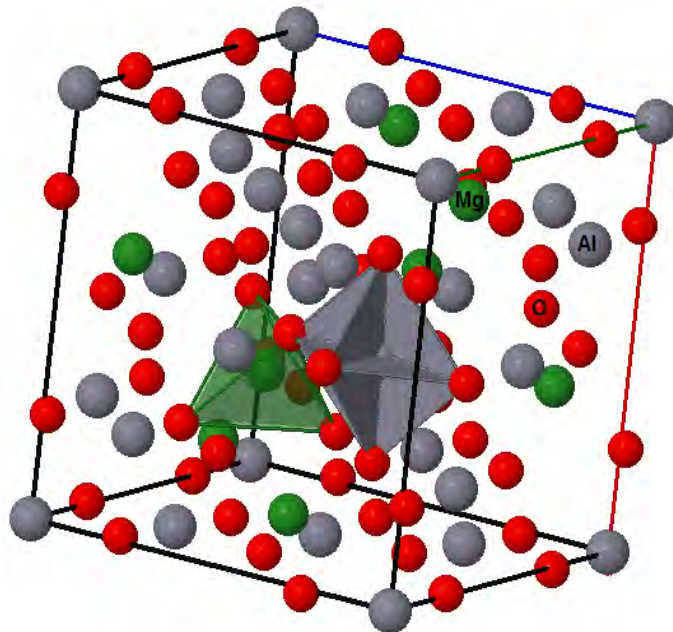


Figura 10. Estructura de espinela normal (Web ChemTube3D)

La estructura del tetrafluoroniquelato(II) de potasio, K_2NiF_4

La estructura del K_2NiF_4 , representada mediante la fórmula A_2BX_4 , no tiene parecido con la estructura de espinela. La estructura del K_2NiF_4 , ver figura 11, consta de capas con estructura de perovskita que se encuentran desfasadas. Cada capa consta de octaedros NiF_6 , que comparten los fluoruros (ligandos) que están en dicha capa, y los iones K^+ , que se ubican en los huecos de red formada por los octaedros, coordinando cada catión K^+ , dentro de la capa, con ocho fluoruros (ligandos). Las capas están desfasadas de manera que los octaedros de una capa están alineados con los cationes K^+ de las capas contiguas, coordinando otro ligando al catión K^+ . En resumen, para los compuestos que se adapten a la fórmula A_2BX_4 , los cationes A, que serían los de mayor tamaño, se coordinarían con nueve ligandos y los cationes B, que serían los de menor tamaño, con seis ligandos.

Los compuestos con la estructura K_2NiF_4 también puede generar dipolos eléctricos de forma similar a la perovskita. Además, algunos superconductores de alta temperatura como la solución sólida $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ tienen la estructura K_2NiF_4 .

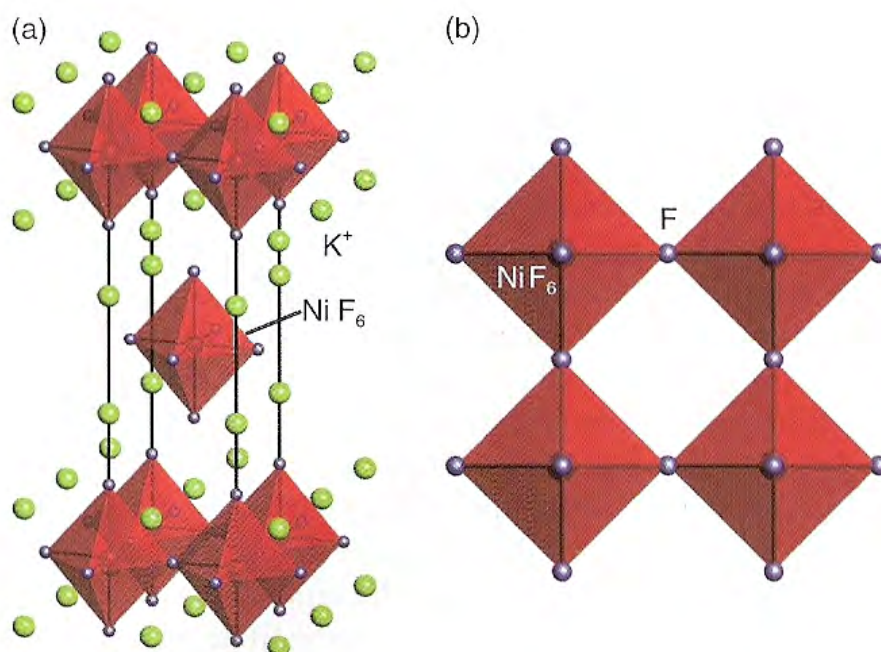


Figura 11. Estructura del tipo K_2NiF_4 . a) capas de octaedros NiF_6 desplazadas y entremezcladas con iones potasio, y b) vista de una capa de composición NiF_4 que muestra los octaedros que comparten vértices en los que se ubica un átomo de F (Atkins, 2008, págs. 610).

Soluciones sólidas substitucionales simples (SSSS)

Dentro de una estructura cristalina es posible cambiar los elementos (iones) que forman la estructura sin modificar la misma estructura. Para ello es necesario que el nuevo miembro y el original tengan la misma carga y tamaños similares. La cantidad de substitución posible puede ser total o parcial lo cual cambia para cada caso en particular. Para que la SSSS sea posible la relación entre el ion substituyente (dopante) y el ion a substituir, en el caso de las aleaciones no debe pasar del 15%, pero para no metales este valor suele ser mucho mayor. Cuando la especie substituyente no cumple con los requisitos de carga y tamaño, se generan huecos o deformaciones.

Además es necesario que exista miscibilidad entre las sustancias involucradas, lo que depende de la temperatura y presión y las propiedades de las sustancias usadas para que sean solubles entre ellas mismas.

La composición del ion substituyente, x , se mide de acuerdo a la cantidad substituida de un ion en específico dentro de la solución sólida, por ejemplo, en la fórmula $Al_{2-x}Cr_xO_3$, donde x indica composición del cromo en la estructura. (West, 1984, págs. 358-361)

3.6. Reacciones de estado sólido.

(West, 1985, págs. 5-17)

El método clásico de estado sólido consiste en hacer reaccionar de forma directa una mezcla de materiales sólidos. Dichos sólidos no reaccionan a temperaturas y escalas de tiempo normales por lo que es necesario calentarlos a temperaturas elevadas, entre 1000 y 1500°C, para que la reacción ocurra en una forma apreciable. La termodinámica permite conocer si la una reacción de estado sólido en particular puede ocurrir mediante la consideración de las energías libres de Gibbs involucradas. La cinética de la reacción estudia la velocidad con que ocurre dicha reacción, midiendo la concentración de los reactivos respecto al tiempo.

Aunque la termodinámica de una determinada reacción indique que es viable a temperaturas normales, en la práctica la velocidad de reacción suele llegar a ser extremadamente lenta. Para que dicha reacción ocurra de forma apreciable entonces se requiere un tratamiento térmico hasta 1000°C o más, y puede suceder que esta dure varios días.

Las reacciones de estado sólido ocurren en un inicio en la interfase de los sólidos iniciales que se encuentran en íntimo contacto. Después de un adecuado tratamiento térmico los cristales iniciales reaccionan para formar una nueva fase en la interfase original. Esta primera etapa de formación de núcleos es muy difícil sobre todo cuando existen considerables diferencias de estructura entre los reactivos y los productos. Se requiere una gran cantidad de reorganización estructural que involucra la formación del producto; romper enlaces que serán reemplazados y que los iones migren distancias considerables (en escala atómica). Para los iones de los reactivos sólidos en condiciones normales resulta muy difícil brincar a un hueco adyacente, solo con altas temperaturas los iones cuentan con suficiente energía para poder brincar a posiciones potenciales de nucleación.

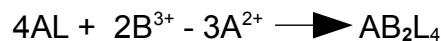
La etapa subsecuente involucra al crecimiento de la capa producto. Para que la lámina formada en la nucleación crezca debe ocurrir contra-difusión de la capa producto hacia los reactivos. Durante esta etapa, hay una interfase de reacción por cada reactivo involucrado. La reacción ocurre a través de estas interfases. En un inicio la difusión es muy baja, e incluso a temperaturas elevadas otras reacciones pueden ocurrir. La velocidad de reacción disminuye conforme la capa de producto crece.

La forma de estudiar la cinética de reacción es a través de la medición de la concentración de al menos un reactivo en un tiempo de reacción dado. Se puede representar la velocidad

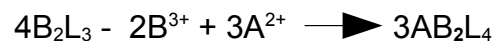
de reacción por medio de la ecuación general de velocidad de reacción para un componente $dx/dt=kx^n$; donde x es la fracción que ha reaccionado; k es la constante de velocidad; y n es el orden de reacción. Está demostrado que para la formación de $NiAl_2O_4$ la ecuación de velocidad se ajusta cuando $n=-1$ y que la constante de velocidad y la energía de activación pueden ser calculadas a través de la ecuación de Arrhenius.

En el caso de que los cationes que están migrando a través de las interfases no tengan la misma carga, por ejemplo A^{2+} y B^{3+} , con el objeto de mantener el balance de cargas, por cualquier grupo de 3 cationes A^{2+} que se difunda deberá de contra-difundirse un grupo de 2 cationes B^{3+} , esto se puede explicar por medio de las reacciones que ocurren en la interfases reactivo-producto que a continuación se expresan:

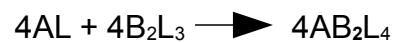
Interfase AL/AB_2L_4



Interfase B_2L_3/AB_2L_4



La reacción global resulta:



Puede observarse que la segunda reacción da tres veces más producto que la primera, y por lo tanto la segunda reacción puede ser tres veces más rápida. Esta relación ideal 1:3 en realidad no se cumple pero se aproxima bastante.

En resumen los factores que más influyen en la velocidad de reacción son:

- i) el área de contacto
- ii) la velocidad de nucleación
- iii) la velocidad de difusión
- iv) la temperatura.

Los primero tres factores deben de maximizarse si se quiere reducir el tiempo que les toma a los sólidos reaccionar por completo. Por ello es necesario durante la preparación reducir lo máximo posible el tamaño de partícula, buscar que los reactivos elegidos tengan gran similitud estructuralmente con el producto y hacer uso de fundentes que aumenten la difusión

de los reactivos. Aunque aumentar la temperatura de reacción en general causa aumento de la velocidad de reacción (nucleación y difusión), esto también implica un costo, que debe de minimizarse por economía del proceso.

3.7. Industria cerámica

Materiales cerámicos

Un material cerámico es una sustancia inorgánica formada de elementos metálicos y no metálicos que es moldeable y que puede endurecerse mediante un tratamiento térmico o la eliminación de alguno de sus componentes. Durante el proceso de endurecimiento ocurre un reordenamiento de los componentes del material que suele deberse al incremento de la temperatura del proceso (*Malagón, 2005, págs. 1,7 y 37*).

Comúnmente al hablar de la industria cerámica se puede solo pensar en artículos cocidos en horno cuyo componente principal es una arcilla, sin considerar la manufactura de cemento o vidrio, pues aunque estos también son horneados tienen notables diferencias en sus propiedades, sin embargo estas tres clases de materiales son cerámicas. La industria cerámica tiene una estrecha relación y dependencia con la industria minera de materiales no metálicos, es decir, la explotación de feldespatos, arcillas, sílice, grava, arena o bentonita entre otros.

De acuerdo a su estructura atómica los materiales pueden ser cristalinos o amorfos. El vidrio común es el material cerámico amorfo más conocido. Los materiales cerámicos se diferencian en tradicionales, mejorados, semiconductores y superconductores. Los semiconductores son la base de nuestro actual tecnología y están formados por un componente de gran pureza unidos mediante un enlace covalente, el más común es el $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Los superconductores son capaces de conducir corriente eléctrica con una resistencia y pérdida de energía nula, aunque actualmente solo se presenta este fenómeno a bajas temperaturas y se realizan investigaciones para hacerlos funcionales a condiciones normales, el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ es el más destacable de estos materiales.

Los materiales cerámicos tradicionales son aquellos formados por arcilla, feldespato y sílice cada uno de estos aporta sus propiedades de acuerdo a la composición de las pastas usadas para la elaboración de productos tales como vajillas, artículos sanitarios, ladrillos, tuberías y losetas para piso. Una clasificación general de estos materiales se da en la tabla 4. Las arcillas proporcionan plasticidad y la capacidad de endurecerse después de la quema, la sílice sirve como estructurante y el feldespato reduce la temperatura de quema. Además las pastas pueden tener texturizantes o colorantes.

Existen suficientes depósitos naturales de arcillas con composiciones adecuadas que pueden usarse en forma directa en la fabricación de materiales cerámicos tradicionales. Las arcillas se han formado de la descomposición de rocas feldespáticas (los minerales más abundantes en la corteza terrestre) debido a un enfriamiento súbito causado por agua desintegrando dichas rocas. El agua desintegra al feldespato ($M^+_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$; $M^+ = Na$ ó K) y forma arcillas ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$).

La adición de otros materiales a las pastas tradicionales reduciendo el contenido de arcilla han mejorado las propiedades de los productos, lo que se aprovecha en industrias o laboratorios, estos son conocidos como materiales cerámicos mejorados, y son de amplio uso y estudio, pues van desde el cemento o el vidrio hasta sensores electrónicos activados por presión. Actualmente se fabrican además cerámicas avanzadas basadas en compuestos de alta pureza usados en imanes o discos de corte entre otros (ej. ferritas y carburos).

Tabla 4. Composición y propiedades características de los materiales cerámicos tradicionales. Las cifras que se presentan son generales para cada tipo de material, éstas pueden variar dependiendo de las necesidades específicas.

Materias Primas		Alfarería	Loza	Gres	Porcelana
Arcillosas	Plasticidad y endurecimiento después de la quema	<ul style="list-style-type: none"> • Total o parcialmente de arcillas rojas • Mezcla de arcilla rojas 	<ul style="list-style-type: none"> • Arcilla de bola 25-30% • Caolín 10-15% 	<ul style="list-style-type: none"> • Arcilla de bola 50-60% • Caolín 20% 	<ul style="list-style-type: none"> • Arcilla de bola 25% • Caolín 25%
No arcillosas	Estructurante	• Sílice 10%	• Sílice 15%	• Sílice 10-20%	• Sílice 25%
	Fundentes	• No se requiere	<ul style="list-style-type: none"> • Feldespato 10% • $CaCO_3$ 10% • Talco 25-40% 	• Feldespato 10-30%	• Feldespato 25%
Materiales agregados	Texturizante	• Arcilla refractaria o grog como agregado 10-20%		• Arcilla refractaria o grog como agregado 10-20%	
	Colorantes	• Por ser una pasta coloreada, no se usan	Óxidos metálicos o pigmentos en diferentes proporciones.		• Es poco común su uso, ya que la blancura es su principal característica
Temperatura de quema		850-1050°C	1000-1050°C	1200-1280°C	1240-1300°C
Plasticidad de la pasta		Muy plástica	Poco plástica	Muy plástica	Poco plástica
Densidad		Poroso	Poroso	Denso	Denso

De los materiales mencionados en los párrafos anteriores, se podría pensar que el color solo juega un papel importante en las cerámicas tradicionales, vidrios, cristales y algunos cementos, con fines decorativos, sin embargo, en las cerámicas técnicas no es descartable el uso de colorantes y pigmentos para absorción de luz selectiva o identificación de partes o piezas, o invención de materiales compuestos que los conjuguen.

Las cerámicas tradicionales pueden clasificarse en cuatro tipos diferentes: alfarería, loza, gres y porcelana, lo cual depende de los materiales usados y de la temperatura de maduración utilizada.

La fabricación de cerámicas tradicionales dentro de la industria cerámica no genera las ganancias que logra la fabricación de cemento o vidrio, sin embargo, esta rama económica es la que más individuos ocupa dentro de la industria cerámica.

Aspectos económicos de las cerámicas tradicionales (INEGI, 2004)

- Minería

En México existen 4 clases de actividades económicas en el sector minero que son de importancia para crear materiales cerámicos, las cuales son; minería de feldespato; minería de sílice; minería de caolín; y minería de otras arcillas y otros materiales refractarios. En la tabla 5 se presenta la rentabilidad y la producción bruta total (PBT) de cada una de estas clases de actividades; también se presentan los estados líderes de la PBT nacional con el porcentaje que representa cada uno y en grupo de la PBT. La rentabilidad bruta se relaciona con la permanencia en el mercado de la actividad económica pues indica la utilidad obtenida por cada peso invertido en operación de los establecimientos.

Tabla 5. Rentabilidad de la extracción de sílice, feldespato, caolín y otras arcillas y otros materiales refractarios. Estados líderes de la PBT con el porcentaje de cada uno y en grupo.

Clase de actividad económica	Rentabilidad bruta de operación	PBT por actividad (\$ x 10 ⁻³)	Estados productores líderes	%PBT de EPL
Minería de sílice	1.7	749,566	Nuevo León (60.98), Coahuila (19.3), Veracruz (14.03) y Sonora (2.31).	96.62
Minería de feldespato	2.0	415,125	Puebla (30.26), Nuevo León (28.99), Guanajuato (26.3) y México (14.45).	100
Minería de caolín	1.3	150,264	Jalisco (35.44), Querétaro (29.48), Veracruz (14.31) e Hidalgo (11.24).	90.47
Minería de otras arcillas y otros minerales refractarios	1.5	420,364	Nuevo León (24.19), Durango (22.83), Sonora (17.5) y Guanajuato (13.56).	50.92

- Fabricación de artículos de alfarería, porcelana y loza

En esta clase de actividad económica participaron 7,226 talleres y fabricas en el 2003 distribuidos en todo el país en las que en promedio laboran 3 personas en cada establecimiento, logrando una rentabilidad bruta de operación de 1.4, y en su mayoría se dedican a la manufactura de Alfarería o Loza. Coahuila, Jalisco, Guanajuato, Hidalgo y Morelos destacan por tener las producciones brutas más altas en el país.

En las tablas 6, 7 y 8 o cuadros económicos se muestran tres variables; PBT, Valor agregado censal bruto (VACB) que es el valor de la producción que se añade por el ejercicio de la actividad económica en cuestión sobre los materiales que se consumen, y personal ocupado total, que son todas las personas que de alguna forma trabajaron un mínimo de tiempo para la unidad económica en cuestión.

Según la información disponible en Internet en esta clase de actividad las empresas líderes en cada uno de los estados mencionados son; Cerámicas Santa Anita en Coahuila, El Palomar en Jalisco, en Guanajuato Artesanías Liceagui, en Hidalgo El Ánfora y en Morelos Cuernavarte. Los estados de Guanajuato e Hidalgo están enfocados a la fabricación de Loza y alfarería; El Palomar fue la empresa pionera en la fabricación de cerámicas de alta temperatura en México con la manufactura de gres y actualmente hay otras empresas en Jalisco que fabrican porcelana, otros estados del norte como Coahuila y Nuevo León también producen porcelana en baja proporción de sus producción.

Tabla 6. Principales entidades federativas fabricantes de artículos de alfarería, porcelana y loza.

Entidad federativa	Producción bruta total		Valor agregado censal bruto		Personal ocupado total
	\$ x 10 ⁻³	Porcentaje	\$ x 10 ⁻³	Porcentaje	
Nacional	1,300,108	100	624,670	100	22,327
Coahuila	224,701	17.28	108,125	17.31	766
Jalisco	213,049	16.39	114,422	18.32	3,604
Guanajuato	212,388	16.34	105,009	16.81	2,453
Hidalgo	128,581	9.89	23,812	3.81	672
Morelos	107,017	8.23	55,747	8.92	1,795

Hoy en día el mercado de esta clase de actividad está dominado por países como Italia, España, Alemania y China, siendo la de menor costo la de China, quienes cuentan con grandes yacimientos de arcillas, esto representa problemas para los productores nacionales en una época donde el precio suele ser determinante, incluso Italia y Alemania, reconocidos por la belleza y calidad de sus productos respectivamente, se han visto amenazados por esta potencia. El arte que imprimen los productores en sus piezas puede justificar el valor agregado que le den a las mismas, sin embargo, es prudente pensar que esto no es suficiente para competir a nivel mundial y que se necesita una mejora en la calidad de sus artículos, que podría alcanzarse con la producción de cerámica de alta temperatura. Cabe mencionar que la alfarería mexicana destaca no solo por la diversidad de formas hechas por artesanos, sino también por su colorida decoración, por lo que se cree podría tener ventaja al aumentar la paleta de colores disponible para porcelana. Además resultaría conveniente que un mayor número de productores de estas piezas contaran con la capacidad para vender sus productos fuera del país evitando intermediarios con el fin de evitar que tengan un costo poco competitivo.

- Fabricación de muebles de baño

En el 2003 existían 72 unidades económicas dedicadas a esta clase de actividad en que se reporto una rentabilidad de 1.3, de la que el líder indiscutible es el estado de Nuevo León donde se encuentran 20 empresas dedicadas a este giro (27% del total de empresas), pues le da un alto VACB a sus productos. Para fabricar estos tipos de productos se utiliza solamente cerámicas de alta temperatura, es decir, gres y porcelana, debido a que son poco porosos y por ello impermeables a gases y líquidos. El gres suele recubrirse ya que tiene un aspecto pétreo. Según las cifras esta clase de actividad es la segunda mayor producción en su rama.

Tabla 7. Principales estados fabricante de muebles de baño

Entidad federativa	Producción bruta total		Valor agregado censal bruto		Personal ocupado total
	\$ x 10 ⁻³	Porcentaje	\$ x 10 ⁻³	Porcentaje	
Nacional	4,201,178	100	1,802,171	100	11,996
Nuevo León	1,959,723	46.65	705,211	39.13	5,914
México	517,475	12.32	324,121	17.99	1,044
Tlaxcala	495,537	11.8	294,181	16.32	1,030
Coahuila	406,144	9.67	37,485	2.08	1,100
Aguascalientes	394,471	9.39	255,900	14.2	866
Guanajuato	232,735	5.54	89,402	4.96	851

- Fabricación de ladrillos no refractarios a base de arcilla.

Esta clase de actividad se da en toda la república mexicana, y según la cifras tiene una rentabilidad de 1.4, y la realizan en su mayoría pequeños productores. El estado de Nuevo León es también líder de esta actividad con tan solo 11 empresas dedicadas a este giro, haciendo notar su capacidad industrial al igual que Tlaxcala. El estado de Coahuila tiene una producción un poco más artesanal de tabiques para piso, los cuales tienen amplia demanda.

Tabla 8. Principales estados productores de ladrillos no refractarios a base de arcilla.

Entidad federativa	Unidades económicas	Producción bruta total		Valor agregado censal bruto		Personal ocupado total
		\$ x 10 ⁻³	Porcentaje	\$ x 10 ⁻³	Porcentaje	
Nacional	8530	2,792,951	100	1,312,453	100	28,190
Nuevo León	11	390,539	13.98	166,644	12.7	983
Coahuila	216	353,045	12.64	230,925	17.59	1,218
Tlaxcala	12	351,384	12.58	118,573	9.03	364
Puebla	2456	333,511	11.94	141,644	10.79	7,575
Jalisco	1164	229,195	8.21	131,272	10	3,601
Guanajuato	699	198,034	7.09	89,640	6.83	2,491

- Fabricación de azulejos y losetas no refractarias

La rentabilidad de esta clase de actividad fue de 1.4, en donde nuevamente la capacidad industrial de Tlaxcala y Nuevo León es notoria. Según las cifras esta clase de actividad es la mayor producción en su rama.

Tabla 9. Principales estados productores de Azulejos y losetas

Entidad federativa	Unidades económicas	Producción bruta total		Valor agregado censal bruto		Personal ocupado total
		\$ x 10 ⁻³	Porcentaje	\$ x 10 ⁻³	Porcentaje	
Nacional	183	10,143,748	100	4,082,791	100	12,180
Tlaxcala	8	2,551,304	25.15	881,011	21.58	2,024
Chihuahua	*	2,380,958	23.47	1,389,031	34.02	2,117
Nuevo León	11	2,298,737	22.66	783,054	19.18	4,424
Guanajuato	*	851,964	8.4	306,731	7.51	862
Coahuila	*	633,589	6.25	191,731	4.7	993

Observe que gran parte de la industria cerámica tradicional, se desarrolla en los estados del norte y centro del país, donde se encuentra la mayor cantidad de recursos materiales.

La fabricación de artículos de alfarería, porcelana, loza y tabiques de arcilla no refractarios es una actividad popular en nuestro país. Actualmente los artistas o artesanos de nuestro país que usan esta clase de materiales se encuentran en clara desventaja ante el comercio mundial (García, 2010), por lo cual es necesario y útil buscar soluciones que apoyen a este amplio grupo de personas, ya que representan una parte importante de la cultura mexicana.



Jarrito de Gres

4. Parte experimental

4.1. Materiales y reactivos utilizados.

Materiales.

- Vidrios de reloj
- Bascula digital
- Balanza analítica analógica
- Crisoles de porcelana
- Crisoles de platino
- Mufla eléctrica
- Mortero de ágata
- Espátulas
- Pinzas para horno
- Guantes de protección para alta temperatura.

Reactivos.

Las sustancias usadas durante este trabajo se presentan en la tabla 9, en ella se especifica el riesgo a la salud, el uso, punto de fusión y observaciones de algunas propiedades de cada sustancia. El riesgo a la salud se presenta con base a la norma NFPA 704, véase la tabla 10. Cabe mencionar que los nitratos de aluminio y calcio son convertidos en sus respectivos óxidos cuando se calientan con flama o parrilla, de forma similar se usa ácido bórico porque este se transforma mediante calentamiento en óxido bórico. Los compuestos higroscópicos o que reaccionan con la humedad del ambiente deben de pesarse en forma rápida, evitando dejar el frasco destapado por periodos prolongados. Los fundentes, óxido de boro y fluoruro de litio, tienen un punto de fusión, respectivamente, de 870 y 577°C.

Tabla 10. Riesgo a salud, punto de fusión y observaciones de algunas propiedades de los reactivos y fundentes utilizados (MSDS Sigma-Aldrich) (FTPA 704).

Nombre	fórmula	Riesgo Salud	Uso	Punto de fusión	Observaciones
Nitrato de calcio tetra-hidratado	Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O	1	Reactivo	45°C	Oxidante.
Nitrato de aluminio tetra-hidratado	Al(NO ₃) ₂ 9H ₂ O	1	Reactivo	73°C	Oxidante.
Ácido bórico	H ₃ BO ₃	1	Fundente	160°C	Taratógeno
Óxido bórico	B ₂ O ₃	2	Reactivo	450°C	Higroscópico
Carbonato de calcio	CaCO ₃	2	Reactivo	800°C	Higroscópico
Fluoruro de litio	LiF	2	Fundente	845°C	Higroscópico
Óxido férrico	Fe ₂ O ₃	2	Reactivo	1538°C	
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	0	Reactivo	2038°C	Cancerígeno y taratógeno.
Óxido de neodimio	Nd ₂ O ₃	0	Reactivo	2270°C	Higroscópico.
Oxalato de neodimio	Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃	0	Reactivo	2272°C	Higroscópico.
Óxido de yterbio	Yb ₂ O ₃	2	Reactivo	2346°C	Higroscópico.
Óxido de cromo	Cr ₂ O ₃	0	Reactivo	2435°C	Higroscópico.
Óxido de praseodimio	Pr ₂ O ₃	2	Reactivo	2500°C	Higroscópico.
Óxido de calcio	CaO	3	Reactivo	2614°C	Inestable(al H ₂ O).
Óxido de magnesio	MgO	0	Reactivo	2852°C	Higroscópico.

Tabla 11. Tipos de riesgos según norma FTPA 704

Valor	Riesgo
0	Sin peligro
1	Daños mínimos.
2	Daños permanentes o temporales a largo plazo.
3	Daños permanentes o temporales a corto plazo.
4	Daños permanentes o muerte a muy corto plazo.

4.2. Método experimental para síntesis de pigmentos

Se utilizó el método clásico de estado sólido, adaptado a nuestros objetivos, el cual consiste en los siguientes pasos:

1. Pesarse con precisión y exactitud los reactivos en base a la fórmula del compuesto objetivo y cantidad de producto deseado.
2. Pesarse de 5 a 10% p/p de la cantidad de producto deseado de fundente.
3. Mezclar y moler reactivos y fundente en un mortero de ágata hasta obtener un fino polvo. La molienda puede ser seca o lubricada, la segunda permite lograr tamaños de partículas más pequeños y con menor esfuerzo, pero en esta etapa no es recomendable utilizarla, ya que el líquido usado puede llegar a producir reacciones indeseables.
4. Una vez preparada la mezcla es colocada en un crisol de porcelana y es calentada mediante mechero o parrilla para descomponer las sales utilizadas y desprender el agua de hidratación y gases que pudieran dañar el horno en el que se colocarán.
5. El material endurecido obtenido del paso anterior es molido utilizando acetona como lubricante. Al terminar se debe evaporar toda la acetona del polvo para evitar flamas en el horno.
6. Colocar la mezcla en el horno a 800°C durante 24 horas para eliminar la materia orgánica, agua y gases que puedan estar todavía presentes en la mezcla.
7. Una vez fría la mezcla se muele el material obtenido usando acetona y se coloca el polvo en un crisol de platino para introducirla al horno a 1000°C por 24 horas.
8. Dependiendo del resultado obtenido del pigmento se puede colocar por más tiempo en el horno a 1000°C o a una temperatura mayor (1300°C), con el objeto de que las reacciones ocurran al 100%.
9. Los productos obtenidos se analizan mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de reflectancia difusa UV-VIS.

Cálculos

Proponemos la siguiente reacción para producir óxidos en soluciones sólidas mediante calentamiento:



donde f es el factor estequiométrico de cada sustancia involucrada.

A, B, C y D son los cationes involucrados en la reacción; x la fracción de sustitución del catión C, que toma valores entre cero y uno. Es posible que el catión D sustituya también parte de los iones A y B pero por ahora se considera que esto no ocurre.

Debemos de elegir ahora una base de cálculo, por conveniencia, la ecuación se realiza para una sola mol del producto deseado ($f_5=1$). Por cada mol de producto se requiere un mol de reactivo A y una de reactivo B, es decir que el factores estequiométricos de los productos y de los reactivos 1 y 2 vale lo mismo ($f_1=f_2=f_5$). Por otro parte, por cada mol de producto se requiere de $1-x$ del reactivo 3 y x moles de reactivo 4 ($f_3=1-x$ y $f_4=x$). Si sustituimos esta información en la ecuación anterior llegamos a:



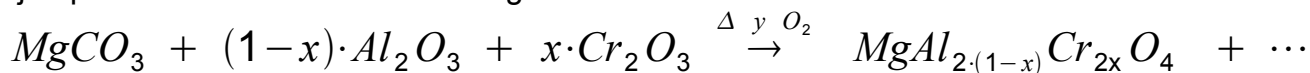
El primer término a la derecha de la ecuación es la fórmula objetivo.

Para calcular la masa necesaria de un reactivo i para obtener una cantidad de masa específica de un producto, representado por su fórmula objetivo, se uso la siguiente ecuación general:

$$m_i = m_{FO} \cdot \left(\frac{M_i}{M_{FO}} \right) \cdot \left(\frac{n_i}{n_{FO \text{ est}}} \right) \cdot f_i \quad \text{ecuación 1}$$

donde m_i es la masa del reactivo i, m_{FO} es la masa deseada de la fórmula objetivo, M_i es la masa molecular del reactivo, M_{FO} es la masa molecular de la fórmula objetivo la masa molecular de la fórmula objetivo, n_i y n_{FO} son, respectivamente, el número de moles del reactivo cuando $x=0$ y el número de moles de la fórmula objetivo, ambos obtenidos de la estequiometría de la reacción, y f es el factor estequiométrico antes visto, el cual proporciona la cantidad de sustitución que se da en la reacción

Ejemplo. Considere la reacción la siguiente reacción de estado sólido:



si se desea obtener 2 g de la espinela $MgAl_{1.8}Cr_{0.2}O_4$, cuyo peso molecular es 147.27 g/mol, ¿Cuanto se necesita de óxido de aluminio, Al_2O_3 , que tiene una masa molar de 101.96 g/mol?

Solución. La cantidad de sustitución del ion Al^{3+} es del 10% ($x=0.1$). Por cada mol de Al_2O_3 se obtienen dos moles del iones Al^{3+} , mientras que por cada mol de producto obtenido necesitamos un mol de iones Al^{3+} . Utilizando la ecuación 1 obtenemos

$$m_{Al_2O_3} = m_{FO} \cdot \left(\frac{M_i}{M_{FO}} \right) \cdot \left(\frac{n_i}{n_{FO \text{ est}}} \right) \cdot (1-x)$$

$$m_{Al_2O_3} = 2 \text{ g de FO} \cdot \left(\frac{101.96 \text{ g } Al_2O_3 / \text{mol } Al_2O_3}{147.27 \text{ g FO} / \text{mol FO}} \right) \cdot \left(\frac{2 \text{ mol } Al^{3+}}{1 \text{ mol FO}_{est}} \right) \cdot 0.9$$

$$m_{Al_2O_3} = 1.2462 \text{ g de } Al_2O_3$$

5. Resultados, análisis, discusión y estudio de factibilidad

5.1 Descripción de los sistemas obtenidos.

A continuación se presentan 13 sistemas de pigmentos obtenidos durante esta investigación, de los cuales, de acuerdo con los resultados, 5 son monofásicos, mientras que el resto son mezclas de por lo menos 2 fases (polifásicos). El nombre de cada sistema será el que corresponde a la fórmula objetivo utilizada, y además dentro de este trabajo se usará una letra del abecedario entre corchetes para representar cada sistema de forma abreviada. La información de cada sistema se puede encontrar en la tabla 12 de acuerdo a la letra asignada a cada pigmento. La mayoría de los sistemas utilizó como fundente fluoruro de litio, LiF, y en dos se usó ácido bórico, H_3BO_3 , por lo que solo haremos referencia al fundente en los casos en que no se usó LiF.

El grupo de los sistemas de pigmentos monofásicos está formado por; [A] aluminato de neodimio dopado con cromo, de color rojo y tiene estructura de perovskita; [B] aluminato de magnesio dopado con cromo, de color rojo-magenta, y tiene estructura de espinela, elaborada conforme a la información de Norton (1952, págs. 197), que no se encuentra en la clasificación DCMA; el [C] aluminato de neodimio y calcio, de color gris; [D] aluminato de neodimio y calcio dopado con cromo, de color café; y por último el [E] aluminato de neodimio y calcio dopado con hierro, de color verde oscuro; estos tres últimos sistemas tienen estructuras del tipo K_2NiF_4 . Dicha estructura se representará mediante la fórmula $AA'BO_4$.

Los sistemas polifásicos tienen un comportamiento distinto dependiendo de la clase de ion lantánido utilizado. De los 8 sistemas de pigmentos polifásicos obtenidos uno contiene praseodimio, cuatro neodimio y tres yterbio. En todos estos sistemas se intentó en un inicio obtener una fase que tuviera la estructura de tipo K_2NiO_4 , y la mayoría se dopó con cromo.

El sistema [F] es de color verde oscuro y contiene dos fases a pesar de que registraron tres, dos de ellas en realidad son el aluminato de neodimio dopado con hierro, (perovskita) y la otra el aluminato de neodimio y calcio dopado con hierro ($AA'BO_4$).

El sistema [G] es de color café oscuro y se trata de un aluminato de praseodimio y calcio dopado con hierro ($AA'BO_4$) con trazas de óxido férrico (corindón).

Los sistemas [H] e [I] luego de 24 horas de tratamiento a 1000°C presentan claramente dos fases y trazas de otras fases. Puede suponerse que si hubiéramos sometido al sistema [H] por más tiempo a 1000°C solo quedarían dos fases presentes, como sucedió con el sistema [I] que consta de aluminato de neodimio (perovskita) y aluminato de neodimio y calcio ($AA'BO_4$). Sin embargo tras 24 horas a 1000°C el color de los sistemas [H] e [I] fue distinto siendo gris y violeta respectivamente. La fase de aluminato de neodimio y calcio de fórmula $CaNdAl_3O_7$ probablemente es el causante del color violeta claro en el sistema [I]. Cabe mencionar que en el sistema [H] se usó ácido bórico como fundente.

El sistema [J] es de color café y presenta las fases perovskita y tipo $AA'BO_4$ de los sistemas [H] e [I], pero a diferencia de estos se encuentran dopadas con cromo, lo que evidentemente le proporciona su color.

Los sistemas polifásicos de yterbio [K], [L] y [M], fueron preparados como aluminatos de yterbio y calcio dopados con cromo en una estructura del tipo $AA'BO_4$, tienen en común la presencia de aluminato de yterbio en una estructura de granate ($Yb_3Al_5O_{12}$) y la presencia del reactivo de óxido de yterbio aún después de estar a 1300°C durante 48 horas. El sistema [K], es de color amarillo, preparado con ácido bórico como fundente y fue tratado a 1000°C durante 48 horas. Mientras que los sistemas [L] y [M], que son de una tonalidad rojiza se sometieron a un tratamiento térmico durante 48 horas a 1300°C, y tienen en común, además de la fase ya mencionada, la fase cuya fórmula es $Ca_2Yb_2O_5$.

En el apéndice C se muestran las fotos de algunos de los sistemas de pigmentos obtenidos en este trabajo. Los sistemas mostrados constan de los cinco sistemas monocristalinos y tres sistemas policristalinos, los cuales fueron elegidos con base al color obtenido en cada uno de estos tres sistemas ([K], [L] y [M]), ya que resulta atractivo en cada uno de los mismos. Aunque la calidad de las fotografías no es buena, es suficiente para darnos una idea del color obtenido de los sistemas. Para realizar fotografías de mayor calidad aconsejamos el uso de una cámara réflex y equipo de iluminación, ambos fijos, con el objeto de que todas las fotografías se han tomadas en las mismas condiciones de luz. Las cámaras digitales, posiblemente debido al pequeño tamaño de la muestra, presentan fenómenos de interferencia que provocan que el color del fondo de la fotografía varíe de una a otra.

Tabla 12. Sistemas de pigmentos. Se especifica la fórmula objetivo, la cantidad y el tipo de fundente utilizado, el tratamiento térmico empleado; la fase detectada mediante DRX de polvos, el color del sistema y observaciones sobre el proceso.

SISTEMA	FORMULA OBJETIVO		TRATAMIENTO TERMICO	TIEMPO	RESULTADOS DRX	COLOR
[A]	$\text{NdAl}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$	5%+LiF	1000°C	24 horas	NdAlO_3	Rojo
[B]	$\text{MgAl}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$	5%+LiF	1000°C	24 horas	MgAl_2O_4	Magenta-rojo
[C]	CaNdAlO_4	5%+LiF	1000°C	24 horas	CaNdAlO_4	Gris
[D]	$\text{CaNdAl}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$	5%+LiF	1000°C	24 horas	CaNdAlO_4	Café
[E]	$\text{CaNdAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$	5%+LiF	1000°C	24 horas	CaNdAlO_4	Verde Oscuro
[F]	$\text{CaNdAl}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$	5%+LiF	1000°C	24 horas	$\text{CaNdAlO}_4 + \text{NdAlO}_3 + \text{AlNdO}_3$	Verde Oscuro
[G]	$\text{CaPrAl}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$	5%+LiF	1000°C	24 horas	$\text{CaPrAlO}_4 + \text{NdAlO}_3$	Café oscuro
[H]	CaNdAlO_4	5%+ H_3BO_3	1000°C	24 horas	$\text{CaNdAlO}_4 + \text{NdAlO}_3 + \text{CaAl}_4\text{O}_7 + \text{Ca}_3\text{Al}_{10}\text{O}_{18}$	Gris
[I]	CaNdAlO_4	5%+LiF	1000°C	24 horas	$\text{CaNdAlO}_4 + \text{NdAlO}_3 + \text{CaNdAl}_5\text{O}_7$	Violeta claro
				+ 24 horas	$\text{CaNdAlO}_4 + \text{NdAlO}_3$	Gris
[J]	$\text{CaNdAl}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$	5%+LiF	1000°C	24 horas	$\text{CaNdAlO}_4 + \text{NdAlO}_3$	Café
[K]	$\text{CaYbAl}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$	5%+ H_3BO_3	1000°C	48 horas	$\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} + \text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{CrO}_4 + \text{Ca}_3\text{Al}_{10}\text{O}_{18}$	Amarillo
[L]	$\text{CaYbAl}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$	5%+LiF	1300°C	48 horas	$\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} + \text{Ca}_2\text{Yb}_2\text{O}_5$	Rojo
[M]	$\text{CaYbAl}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	5%+LiF	1300°C	48 horas	$\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} + \text{YbAlO}_3 + \text{Ca}_2\text{Yb}_2\text{O}_5$	Rojo

5.2. Análisis de resultados

Tabla 13. Tamaño y configuración electrónica de los iones utilizados, el radio iónico está basado en los cálculos de Goldschmidt, que asigno sus valores partir de distancias interatómicas de cristales iónicos (Shackelford, 2005, apéndice 2).

Ion	Radio iónico (nm)	Configuración electrónica	Observaciones
Al ³⁺	0.057	1s ² 2s ² 2p ⁶	No absorbe luz visible (l.v.). Capas llenas.
Cr ³⁺	0.064	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ³	Orbitales d capaces de absorber luz v..
Fe ³⁺	0.067	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁵	Orbitales d capaces de absorber luz v. si es de bajo espín.
Mg ²⁺	0.078	1s ² 2s ² 2p ⁶	No absorbe luz v.. Capas llenas
Ca ²⁺	0.106	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶	No absorbe luz v.. Capas llenas
Yb ³⁺	0.100	[Xe]4f ¹³	Absorción de luz v. poco probable
Nd ³⁺	0.115	[Xe]4f ³	Orbitales f capaces de absorber luz v..
Pr ³⁺	0.116	[Xe]4f ²	Orbitales f capaces de absorber luz v..
O ²⁻	0.132	1s ² 2s ² 2p ⁶	No absorbe. Capas llenas

Sistemas de pigmentos monofásicos

Los patrones de difracción de rayos X (PDRX) de los sistemas monofásicos son evidencia de la existencia de las fases cristalinas perovskita, espinela y K₂NiF₄. La diferencia entre la perovskita (ABX₃) del sistema [A] y de la espinela (AB₂X₄) del sistema [A] es obvia, véase figuras 12 y 13. Por otro lado, la estructura perovskita del sistema [A], figura 12, y la del tipo K₂NiF₄ (A₂BX₄) de los sistemas [C], [D] y [E] tienen un gran semejanza estructural, ya que de hecho varias de las difracciones presentes en el sistema [A] suceden de forma análoga en los sistemas [C], [D] y [E], véase figuras 14, 15 y 16. Por lo tanto los sistemas [C], [D] y [E] se pueden representar con la fórmula AA'BO₄.

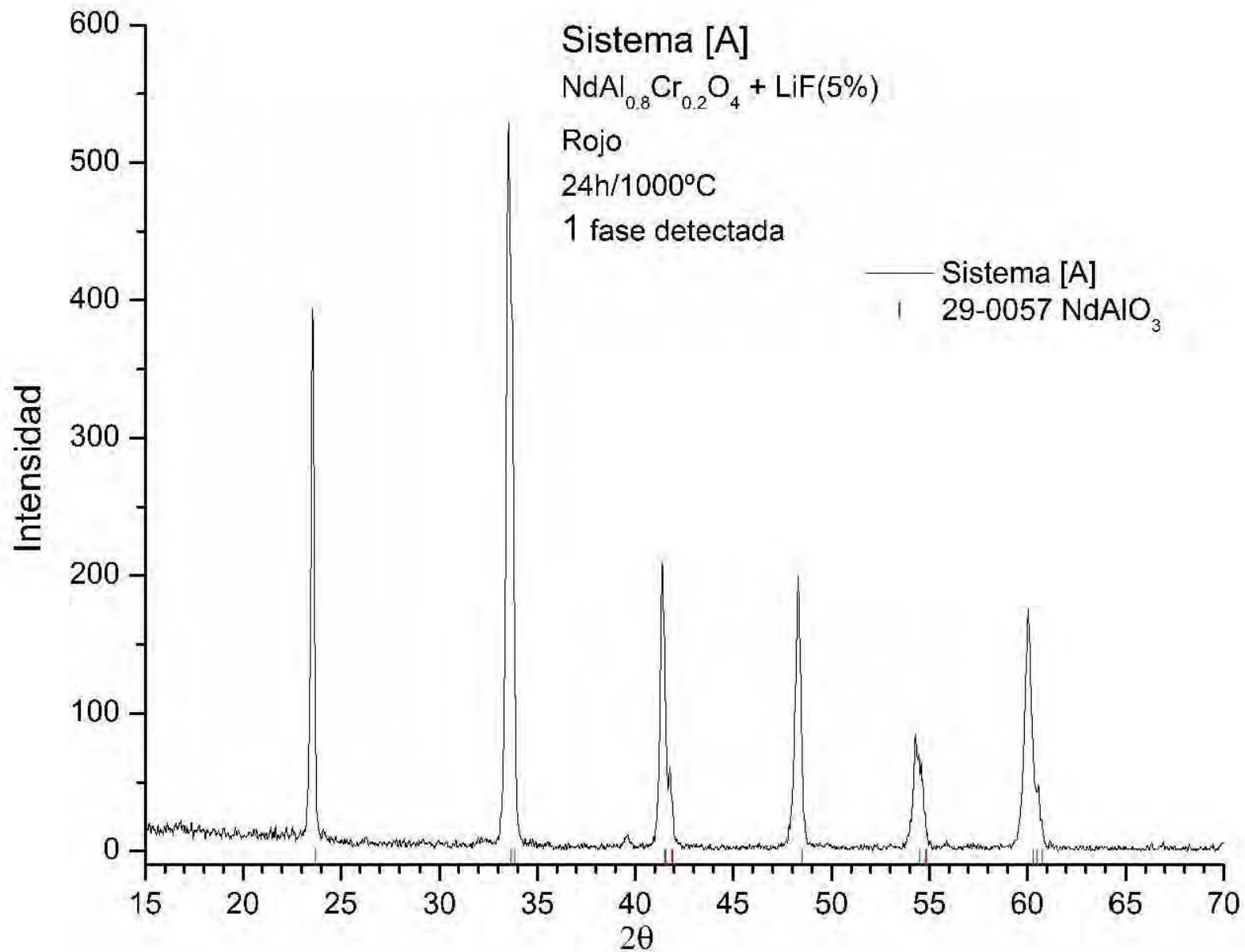


Figura 12. Patrón de difracción del sistema A. (CT: 0.6s, SS:0.020dg, WL:1.5406Å, TC: Room.)

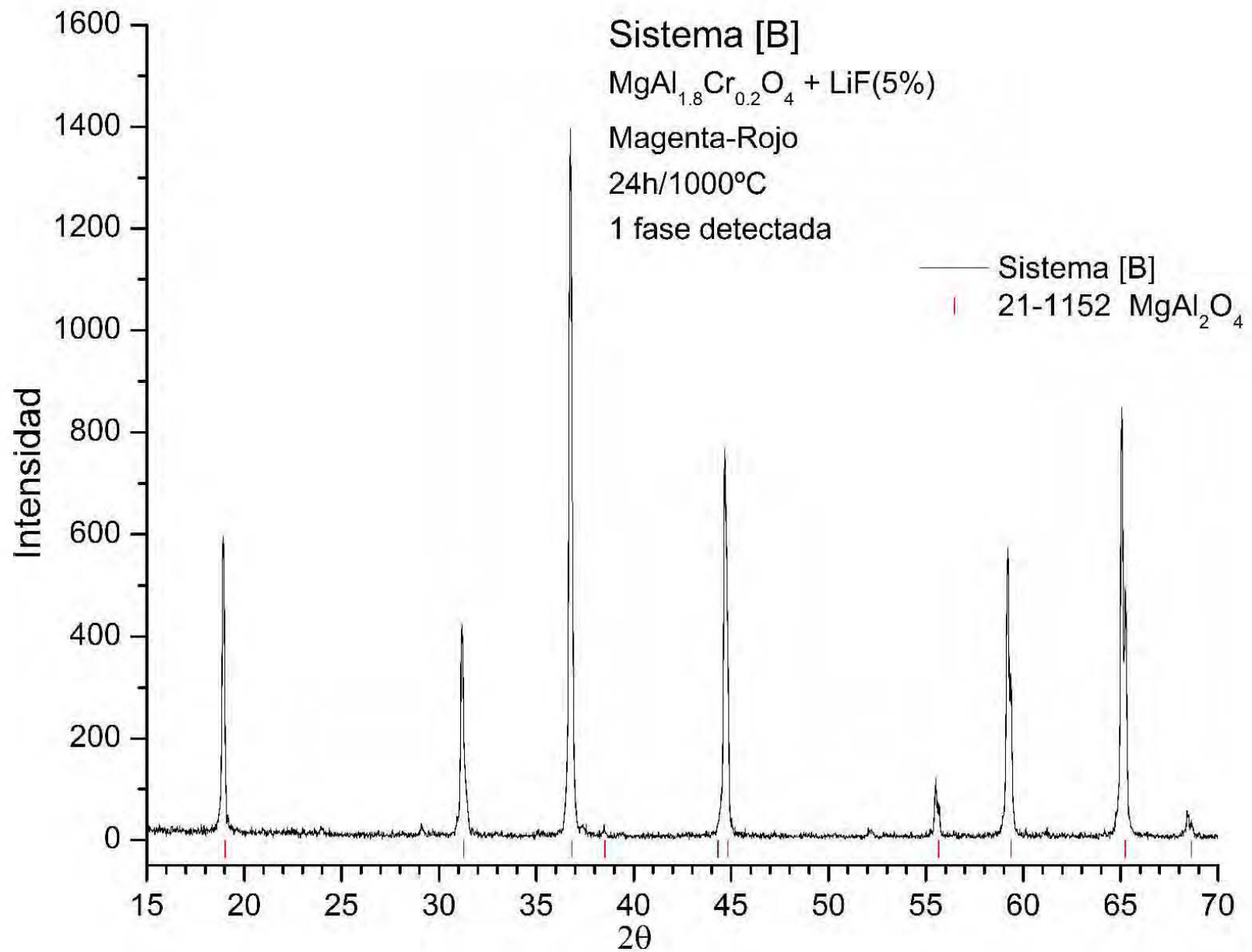


Figura 13. Patrón de difracción del sistema B. (CT: 0.4s , SS:0.020dg, WL:1.5406Å, TC: Room.)

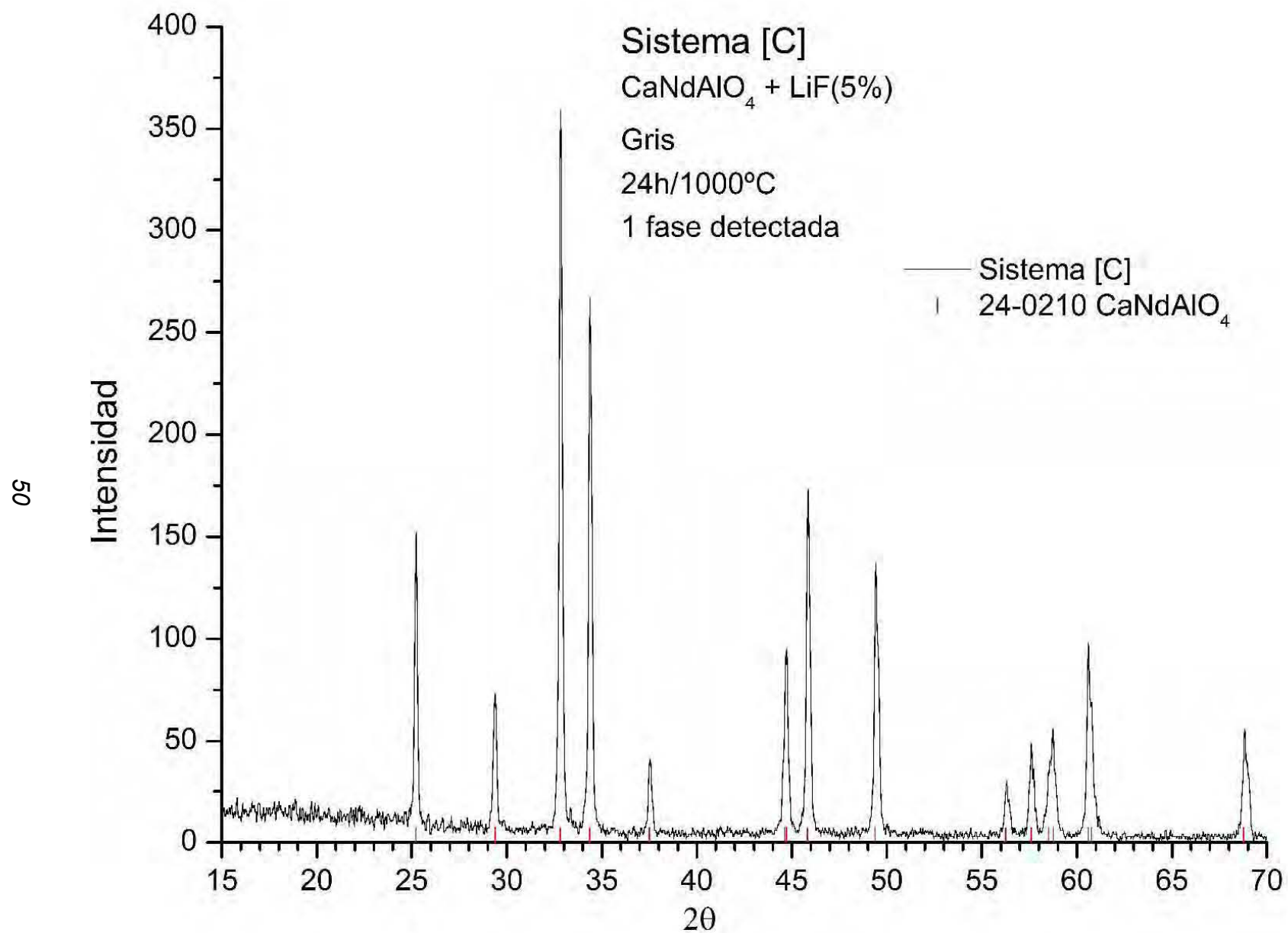


Figura 14. Patrón de difracción del sistema C. (CT: 0.4s , SS:0.020dg , WL:1.5406Å, TC: Room.)

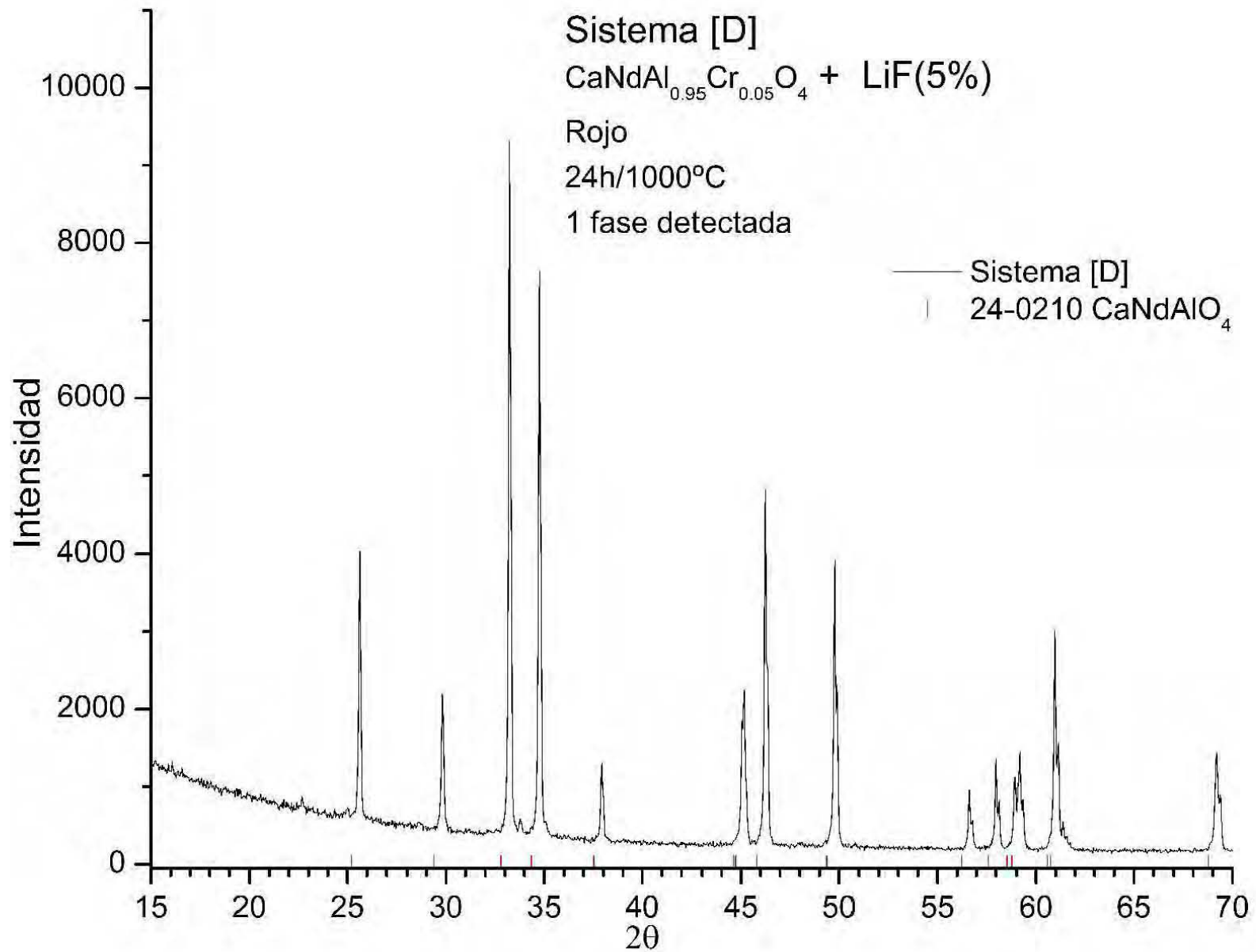


Figura 15. Patrón de difracción del sistema D. (CT: 0.4s , SS:0.020dg , WL:1.5406Å, TC: Room.)

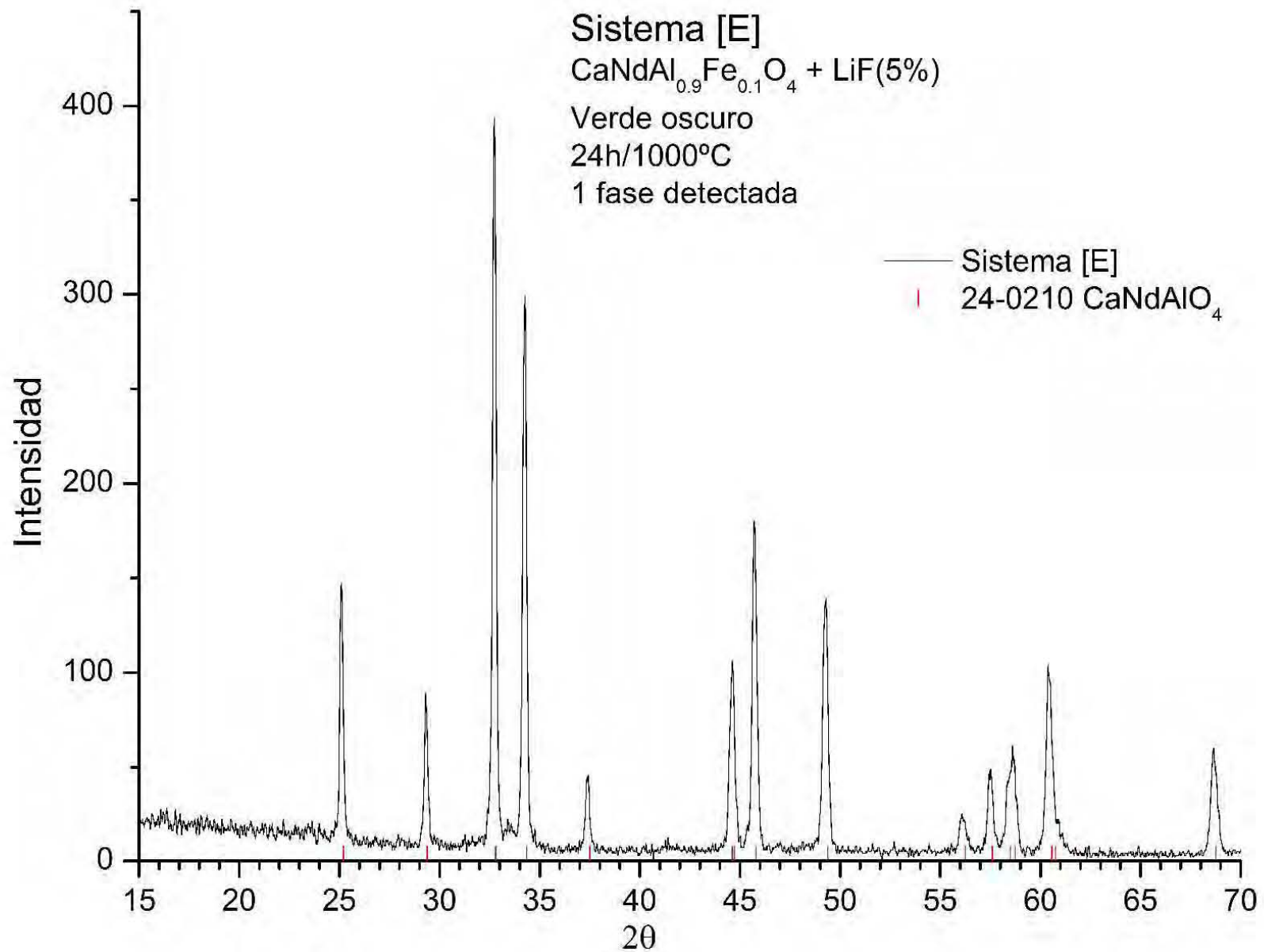


Figura 16. Patrón de difracción del sistema E. (CT: 52.8s , SS:0.039dg , WL:1.5406Å, TC: Room.)

La obtención de la estructura K_2NiF_4 , y no de la espinela, se debe al tamaño parecido del ion Nd^{3+} y el ion Ca^{2+} , ya que como lo indica la tabla 13 (página 46), el radio iónico del ion Nd^{3+} es cerca del 8.5% mayor que los iones Ca^{2+} , lo que resulta una diferencia pequeña, por lo que ambos iones ocupan las mismas posiciones, lo mismo sucede con el ion Pr^{3+} , y posiblemente que suceda con otros iones lantánidos. Por otro lado el cromo y el hierro tienen tamaños parecidos al aluminio, ya que los iones trivalentes de estos elementos son, respectivamente, 12.3 y 17.5% mayores que el aluminio, que no es una gran diferencia. Si la diferencia entre los iones es grande, como entre el ion Nd^{3+} que es 49.5% más grande que el ion Al^{3+} , dichos iones no pueden ocupar los mismos sitios, razón por la cual no se obtuvo una estructura de espinela en los sistemas [C], [D] y [E].

Cabe recalcar que los difractogramas de los sistemas [C], [D] y [E] para fines prácticos son idénticos, pues se tratan de soluciones sólidas con la misma estructura (isomorfos) tipo K_2NiF_4 en las que la formación de soluciones sólidas sustitucionales simples de iones de lantánidos, de metales de transición, de aluminio y calcio provocan un ligero cambio de las dimensiones de la celda unitaria que resulta en el desplazamiento apenas perceptible de difracciones del patrón de rayos X. Si el desplazamiento se da a la derecha indica que la celda unitaria ha disminuido de tamaño, y si es da a la izquierda, que su tamaño ha aumentado.

Tomando como referencia al $CaNdAlO_4$ (24-0210) vemos que el uso del ion Fe^{3+} en el sistema [E], figura 14, agrando el tamaño de la celda como era de esperarse, pero no sucedió lo mismo al usar como dopante al ion Cr^{3+} , figura 15, pues se redujo el tamaño de la celda.

La espectroscopia de reflectancia difusa (RD) permite estudiar las bandas de absorción de los iones cromóforos, es decir, de los iones hierro y cromo. En la figura 16, página 54, se muestran las curvas de absorbancia de los sistemas monofásicos dopados.

La curva de absorbancia de la perovskita, $NdAl_{0.8}Cr_{0.2}O_3$, del sistema [A] no se parece a la curva de la espinela, $MgAl_{1.8}Cr_{0.2}O_4$, del sistema [B] pero tiene cierto parecido a la curva [D] y [E]. Para explicar las transiciones electrónicas que ocurren en estos sistemas es conveniente empezar por el sistema [B].

En la curva del sistema [B], la espinela $MgAl_{1.8}Cr_{0.2}O_4$, se observan dos bandas de absorción anchas, la primera a 18200cm^{-1} , y la otra a 24700cm^{-1} , asignadas a las transiciones entre

estado basal y excitado ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ y ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ del ion Cr^{3+} en sitios octaédricos, y se encuentran, respectivamente, en el rango del verde y el violeta. Estos valores concuerdan con los medidos por Lou y Ballentyne (1968, pág. 609) quienes determinaron que esta espinela y el rubí tienen coeficientes de absorción del mismo orden de magnitud.

Estas no son las únicas transiciones que puede tener el ion Cr^{3+} , aunque son las más fuertes de acuerdo con las reglas de selección (ver apéndice B). El pequeño pico observado en el sistema [B] alrededor de 14500cm^{-1} , y que también está en los sistemas [A] y [D], corresponde a transiciones ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ y ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$, las cuales están prohibidas por las reglas de selección pero suceden gracias a interacciones espín-electrón. De igual forma para el ion Cr^{3+} es posible que suceda la transición (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$) alrededor de 21000cm^{-1} , sin embargo, esta no se puede apreciar debido a las transiciones permitidas que las ocultan al traslaparse (Pavlov, 2002, págs. 68, 69, 104-108).

En la curva de absorbancia del sistema [A], y el sistema [D], el mínimo de absorción que en el sistema [B] se localizo alrededor de 21000cm^{-1} no se presenta, con lo que se obtienen pigmentos de tonalidad roja. La transición prohibida del ion Cr^{3+} que se ubica también en 21000cm^{-1} no puede ser la causante de esta desaparición dado que es una transición prohibida por las dos reglas de selección.

Como sea, la forma de la curva del sistema [A] resulta demasiado compleja para explicar como se ve afectado los iones Cr^{3+} por su entorno. Se ha propuesto para el sistema de perovskita $YAlO_3:Cr$ que tiene una curva de absorbancia similar al sistema [A], $NdAlO_3:Cr$ la cual se debe a la presencia de Cr^{4+} junto al ion Cr^{3+} , cuyas bandas de absorción se traslapan (Pavlov 2002, págs. 102)

El neodimio también es capaz de absorber radiación del espectro visible. Estudios realizados sobre las propiedades ópticas de la perovskita $NdAlO_3$ sin dopar revelan que los picos que se observan en la figura 30 en 17000cm^{-1} y en 19000cm^{-1} en los sistemas [A], [D] y [E] se deben a la presencia del ion Nd^{3+} , él cual también absorbe alrededor de 14500cm^{-1} , y presenta luminiscencia alrededor del mismo valor.(Maciel, Rakov y otros, 2008)

Note que los iones Cr^{3+} y Nd^{3+} presentan absorción alrededor de 14500cm^{-1} y ambos presentan luminiscencia alrededor del mismo número de onda. Es decir que el tono rojo de los sistemas [A] y [D] se debe la absorción y luminiscencia de luz visible.

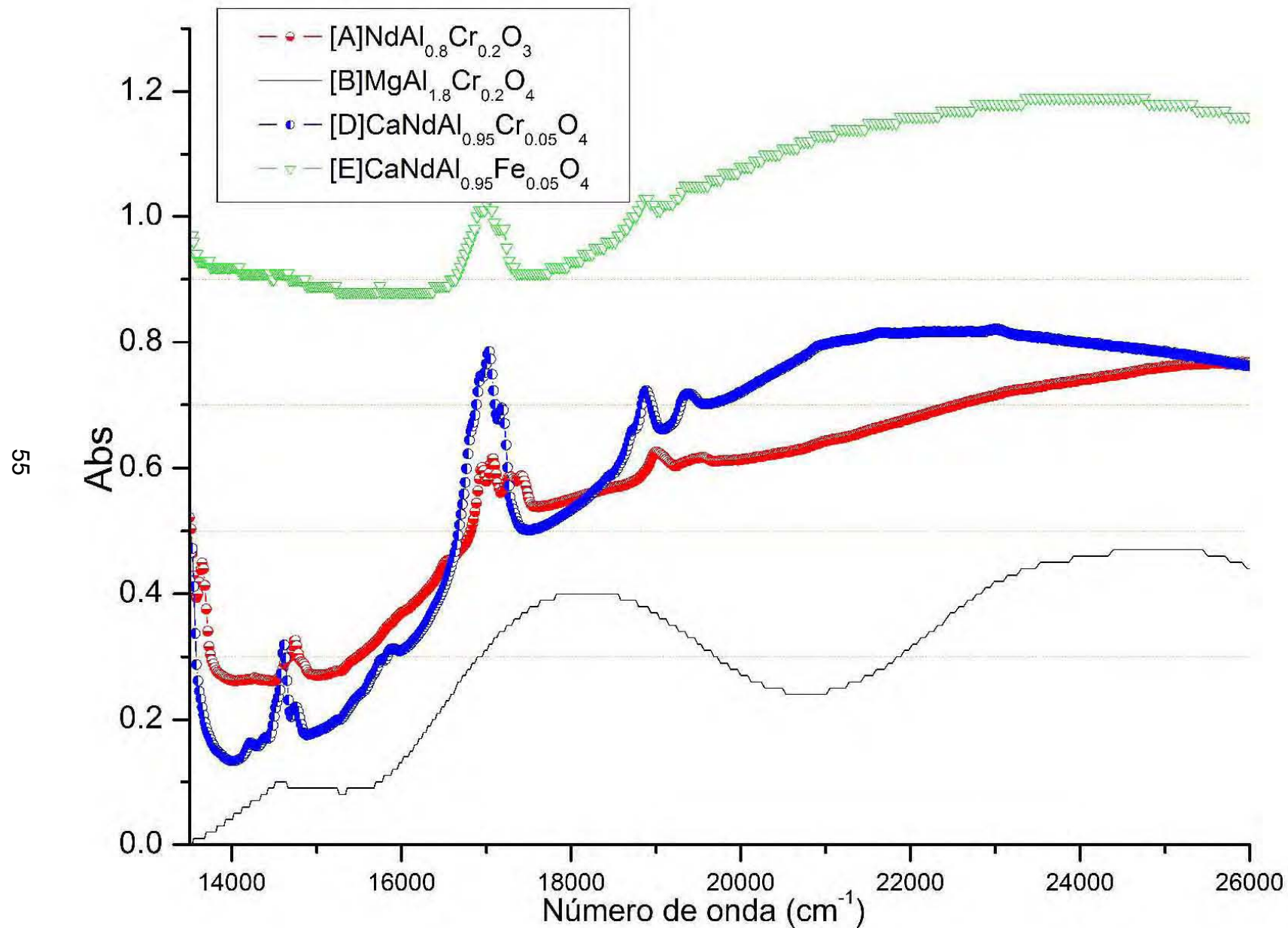


Figura 17. Espectros de absorción de radiación visible de sistemas monocristalinos.

Experimentos realizados con soluciones sólidas de perovskita que contienen los iones Cr^{3+} y Nd^{3+} explican que entre estos dos iones ocurre una transferencia de energía incompleta en la que el ion Nd^{3+} absorbe las emisiones del ion Cr^{3+} (Marinova, Hohemberger y otros, 2003).

Por otro lado la curva de absorbancia del sistema [D] es parecida a la del sistema [A]. Si consideramos que este sistema se trata de estructura tipo K_2NiF_4 , que tiene gran parecido con la perovskita, podemos comprender la similitud de las curvas. Dado el parecido de las curvas podemos considerar en el sistema [D] también es posible que se hayan generado nuevas transiciones debido a distorsiones de la simetría, o bien, que se encuentren los iones Cr^{3+} y Cr^{4+} en solución sólida. (Pavlov, 2002, págs. 110)

La estructura tipo K_2NiF_4 del sistema [E], $\text{CaNdAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$, es un caso distinto de los anteriores debido al uso del ion Fe^{3+} en lugar del ion Cr^{3+} . El ion Fe^{3+} tiene una configuración electrónica d^5 , lo que provoca que dicho ion no pueda tener transiciones del tipo d-d, sin embargo, es sabido que dicho ion produce color a través de transiciones de transferencia de carga, y de hecho debido a estas transiciones el Fe_2O_3 es de color rojo. Este tipo de transiciones provoca que el ion Fe^{3+} se convierta en Fe^{2+} en forma reversible. Cabe mencionar que la forma de la curva de absorbancia del sistema [E] mostrada en la figura 17 no se explica en este trabajo debido a la dificultad del comportamiento de las transiciones de carga, y la falta de información de las mismas.

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB), figura 18 y 19, de los sistemas [C] y [E], tienen una estructura tipo K_2NiF_4 , y muestran que estos compuestos están formados por pequeños cristales cuyas dimensiones van de 1 a $3\mu\text{m}$.

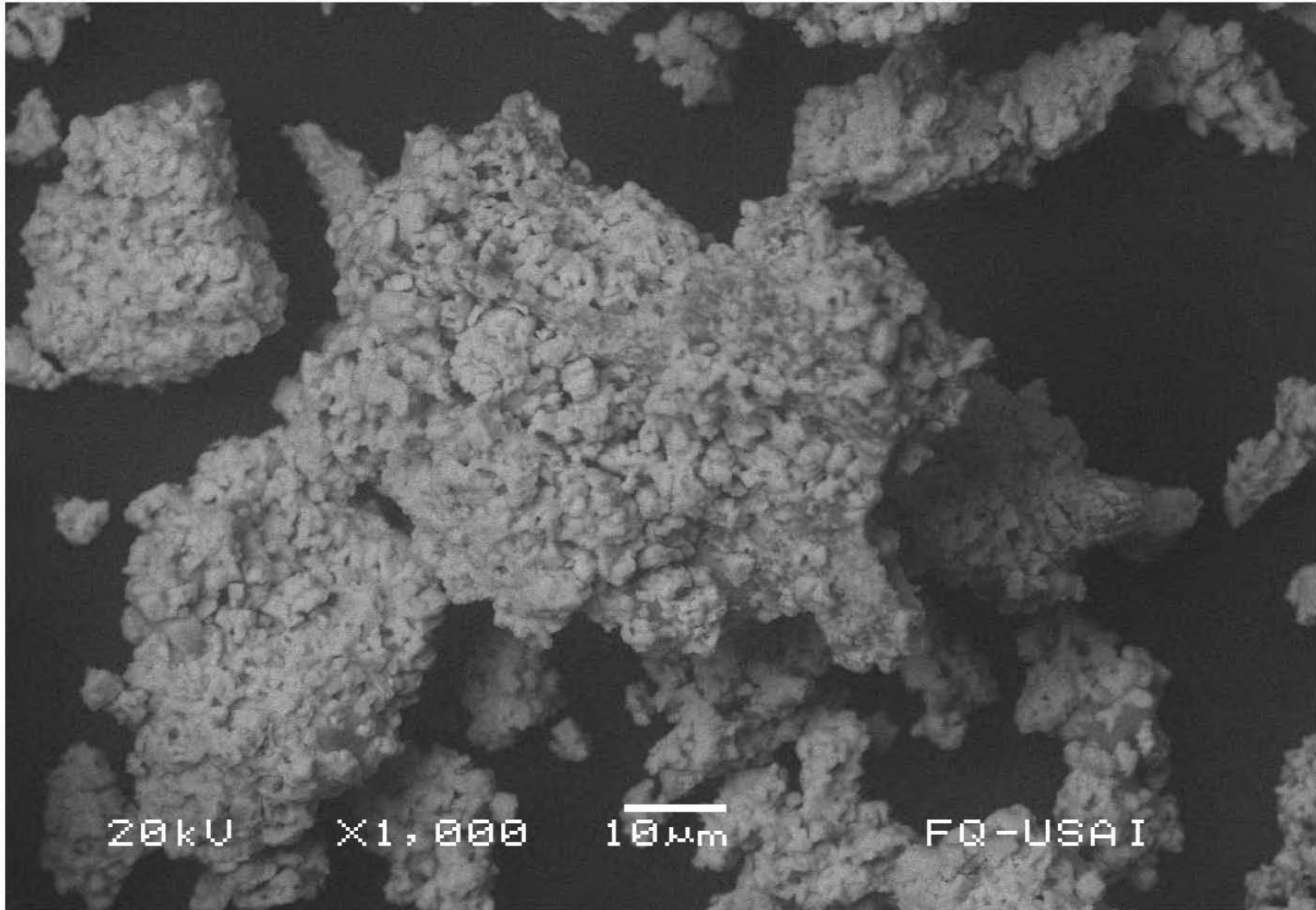


Figura 18. Imagen MEB del sistema [C], fórmula CaNdAlO_4 , color: gris

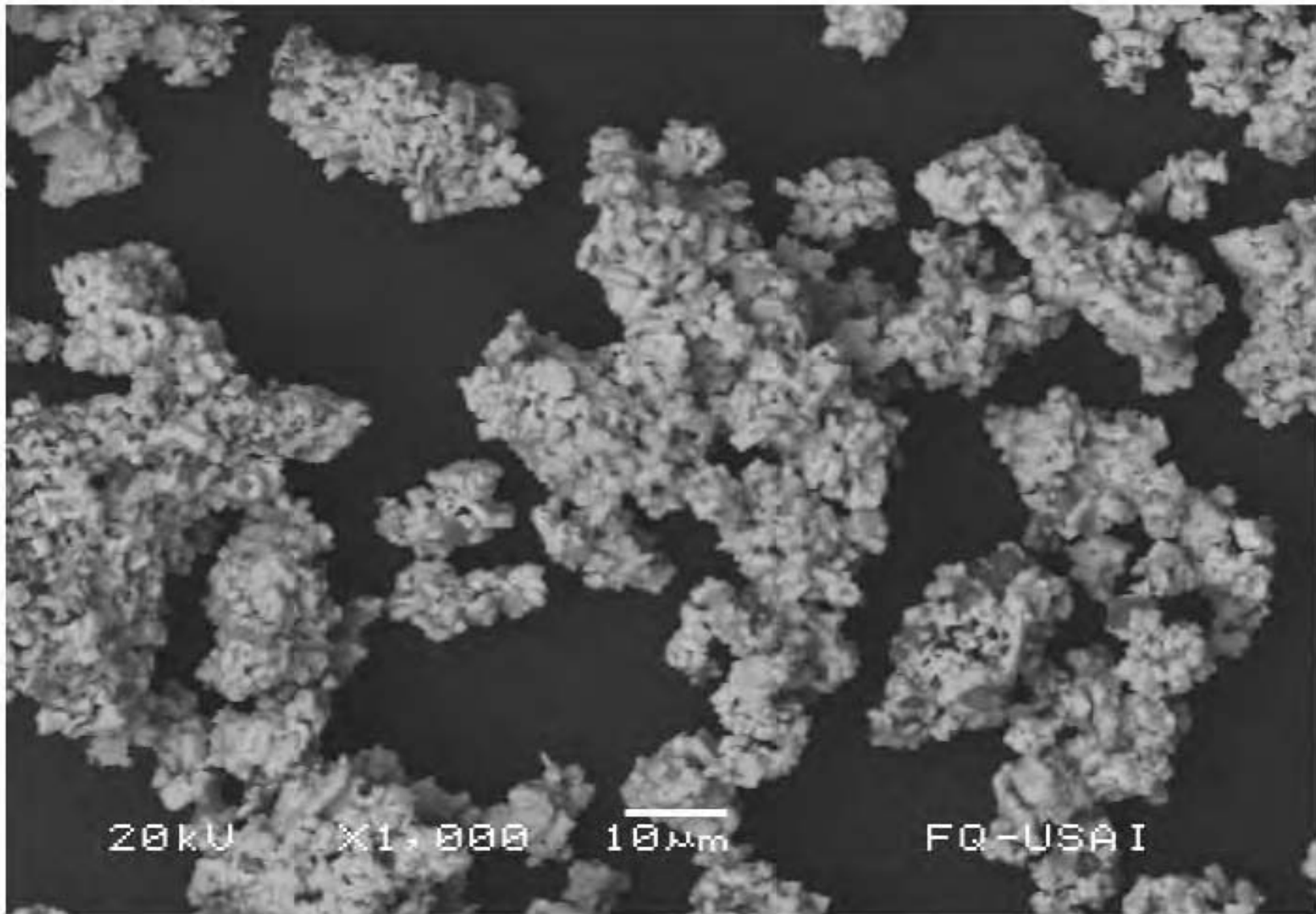


Figura 19. Imagen MEB del sistema [E], fórmula $\text{CaNdAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$, color: verde oscuro

Sistemas de pigmentos polifásicos de neodimio y praseodimio

Este grupo de pigmentos está compuesto por los sistemas [F], [G], [H], [I] Y [J]. En estos sistemas se formaron principalmente mezclas de fases de estructuras de perovskita y tipo K_2NiF_4 , siendo claro que existe un equilibrio entre estas las estructuras de perovskita y la del tipo K_2NiF_4 . La formación de estas mezclas sucede porque los reactivos no se encontraron en las proporciones correctas para formar un sistema monocristalino, y de acuerdo con los resultados de DRX fue la falta de iones de calcio o lantánidos.

Además cada uno de los difractogramas de estos sistemas aporta información adicional.

En el PDRX del sistema [F], ver figura 20, se identifican tres fases como; $CaNdAlO_4$, $AlNdO_3$ y $NdAlO_3$. En realidad las últimas dos fases se tratan de la misma fase de perovskita. Observe que aunque la diferencia entre las fases $AlNdO_3$ y $NdAlO_3$ sea la posición que ocupan los cationes dentro de la estructura esto no provoca grandes cambios estructuralmente ya que en la figura 20 la fase $AlNdO_3$ tiene dos difracciones más que la fase $NdAlO_3$, sin embargo, todas las difracciones de esta última fase concuerdan perfectamente con las de la primera fase.

Al cambiar el ion Nd^{3+} por el Pr^{3+} no provoca cambios estructurales en el sistema [G], figura 21, debido al tamaño parecido de estos iones. Aunque la estructura tipo K_2NiF_4 se identifico como $CaPrAlO_4$, la de la perovskita $PrAlO_3$ se tuvo que identificar mediante la fase $NdAlO_3$ pues no se contaba con el registro de la fase $PrAlO_3$.

El difractograma del sistema [H], véase la figura 22, además de las fases de perovskita y tipo K_2NiF_4 identifica dos fases adicionales, las cuales consideramos se deben a una reacción incompleta, es decir, que de haber tenido un mayor tiempo de tratamiento térmico estas fases se transformarían en las fases de perovskita o de tipo K_2NiF_4 . Sin embargo, estas 2 fases adicionales no tienen validez debido a la baja correlación que hay entre el patrón de difracción del sistema [H] y los de dichas fases, no obstante, la identificación de estas fases se debió a las difracciones que suceden con un ángulo de difracción entre 30 y 32° y que en la figura 22 aparecen encerradas por un círculo. Cabe mencionar que en el sistema [H] se uso la fase $AlNdO_3$ para identificar que la fase de perovskita estuviera presente, con el objeto de no omitir difracciones que pudieran corresponder a la estructura de perovskita.

El sistema [I] es un caso parecido al anterior, ya que en el mismo periodo de tiempo de reacción (24 horas) también se registraron difracciones adicionales a la de las estructuras de

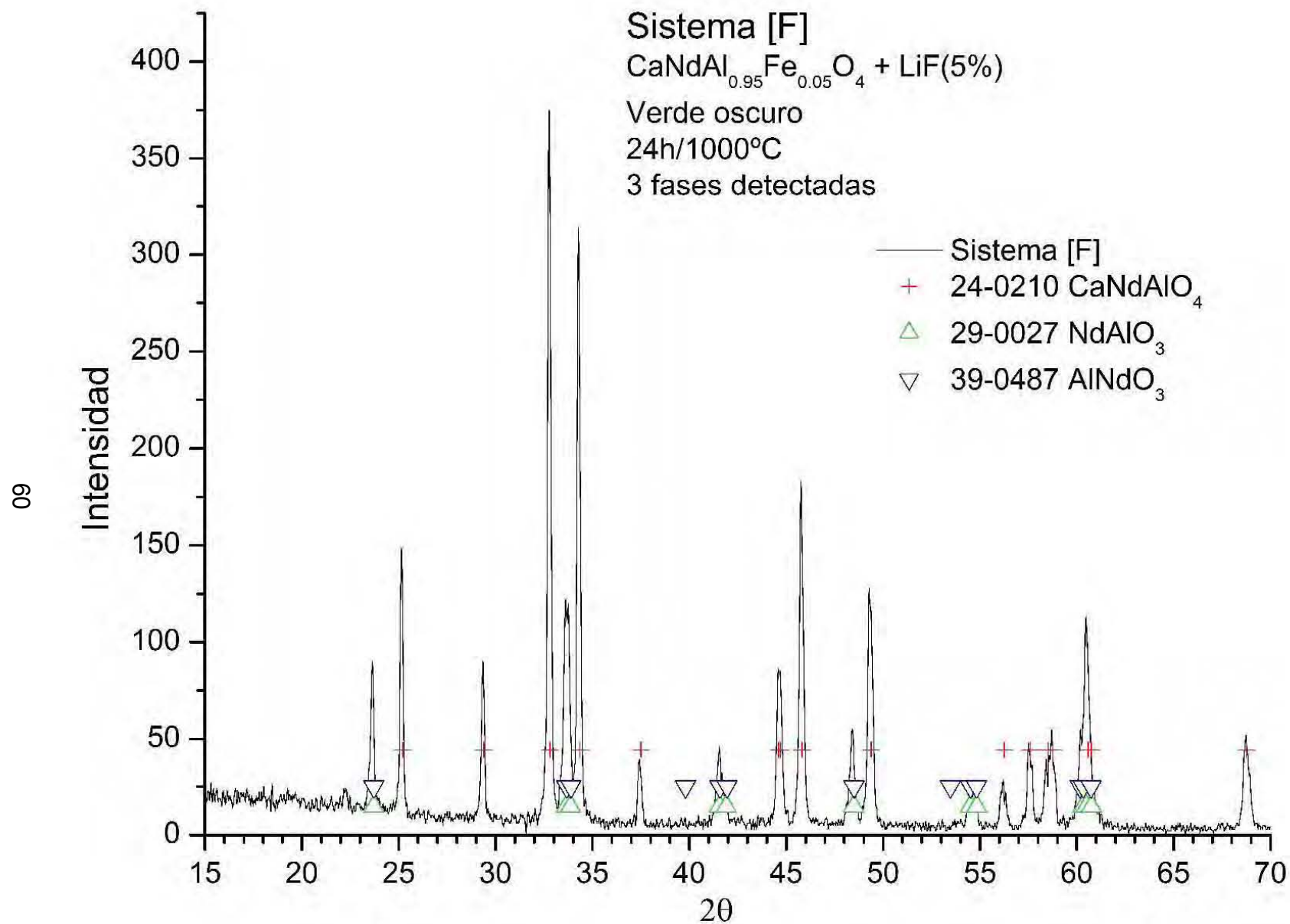


Figura 20. Patrón de difracción del sistema F. (CT: 0.4s , SS:0.020dg, WL:1.5406Å, TC: Room.)

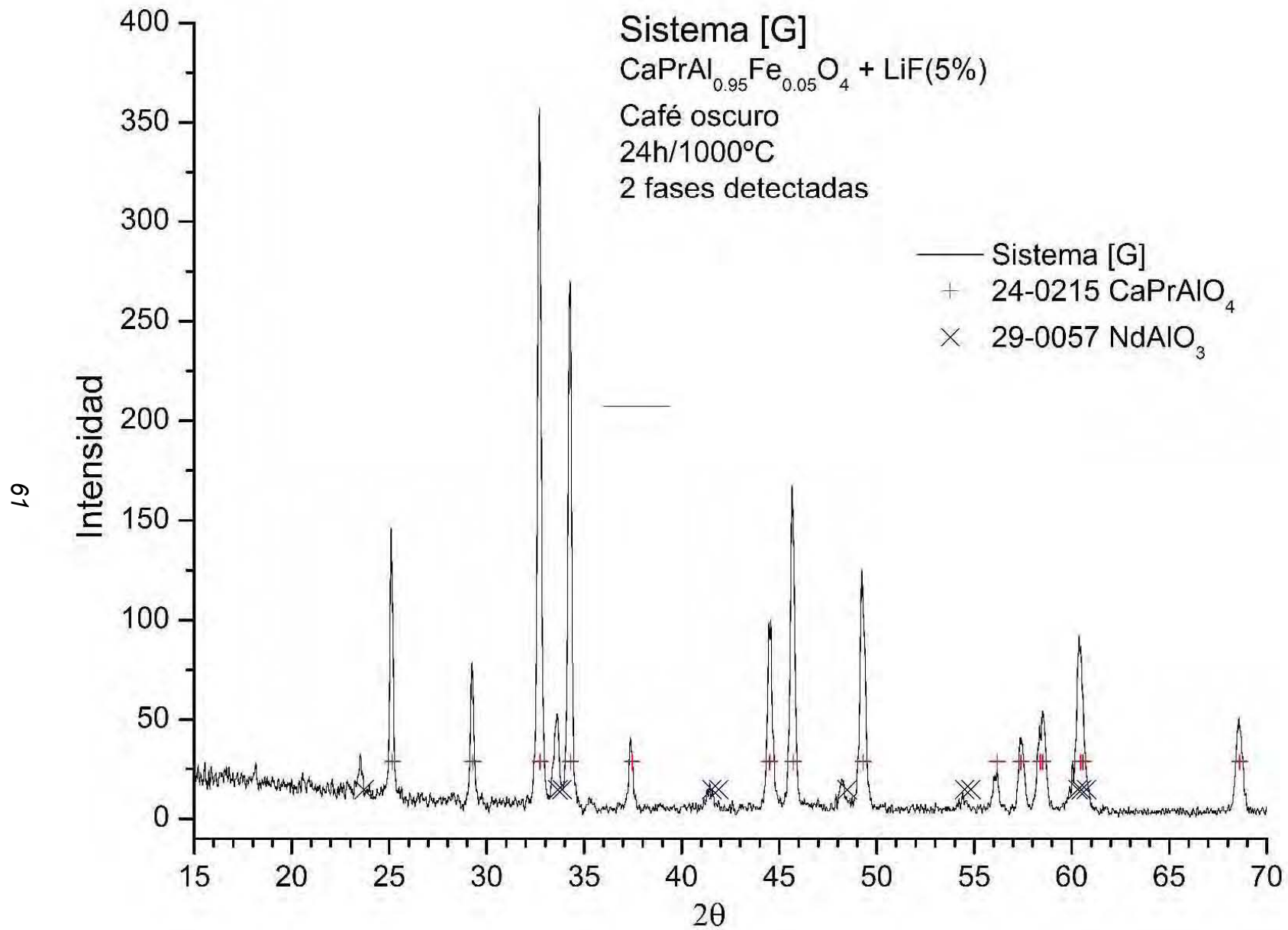


Figura 21. Patrón de difracción del sistema G. (CT: 0.4s , SS:0.020dg, WL:1.5406Å, TC: Room.)

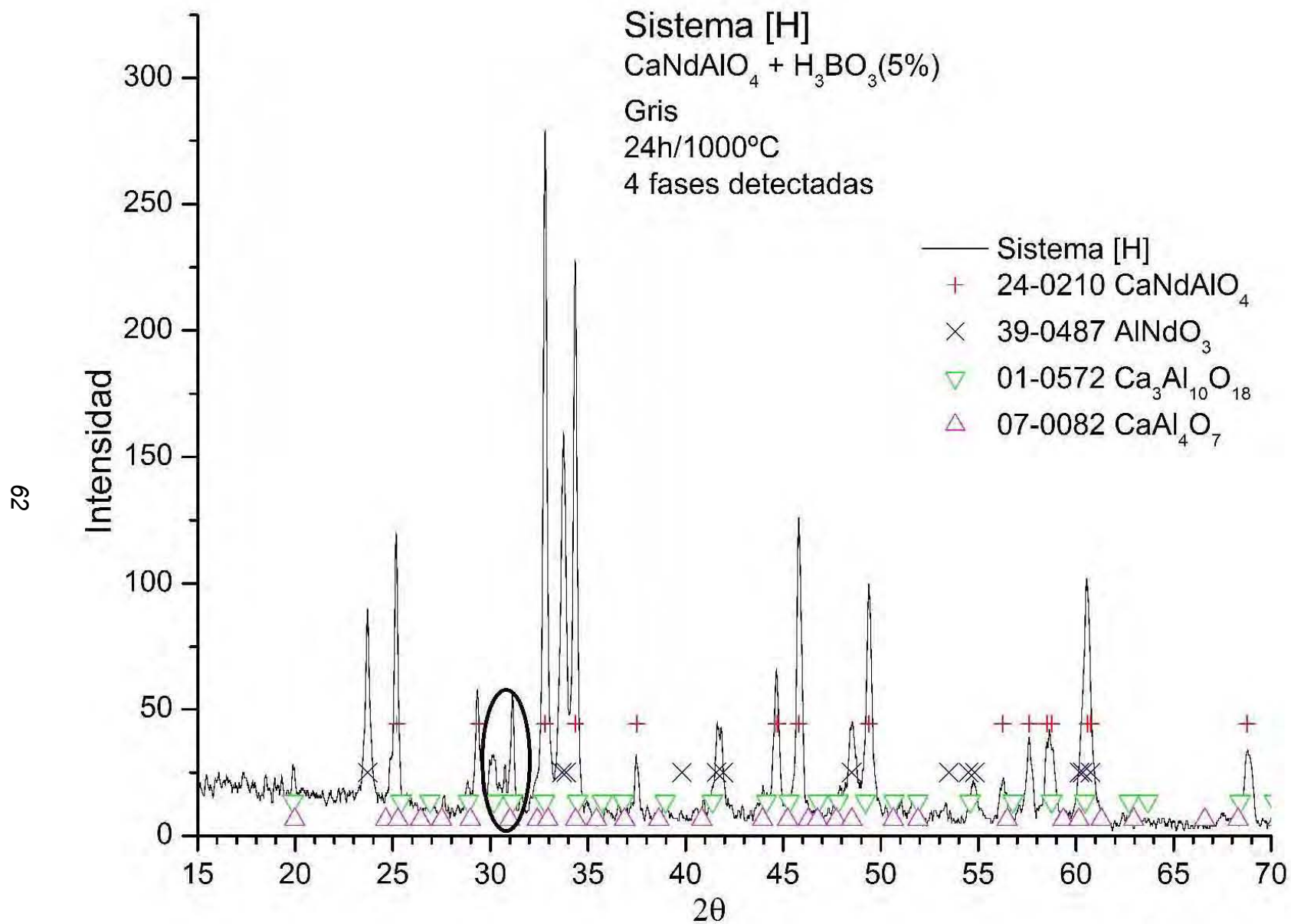


Figura 22. Patrón de difracción del sistema H. (CT: 0.4s , SS:0.020dg, WL:1.5406Å, TC: Room.)

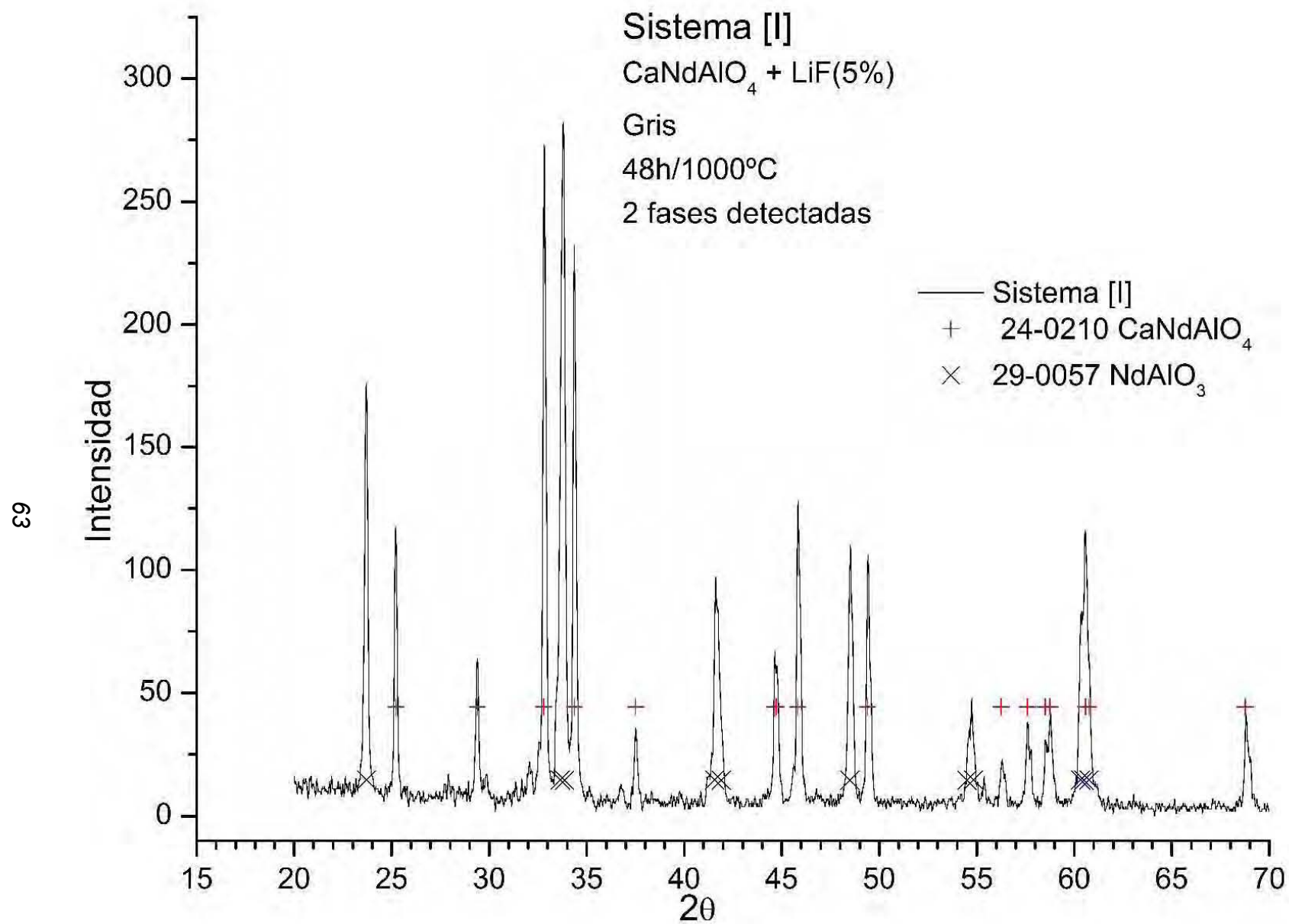


Figura 23. Patrón de difracción del sistema I. (CT: 0.4s , SS:0.020dg, WL:1.5406Å, TC: Room.)

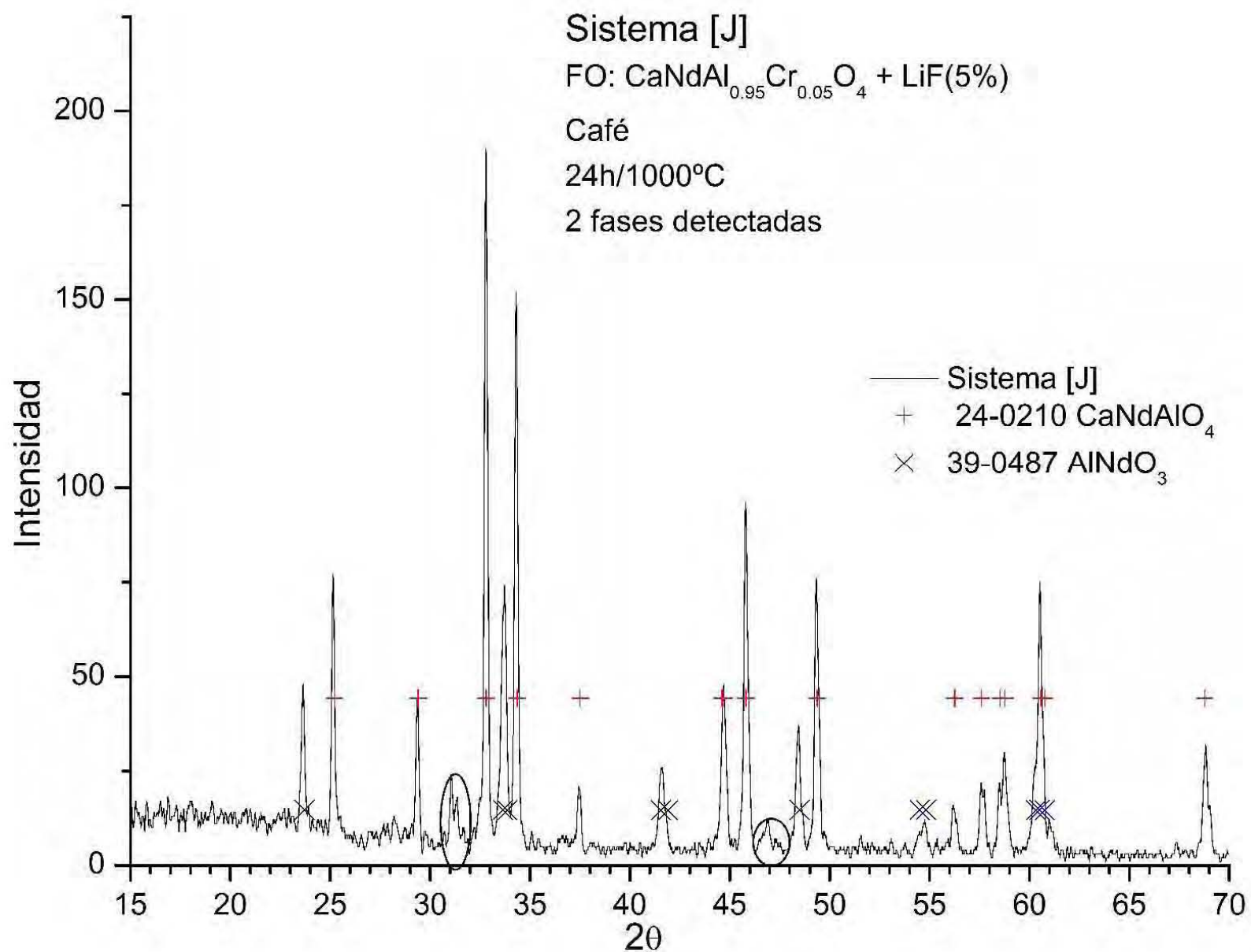


Figura 24. Patrón de difracción del sistema J. (CT: 0.4s , SS:0.020dg, WL:1.5406Å, TC: Room.)

perovskita y K_2NiF_4 . Estas difracciones adicionales desaparecieron al aumentar el tiempo del tratamiento térmico, véase la figura 23.

Aunque al parecer no hay diferencia alguna entre usar LiF o H_3BO_3 como fundente es posible notar pequeñas diferencias si comparamos el sistema [J] (figura 24) con el sistema [H] (figura 22). Tras 24 horas de tratamiento térmico a $1000^\circ C$ ambos sistemas presentan difracciones adicionales con un ángulo de difracción entre 30 y $32^\circ C$, sin embargo, al ver más detalladamente estos difractogramas, podemos ver que en realidad en el sistema [H] hay un mayor número de difracciones adicionales que en el sistema [J] y no solo dentro del intervalo mencionado.

El uso del ion Pr^{3+} en lugar de Nd^{3+} provoco ligeros cambios, apenas perceptibles a la vista debido al tono negro de los sistemas involucrados, pues el sistema [G], donde se uso el ion praseodimio, a comparación del sistema [F], que le es muy similar, es de color café oscuro en vez de verde oscuro. No se realizó un análisis de espectroscópico de estos sistemas pero suponemos que el pico de absorción del neodimio que se encuentra alrededor de $17000cm^{-1}$ sobre la región del amarillo es el causante de que el sistema [F] se vea verde oscuro, y al desaparecer este pico al usar el ion praseodimio el color observado es un tono un poco más amarillo. Además hay que recordar que la diferencia del tamaño de los iones Pr^{3+} y Nd^{3+} de acuerdo con la tabla 13 es menor del 1%, por lo que en , el ion cromóforo de los sistemas [F], [E] y [G], el ion Fe^{3+} , presentaría exactamente las mismas transiciones.

La espectroscopia UV-Vis en este grupo de pigmentos solo se utilizo para los sistemas [I] y [J], véase la figura 25. El sistema [I] es una mezcla de fases de perovskita y tipo K_2NiF_4 sin dopar ($NdAlO_3$ y $CaNdAlO_4$) y pone en manifiesto que sin la participación de un ion cromóforo estas dos fases son color gris. El sistema [J] se trata de la misma mezcla pero dopada con cromo y es de color café, y la curva de absorbancia de este sistema debería de ser resultado de la suma de las absorbancias de sus componentes puros, es decir los sistemas [A] y [D], que se ven en la figura 17, no obstante, las curvas de los sistemas [A] y [D] tienen un pronunciado incremento de la absorbancia de 14000 a $17000cm^{-1}$ respecto al resto de la curva, mientras que en el sistema [J] este comportamiento se pierde. La lógica nos diría que si los componentes de un sistema tienen un comportamiento parecido, el sistema debería tener un comportamiento parecido a sus componentes, pero tal parece que esto no sucede. Por otro lado, al comparar la curva [J] e [I] podemos apreciar claramente el efecto que tiene

el cromo como ion sustituyente sobre las propiedades ópticas.

La micrografía realizada del sistema [I], mostrada en la figura 26, nos permite comprobar la similitud de tamaño y forma de las fases de perovskita y la de tipo K_2NiF_4 , al ver que la perovskita también genera cristales de entre 1 y 3 μm .

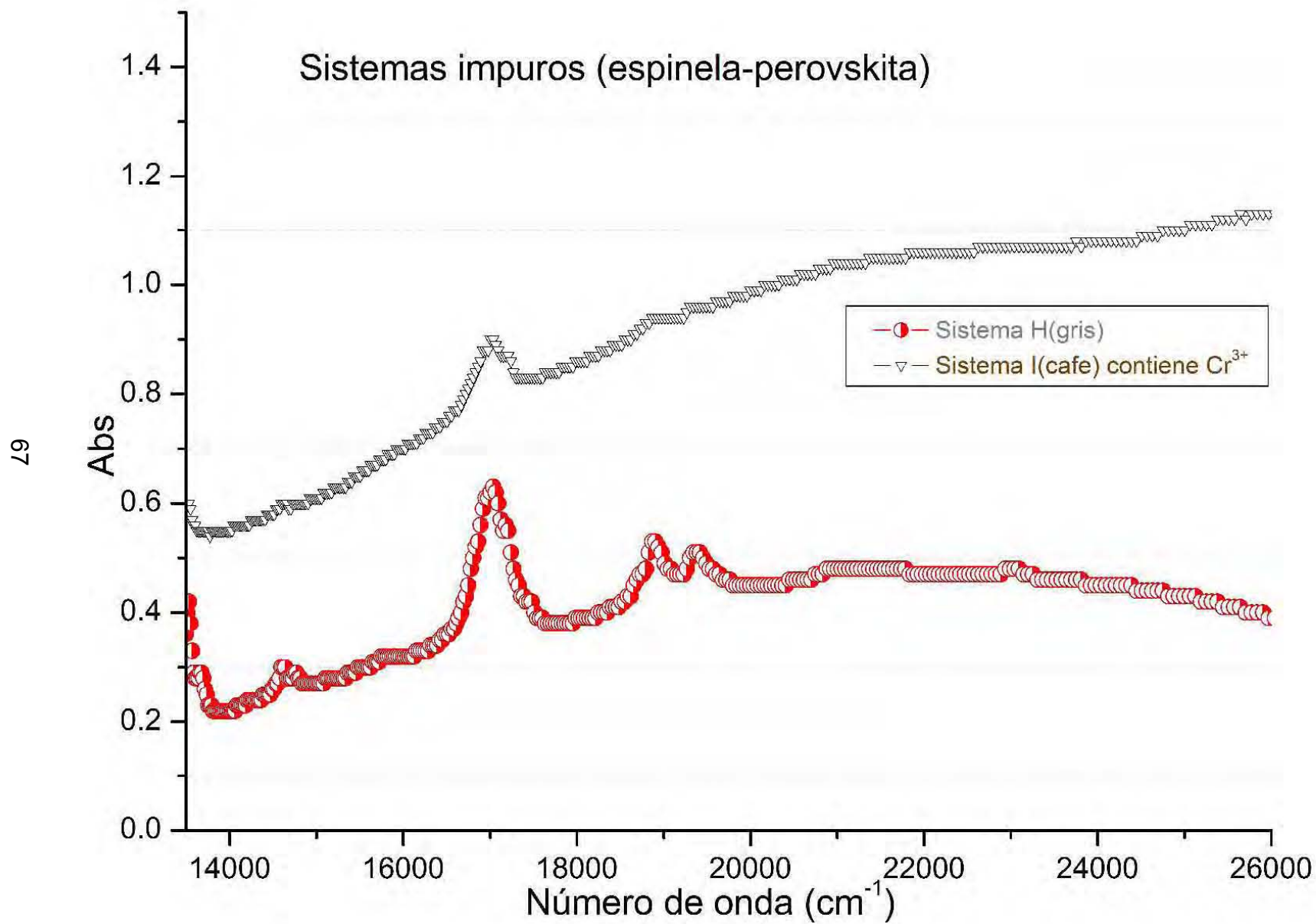


Figura 25. Espectros de absorción de radiación visible de sistemas con mezcla de fases espinela-perovskita.

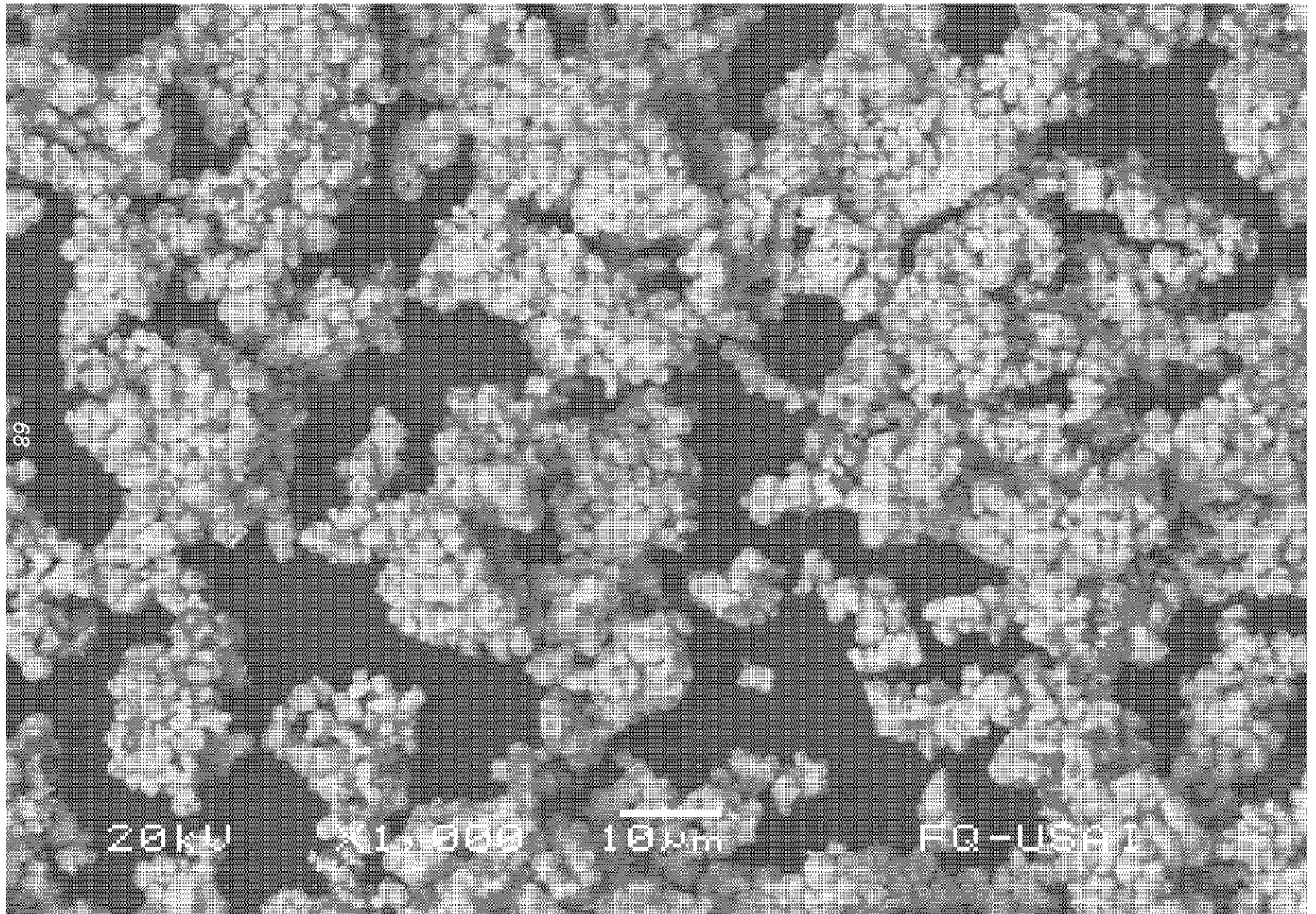


Figura 26. Imagen MEB del sistema [1], mezcla: perovskita-espínela, color: gris, fórmula obj.: CaNaAlO_4

Sistemas de pigmentos polifásicos de yterbio

Al usar Yb_2O_3 como fuente de iones lantánidos, se encontró que este compuesto a 1000°C tiene una baja reactividad, como sucede en el sistema [K], figura 27, por lo que fue necesario aumentar la temperatura del tratamiento térmico a 1300°C , con lo que se logró una mayor reacción del óxido en cuestión en los sistemas [L] y [M], figuras 28 y 29, aunque, de acuerdo con los resultados se necesitan más de 48 horas a 1300°C para que hacer que todo el Yb_2O_3 reaccione.

Los resultados de DRX, mostrados en la figura 27, 28 y 29, debido a la mezcla de fases son imprecisos, sin embargo, pueden servir de base para futuros experimentos. Las fases identificadas en este grupo de sistemas no incluye la de tipo K_2NiF_4 que se esperaba obtener, ni se encontró información que respaldara la existencia de dicha estructura ($\text{CaYbAlO}_4:\text{Cr}$). Lo más parecido a la estructura tipo K_2NiF_4 es la perovskita identifica en el sistema [M]. Por otra parte, la fase granate $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ fue identificada en los tres sistemas, [K], [L] y [M], mientras que la fase $\text{Ca}_2\text{Yb}_2\text{O}_5$ aparece solo en los sistemas rojizos [L] y [M]. Las fases que se presentan en el sistema [K], figura 27, $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{CrO}_4$ y $\text{Ca}_3\text{Al}_{10}\text{O}_{18}$, podemos considerar son efecto de la baja reactividad del Yb_2O_3 , pues a 1300°C dichas fases no se presentan. Sin embargo, el $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{CrO}_4$ indica que los iones Cr^{3+} se oxidaron a iones Cr^{6+} , y aunque en las fases identificadas en los otros sistemas de este grupo no aparece el cromo, pues se tratan de soluciones sólidas donde el cromo actúa como dopante, la forma de las curvas de absorbancia, y principalmente del máximo de la curva de absorbancia del sistema [K], indica la presencia del ion Cr^{6+} en este grupo de sistemas, figura 30. Cabe mencionar que el ion Cr^{6+} a diferencia del ion Cr^{3+} tiene coordinación tetraédrica y no tiene electrones en los orbitales d por lo que no puede realizar transiciones d-d, sin embargo, el grupo CrO_4^{2-} presenta transferencias de carga ligando-metal, que da origen a pigmentos como el PbCrO_4 que es de color amarillo rojizo (Huheey, 1997, pág. 483-487). A pesar de esto, probablemente el color rojo de los sistemas [L] y [M] se deba a las estructuras de $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ y $\text{Ca}_2\text{Yb}_2\text{O}_5$, ambas dopadas con cromo, siendo la última la que más probabilidades tiene, y la perovskita $\text{YbAlO}_3:\text{Cr}$.

La espectroscopia UV-Vis para este grupo de sistemas muestra dos comportamientos diferentes. En primer caso es como el que se presenta en el sistema [K], el cual como ya se dijo es de color amarillo. La curva del sistema [K] no corresponde en nada con la curva del

ion Cr^{3+} , y lo más probable es que se trate del ion Cr^{6+} , si consideramos la fase $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ identificada en PDRX de este sistema, ya que de acuerdo al trabajo realizado por Pavlov se observa un comportamiento similar durante la preparación del sistema $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$, esta estructura se conoce como granate, y al contener itrio y aluminio, se puede abreviar como YAG. Pavlov dedujo, con la ayuda de las técnicas de análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial y espectroscopia de infrarrojo, que durante la formación del YAG se forma al menos una especie complejo organometálico que contiene grupos alcohólicos y carboxílicos que producen una curva de absorbancia muy parecida a la del sistema [K]. Se desconoce que causa realmente la oxidación del cromo, aunque se demostró que está se puede reducir con la ayuda de una atmósfera neutra o reductora (Pavlov, 2002, págs.135-143). Este comportamiento sucedería hasta cierta temperatura o grado de conversión. Los sistemas [L] y [M] representan un caso aparte en el que probablemente el cromo se encuentra con distintos grados de oxidación (Cr^{3+} , Cr^{4+} y Cr^{6+}) pero debido a la mezcla de fases resulta imposible determinar los iones de cromo presentes sin la ayuda de otras técnicas

Las microscopías electrónicas de este grupo de sistemas muestran que las partículas del sistema [K], figura 31, son granos (partículas policristalinas) con un tamaño de alrededor de $10\mu\text{m}$ cuyas superficies parecen fracturadas. La apariencia de los sistemas [L] y [M] es completamente distinta. En estos dos últimos sistemas, figuras 32 y 33, se observa un material granular, cuya superficie parece haber sido fundida y cristales. El tamaño de los granos es variable y llega a superar los $10\mu\text{m}$, mientras que el tamaño de los cristales se aproxima más a esta medida. Además se observa que con el incremento de la concentración de cromo también aumenta la cristalinidad.

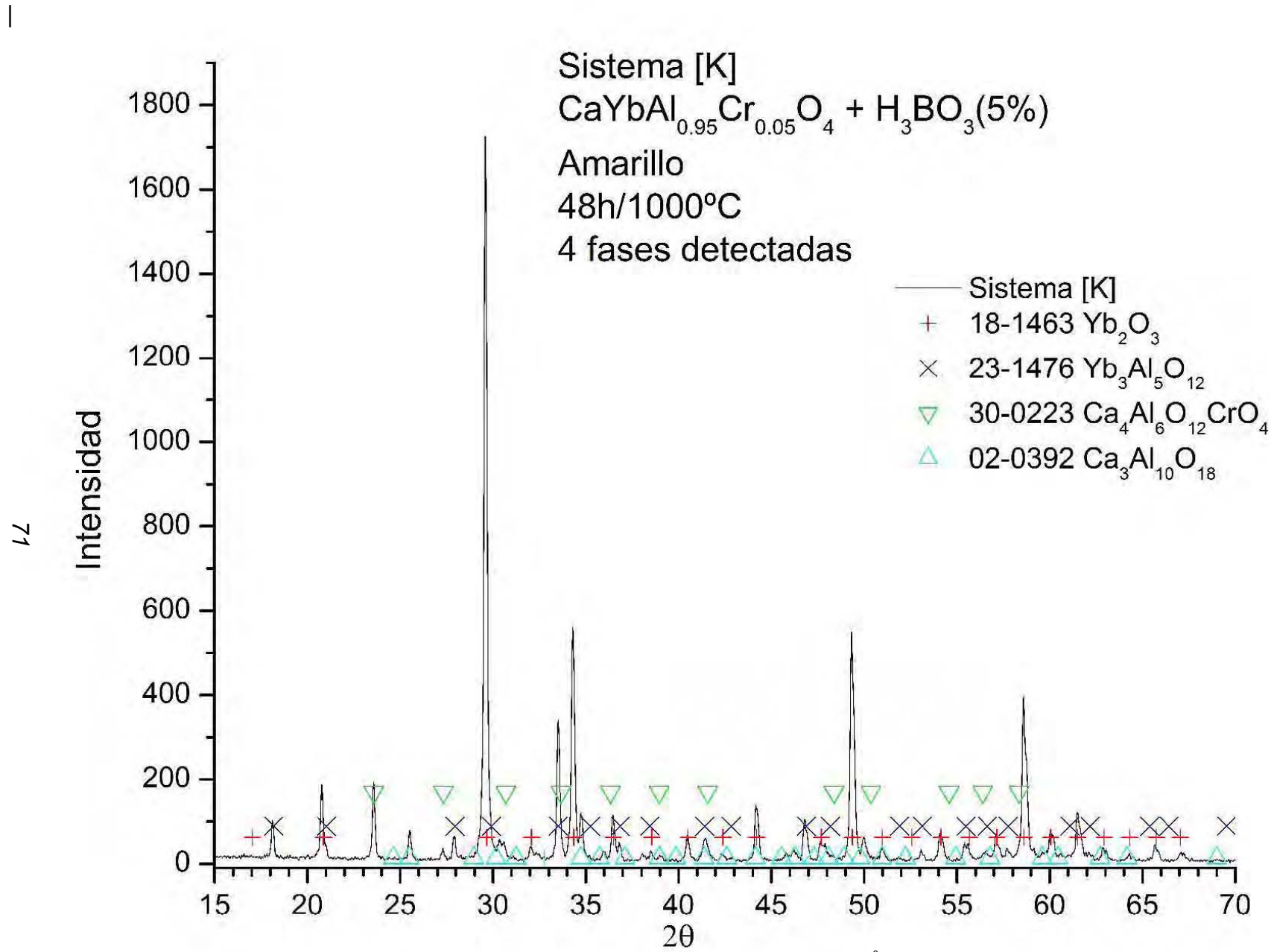


Figura 27. Patrón de difracción del sistema K. (CT: 0.4s , SS:0.020dg, WL:1.5406Å, TC: Room.)

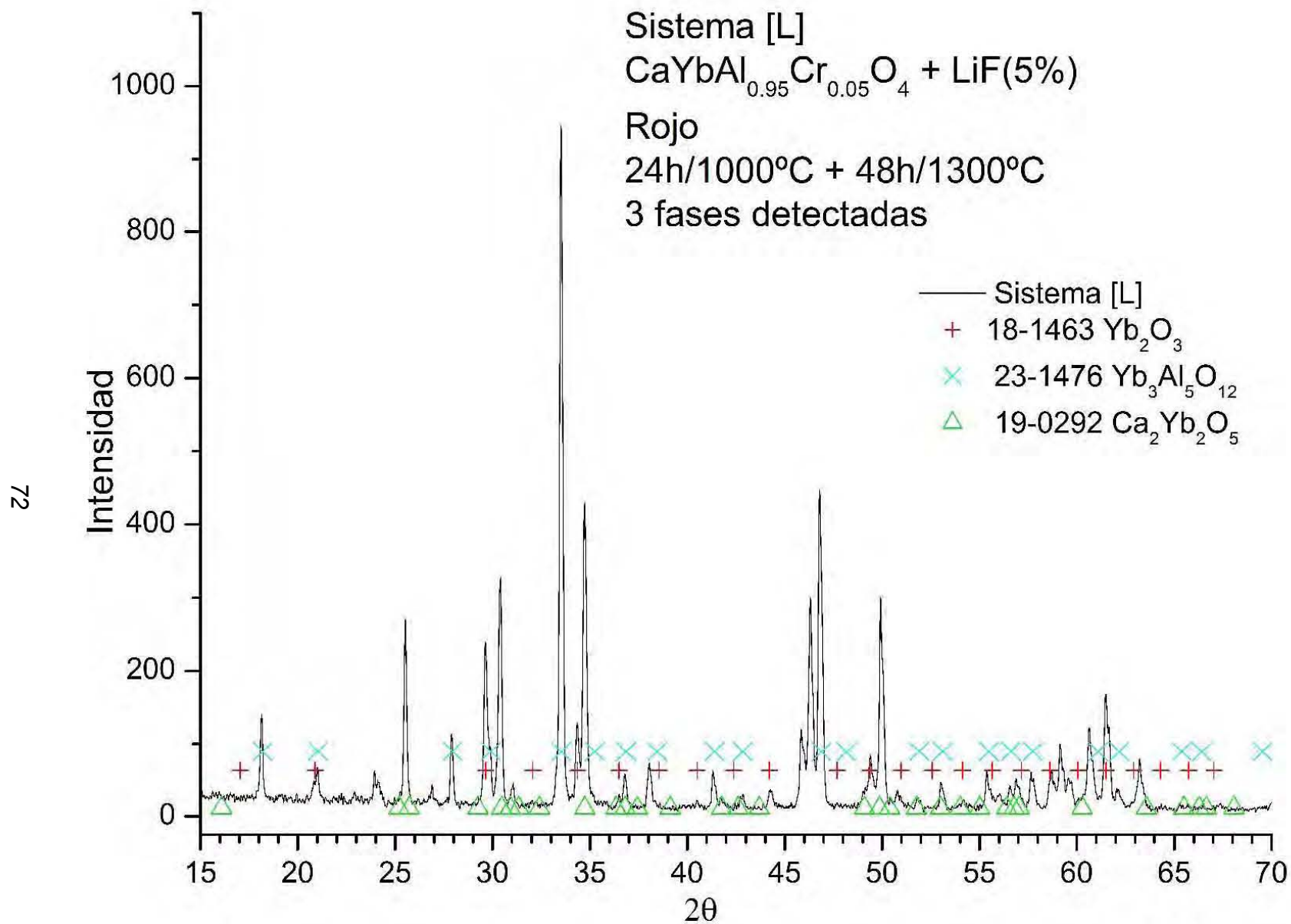


Figura 28. Patrón de difracción del sistema L. (CT: 0.4s , SS:0.020dg, WL:1.5406Å, TC: Room.)

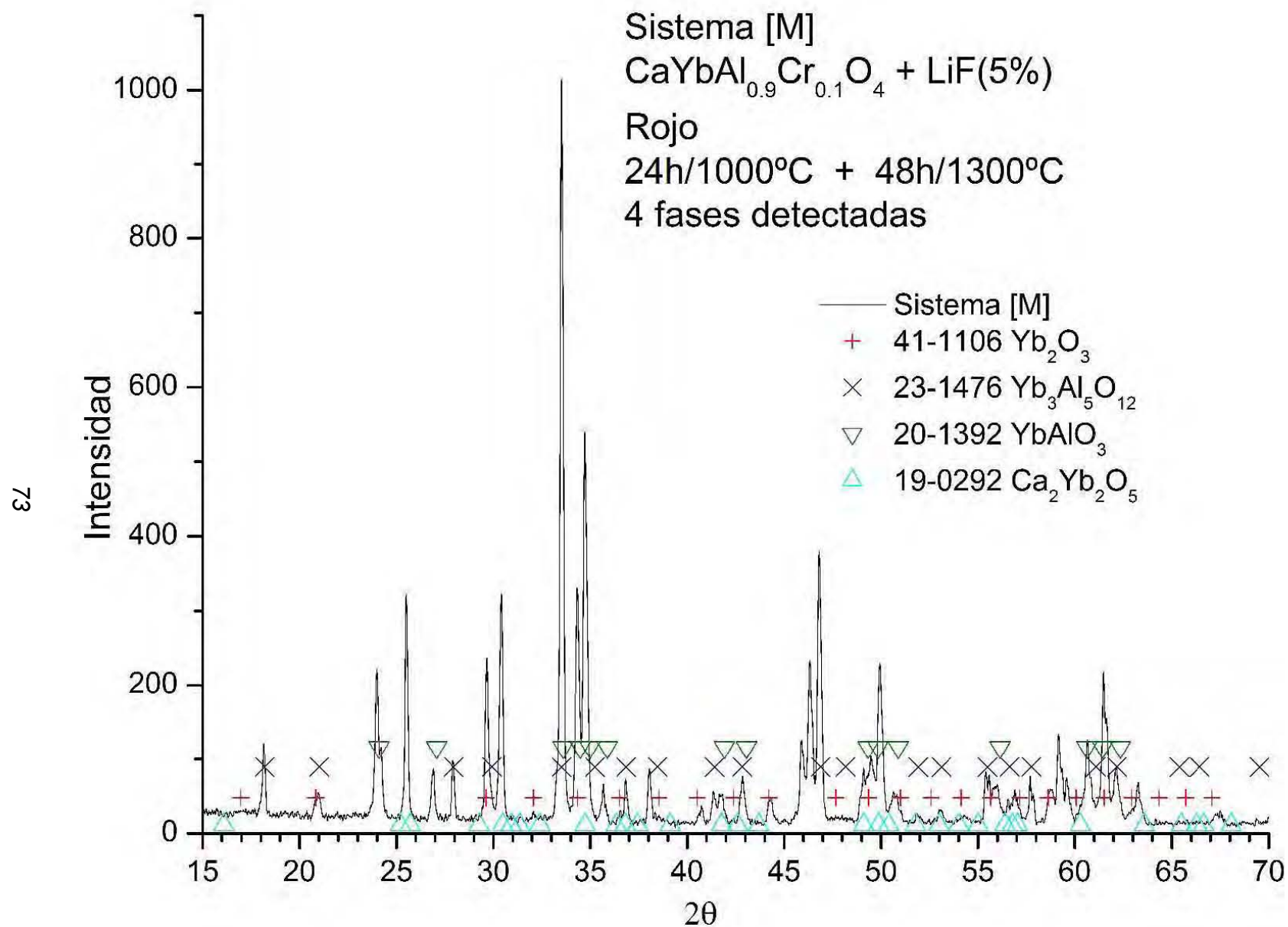


Figura 29. Patrón de difracción del sistema M. (CT: 0.4s , SS:0.020dg, WL:1.5406Å, TC: Room.)

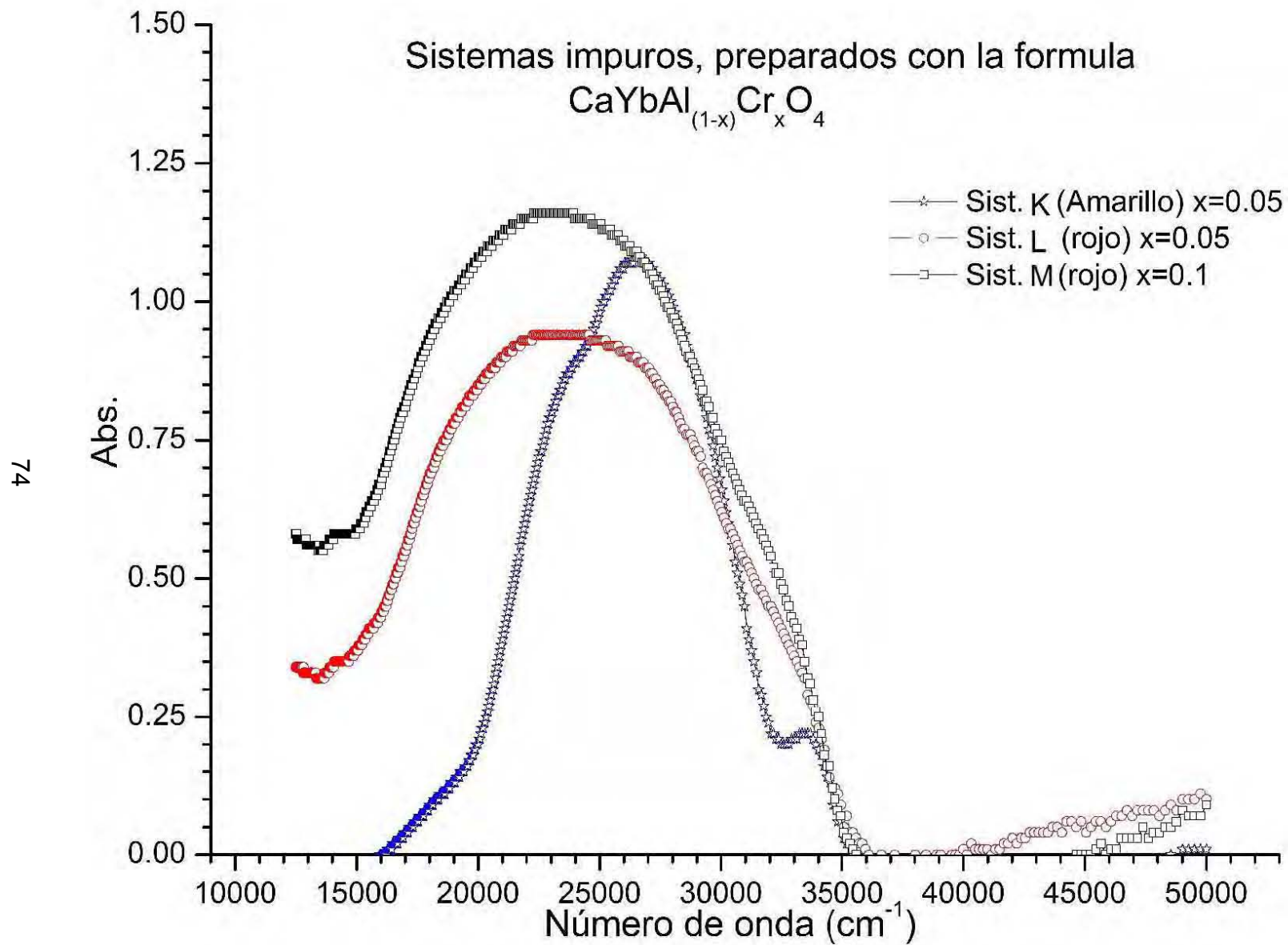


Figura 30. Espectros de absorción de radiación visible de sistemas polifásicos, con base en $\text{CaYbAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, el sistema K tiene una temperatura de maduración de 1000°C y los sistemas L y M de 1300°C .

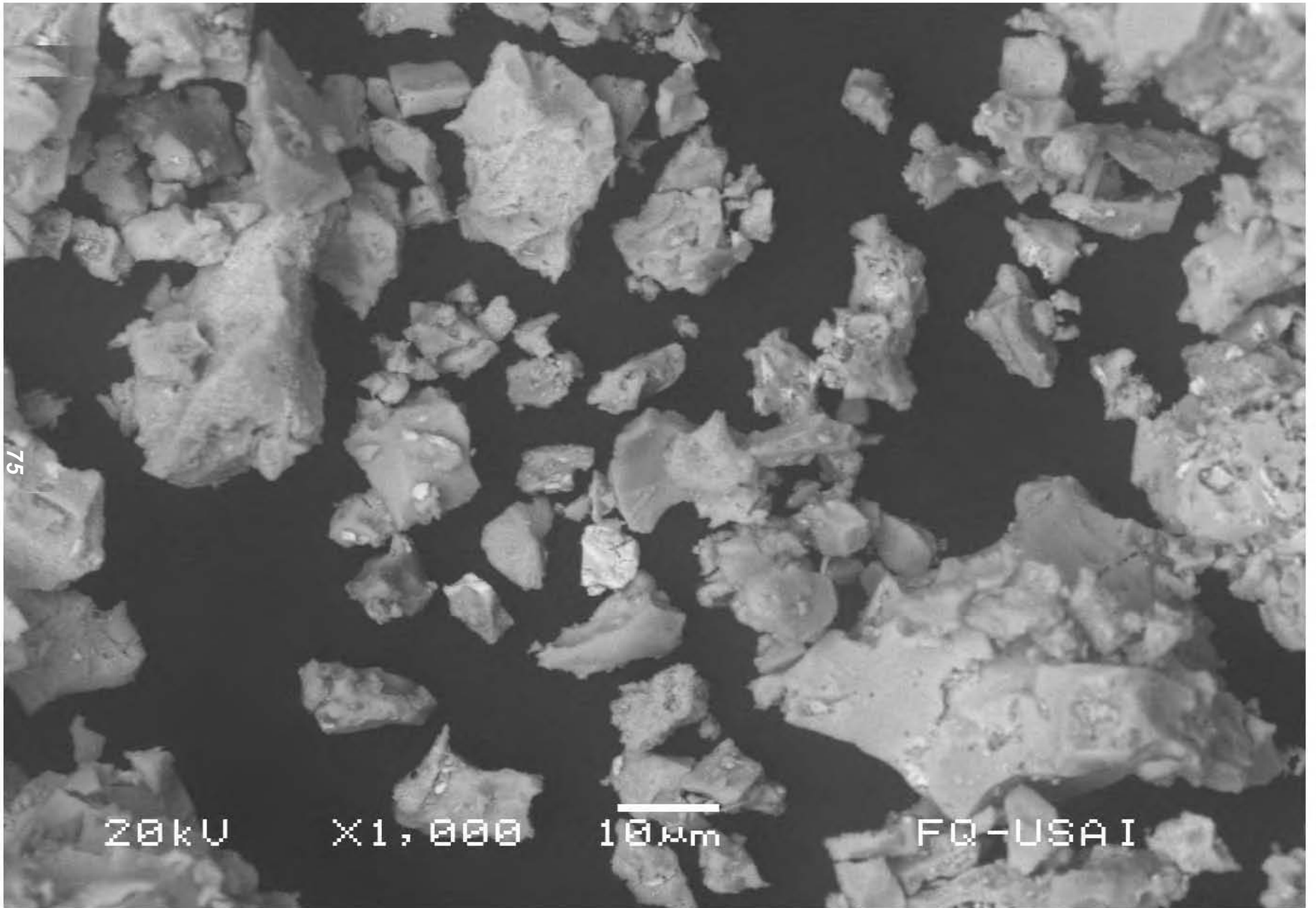


Figura 31. Imagen MEB del sistema [K], fórmula obj. $\text{CaYbAl}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$, color: amarillo

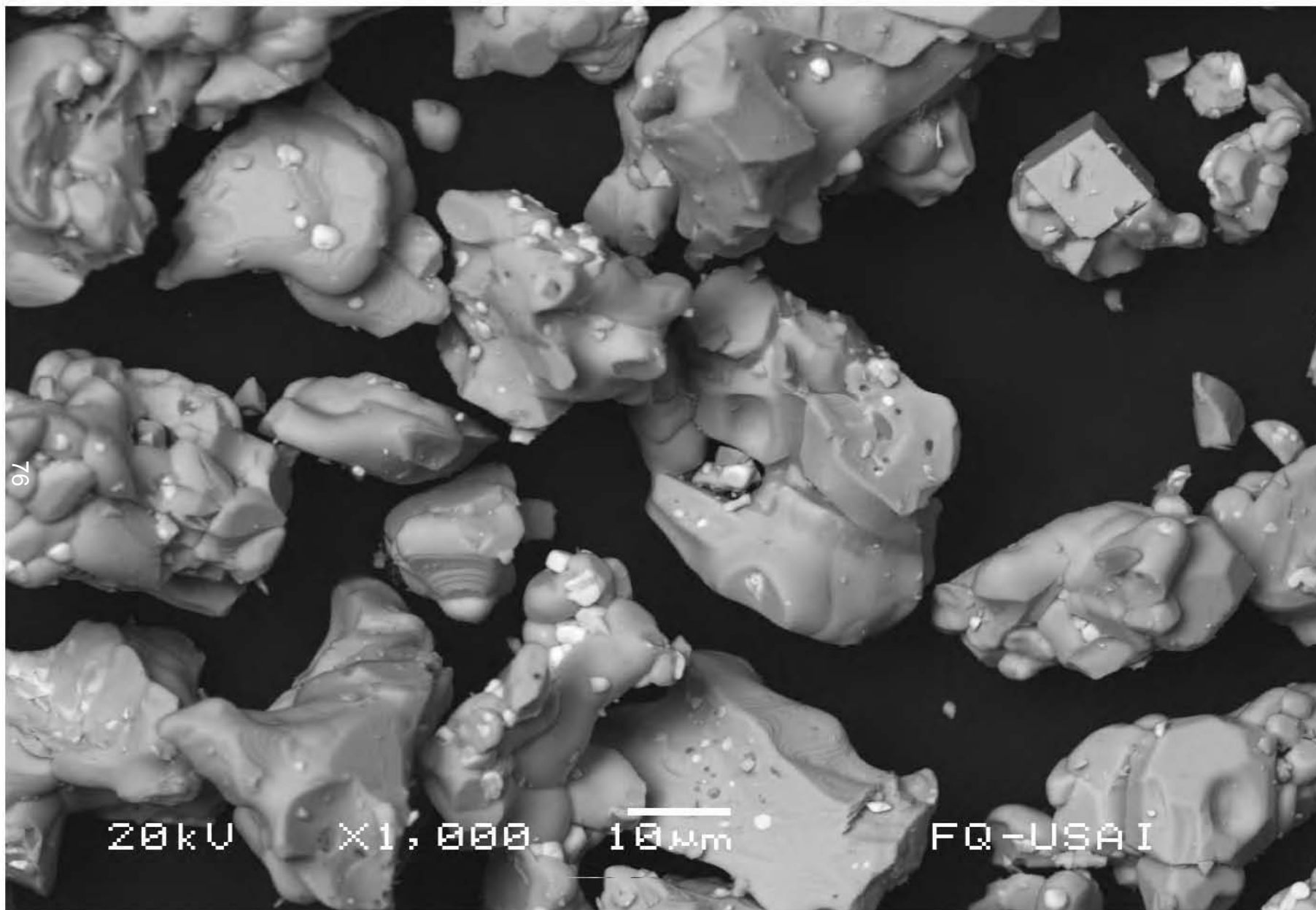


Figura 32. Imagen MEB del sistema [L], fórmula obj.: $\text{CaYbAl}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$, color: rojo

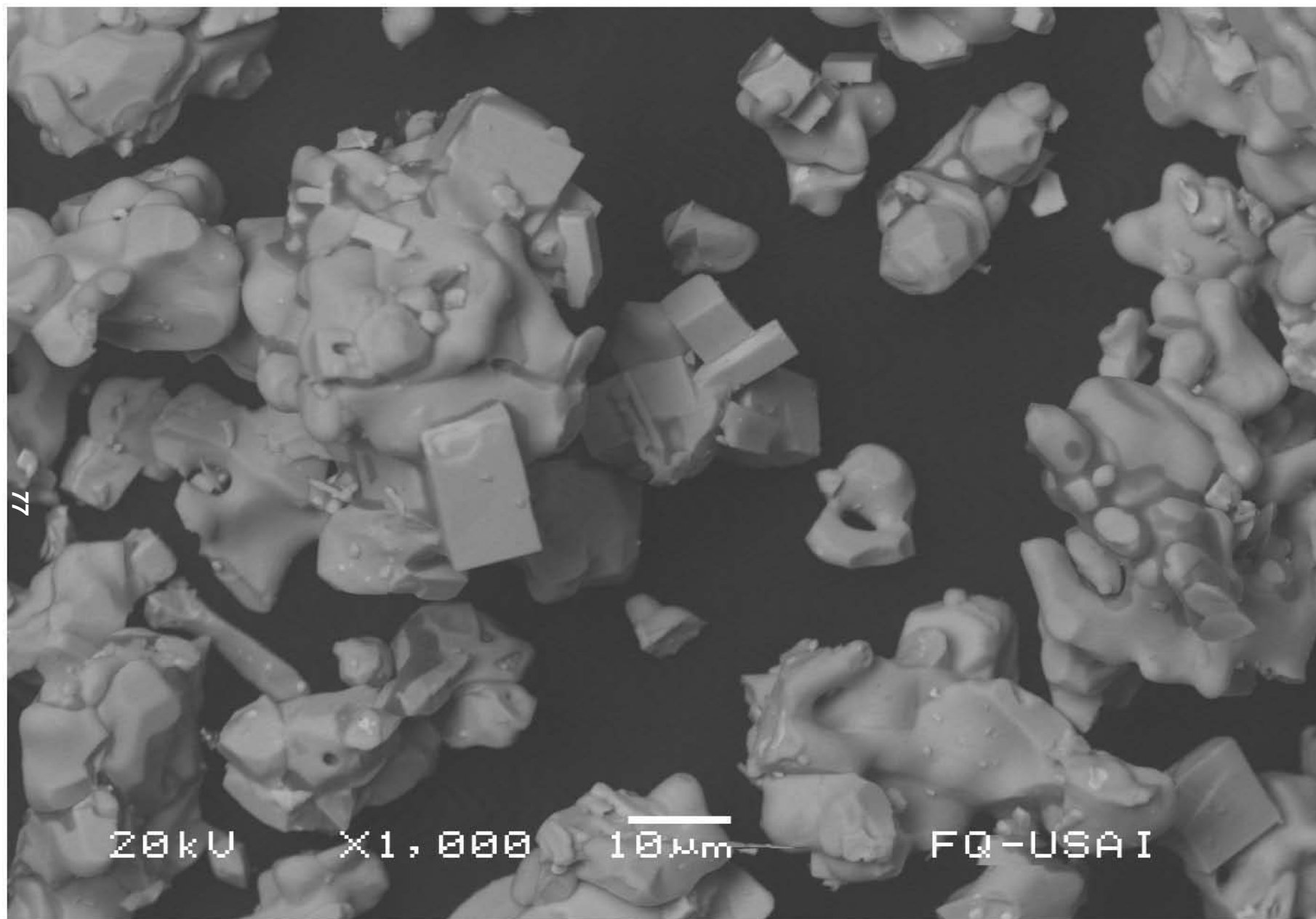


Figura 33. Imagen MEB del sistema [M], fórmula obj.: $\text{CaYbAl}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$, color: rojo

5.6 *Discusión.*

Dado que las principales propiedades de los pigmentos son color, saturación y refracción pondremos mayor énfasis en este trabajo a los sistemas de pigmentos cuya coloración resulta atractiva. La resistencia y estabilidad de los compuestos no fue comprobada, sin embargo, el uso de aluminio, las temperaturas utilizadas y las estructuras planteadas son factores claves para lograr obtener pigmentos cerámicos de alta temperatura.

Los iones cromóforos de los metales de transición (Cr^{3+} y Fe^{3+}) son los que tienen una mayor influencia en el color que se desea obtener, según lo observado en los sistemas [C], [D] y [E]. La forma y distancia a la cual se colocan el resto de los iones (ligandos) alrededor del ion de transición modifican la estructura atómica de este último, modificando sus orbitales atómicos y niveles energéticos. Por lo que es posible analizar que ocurre con el ion Cr^{3+} dentro de las estructuras de espinela, perovskita y del tipo K_2NiF_4 , y su efecto en el color de los sistemas con dicho ion.

En las tres estructuras mencionadas en el párrafo anterior el ion Cr^{3+} se encuentra en sitios octaédricos. La diferencia entre las estructuras ocurre en la forma en que los cationes vecinos se ubican dentro de cada estructura. Mientras que en la espinela cada octaedro dentro de esta estructura comparte dos iones óxido con cada octaedro vecino, en la perovskita cada octaedro comparte solo un ion óxido con cada octaedro vecino. Por otro lado, en la estructura tipo K_2NiF_4 al igual que en la perovskita cada octaedro comparte solo un ion óxido con cada octaedro vecino, sin embargo, el número de octaedros vecinos en la perovskita es de seis, mientras que en la estructura del tipo K_2NiF_4 el número de octaedros vecinos es de cuatro. Podríamos entonces interpretar, si consideramos que los octaedros son la base de estas estructuras, que la estructura de espinela es más rígida que las estructuras de espinela y la del tipo K_2NiF_4 , y que por lo tanto, los octaedros en estas dos últimas estructuras son más propensos a sufrir distorsiones de su simetría, es especial la de tipo K_2NiF_4 que es una estructura de capas (bidimensional).

No es posible establecer si las formas de las curva de absorbancia de los sistemas [A] y [D] se deben a distorsiones de la simetría octaédrica, debido a que se deben en parte a la contribución de la absorbancia del ion Nd^{3+} , aunque es viable que suceda, de ser así, las absorciones del ion Cr^{3+} con simetría octaédrica alrededor de 18200 y 24700cm^{-1} , correspondientes a las bandas de absorción del sistema [B] en la figura 17, se desdoblarían

de tal forma que desaparece el mínimo local observado entre las dos principales transiciones del sistema [B].

La distorsión no es igual en las estructuras de perovskita y la del tipo K_2NiF_4 , ya que el orden estructural en las mismas es diferente. En la perovskita solo hay orden tridimensional, mientras que la estructura tipo K_2NiF_4 el orden es bidimensional para los octaedros dentro de una capa, y unidimensional entre las capas. Así que mientras la perovskita puede sufrir distorsiones sin que haya una preferencia por la dirección en que estas ocurren, en la estructura del tipo K_2NiF_4 si puede haber una preferencia por una dirección en la que ocurran interferencias debido a su estructura de capas. Lo anterior concordaría con los resultados, si consideramos que el desdoblamiento de las transiciones principales del ion Cr^{3+} en simetría octaédrica en la perovskita suceden en igual grado, y que en la estructura K_2NiF_4 el desdoblamiento afecta principalmente a la transición de mayor energía del sistema [B], lo que se puede apreciar en la figura 17. Sin embargo, las formas de las curvas de los sistemas [A] y [D], no proporciona evidencia de que ocurra un desdoblamiento de las transiciones del ion Cr^{3+} ya que en general no se observan nuevos máximos, que debieron generarse a causa del desdoblamiento, y además no se sabe el grado en que sucede dicho fenómeno, pero esperamos sea posible determinarlo mediante otras técnicas espectroscópicas.

Por otro lado, la forma de las curvas de absorbancia de los sistemas [A] y [D] podría explicarse también por la presencia de iones Cr^{3+} y Cr^{4+} , Pavlov propuso esto para la perovskita dopada con cromo $YAlO_3$ que es similar a la del sistema [A]. El patrón de difracción del sistema [D] revela que el tamaño de la celda unitaria respecto a la ficha de referencia $CaNdAlO_4$ (24-0210) se redujo, ya que las difracciones están desplazadas a la derecha de la figura 15, contrario a lo esperado. En coordinación octaédrica el radio del ion Cr^{4+} es más chico (8.6%) que el ion Cr^{3+} y sería apenas un poco más grande (2.2%) que el ion Al^{3+} (Huheey, 1997, págs. 122) lo que no explica la reducción de la celda unidad. Podría ser que para mantener el balance de cargas se hayan generado huecos en la estructura del sistema [D] y que por ello se haya reducido el tamaño de la celda unitaria.

La importancia de saber que causa la forma de las curvas de absorbancia, y por ende de las transiciones electrónicas de los pigmentos, es fundamental para poder establecer que parámetros deben de ser controlados con el fin de obtener pigmentos de tonalidad roja e incluso de otro color, ya sea por medio del control de las distorsiones que suceden dentro de

una estructura o por medio del control de las concentraciones de los iones de cromo presentes en el pigmento.

Para poder tener una mayor claridad de que sucede con el ion Cr^{3+} sugerimos la preparación de uno o varios sistemas que no contengan al ion Nd^{3+} , con el fin de evitar interferencias espectroscópicas, pudiendo usar en su lugar otros cationes del grupo de lantánidos que conserven el balance de cargas y tengan tamaño parecido.

Cuando los reactivos para preparar una estructura del tipo K_2NiF_4 no se agregan en las proporciones correctas, se alcanza un equilibrio entre estructuras de perovskita y del tipo K_2NiF_4 . Sin embargo, en ocasiones se llegan presentar difracciones adicionales, que corresponden a trazas de compuestos que aun no han reaccionado por completo, y que por lo tanto son posible eliminar. En los sistemas [F] y [G] se obtuvo solo la mezcla perovskita- K_2NiF_4 , mientras que en los sistemas [H] y [J] se obtuvo esta mezcla más trazas y en el sistema [I] las trazas son apenas perceptibles.

Entre los elementos que componen un pigmento o entre los compuestos que forman un sistema colorante pueden ocurrir fenómenos espectroscópicos de absorción y emisión que afectan el color de dichos pigmentos. En el apartado de sistemas monocristalinos se menciono que el ion Nd^{3+} absorbe las emisiones del ion Cr^{3+} , un fenómeno parecido podría estar sucediendo dentro de las mezclas dopadas de NdAlO_3 y CaNaAlO_4 .

El tamaño de los iones es el factor clave de las estructuras obtenidas, es por ello que con la fórmula CaNdAlO_4 se obtiene una estructura del tipo K_2NiF_4 y no una espinela, dado que los tamaños de los iones de Ca^{2+} y Nd^{3+} son muy parecidos pueden ocupar las mismas posiciones sin importar la diferente carga de estos cationes, además de que el ion Nd^{3+} no puede ocupar las posiciones del ion Al^{3+} debido a la gran diferencia de radios iónicos que existe entre ambos. Cuando el ion Nd^{3+} se cambia por otro de tamaño parecido, como es el Pr^{3+} , se obtiene la estructura del tipo K_2NiF_4 .

El mineralizador no influye en el equilibrio final, sin embargo, al comparar los sistemas [H] y [J] pudimos ver que el LiF se comporta de mejor forma que el H_3BO_3 , pues para un el mismo tiempo de tratamiento térmico a la misma temperatura se obtiene un menor número de difracciones adicionales con el LiF , es decir, que con este compuesto se alcanza una mayor cristalinidad debido a que los iones del LiF aumentan en mayor grado la difusión iónica en los sistema donde se usa, en comparación de los que usan H_3BO_3 .

Los tamaños de los cristales obtenidos con la estructuras de perovskita y del tipo K_2NiF_4 es de aproximadamente $2\ \mu m$ que es un valor ideal para que sean usados como pigmentos.

Al usar el ion Yb^{3+} en lugar del ion Nd^{3+} no fue posible obtener la estructura del tipo K_2NiF_4 , la razón de esto probablemente es el tamaño del ion de yterbio, que es menor al del ion de neodimio. El tamaño del ion Yb^{3+} sería tal que no es posible que se coordine con 9 iones óxido por lo que no se puede formar un compuesto con la estructura del tipo K_2NiF_4 que contenga al ion Yb^{3+} , sin embargo, la formación de la perovskita donde el ion de Yb^{3+} se coordina con 12 iones óxidos es posible. Lo anterior sería un indicio de que los iones Yb^{3+} se encuentran más apretados dentro de la estructura del tipo K_2NiF_4 que dentro de la perovskita. Esto parece correcto si consideramos que la estructura del tipo K_2NiF_4 uno de los iones óxido se localizaría más cerca del ion Yb^{3+} que los otros 8 iones óxido con los que está coordinado, y en la perovskita todos los iones óxido se encuentran a la misma distancia del ion , y dicha distancia sería idéntica a la de los 8 iones óxido que se coordinan a la misma distancia del ion Yb^{3+} en la estructura del tipo K_2NiF_4 . Es decir que el compuesto $CaYbAlO_4$ no se podría obtener debido a que no es posible acercar lo suficiente un ion óxido al ion Yb^{3+} para formar dicha estructura.

En realidad la formación de la perovskita $YbAlO_3$ no es cosa fácil ya que para preparar dicha estructura se suelen utilizar altas presiones (Vasylechko, 2009, pág. 120) lo cual se puede deber a que el tamaño del ion apenas ajusta para la formación de dicha perovskita. Lo cual nos hace pensar en la posibilidad de obtener $CaYbAlO_4$ mediante el uso de altas presiones en su preparación.

Por otro lado, el comportamiento del cromo se ve afectado por la presencia del yterbio, pues en el sistema [K] el Cr^{3+} se transforma en Cr^{6+} con lo que se obtiene el color amarillo de dicho sistema. Además el análisis espectroscópico de los sistemas [L] y [M] indica la presencia de Cr^{6+} junto con Cr^{3+} y Cr^{4+} . Dichas conversiones inesperadas del ion Cr^{3+} complican la formación de la estructuras esperadas, por lo que se obtuvieron estructuras no esperadas, como las fases $Yb_3Al_5O_{12}$ y $Ca_2Yb_2O_5$, que aunque probablemente estas fases no se formaron, pues no hay una clara correlación con los resultados de DRX, fueron identificadas en los sistema [K] [L] y [M].

Nos encontramos entonces con una debilidad de la técnica de DRXP para estudiar nuevos materiales, y es que se debe de contar con los datos de difracción de una fase cristalina para

poder identificarla. Esto podría no ser un problema si se obtienen sistemas monocristalinos con elevada cristalinidad, pero en sistemas policristalinos se tiene un mayor grado de libertad de las posibles soluciones, por lo que se vuelve casi imposible determinar si se ha obtenido una nueva estructura.

Sin duda la conversión del ion Cr^{3+} representa un problema por lo que resultaría adecuado el uso de una atmósfera reductora o neutra con el fin de evitar dicha conversión, ya que de esta forma podemos estudiar en que grado ocurre un desdoblamiento de las absorciones del ion Cr^{3+} o conocer la proporción en que se mezclan diversos iones de cromo.

Aunque no se comprobó la estabilidad de los pigmentos en materiales cerámicos tradicionales, puesto que esto implicaría probarlos en diferentes tipos de vidriado y a diferentes temperaturas, esperamos que sean útiles en altas temperaturas debido a que contienen aluminio. Sin embargo, no debemos limitar el uso de estos pigmentos a la decoración, ya que dichos pigmentos pueden cumplir otros usos como son condensadores eléctricos, sensores y dispositivos LASER entre otros.

Las estructuras perovskita y del tipo K_2NiF_4 son conocidas desde hace mucho tiempo, sin embargo, de acuerdo a información pública, su uso como pigmento para decoración es nulo. En realidad desconocemos la economía de estos pigmentos respecto a los que se sabe que se usan, como para que puedan reemplazarlos, aunque probablemente sean más caros. A pesar de esto, la característica más importantes de los pigmentos es su color, y es conveniente buscar nuevos pigmentos de colores que sustituyan a los que representan un riesgo para la salud entre los que destaca el rojo de sulfoseleniuro de cadmio. Es por eso que se debe de comprender que causa realmente el color de los sistemas monocristalinos obtenidos en este trabajo con el fin de obtener un pigmento de tono rojo intenso. Los tonos obtenidos de pigmentos de tonalidad roja en este trabajo muy probablemente no son suficientes con la tonalidad que proporciona el sulfoseleniuro de cadmio. Sin embargo el pigmento rojo-magenta y el amarillo obtenidos en este trabajo son bastantes atractivos, lo que les da potencial para que sean usados por artistas o industriales.

Debe de notarse que la profunda diferencia que involucró usar yterbio en contraste con usar neodimio o praseodimio. También se debe de considerar que pueden suceder reacciones no esperadas como la que implica la presencia de iones Cr^{6+} en el sistema [K].

Cabe mencionar que en la actualidad los elementos de las tierras raras han empezado a ser parte fundamental de las nuevas tecnologías limpias, y aunque actualmente se presenta una escasez de yacimientos explotables de las mismas, la elaboración de productos que contengan estos elementos será viable cuando aporten un beneficio que compense el alto costo que implica la extracción y enriquecimiento de los minerales que contienen estos elementos.

Por último cabe mencionar que el sistema C, CaNdAlO_4 , se ha utilizado como sustrato de semiconductores debido a sus propiedades dieléctricas, y además, debido a que presenta luminiscencia causada por el neodimio se estudia su aplicación en LASERs, por lo que se piensa que las soluciones sólidas de este compuesto tendrían las mismas aplicaciones (Romanowski, Hanuza y otros, 1991, págs. 1043-1049).

5.7 Estudio de factibilidad de una planta productora de pigmentos cerámicos

En México en la elaboración de cerámicas tradicionales participa un gran número de individuos. De acuerdo con los datos de aspectos económicos de la industria cerámica de México vistos en el capítulo de antecedentes, las regiones centro, norte, occidente y oriente de la república tienen la ventaja de contar con materias primas disponibles en cantidades aprovechables. La región centro es una región estratégica para el comercio nacional y la distribución de productos, ya que de la misma es más fácil llegar a diversos puntos de la república por lo que pensamos que el estado de Guanajuato ofrece la mejor opción para instalar una planta productoras de pigmentos cerámicos que apoye al mercado nacional, pues este mercado está disperso en el territorio nacional.

Los pigmentos juegan un papel muy importante en la producción de artículos cerámicos, muebles de baño y de losetas y azulejos, y en ocasiones incluso en otros tipos de materiales. De estas tres clases económicas la que se encuentra en peores condiciones es la fabricación de artículos cerámicos, debido a que presenta el valor agregado censal bruto más bajo y ocupa mucho más personal que las otras dos clases de actividades, además de que gran parte de la unidades económicas dedicadas a esta clase económica son empresas familiares que poca competencia pueden hacer frente a un mundo globalizado por si solas, pues las familias suelen aprender el oficio como una tradición familiar y no de la preparación técnica. Los factores negativos a los que se enfrentan estos productores hoy en día son entre otras la apertura del mercado nacional a extranjeros, la falta de canales de comercialización, el retraso tecnológico y la falta del conocimiento que permita reducir sus costos de producción. Esto resulta alarmante, pues los artículos cerámicos mexicanos son una excelente representación de nuestra cultura y folclor.

Arzate (2006, págs. 102) determino que en 2005 los gastos hechos por la compra de materias primas para poder realizar una producción semanal, de un taller artesanal, de 1200 piezas cerámicas (tazas y platos) con un peso promedio de 452.5 g corresponden a \$24683.04, siendo el gasto más fuerte el correspondiente a los colorantes que se utilizarían y que representan el 73.2% de dicha cantidad. El consumo promedio de pigmentos es de 42.5 gramos por pieza.

El Sistema de Información Arancelaria Vía Internet (SIAMI) reporta que desde 2007 hasta agosto de 2010 el saldo de la balanza comercial de pigmentos, opacificantes y colores

preparados y preparaciones similares de los tipos utilizados en cerámica, esmaltado o en la industria de vidrio (partida 32071099) reporta un déficit, es decir que las importaciones de esta partida son mayores que las exportaciones, esto implica una oportunidad de negocio, que implica sustituir dichas importaciones por producción nacional, pero para esto se deben establecer como objetivos reducir el costo de los pigmentos en el mercado, y que los mismos sean de alta calidad, con el fin de sean competitivos. Sin embargo, el saldo de la balanza comercial de la partida mencionada es un dato impreciso como para justificar la inversión en la fabricación de pigmentos debido a que incorpora el comercio de pigmentos cerámicos y similares, por lo que se deben hacer un estudio de mercado que desglose esta información. La fabricación de pigmentos, en principio, no es un proceso complejo, puesto que se logra mediante tres operaciones fundamentales; pesado, molienda y tratamiento térmico. El uso de métodos que permitan controlar una determinada característica de los pigmentos involucra operaciones adicionales a las tres operaciones fundamentales antes mencionadas, como el mezclado por precipitación o el control de la atmósfera en el tratamiento térmico. Es por eso que nos concentraremos en la tecnología necesaria para llevar a cabo estas tres operaciones fundamentales.

Respecto al pesado se requiere de equipo (dinamómetro o báscula por ejemplo) que sea de elevada precisión y exactitud. La molienda requiere que se obtengan partículas muy pequeñas para lo cual se recomienda usar un molino de bolas. El tratamiento térmico requiere de hornos con un diseño que sea eficiente energéticamente y de contenedores que resistan las temperaturas de operación. Probablemente el proceso de tratamiento térmico involucre la inversión más alta de los tres procesos fundamentales ya puede requerir de materiales especializados, sobre todo si se trabaja a altas temperaturas. Proponemos que el horno debe ser especialmente diseñado para la producción de pigmentos con el fin de lograr la mayor eficiencia posible en el tratamiento térmico, pero para ello se debe tener una acertada estimación de la demanda o consumo aparente nacional.

Entonces, de los párrafos anteriores es posible establecer la siguiente idea. En la región centro del país es viable la construcción de una planta productora de pigmentos cerámicos que apoye a los productores de cerámicas tradicionales y reduzca las importaciones que se hacen de dichos pigmentos.

Sin embargo, la viabilidad debe comprobarse mediante análisis de mercado y técnico-

financiero.

6. Conclusiones

De acuerdo con la información pública encontrada los ceramistas cuentan con 51 pigmentos por usar, sin embargo el uso de pigmentos si se elaboran cerámicas de alta temperatura, y especialmente en estas condiciones no hay un pigmento rojo disponible.

El color de los pigmentos cerámicos u otros pigmentos inorgánicos se debe principalmente a transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos de los elementos involucrados, aunque también hay pigmentos inorgánicos que pueden deber su color a transiciones de carga eléctrica entre diferentes especies atómicas, pero estas transferencias de carga destruyen el pigmento mientras que las transiciones electrónicas no. Solo algunos iones de ciertos elementos tienen la capacidad de sufrir dichas transferencias electrónicas en sus orbitales atómicos. A dichos iones se les llama iones cromóforos debido a dicha capacidad. Los iones cromóforos pueden ser iones de metales de transición, lantánidos o actínidos. Dependiendo del arreglo estructural que tengan los iones los orbitales atómicos externos de los iones cromóforos tienen diferentes niveles de energía. La transición electrónica ocurre cuando los electrones del ion absorben cierta cantidad de energía que los hace pasar de un estado basal o de mínima energía a un estado excitado de mayor energía. La radiación o energía electromagnética que llamamos visible es capaz de interactuar con los electrones externos de los elementos. Cuando parte de la radiación visible es absorbida, el resto llega a nuestros ojos y nuestro cerebro lo interpreta como un color de acuerdo al estímulo que recibe.

La obtención de nuevos pigmentos cerámicos debe de poder lograrse mediante la modificación de las transiciones de los iones cromóforos mediante el encapsulamiento de estos iones en diferentes estructuras, especialmente de aquellas que no se hayan usado, como es el caso de la perovskita la de tipo K_2NiF_4 o mediante la elaboración de pigmentos que en su estructura contengan una mezcla de iones cromóforos. Ambas formas se logran mediante la creación de soluciones sólidas.

El método clásico de estado sólido consiste en acelerar las reacciones que ocurren entre sólidos en condiciones normales mediante el incremento de temperatura. Las reacciones de estado sólido son lentas porque se deben a la difusión de los iones dentro de los sólidos, por lo que el proceso lleva largos periodos de tiempo, lo que implica un costo de importancia,

aunque existen varias formas de reducir los periodos. La principal ventaja de este método es que es posible obtener pigmentos que tengan una sola estructura cristalina, siempre que los reactivos se agreguen en las cantidades proporciones adecuadas, con lo que se puede tener una mayor repetitividad del color de los pigmentos preparados por este método.

Las técnicas instrumentales usadas permiten caracterizar las principales características de los pigmentos. Por DRXP es identificar la estructura cristalina, por MEB se conoce el tamaño y forma de los las partículas de pigmento y mediante espectroscopia RD se conocen las bandas de absorción de los iones cromóforos. El análisis por DRXP está limitado por la bases de datos con que se cuenta para realizar la identificación y se vuelve más complicado cuando se obtiene más de una estructura cristalina. Realizar la espectroscopia RD solo para la región visible de la radiación electromagnética puede resultar lógico dado que se tratan de pigmentos, como se hizo la mayoría de los pigmentos investigados por esta técnica en este trabajo, sin embargo, hacer este análisis para las regiones UV e IR puede proporcionar información valiosa de los iones presentes dentro de la estructura.

Los pigmentos $\text{NdAlO}_3:\text{Cr}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}$, $\text{CaNdAlO}_4:\text{Cr}$, $\text{CaNdAlO}_4:\text{Fe}$, $\text{CaNdAlO}_4:\text{Pr}$ y CaNdAlO_4 sin duda engrosan la paleta de 51 pigmentos de la clasificación DCMA. A pesar de que no se comprobó la estabilidad de dichos pigmentos en altas temperaturas, la presencia de octaedros de aluminio y el hecho de que se traten de óxidos sugiere que son capaces de soportar dichas condiciones, pues se espera que tengan un elevado punto de fusión. Sin embargo la resistencia química podría ser un mayor problema ya que a tales temperaturas estos pigmentos pueden reaccionar con los materiales con que se pongan en contacto, y dado que existe una gran variedad de materiales con los que se pueden poner en contacto, especialmente hablando de los vidriados que se suelen usar en las cerámicas tradicionales, por lo que se requiere de varias pruebas para estudiar su estabilidad química en diferentes condiciones, representa una gran carga trabajo, por lo que no fueron realizadas. La espinela MgAl_2O_4 destaca de los demás pigmentos mencionados al inicio de este párrafo debido a su color, sin embargo, esta se conoce desde hace unos 50 años y aun así no está incluida en la clasificación DCMA y se piensa que simplemente fue omitida de esta clasificación aunque podría haber otras razones.

La caracterización de los sistemas en los que se intento obtener el pigmento $\text{CaYbAlO}_4:\text{Cr}$ realmente genero más interrogantes. Por un lado está la oxidación del cromo, que se puede

constatar por su curva de absorción y la posible identificación de una fase que contiene al ion Cr^{6+} . El hecho de que no haya encontrado información de dicha fórmula sugiere que o es muy difícil obtener este compuesto o incluso puede que sea imposible. Se encontró que es posible sintetizar la perovskita YbAlO_3 pero que a condiciones normales de presión resulta difícil, por lo cual se debe de usar presiones elevadas, por lo que posiblemente sea posible obtener CaYbAlO_4 por el mismo método.

Finalmente encontramos que en México existe un amplio mercado que demanda pigmentos cerámicos y que gran parte de este mercado requiere pigmentos de alta temperatura, como es la fabricación de muebles de baño los que están hechos con gres o porcelana. Además el saldo de la balanza comercial para pigmentos cerámicos y colorantes hechos a partir de los mismos presenta un déficit, lo que representa la oportunidad de negocio, ya que se puede buscar reducir las importaciones de los mismos mediante producción nacional. Y encontramos que la zona centro del país es una zona estratégica para la producción y comercio de los pigmentos dada que esta actividad está dispersa por el país. También identificamos que una gran parte de este mercado necesita encontrar la forma de aumentar la rentabilidad de esta actividad pues la permanencia de la misma está en juego, debido a que han perdido competitividad por las condiciones actuales del comercio mundial, y dado que los colorantes representa el gasto más fuerte dentro de las materias primas pensamos que se debe buscar reducir el costo de los mismos sin sacrificar su calidad, lo cual creemos se puede lograr mediante la sustitución de los pigmentos importados, ya que de esta forma se puede eliminar a los comerciantes o intermediarios.

Apéndices

Apéndice A - Técnicas Instrumentales

(Shackelford, 2005, págs. 35,35, 62-65)

Las técnicas utilizadas se basan en las interacciones entre la radiación electromagnética y la materia. Como ya se menciono la radiación electromagnética es un tipo de energía capaz de transportarse en el vacío debido a la combinación de un campo eléctrico y un campo magnético y que se comporta de manera oscilante. La luz visible es una pequeña parte de este tipo de energía capaz de interactuar con sensores que tenemos en los ojos. Conforme se incrementa la energía de esta radiación la longitud de onda se vuelve más pequeña, lo que ha permite estudiar moléculas y átomos.

Las dimensiones de las estructuras cristalinas pueden estudiarse mediante difracción de rayos X. La absorción de energía visible causante del color en sólidos puede medirse mediante un espectrómetro de reflectancia difusa. La forma y el tamaño de materiales obtenidos pueden comprobarse mediante microscopia electrónica de barrido con gran sencillez.

Difracción de rayos X en polvos (DRX)

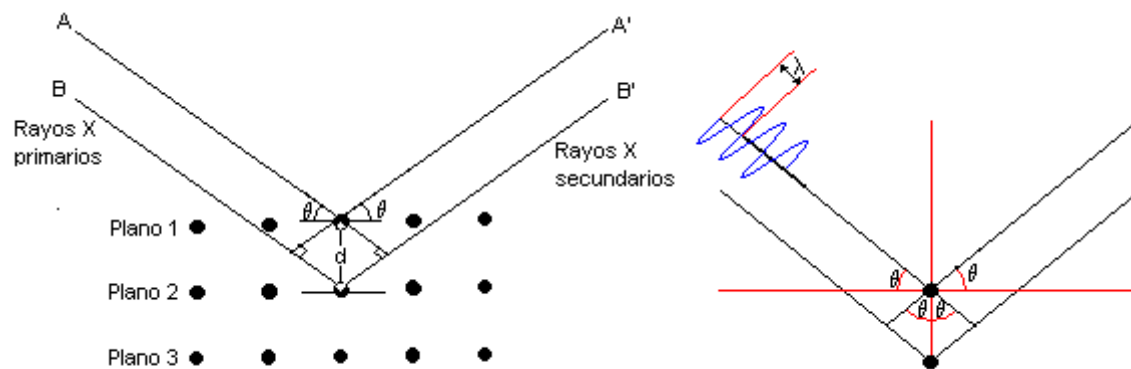
La difracción es un fenómeno que sucede con ondas sonoras y electromagnéticas, y ocurre como consecuencia de la dispersión de estas ondas por partículas que se encuentran ordenadas y distribuidas uniformemente, que actúan como fuentes de ondas al hacer la dispersión en todas las direcciones. Estas partículas o centros de dispersión interactúan con las ondas modificándolas, e incluso dichas partículas parecen ser emisores de ondas idénticas a la originales, llamadas ondas secundarias. Las ondas secundarias de diversos centros de dispersión se interfieren constructivamente o destructivamente en ciertas direcciones dependiendo de si se encuentran en fase dichas fases o no. Las direcciones en la cuales se da la interferencia constructiva son función de la longitud de onda incidente y del espacio entre los puntos de difracción, y se miden a través del ángulo de difracción.

Los rayos X tienen longitudes de onda del orden de los átomos o iones, esto le permite penetrar la materia hasta el nivel atómico e interactuar con los electrones cercanos al núcleo.

Los átomos o iones arreglados en una estructura cristalina actúan como centros de dispersión de rayos X.

La Ley de Bragg explica las condiciones necesarias para medir la distancias interatómicas por medio de difracción de rayos X. Considere dos haces de rayos X paralelos impactan sobre dos planos cristalinos paralelos difractándolos como lo indica la figura 8, para que ocurra una interferencia constructiva entre estos dos rayos la diferencia entre los caminos recorridos deberá de ser igual a un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación electromagnética utilizada. Esto se expresa en la ecuación $n\lambda=2d \text{ sen}\theta$; donde n es un número entero; λ es la longitud de onda del haz usado; d es la distancia entre los planos que forman la celda unida; y θ es el ángulo de Bragg, el ángulo de dispersión es igual a 2θ . En las redes de Bravais que tienen puntos reticulares fuera de sus vértices la Ley de Bragg falla debido a que dichos puntos provocan interferencias destructivas no esperadas.

Conociendo las distancias interatómicas o interplanares es posible construir la celda unidad de un materia, o si se cuanta con esta información es posible identificar muestras o realizar análisis de pureza. La DRX en materiales policristalinos sirve para identificar estructuras cristalinas y determinar las distancias



Esquemas de la difracción de rayos X y de la simetría involucrada en la ecuación de Bragg

Microscopia electrónica de barrido (MEB).

Este equipo funciona de manera análoga al microscopio óptico, pero solo con materiales conductores. En el microscopio óptico se utiliza un haz de luz visible, que con un sistema de lentes se concentra en una pequeña superficie donde se coloca la muestra; después el haz de luz es ampliado con un sistema de lentes que devuelve una imagen que puede

interpretarse. En el MEB se utiliza un haz de electrones acelerados mediante alto voltaje (100kV), de aproximadamente un micrómetro de diámetro, que tiene una longitud de onda alrededor de 3.7×10^{-7} nm. Dicho haz barre repetidas veces la superficie de la muestra. Se usan electroimanes para modificar el diámetro del haz de electrones pues de esta depende la amplificación que se realice.

Los haz de electrones acelerados colisiona con la muestra provocando que se liberen electrones secundarios, la intensidad de estos últimos es sensible a la variaciones de la topografía de la superficie de la muestra. La señal obtenida por los electrones secundarios se observa en una pantalla de video que se encuentra sincronizado con el haz de electrones que realiza el barrido. El haz de electrones primario es capaz de generar rayos X característicos de la muestra útiles para identificar la composición elemental de la muestra.

Reflectancia difusa UV-VIS (RD UV-VIS).

Este equipo sirve para medir la fracción de radiación electromagnética absorbida en sólidos rugosos o policristalinos. En el caso de los cuerpos de color, al incidir la luz en estos materiales lo hace sobre una infinidad de superficies planas orientadas al azar, que reflejan la radiación en todas las direcciones con la misma intensidad. Mediante un detector colocado fuera de dirección del haz de luz de la fuente se puede medir intensidad de la luz reflejada por la muestra.

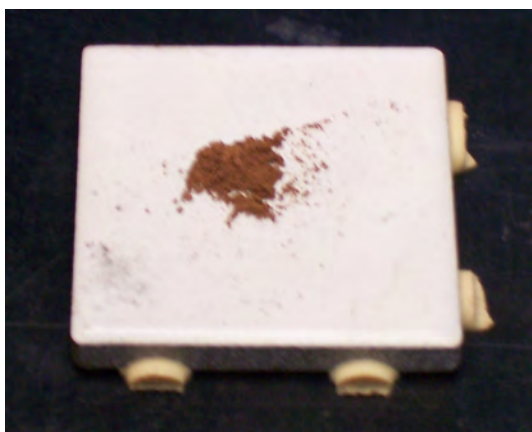
Apéndice B – Términos espectroscópicos

Para estudiar las transiciones electrónicas se usan los términos espectroscópicos, cada uno representa un cierto número de microestados, que tienen la misma multiplicidad, $2S + 1$, (mismo número de electrones no apareados). El número cuántico S es la suma de todos los espines electrónicos de un átomo o ion. Si $S=0$ el estado se llama singulete, si $S=1/2$ la multiplicidad es de dos y el estado se llama doblete, si $S=1$ el estado se llama triplete. Las interacciones electrón-electrón que ocurren en átomos polielectrónicos provocan que se generen diferentes términos espectroscópicos. Cabe recordar que la regla de máxima multiplicidad de Hund la cual establece que el estado basal o fundamental es el de mayor multiplicidad.

Para la configuración d^3 del ion libre Cr^{3+} se sabe de 8 términos espectroscópicos (4F , 4P , 2H , 2G , 2F , 2D , 2D y 2P)?. Entre estos estados pueden ocurrir transiciones electrónicas, sin embargo están limitadas por las reglas de selección. La primera de estas reglas, conocida como la regla de Laporte, indica que las únicas transiciones permitidas son las que tienen un cambio de paridad (gerade a ungerade y viceversa; gerade y ungerade significan, respectivamente, par e impar). La segunda regla indica que en las transiciones permitidas el espín no debe cambiar, es decir, entre estados con la misma multiplicidad. Existen transiciones que violan una o ambas reglas de selección, por lo que son llamadas prohibidas, sin embargo, las transiciones con mayor intensidad son las permitidas. De hecho las transiciones d-d en complejos octaédricos estarían prohibidas por la regla de Laporte, sin embargo, vibraciones asimétricas pueden provocar transiciones débiles de este tipo al destruir temporalmente el centro de simetría.

Los términos espectroscópicos del ion libre Cr^{3+} que presentan degeneración se dividen en un arreglo octaédrico. El término espectroscópico basal es $^4A_{2g}$, y los términos excitados con la misma multiplicidad de espín son $^4T_{2g}$, $^4T_{1g}$, $^4T_{1g}(P)$. Es decir que pueden ocurrir tres transiciones permitidas por el espín. El Cr_2O_3 , de color verde, tiene en el visible dos transiciones que suceden en las regiones amarilla y azul. Estas transiciones están asociadas a la coordinación octaédrica del ion Cr^{3+} . La primera transición es en el amarillo, $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ ($\sim 17250\text{cm}^{-1}$), y la segunda en el azul, $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$ ($\sim 21300\text{cm}^{-1}$); la tercera transición del ion Cr^{3+} requiere de mucho mayor energía por lo que se encuentra en la región UV, pero no suele verse debido a transferencias de carga (Monrós, 2003, págs. 18-22) (Huheey, 1997, 475).

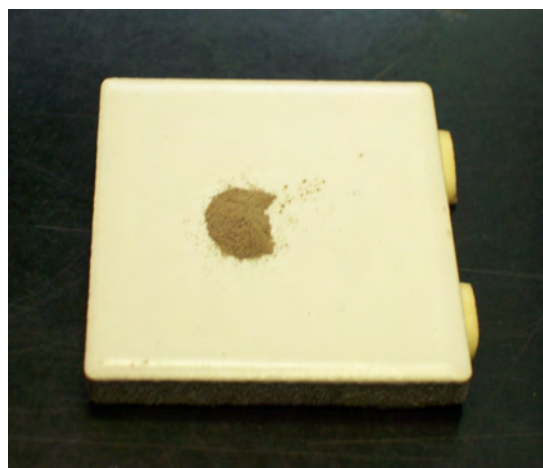
Apéndice C - Fotos de los pigmentos



Sistema A



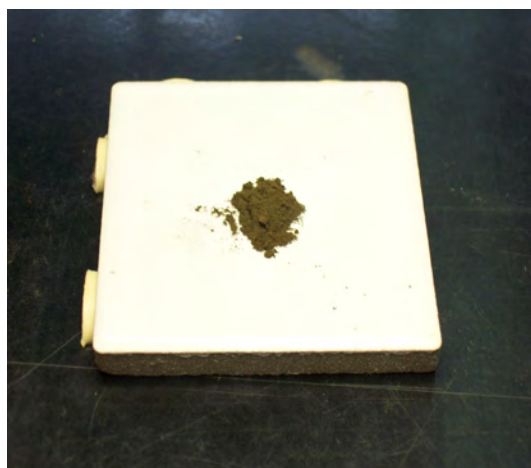
Sistema B



Sistema C



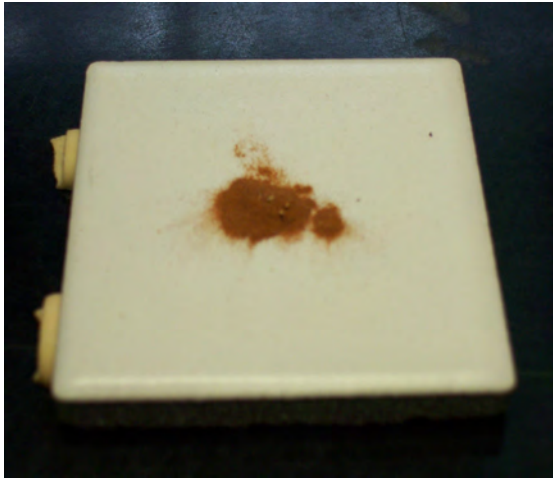
Sistema D



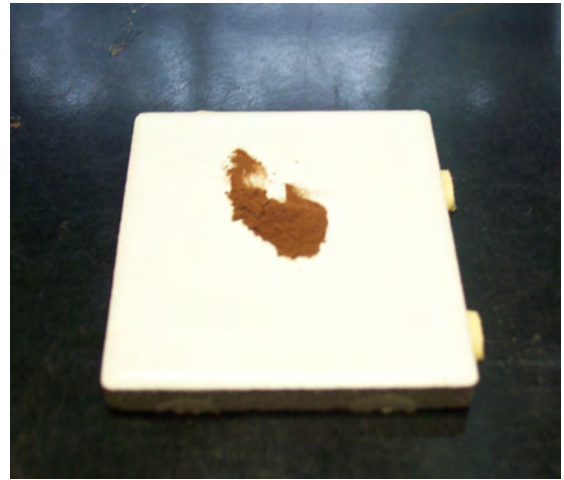
Sistema E



Sistema K



Sistema L



Sistema M

Bibliografía

Brill, T. D., "Why Objects Appear as They Do" Journal of Chemical Education, Vol. 57, 1980, págs. 259-260.

Chemicalbook - Propiedades físicas y químicas

www.chemicalbook.com

ChemTube3D - Interactive 3D Solid State Structures

[http://www.chemtube3d.com/solidstate/_spinel\(final\).htm](http://www.chemtube3d.com/solidstate/_spinel(final).htm)

Epler, Richard A., "Ceramic Colorants" Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A5, 5th Ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Wertheim, 1986, págs. 545 y 546.

García, C. y Vélez, O., "Quebrados 67% de los talleres de alfarería de Dolores Hidalgo, Guanajuato" *Periódico La Jornada*. 25 de enero del 2010.

Hammond, Christopher, The basics of crystallography and diffraction., 3^a ed., Oxford, 2009.

Huheey, J. E., Keiter, E. A. y Keiter, R. L., Química Inorgánica: Principios de Estructura y Reactividad 4^a ed., Oxford, 1997.

Instituto Nacional de Estadística y Geografía, "industria Minera Ampliada" *Censos económicos 2004*, www.inegi.gob.mx

Instituto Nacional de Estadística y Geografía, "Sistema de consulta de los censos económicos 2004" *Censos económicos 2004*, www.inegi.gob.mx

Lou, F. H. y Ballentyne D. W. G., "Visible and ultra-violet emission and absorption spectra of $MgAl_2O_4:Cr$." Journal of Physics C: Solid State Physics" Vol. 1, 1968, págs. 608-613.

Maciel, G. S., Rakov, N., Zanon, R.A. de S., Fellows, C.E., Guimarães, R.B., y Rodrigues J.J., “*Red photoluminescence in NdAlO₃ crystalline ceramic powders prepared by combustion synthesis*” Chemical Physics Letters” Vol. 465, 2008, págs. 258-260.

Marinova, Y., Hohemberger, J. M., Cordoncillo E., Escribano P., y Carda, J. B., “*Journal of the European Ceramic Society*” Vol. 23, 2003, págs. 213-220.

MSDS Sigma-Aldrich – Hojas de datos de seguridad de sustancias químicas.
www.sigmaaldrich.com

Malagón, E. C. V., Materiales Cerámicos. Propiedades, Aplicaciones y Elaboración. Centro de Investigaciones de Diseño Industrial-UNAM, 2005, págs. 1, 7 y 37.

Monrós, J. A. Badenes, A. García y M. A. Tena, El color de la cerámica: Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria, Publicacions de la Universitat Jaume I. 2003.

National Fire Protection Association.FTPA 704. Standard system for the identification of the hazards of materials for emergency response.

Norton, F. H., Elements of ceramic, Addison-Wesley, 1952

Orna, M. V. , “*Chemistry and Artists' Colors, Part I. Light and color*” Journal of Chemical Education, Vol. 57, 1980, págs. 256-258.

Pavlov R., S., “*Búsqueda, evaluación y desarrollo de nuevos pigmentos cerámicos de tonalidad roja. estudio de la cristalografía y de las propiedades ópticas de óxidos dopados con cromo*”, tesis doctoral, Escuela superior de tecnología y ciencias experimentales, Universidad Jaume I de Castellon, 2001.

- Pinto L., P. J.**, "Las tierras raras y su relación con los avances tecnológicos de la industria del presente siglo" *Pulso*, Diario de San Luis, 29 de octubre, 2003, págs. 6-C.
- Piña P.,C.**, "Pigmentos Cerámicos" *Cuadernos de Posgrado* 5, 1982, págs. 107–124.
- Piña P.,C.**, Buentello R, Arriola H y Nava N. "Mössbauer spectroscopy of lanthanum and holmium ferrites". *Hyperfine Interactions*, Vol. 185, 2008, págs. 173-177.
- Reuters**, "Tierras raras, el riesgo de los híbridos" *CNNExpansión.com* Lunes, 31 de agosto de 2009
<http://www.cnnexpansion.com/negocios/2009/08/31/hibridos-en-riesgo-por-falta-de-tierra>
- Romanowski, W. R.**, Hanuza, j., Pietraszko, A., "Optical study of CaNdAlO_4 " *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 52, No. 9, 1991, págs. 1043-1049.
- Vasylechko, L.**, Senyshyn, A. y Bismayer, U., "Chapter 242 Perovskite-type alluminates and gallates", *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, Vol. 39, 2009, págs. 113-295.
- Shackelford, J. F.**, *Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros*, 6ª ed., 2005.
- Streatfield, G. R.**, "Ceramic Colour" *British ceramic. Transactions and Journal*, Vol. 89, 1990, págs. 177-180.
- West, S. R.**, *Solid State Chemistry and its Applications*, Ed. J. Wiley & Sons, 1985.

Parte de este trabajo fue presentado en el 45° Congreso Mexicano de Química que se llevo acabo en la Riviera Maya, Quintana Roo, en septiembre de 2010, que organiza la Sociedad Química de México mediante el cartel titulado: Pigmento de Aluminato de Magnesio Dopado con Cromo.