



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

“Pigmentos turquesa: síntesis, caracterización y aplicaciones”

TESIS

**Que para obtener el título de:
INGENIERO QUÍMICO**

**Presenta:
DANIEL ALEJANDRO AGUILAR MIRANDA**

**Asesor:
DRA. ANA LETICIA FERNANDEZ OSORIO**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Índice

<u>Objetivos</u>	1
<u>Introducción</u>	2
<u>1. Antecedentes de los pigmentos cerámicos</u>	
1.1. Antecedentes históricos	4
1.2. Definición de pigmento cerámico	4
1.3. Propiedades físicas y químicas	5
1.3.1. Tamaño de partícula	5
1.3.2. Composición química	5
1.4. Usos y aplicaciones de los pigmentos cerámicos	6
1.5. Clasificación de los pigmentos cerámicos	6
1.6. Pigmentos azules	8
1.7. Estructura cristalina de los pigmentos	8
1.8. Soluciones sólidas	9
1.8.1. Soluciones sólidas sustitucionales	9
1.8.2. Soluciones sólidas intersticiales	10
1.8.3. Estructura tipo espinela	11
1.8.3.1. Espinela normal	12
1.8.3.2. Espinela inversa	13
1.8.4. Estructura tipo zircón	13
1.9. Historia del color	14
1.9.1. Teoría del color	14
1.9.2. Propiedades del color	15
1.9.3. Absorción de la luz	16
1.10. Teoría del campo cristalino	18
1.10.1. Tipos de transiciones	18
1.10.1.1. Complejos octaédricos	20
1.10.1.2. Complejos tetraédricos	21
<u>2. Métodos de preparación de pigmentos cerámicos y técnicas de caracterización</u>	
2.1. Producción de pigmentos en la industria	23
2.2. Métodos de preparación	25
2.2.1. Método sol-gel	25
2.2.2. Reacción en estado sólido	27
2.2.3. Mecanosíntesis	29
2.3. Técnicas de caracterización	31
2.3.1. Difracción de rayos X	31
2.3.2. Espectroscopía UV-Vis	35
2.3.3. Microscopía electrónica de barrido	39
<u>3. Métodos de aplicación de pigmentos</u>	

3.1.	Engobe	41
3.2.	Frita	42
3.3.	Vidriado	43
3.3.1.	Tipos de esmaltes	43
3.3.1.1.	Esmaltes vítreos	44
3.3.1.2.	Esmaltes vitrocrystalinos	44
3.3.1.3.	Esmaltes vitrocerámicos	44
3.4.	Técnicas de aplicación de los esmaltes	46
3.4.1.	Aplicación por vía húmeda	46
3.4.2.	Aplicación por vía seca	49
4.	<u>Parte Experimental</u>	
4.1.	Reactivos utilizados	51
4.2.	Síntesis de la solución sólida $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$	51
4.3.	Síntesis del pigmento V-ZrSiO ₄	55
4.4.	Aplicaciones en vidrio y porcelana	56
5.	Resultados y discusión	
5.1.	Análisis de la solución sólida de $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$	58
5.1.1.	Sistema $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$	58
5.1.2.	Sistema $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_4$	61
5.1.3.	Sistema $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{1.9}\text{O}_4$	64
5.1.4.	Sistema LiTi_2O_4	67
5.2.	Análisis del pigmento azul turquesa de V-ZrSiO ₄	71
5.3.	Microscopías electrónicas de barrido de los compuestos $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ y V-ZrSiO ₄	75
5.4.	Aplicaciones en vidrio y cerámica	76
	<u>Conclusiones</u>	78
	<u>Apéndices</u>	
A.1.	Memorias de cálculo	79
A.2.	Sistemas cristalinos y redes de Bravais	87
	<u>Referencias bibliográficas</u>	90

Objetivos

Objetivo general

- ✓ Sintetizar pigmentos azul turquesa a partir de la solución sólida $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ para $x:0 \leq x \leq 0.33$ y sintetizar el pigmento azul de V-ZrSiO_4 por medio de los métodos de sol-gel y reacción en estado sólido; caracterizar estos pigmentos mediante las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopía UV-Vis y microscopía electrónica de barrido (SEM) y aplicarlos en vidrio y porcelana.

Objetivos particulares

- ✓ Sintetizar el pigmento turquesa de Litio-Titanio a través del método sol-gel en solvente orgánico.
- ✓ Sintetizar el pigmento turquesa de Vanadio-Zircón a través del método de reacción en estado sólido.
- ✓ Determinar estructuras cristalinas de los pigmentos mediante difracción de rayos X.
- ✓ Obtener los respectivos espectros de absorción electromagnética mediante espectroscopía UV-Vis.
- ✓ Estudiar la morfología de las partículas obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido.
- ✓ Valorar sus aplicaciones en porcelana y vidrio.

Introducción

La demanda de pigmentos cerámicos de color azul turquesa se ha incrementado con la producción de productos cerámicos tales como pisos y recubrimientos. Los pigmentos cerámicos comerciales de color azul son: $V-ZrSiO_4$, Co_2SiO_4 y $CoAl_2O_4$ de acuerdo a la clasificación presentada por la DCMA (Asociación de Fabricantes de Colores Secos de los Estados Unidos).

La mayoría de los pigmentos inorgánicos involucran metales tóxicos en sus composiciones químicas, tales como: Cd, Co, Cr, Hg, Pb, Sb y Se, que afectan el medio ambiente y la salud humana. Entonces se hace necesario desarrollar pigmentos seguros que sean amigables con el medio ambiente.

La forma más conocida de obtener pigmentos azules es por medio de Co^{2+} , el cual ha sido usado desde la antigüedad.

En este sentido, en este trabajo de tesis se desarrolló la síntesis de dos pigmentos turquesa amigables con medio ambiente: uno a base de $Li_{1.33}Ti_{1.66}O_4$ y el de $V-ZrSiO_4$, ciertamente éste último ya reportado y patentado, sin embargo se decidió sintetizarlo para comparación con el primero.

La familia de óxidos de tipo espinela formada por la solución sólida de $Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1/3$), presenta el $LiTi_2O_4$ el cual es un superconductor, el último miembro $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ es un aislante. Esta solución sólida fue originalmente sintetizada y caracterizada estructuralmente en 1970, cuando se estudió extensivamente el uso de estos compuestos como electrodos de litio para baterías recargables.

Los dos pigmentos se prepararon usando el método de sol-gel en solventes orgánicos y se caracterizaron por medio de difracción de rayos X, método de polvos (XRD), espectroscopia UV-visible y microscopia electrónica de barrido (SEM).

Ambos pigmentos se probaron en porcelanas utilizando esmaltes. El $V-ZrSiO_4$ presenta estabilidad térmica hasta de $1400^\circ C$, el $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ presenta estabilidad térmica hasta $1000^\circ C$.

1. Antecedentes de los pigmentos cerámicos

1.1. Antecedentes Históricos.

Los pigmentos inorgánicos en la naturaleza son conocidos desde la prehistoria. Hace 60,000 años el ocre natural fue utilizado como colorante natural en la era del hielo. Existen pinturas realizadas con carbón, ocre, magnesio y arcillas en gran parte del continente africano y Europa con una antigüedad de más de 30,000 años. Hacia el año 2000 a.C. el ocre natural era quemado en ocasiones con minerales de magnesio para la producción de pigmentos. El primer pigmento azul conocido es el "ultramarino de Egipto" (que es una espinela de cobalto-aluminio) Tribus egipcias como los Chaldens aprovecharon el uso de los pigmentos cerámicos, como la calcita o la caolinita (aprovechando su color blanco), para barnizar y colorear ladrillos. [1]

Al paso de la edad media no existieron aportaciones notables en cuanto a pigmentos cerámicos se refiere. No es sino hasta el renacimiento cuando comienzan a verse nuevos avances. Durante éste último periodo en rojo carmín llegó a México por medio de los españoles.

Es hasta el siglo XVIII cuando comienza la industria del pigmento con productos como el azul de Berlín (1704), azul de cobalto (1777) y amarillo de cromo (1778).

Para el siglo XIX los pigmentos de cobalto, de óxido de fierro, y cadmio son desarrollados en un corto periodo de tiempo.

Ya para el siglo XX los pigmentos se vuelven objeto de estudio en el ámbito de la investigación científica. En las décadas recientes, pigmentos sintéticos como el rojo de cadmio, azul de manganeso, rojo de molibdeno y óxidos mezclados con bismuto llegan al mercado. El dióxido de titanio y el óxido de zinc son introducidos como nuevos pigmentos sintéticos de color blanco. [1]

1.2. Definición de pigmento cerámico.

La palabra pigmento proviene del latín "pigmentum" y originalmente denotaba el color en los materiales, posteriormente se amplía este concepto englobando la decoración como puede ser el maquillaje.

El concepto actual de pigmento se origina en el siglo XX y se refiere a una sustancia de pequeñas partículas insolubles en el medio aplicado que imparten color. [2]

Los pigmentos pueden ser caracterizados por su composición química y por sus propiedades ópticas.

1.3. Propiedades físicas y químicas.

1.3.1. Tamaño de partícula

Si bien las propiedades ópticas son de suma importancia para la caracterización de un pigmento no se puede dejar de lado la morfología de las partículas. Aspectos muy importantes son el tamaño y la forma de la partícula.

Cabe destacar que el término "tamaño de partícula" debe ser utilizado con cuidado, esto porque es la unidad individual de un pigmento que puede tener forma y estructura particular.

El tamaño promedio de partícula de los pigmentos inorgánicos está ubicado en el intervalo de 0.01 a 10 μm . El área específica de superficie también representa un promedio de la distribución del tamaño. [3]

Las diferentes formas de partícula se representan de la siguiente manera:

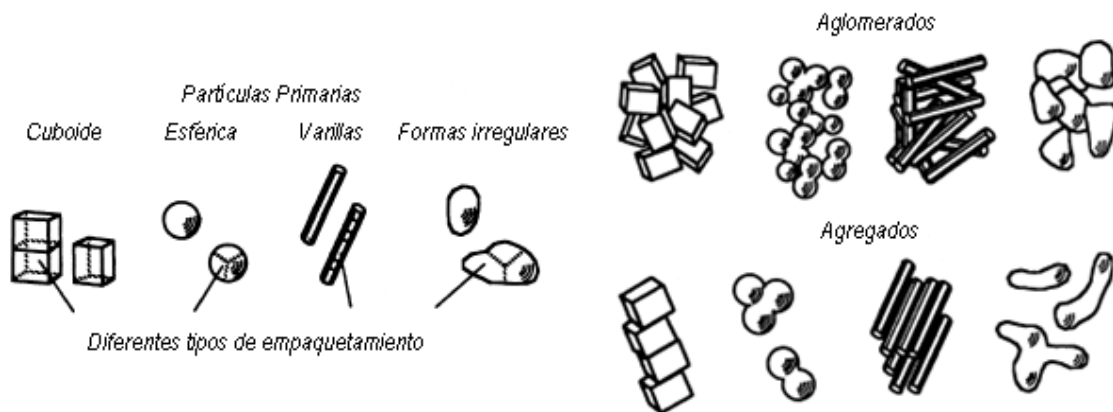


Figura 1.1: Partículas primarias, aglomerados y agregados

1.3.2. Composición química

Los pigmentos inorgánicos generalmente son óxidos, hidróxidos, silicatos, sulfatos o carbonatos (aunque existen excepciones) y normalmente consisten en polvos finos con estructuras cristalinas bien definidas. [4]

1.4. Usos y aplicaciones de los pigmentos cerámicos

Los pigmentos son utilizados principalmente en pinturas, plásticos, barnices, colores de arte, tintas de impresión, textiles, decoración de pieles, materiales de construcción, caucho, papel, cosméticos y esmaltes. Sin embargo, su principal aplicación es en productos cerámicos.

Entre las características de los pigmentos podemos mencionar su gran estabilidad térmica, su resistencia a la decoloración por la luz, además de mostrar un aglomerado ligero. [5]

1.5. Clasificación de los pigmentos cerámicos

Existen 3 criterios de clasificación de pigmentos: una es en base a su color como se muestra en la figura 1.2:

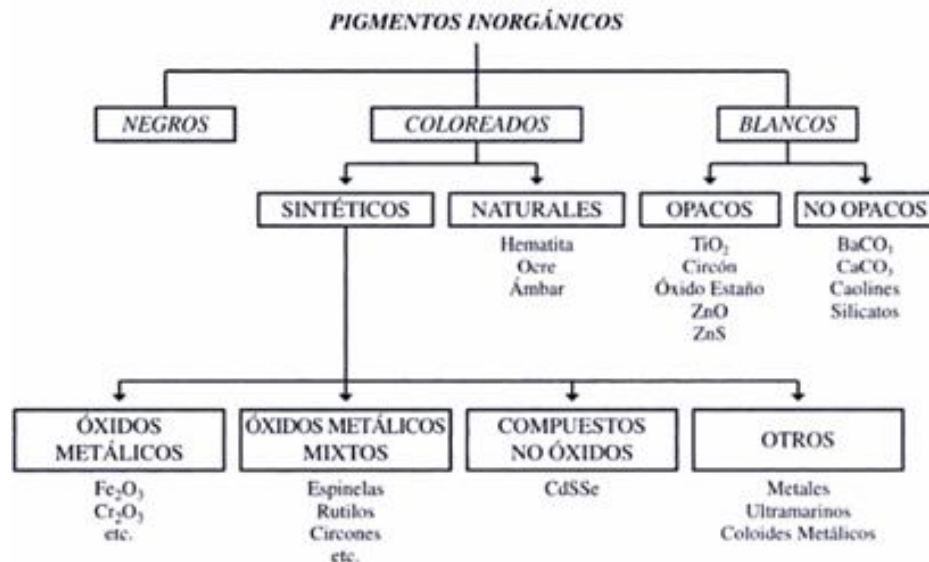


Figura 1.2: Clasificación de pigmentos cerámicos según el color

Los pigmentos cerámicos objeto de este trabajo se ubican dentro de la anterior clasificación en la parte de óxidos metálicos mixtos.

Otras clasificaciones se basan en las composiciones químicas y en sus estructuras cristalinas.

Finalmente la clasificación más reciente y que resulta ser la más aceptada es la presentada por la Asociación de Fabricantes de Colores Secos de los Estados Unidos. (DCMA por sus siglas en inglés) la cual se presenta en la tabla 1.1: [6]

Tabla 1.1 Calsificación y descripción química de los pigmentos coloreados de óxidos metálicos, mezclas de óxidos metálicos y colores cerámicos. (Tomado de la 2a. edición de "Dry Color Manufacturer's Ass", Washington DC. 1982).

I. Badeleyita		11-21-8	Rutilo Gris de Titanio-Vanadio-Antimonio
1-01-4	Amarillo Badeleyita de Zirconio Vanadio	11-22-4	Casiterita Amarilla de Estaño-Vanadio
II. Borato		11-23-5	Casiterita Orquídea de Cromo-Estaño
2-02-1	Borato Rojo-Azul de Cobalto-Magnesio	11-24-8	Casiterita Gris de Estaño-Cromo
III. Corindón-Hematita		11-47-7	Rutilo Café de Manganeso-Niobio-Titanio
3-03-5	Corindón Rosa de Cromo-Alúmina	XII. Esfena	
3-04-5	Corindón Rosa de Magnesio-Alúmina	12-25-5	Esfena Rosa de Cromo-Estaño
3-06-7	Café de Hierro-Hematita	XIII. Espinela	
IV. Granate		13-26-2	Espinela Azul de Aluminato de Cobalto
4-07-3	Granate Verde Victoria	13-27-2	Espinela Azul-Gris de Cobalto-Estaño
V. Olivino		13-28-2	Espinela Azul de Aluminato de Cobalto-Zinc
5-08-2	Olivino Azul de Silicato de Cobalto	13-29-2	Espinela Verde-Azul de Cromito de Cobalto
5-45-3	Olivino Verde de Silicato de Níquel	13-30-3	Espinela Verde de Cromito de Cobalto
VI. Periclasa		13-31-3	Espinela Verde de Titanato de Cobalto
6-09-8	Periclasa Gris de Cobalto-Níquel	13-32-5	Espinela Rosa de Cromo-Alúmina
VII. Fenacita		13-34-7	Espinela Café de Hierro-Titanio
7-10-2	Fenacita Azul de Silicato de Cobalto-Zinc	13-35-7	Espinela Café de Ferrita de Níquel
VIII. Fosfato		13-36-7	Espinela Café de Ferrita de Zinc
8-11-1	Fosfato Violeta de Cobalto	13-38-9	Espinela Negra de Cromito de Cobre
8-12-1	Fosfato Violeta de Cobalto-Litio	13-39-9	Espinela Negra de Hierro-Cobalto
IX. Priderita		13-40-9	Espinela Negra de Cromito de Hierro-Cobalto
9-13-4	Priderita Prímola de Níquel-Bario-Titanio	13-48-7	Espinela Café de Cromo-Hierro-Manganeso
X. Pirocloro		13-49-2	Espinela Azul de Cobalto-Estaño-Alúmina
10-14-4	Pirocloro Amarillo de Antimonato Principal	13-50-9	Espinela Negra de Cromo-Hierro-Níquel
XI. Rutilo-Casiterita		XIV. Zircón	
11-15-4	Rutilo Amarillo de Níquel-Antimonio-Titanio	14-42-2	Zircón Azul de Vanadio-Zirconio
11-19-6	Rutilo Ante de Cromo-Tungsteno-Titanio	14-43-4	Zircón Amarillo de Zirconio-Praseodimio
11-20-6	Rutilo Ante de Manganeso-Antimonio-Titanio	14-44-5	Zircón Azul de Zirconio-Hierro

1.6. Pigmentos azules

Entre los pigmentos comerciales de color azul se mencionan los siguientes:

- Olivino Azul de Silicato de Cobalto Co_2SiO_4
- Fenacita Azul de Silicato de Cobalto-Zinc $(\text{Co,Zn})_2\text{SiO}_4$
- Espinela Azul de Aluminato de Cobalto CoAl_2O_4
- Espinela Azul-Gris de Cobalto-Estaño Co_2SnO_4
- Espinela Azul de Aluminato de Cobalto y zinc $(\text{Co,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$
- Espinela Azul de Cobalto-Estaño-Alúmina $(\text{Sn,Co})(\text{Al,Co})_2\text{O}_4$
- Zircón Azul de Vanadio-Zirconio $(\text{Zr,V})\text{SiO}_4$

1.7. Estructura cristalina de los pigmentos

Los materiales sólidos se pueden clasificar de acuerdo a la regularidad con que los átomos o iones están ordenados uno respecto de otro. Un material cristalino es aquel en el que los átomos se encuentran situados en un arreglo periódico o repetitivo dentro de grandes distancias atómicas, siendo constantes también sus números de coordinación, distancias interatómicas, tipos de enlace, etc. En las estructuras solidificadas los átomos se posicionarán de una forma constante tridimensional en la cual cada átomo se encuentra enlazado al átomo vecino más cercano. [7]

La mayoría de los pigmentos inorgánicos son cristalinos y generalmente presentan las siguientes estructuras:

- Cúbica: aparece en la estructura de espinela.
- Tetragonal: con estructura tipo rutilo y tipo zircón, esta última también objeto de estudio en este trabajo.
- Rómbica: la geotita presenta esta formación.
- Hexagonal: que aparece en las estructuras de corindón.
- Monoclínica: puede verse en la estructura de monacita.

En este trabajo se estudiaron dos compuestos inorgánicos que son: $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ y V-ZrSiO_4 . El primero es un compuesto que se ha utilizado como electrolito sólido en las baterías recargables de litio. $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ha sido objeto de estudio para aplicación como superconductor desde hace ya 20

años. Cuando se obtiene precisamente $\text{Li}_{1.33}$ (es decir $x = 0.33$) se obtiene un compuesto cristalino de tipo espinela normal con color azul turquesa [8].

El V-ZrSiO_4 es un pigmento de color azul que se patentó en 1948. Su síntesis a nivel industrial es por medio de la reacción en estado sólido realizada entre 900 y 1050 °C con la adición de agentes que favorezcan la formación del zircón y de un color azul más limpio como es el LiNO_3 [9]. En este trabajo se sintetizó para establecer comparaciones en las propiedades de color entre éste y el de Li-Ti.

1.8. Soluciones sólidas

Las soluciones sólidas son muy comunes en materiales cristalinos. Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener composición variable. A menudo, ciertas propiedades de los materiales como pueden ser conductividad, ferromagnetismo, etc. son modificados por cambios en la composición de tal manera que pueden hacer nuevos materiales con propiedades específicas.

Existen dos tipos de soluciones sólidas: las soluciones sólidas sustitucionales, en donde el átomo o ión se introduce directamente reemplazando a un átomo o ión de la misma carga en la estructura. En las soluciones sólidas intersticiales se introducen especies en lugares que normalmente están vacíos en la estructura cristalina y por lo tanto no es sustituido ningún átomo o ión. Partiendo de estos dos tipos de soluciones sólidas pueden derivarse una considerable variedad de compuestos. [10]

1.8.1. Soluciones sólidas sustitucionales

Un ejemplo de solución sólida sustitucional es la serie de óxidos formada entre la reacción de Al_2O_3 y Cr_2O_3 a altas temperaturas. La fase que forman es hexagonal con iones Al^{3+} , Cr^{3+} ocupando 2 terceras partes de los sitios octaédricos disponibles. La solución sólida puede ser formulada como $(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$: $0 < x < 2$. Con valores intermedios de x , los iones Al^{3+} y Cr^{3+} se distribuyen de manera aleatoria sobre los sitios octaédricos que normalmente serían ocupados por Al_2O_3 . Por lo tanto, un sitio en particular puede contener iones Cr^{3+} o Al^{3+} , esto en función del valor que tenga x .

Uno de los detalles importantes a destacar es el hecho de que los iones que se intercambian deben contener la misma carga además de tener similitud en tamaño. Revisando varios experimentos se indica que puede existir una diferencia de un 15% en el radio atómico de los metales que están formando la solución sólida. Para soluciones sólidas en sistemas no metálicos la diferencia en tamaño puede ser mayor al 15% aunque es difícil cuantificarlo. [11]

En la siguiente tabla se muestran los valores de los radios iónicos efectivos de los elementos involucrados en los compuestos sintetizados en esta tesis:

Tabla 1.2: Radios iónicos efectivos de los elementos

ión	# de coordinación	Radio (en Å)
Li ⁺	4	0.73
Ti ³⁺	6	0.81
Ti ⁴⁺	4	0.56
V ⁴⁺	5	0.68
V ⁵⁺	4	0.495
Si ⁴⁺	4	0.40
Zr ⁴⁺	4	0.73
Zr ⁴⁺	5	0.78
O ²⁻	2	1.21

Los pigmentos sintetizados en esta tesis entran dentro de la categoría de las soluciones sólidas ya que sus radios iónicos cumplen con esta diferencia menor al 15%.

1.8.2. Soluciones sólidas intersticiales.

Muchos metales forman soluciones sólidas intersticiales con pequeños átomos. Algunos ejemplos como el hidrógeno, carbono, boro, nitrógeno, etc. pueden entrar en sitios vacíos dentro de la estructura principal del metal. El paladio es conocido por su habilidad de incluir enormes volúmenes de hidrógeno gas y el producto (el hidruro correspondiente) es una solución sólida intersticial de fórmula PdH_x : 0 < x < 0.7, con átomos de hidrógeno ocupando sitios intersticiales dentro de la estructura del paladio que es del tipo FCC (o cúbica centrada en cara). Dependiendo del valor de x los sitios ocupados por el hidrógeno pueden ser octaédricos o tetraédricos. [11]

El pigmento a estudiar en este trabajo es el LiTi₂O₄, el cual es un óxido que presenta estructura cristalina cúbica centrada en caras de tipo espinela.

1.8.3. Estructura tipo espinela

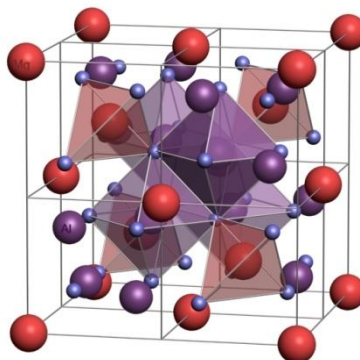


Figura 1.4. Celda unitaria de una espinela

Los compuestos que presentan estructura de tipo espinela presentan la fórmula general AB_2O_4 . Es una estructura cúbica centrada en caras en donde los cationes A^{2+} ocupan sitios tetraédricos y los cationes B^{3+} ocupan sitios octaédricos. A y B pueden tener valencia 2^+ , 3^+ o 4^+ . Estos cationes pueden ser de magnesio, zinc, hierro, manganeso, aluminio, cromo, titanio y silicio. A y B pueden ser inclusive del mismo metal pero con diferentes cargas como puede ser el caso de la magnetita: Fe_3O_4 (donde se tiene Fe^{3+} , Fe^{2+} y O_4).

Existe una formulación para poder distinguir entre una espinela normal y una espinela inversa:



La estructura de espinela para los compuestos AB_2O_4 es de tres tipos:

- A^{2+} , B^{3+} o espinela 2:3
- A^{4+} , B^{2+} o espinela 4:2
- A^{6+} , B^+ o espinela 6:1

Entre los grupos de espinelas se pueden mencionar los siguientes:

- Espinelas de aluminio:
 - $MgAl_2O_4$

- $ZnAl_2O_4$
- $FeAl_2O_4$
- Espinelas de hierro:
 - $(Fe,Mn,Zn)(Fe,Mn)_2O_4$
 - $MnFe_2O_4$
 - Fe_3O_4
 - $NiFe_2O_4$
 - $TiFe_2O_4$
- Espinelas de cromo:
 - $FeCr_2O_4$
 - $MgCr_2O_4$
- Otros compuestos con estructura de espinela:
 - Fe_2TiO_4
 - Mg_2SiO_4

Los iones óxido forman una red cristalina cúbica de empaquetamiento compacto con 8 espacios (intersticios) tetraédricos y 4 octaédricos por molécula de AB_2O_4 .

El pigmento $LiTi_2O_4$ corresponde a una espinela del tipo $Li(Ti^{3+}, Ti^{4+})O_4$.

1.8.3.1. Espinela Normal

Es usualmente cúbica de empaquetamiento compacto con un sitio octaédrico y dos sitios tetraédricos por fórmula unidad. Los sitios tetraédricos son más pequeños que los octaédricos. Los cationes B^{3+} ocupan los sitios octaédricos teniendo como factor principal la carga, pero pueden ocupar la mitad de los sitios tetraédricos. Los cationes A^{2+} ocupan 1/8 de los sitios tetraédricos. Esto maximiza la energía de la celda si los iones son de tamaños similares. Un ejemplo muy común es la espinela normal $MgAl_2O_4$. [15].

En particular nuestro sistema en estudio que es $Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ se habla de una espinela normal en donde los iones Li^+ se encuentran en sitios tetraédricos (con número de coordinación 4) y los iones Ti^{3+} y Ti^{4+} en sitios octaédricos (con número de coordinación 6).

Para el caso de $x=0$ tenemos LiTi_2O_4 o bien $\text{Li}^+ (\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^{4+}) \text{O}_4$

Para el caso de $x=0.33$ tenemos $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ o bien $\text{Li}^{+1.33} (\text{Ti}^{3+0.8}, \text{Ti}^{4+0.8}) \text{O}_4$

1.8.3.2. Espinela inversa

Las espinelas inversas también son cúbicas de empaquetamiento compacto aunque son ligeramente distintas de las espinelas normales. La diferencia radica en que los cationes A^{2+} tienen una preferencia más fuerte por los sitios octaédricos forzando así el desplazamiento de la mitad de los cationes B^{3+} de los sitios octaédricos a los sitios tetraédricos. Si los cationes B^{3+} tienen una energía de estabilización octaédrica baja o cero, entonces no presentan preferencia y se adaptan a los sitios tetraédricos. Un ejemplo de este tipo de espinelas es la magnetita (Fe_3O_4). [15]

1.8.4. Estructura tipo zircón.

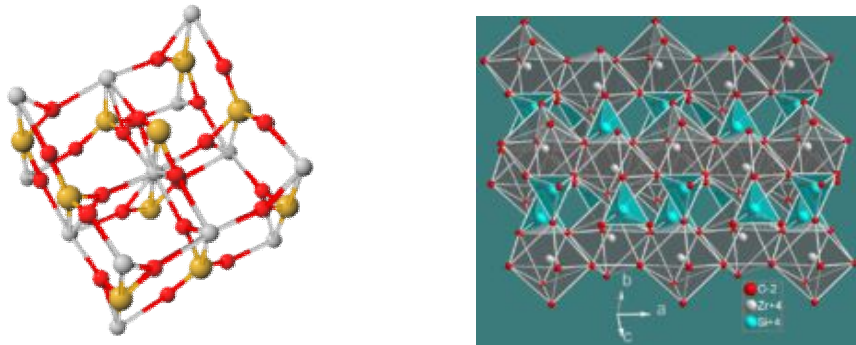


Figura: 1.5: Celda unitaria de zircón (a la izquierda) y estructura del zircón (a la derecha)

El zircón es un mineral perteneciente al grupo de los silicatos. Su nombre químico es silicato de zirconio y su fórmula correspondiente es ZrSiO_4 . La estructura cristalina del zircón es tetragonal. El color natural del zircón varía entre incoloro, amarillo-dorado, rojo, café, azul y verde. Los especímenes incoloros tienen calidad de gema y son un popular sustituto del diamante. Esta variedad es conocida como diamante de matura.

El zircón es un extraordinario mineral. Puede encontrarse en casi toda la corteza de la Tierra. Se encuentra en las rocas ígneas (como productos de cristalización primaria), en rocas metamórficas y en rocas sedimentarias. Los grandes cristales de zircón son raramente abundantes. El tamaño promedio, por ejemplo en las rocas de granito, es de 0.1 a 0.3 mm. y puede hallarse en las pegmatitas con tamaño de algunos centímetros.

El zircón es un muy común alrededor del mundo. Se puede encontrar en diferentes provincias de países como Rusia (en los montes Urales), en Italia, Noruega, Sri Lanka, India, Indonesia, Java, Tailandia, Camboya, Sudáfrica, Madagascar, Canadá, Estados Unidos. Australia es quien lidera la lista al tener el 37% de producción a nivel mundial.

El color del zircón a veces puede ser cambiado por tratamiento térmico. Dependiendo de la cantidad de calor aplicado, pueden hacerse los zircones incoloros, azules y verde-amarillos. [16]

Algunos de los compuestos con estructura de zircón son los siguientes: HfSiO_4 , YPO_4 , (Ta, Nb) BO_4 , ThSiO_4 y USiO_4 .

1.9. Historia del color.

La primera definición de los colores fue realizada por Aristóteles hacia el año 340 a.C. quien aseguró que los colores se formaban por la mezcla de cuatro elementos esenciales: la tierra, el agua, el cielo y el fuego además de que le dio un papel muy importante a la incidencia de la luz y de la sombra sobre los mismos. Para el siglo XIV, Leonardo Da Vinci definió al color como una cualidad propia de la materia y estableció una escala básica de colores: el blanco como primordial dado que permite recibir a todos los demás colores, amarillo para la tierra, verde para el agua, azul para el cielo, rojo para el fuego y negro para la oscuridad, mencionando también que la combinación de estos colores lograba la obtención de todos los demás.

El principio del color aceptado en la actualidad fue establecido por Isaac Newton en el siglo XVI en el cual mencionó que la luz es color. En 1665 Newton descubrió que la luz del sol al pasar a través de un prisma se descomponía en varios colores conformando un espectro. Los colores que se visualizaban en este espectro eran el rojo, naranja, amarillo, verde, azul y violeta. [17]

1.9.1. Teoría del color

El color es un atributo percibido de los objetos cuando hay una fuente de luz. Ésta es constituida por ondas electromagnéticas que se propagan a 300 000 km/s. Por tanto, esto significa que el ojo humano reacciona a la incidencia de energía y no a la materia en sí.

La luz blanca está formada por seis colores y cuando incide sobre un cuerpo algunos de éstos colores son absorbidos y otros reflejados; por lo tanto, cuando observamos una superficie de color azul, en realidad se está observando la superficie de un material que absorbe todas las ondas electromagnéticas que contiene la luz blanca a excepción de la azul, la cual, al reflejarse, es aceptada por el ojo humano y decodificada por el cerebro como azul.

El espectro electromagnético se divide en distintos tipos de radiación de acuerdo a su longitud de onda. Estos son: rayos gamma, rayos beta, rayos alfa, rayos x, rayos ultravioleta, visible, rayos infrarrojo, microondas y ondas de radio. La luz visible está comprendida entre los 380 y 770 nanómetros.

Una vez conocido que es posible identificar de la forma cuantitativa las fuentes de luz a través del análisis de sus energías espectrales a diferentes longitudes de onda, se comprende mejor el procedimiento por el que los objetos modifican la luz. Todos los objetos modifican y redistribuyen las características espectrales de la luz que interaccionan con ellos. El estado de los aspectos relacionados con esta interacción se conoce como en la "ciencia del aspecto" como atributos cromáticos y geométricos. Los atributos geométricos se relacionan con el brillo y textura de un objeto, mientras que los cromáticos están relacionados con el color de un objeto. Este tipo de interacción es fundamental para comprender la sensación en el color y la apariencia de los materiales, permitiendo su medida y control. En el mundo del color aplicado a la cerámica hay dos tipos de interacción de la luz: la reflexión especular y la reflexión difusa, la primera es típica de las superficies brillantes, mientras que la reflexión difusa depende de las características de la superficie y su opacidad. [18]

1.9.2. Propiedades del color

Las propiedades del color, no importando cual sea este, son 4: tono, saturación, brillo y luminosidad.

- Tono: es el atributo que diferencia los colores y por el cual pueden designarse los mismos. También es conocido como croma o matiz.
- Saturación: es la intensidad cromática o pureza del color.
- Brillo: es la cantidad de luz emitida por una fuente luminosa o reflejada por una superficie
- Luminosidad: es la cantidad de luz reflejada por una superficie en comparación con la reflejada por una superficie blanca en igualdad de condiciones de iluminación.

La reflexión puede ser regular o especular, difusa y mixta: en el primer caso la superficie presenta brillo, en el segundo caso la superficie es mate, cuando la curva polar de las direcciones de reflexión son intermedias, la superficie refleja los objetos de forma más nebulosa cuanto menos axial es la curva polar de reflexión. En cada caso, la longitud de la recta trazada desde el punto de incidencia del rayo luminoso hasta cualquier punto de la superficie de la curva polar, es proporcional a la intensidad reflejada bajo dicho ángulo.

Un cuerpo mate difunde casi perfectamente la radiación, uno brillante la refleja casi toda difundiendo muy poca. Los lustres presentan junto a áreas brillantes otras mate produciendo una sensación de contraste peculiar.

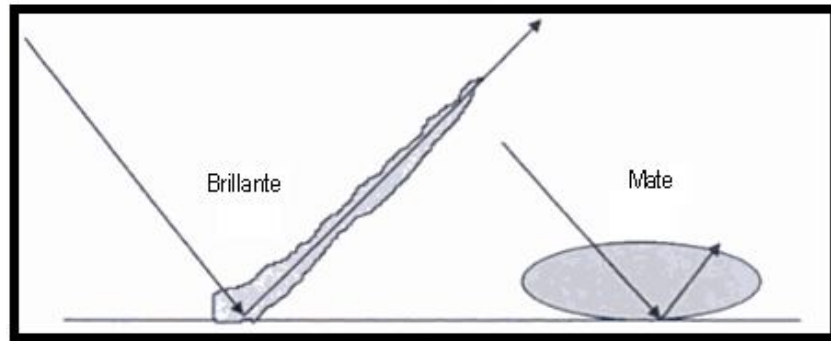


Figura 1.6. Curvas polares de dispersión de una superficie brillante y una mate

1.9.3. Absorción de la luz

Si un compuesto absorbe la luz de un color, se puede ver el complemento de ese color. Por ejemplo, cuando la luz blanca pasa por una sustancia que absorbe la luz roja, el color observado es verde ya que el verde es el complemento del rojo.

La absorción de la luz puede ser completa o selectiva apareciendo negros o coloreados al ojo en función de ello. Por otro lado, en función del grado de luz transmitida los cuerpos son transparentes, translúcidos u opacos. [19]

La absorción selectiva de bandas hace que sólo se reflejen las longitudes de onda no absorbidas: la combinación de las radiaciones reflejadas en el cerebro genera el color del objeto. La absorción de un fotón I implica la excitación de un electrón desde un nivel de energía E_0 a otro E_1 que cumpla:

$$E_1 - E_0 = hc / \lambda$$

Donde h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz. La naturaleza de los niveles energéticos entre los que se produce la transición electrónica controla el tipo e intensidad de las absorciones. Las reglas de selección establecen la probabilidad de que se produzca cada tipo de transición y por lo tanto la intensidad de los colores a los que dan origen. [2,4]

Los compuestos de metales de transición de amplio uso en el campo de los pigmentos cerámicos, caso de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, en estados de oxidación diferentes d^x (x entre 0 y 10: x=0 y x=10 no producen color, al menos debido a transiciones d-d), alojados en estructuras en las que el índice de coordinación y simetría de los huecos es variado.

En algunos casos se pueden producir transiciones "prohibidas" por las reglas de selección de Laporte por la presencia de defectos y por el acoplamiento con las vibraciones de la red. Asimismo, en ocasiones, la transición electrónica puede tener lugar entre los niveles energéticos que están asociados a átomos diferentes (transferencia de carga) que al no estar prohibidas por la regla de Laporte, generan coloraciones intensas.

Los colores principales que presenta la región visible del espectro electromagnético se muestran en la tabla 1.4 [20].

Tabla 1.4: Colores complementarios.

Rango de la longitud de onda (nm)	Número de ondas (1/cm)	Color	Color complementario
< 400	> 25000	Ultravioleta	No existe
400-450	22200-25000	Violeta	Amarillo
450-490	20400-22200	Azul	Naranja
490-550	18200-20400	Verde	Rojo
550-580	17200-18200	Amarillo	Violeta
580-650	15400-17200	Naranja	Azul
650-700	14300-15400	Rojo	Verde
> 700	< 14300	Infrarrojo	No existe



Figura 1.7: Colores complementarios

1.10. Teoría del campo cristalino.

La teoría del campo cristalino es un modelo teórico que describe la estructura electrónica de aquellos compuestos de los metales de transición que pueden ser considerados compuestos de coordinación. La teoría del campo cristalino explica exitosamente algunas de las propiedades magnéticas, entalpías de hidratación, colores y estructuras tipo espinela (octaédrica) de los complejos de metales de transición. Ésta teoría fue desarrollada por los físicos Hans Bethe y John Hasbrouck van Vleck hacia la década de 1930.

Los metales de transición o elementos de transición son aquellos elementos químicos que están situados en la parte central del sistema periódico, en el bloque d , cuya principal característica es la inclusión en su configuración electrónica de orbitales d , parcialmente llenos de electrones.

1.10.1. Tipos de transiciones electrónicas

En la figura 1.8 se esquematiza un diagrama típico de orbitales moleculares de un complejo de un metal de transición [21, 22, 23].

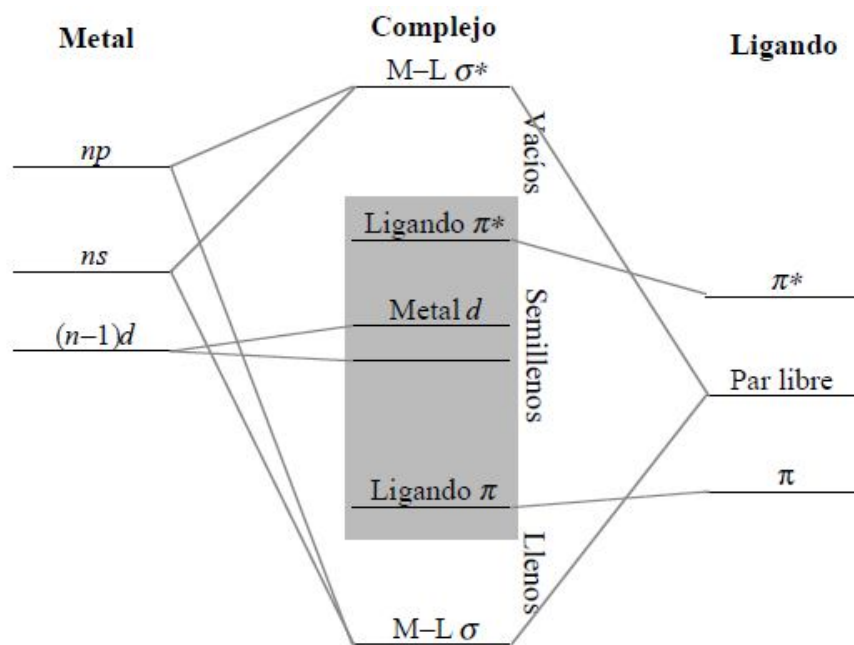
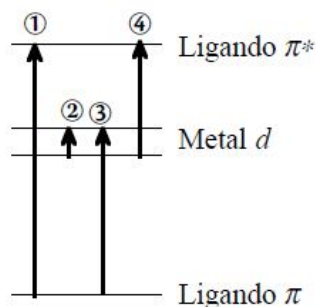


Figura 1.8. Diagrama de orbitales moleculares típico de un metal de transición. En el cuadro gris está la zona en la que la diferencia de energía entre orbitales llenos y vacíos entra dentro de UV-Vis

- Transiciones ligando-ligando: Algunos ligandos poseen orbitales adecuados como para dar su propio espectro UV-Vis característico. Normalmente son ligandos orgánicos que contienen sistemas π . En algunos casos estos orbitales son poco afectados por la coordinación del ligando al metal y las bandas aparecen en sus complejos a frecuencias similares que el ligando libre, sirviendo para la identificación del ligando. En otros casos sus energías serán afectadas por la coordinación al centro metálico generalmente provocando un desplazamiento a energías mayores respecto del ligando libre.
- Transiciones metal-metal: son generalmente transiciones entre orbitales d del metal (transiciones d-d). estas transiciones son de baja energía y aparecen habitualmente en la zona visible del espectro, lo que explica que los complejos de metales de transición sean generalmente coloreados [24]. Este tipo de transición electrónica se presenta entre el Ti^{3+} y el Ti^{4+} .
- Transiciones de transferencia de carga: bajo este nombre se agrupan dos tipos de transiciones:
 - Transiciones ligando-metal o reductoras: cuando el electrón pasa de un orbital centrado en el ligando a otro centrado en el metal. Se llaman reductoras porque el metal formalmente se reduce al recibir la transferencia de un electrón desde el

ligando (el cual se oxida). Estas transiciones serán de menor energía y aparecerán más probablemente en la región UV-Vis.

- Transiciones metal-ligando u oxidantes: cuando el electrón pasa de un orbital centrado en el metal a otro centrado en el ligando. Se llaman oxidantes porque el metal formalmente se oxida.



- ① Transición ligando-ligando
- ② Transición metal-metal
- ③ Transición de transferencia de carga ligando-metal
- ④ Transición de transferencia de carga metal-ligando

Figura 1.9. Tipos de transiciones observables en UV-Vis

1.10.1.1. Complejos octaédricos.

En un complejo octaédrico, los orbitales d se desdoblan en dos grupos de simetría t_{2g} y e_g , por este orden de energía. La diferencia de energía entre estos orbitales se conoce como energía de desdoblamiento de campo cristalino. A manera de ejemplo se muestra el desdoblamiento que presentan los cationes que tienen configuración electrónica $3d^1$ [25].

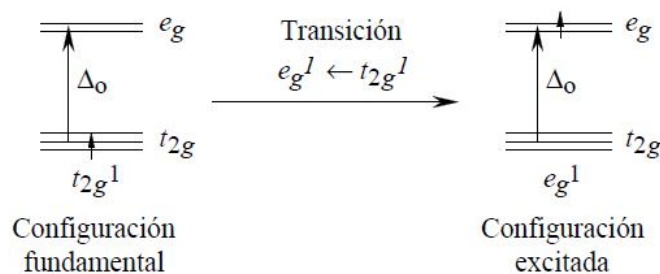


Figura 1.10. Configuraciones fundamental y excitada de un ión en un complejo octaédrico

2. Métodos de preparación de pigmentos cerámicos y técnicas de caracterización

2.1. Producción de pigmentos en la industria

Los pigmentos son de vital importancia en la industria cerámica, ya que se encargan de proporcionar el acabado final en cualquier pieza ornamental. En la actualidad la investigación en el campo de los pigmentos centra su atención en el aumento de la gama de colores disponibles sin olvidar la estabilidad química y térmica de los mismos. La temperatura a la cual es estable el pigmento debe ser suficiente para lograr el acabado deseado, ya que influye en la textura y la apariencia final del producto. Así los pigmentos cerámicos son sustancias inorgánicas empleadas para colorear vidrio, muebles de baño, porcelana, etc. Estos deben ser capaces de soportar temperaturas superiores a los 1100°C así como a los procesos de fundición.

La gran mayoría de los pigmentos cerámicos son concebidos gracias a los óxidos, carbonatos, aluminatos y son preparados con mezclas de silicatos y otros óxidos en materias primas.

Las arcillas utilizadas para la producción de cerámica presentan diferentes colores antes y después de la cocción. Existen algunas blancas, rosadas y hasta moteadas, mientras que las arcillas que se utilizan en la manufactura de loza generalmente dan tonos naranja y marrón oscuro al cocerse aunque algunas pueden dar hasta tonos amarillentos. Los metales puros casi no se utilizan para colorear la cerámica ya que sus óxidos y carbonatos son más fáciles de mezclar con las arcillas y barnices. El color del compuesto del metal no proporciona indicación alguna del color que producirá al ser mezclado con arcillas y barnices al ser cocido. [26]

Otro punto que debe ser tomado en consideración, es la presencia de algunos óxidos metálicos que no funcionan como pigmentos y pueden llegar a alterar el color producido por aquellos que si lo son, por esta razón la composición de la pasta, las condiciones del baño y el vidriado son de vital importancia en el color de la pieza final. Un ejemplo claro de esta situación se da con el óxido de cromo: en el vidriado de plomo a baja temperatura produce un rojo vivo, naranja y amarillo. Dentro de un intervalo de temperatura más amplio produce una amplia variedad de verdes.

Entre los procesos industriales para la manufactura de pigmentos cerámicos se encuentran las reacciones en estado sólido, la precipitación e hidrólisis de diferentes sales en solución por mencionar los más utilizados.

- Producción de TiO_2

Los pigmentos de dióxido de titanio son producidos principalmente por dos métodos diferentes: el proceso sulfato y el proceso cloruro. Las materias primas para la producción de TiO_2 son la ilmenita y el rutilo.

El proceso sulfato consiste en agregar la ilmenita y escorias de titanio en ácido sulfúrico concentrado relativamente puro a temperaturas entre 150 y 220°C. El TiO_2 es precipitado por la hidrólisis de la solución del sulfato que contiene los sulfatos coloreados de un metal pesado. El hidrato después se calcina, se muele y finalmente es tratado.

En el proceso cloruro los contenidos de titanio en la ilmenita y escorias de titanio son cloradas a temperaturas entre 700 y 1200°C. El tetracloruro de titanio formado es separado de otros cloruros por destilación. [27]

- Producción de pigmentos de hierro

La producción de pigmentos de hierro sintéticos se ha incrementado debido a la pureza, propiedades de consistencia y su calidad para teñir. Muchos de los colores que se pueden producir son a base de rojo, amarillo, naranja y negro. Su composición corresponde a los minerales hematita, geotita, lepidocrocita y magnetita. Los pigmentos cafés usualmente consisten en la mezcla de rojo y/o amarillo y/o negro. Las fases de color café también pueden ser producidas con $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, pero las cantidades obtenidas de pigmento son pequeñas en relación con los materiales mezclados. El compuesto ferromagnético $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es de importancia para materiales de grabación magnéticos. Algunos de los procesos se muestran en la tabla 2.1. [28]

Tabla 2.1. Diferentes procesos para la formación de pigmentos de hierro

Color	Reacción	Proceso
Rojo	$6 \text{FeSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O} + 1\frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ (3.1a)	Proceso Copperas
	$2 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{SO}_3$ (3.1b)	
	$2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{Fe}_2\text{O}_3$ (3.2)	Calcinación
	$2 \text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (3.3)	Calcinación
	$2 \text{FeCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{HCl}$ (3.4)	Proceso Ruthner
Amarillo	$2 \text{FeSO}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 4 \text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (3.5)	Precipitación
	$2 \text{FeSO}_4 + 4 \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \alpha\text{-FeOOH} + 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (3.6)	Precipitación
	$2 \text{Fe} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{FeSO}_4 + 2 \text{H}_2$ (3.7a)	Proceso Penniman
	$2 \text{FeSO}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \alpha\text{-FeOOH} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ (3.7b)	
	$2 \text{Fe} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \alpha\text{-FeOOH} + 2 \text{H}_2$ (3.7c)	
$2 \text{Fe} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \alpha\text{-FeOOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (3.8)	Proceso Laux	
Naranja	$2 \text{FeSO}_4 + 4 \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \gamma\text{-FeOOH} + 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (3.9)	Precipitación
Negro	$3 \text{FeSO}_4 + 6 \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (3.10)	Precipitación
	$2 \text{FeOOH} + \text{FeSO}_4 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (3.11)	Un paso Precipitación
	$9 \text{Fe} + 4 \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (3.12)	Dos pasos Proceso Laux
Café	$3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (3.13)	Reducción
	$2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 3 \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (3.14)	Calcinación
	$3 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow (\text{Fe}_{11}, \text{Mn})\text{O}_{18}$ (3.15)	Calcinación

2.2. Métodos de preparación

2.2.1. Método Sol-Gel

Es importante hacer mención que el método sol-gel es un método muy eficiente para la obtención de pigmentos cerámicos, sin embargo éste es un método que se utiliza a nivel laboratorio y por esta razón fue preferido en este trabajo de tesis.

Sol-gel es un nombre genérico que engloba a una diversidad de técnicas cuyo objetivo es alcanzar un sólido de alta pureza con alta homogeneidad a escala molecular. En líneas generales en el procesado sol-gel cabe diferenciar cuatro etapas:

1. Desarrollo de una disolución coloidal de los precursores, es decir, una suspensión estable de partículas de tamaño inferior a 1 mm.

2. Gelificación de la disolución coloidal mediante diversas técnicas de coagulación-floculación de los coloides: envejecimiento, cambios en la concentración, adición de un electrolito desestabilizante.
3. Secado del gel (xerogel)
4. Calcinación del xerogel para obtener el material cerámico [29]

Así pues, el objetivo sol-gel es desarrollar desde las unidades discretas (0.2 mm) que permanecen dispersas en un líquido (lo que define al sol), hasta alcanzar una red tridimensional sólida que se extiende a toda la matriz líquida, que sería la definición de gel. Antes de la gelificación, podemos medir viscosidades, y después de producirse esta aparecen las propiedades elásticas. El xerogel está integrados por partículas nanométricas (20-50 nm) y de alta superficie específica (hasta 500m²/g).

Podemos distinguir entre sol-gel en fase acuosa (precursores ionizados) o, en fase orgánica a partir de los alcóxidos (precursores no ionizados). En los dos casos el proceso de obtención del gel comporta el desarrollo de unas etapas sucesivas de:

Hidrólisis → Polimerización → Nucleación → Crecimiento → Aglomeración

Todas las etapas son importantes a la hora de diseñar el gel final, a continuación se describen brevemente:

(a) Hidrólisis – Polimerización

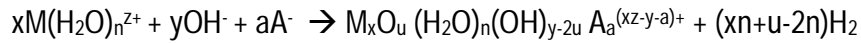
En ésta etapa se formula el tamaño de las “partículas primarias” del sólido, conformadas por cadenas químicas polinucleares de los cationes, unidos por puentes químicos oxo, hidroxilo, aqua, o cualquier otro anión puente A⁻. La formulación formal de estas reacciones que utiliza Pierre es: [29,30]

Gel coloidal (acuoso)

Hidrólisis



Polimerización

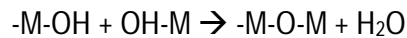


Gel polimérico (alcóxidos)

Hidrólisis



Polimerización



(b) Nucleación – crecimiento

En ésta etapa se diseña el tamaño de partícula y la distribución de tamaños del sólido neoformado. En general los métodos sol-gel obvian los procesos de nucleación heterogénea, que dependen de inclusiones extrañas (impurezas o agentes de nucleación introducidos de forma controlada) o inesperados productos primarios de hidrólisis. La nucleación homogénea permite un mejor conformado de partícula y una concentración monodispersa, bimodal de las partículas de sol prediseñadas. También podemos controlar, en el método sol-gel el crecimiento de la partícula con el fin de diseñar también su forma: ajustando mediante agentes complejantes el grado de hidrólisis (hidrólisis forzada), introduciendo de forma selectiva los contraiones o modificando la temperatura para variar los grados de sobresaturación. [29,30]

(c) Fase aglomerativa de las partículas

En esta etapa se diseña la estructura del sólido final, pretendidamente gel. En ésta fase de reunión de partículas de forma ordenada (gel) o no (precipitado), se ponen en juego diferentes fuerzas según la naturaleza de las sustancias en juego. [29,30]

2.2.2. Reacción en estado sólido

Probablemente es el método más utilizado para la preparación de sólidos policristalinos en reacción directa, es decir, una mezcla directa de los reactivos en estado sólido. Usualmente los sólidos no reaccionan juntos a temperatura ambiente, es necesario aplicar calor hasta lograr altas temperaturas (hasta 1500°C). Logrando estas temperaturas la reacción ocurre en un apreciable

grado de conversión. Esto muestra que tanto los factores termodinámicos como cinéticos son importantes en las reacciones de estado sólido. Las condiciones termodinámicas muestran que la reacción particular debe ocurrir considerando el calor aportado y que no requiere un cambio en la presión del sistema. Los factores cinéticos determinan el grado en que la reacción ocurre.

Para poder discutir la influencia de estos factores en una reacción en estado sólido se puede referir una reacción en específico. Se puede tomar en cuenta la reacción entre MgO y Al₂O₃ para formar la espinela MgAl₂O₄. [31]

Condiciones de reacción: En condiciones de normales de temperatura, la formación de la espinela MgAl₂O₄ es extremadamente lenta. Solo realizando este proceso a una temperatura aproximada de 1200°C la reacción ocurre en un tiempo considerablemente menor y con un grado alto de formación del producto.

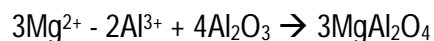
Consideraciones estructurales: MgAl₂O₄ es una estructura cristalina que muestra similitudes y diferencias con los sustratos (es decir, MgO y Al₂O₃). En tanto que la estructura de MgO y la espinela tienen una estructura cúbica de empaquetamiento compacto, Al₂O₃ tiene un empaquetamiento hexagonal. Por otra parte, los cationes Al³⁺ ocupan sitios octaédricos, mientras que los cationes Mg²⁺ ocupan sitios octaédricos en MgO pero tetraédricos en MgAl₂O₄.

Mecanismo de reacción de Wagner: El mecanismo de reacción entre MgO y Al₂O₃ descrito anteriormente engloba la difusión de los cationes Mg²⁺ y Al³⁺ completamente formando dos interfases (reactivo-producto). Esto es conocido como el mecanismo de Wagner. Manteniendo el balance de cargas, por cada tres cationes Mg²⁺ difundidos en un lado de la interface, existen dos cationes Al³⁺ en el otro lado. La reacción que ocurre en las dos interfaces puede ser escrita, idealmente, como sigue: [31]

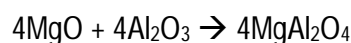
- Interface MgO/MgAl₂O₄:



- Interface MgAl₂O₄/Al₂O₃:



Reacción en general:



Existen 3 factores importantes que influyen en el grado de reacción entre los sólidos:

- El área de contacto entre los reactivos sólidos y por lo tanto sus áreas de superficie
- El grado de nucleación de la fase de producto y
- El grado de difusión a través de varias fases y especialmente en la fase de producto.

2.2.3. Mecanosíntesis

La mecano-síntesis ha mostrado ser una técnica capaz de sintetizar materiales en una variedad de fases fuera del equilibrio termodinámico; diferenciando de las soluciones formadas tradicionalmente como horno de arco voltaico donde las componentes requieren previamente pasar por la fase líquido por los puntos de fusión para la formación de la solución. Esta es una técnica con muchos antecedentes, usada por los pueblos para obtener materiales con propiedades mejoradas usando herramientas que impactan sobre el material acompañada de energía mecánica; en el norte precolombino, la metalurgia desarrollada es una evidencia del manejo de metales con estos instrumentos para inducir transformaciones como deformaciones plásticas sucesivas soldaduras y otros. Actualmente las herramientas son diferentes, son molinos de bolas u otros mecanismo rotatorios y partiendo de una mezcla de polvos elementales o de pre aleaciones en forma de polvo. [32]

Entre las fases sintetizadas fuera del equilibrio termodinámico se incluyen:

- Soluciones súper saturadas.
- Fases metaestables cristalinas.
- Fases nanoestructuradas.
- Aleaciones amorfas.

Estas posibilidades ocurren debido al respectivo aplanamiento, fraccionamiento y soldadura "en frío" de las partículas presentes en una mezcla inicial (en polvo) por la acción de bolas de alta energía. En la figura 3 (a) se muestra un equipo SPEX 8000, del tipo MIXER MILL, que es uno de los equipos utilizados para ésta operación. Este equipo, utiliza un sistema vibratorio, se puede observar

un eje de agitación y el correspondiente soporte del vial contenedor de las muestras a procesar, así como el motor que suministra la energía mecánica al sistema. En la figura 3 (b) se muestran los detalles del vial contenedor, cuyas paredes internas son de acero endurecido, así como las bolas que son colocadas en su interior, conjuntamente con la muestra a procesar, en una atmósfera inerte de gases, por ejemplo argón que impide los efectos de oxidación de los polvos metálicos que resultan ser sensibles a una reducción de los tamaños de los granos.[32]

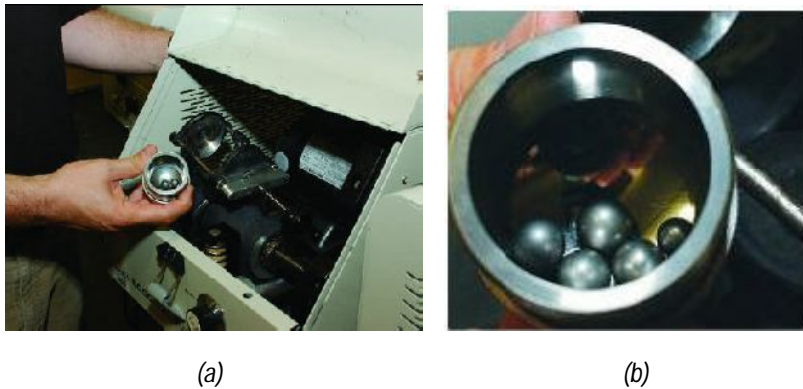


Figura 2.1: (a) Se muestra el equipo SPEX 800 del tipo Mixer Mill y (b) Contenedor.

El proceso de mecanosíntesis puede dividirse principalmente en dos etapas:

La primera corresponde a la etapa de deformación plástica en donde se generan las interfaces y una estructura tipo laminar de las partículas (composite). En esta etapa las partículas pueden desarrollar, en algunos casos, estructuras nanométricas debido al continuo proceso de trituración y refinamiento de las mismas.

La segunda fase del proceso se inicia a partir de las interfaces, cuando al interior de la microestructura se generen las condiciones locales de presión y temperatura para la activación de la reacción de estado sólido (RES).

2.3. Técnicas de caracterización

2.3.1. Difracción de rayos X

Un concepto fundamental para el análisis por medio de difracción de rayos X es la Ley de Bragg, la que se refiere a la reflexión de un haz por un conjunto de planos cristalinos paralelos. En la deducción de la Ley de Bragg hay dos consideraciones importantes. La primera es que el número de planos paralelos de una familia dada que efectivamente participan en la difracción es un número grande; por ello, basta un pequeño desfase entre los haces emergentes de dos planos sucesivos, para que la suma de los haces provenientes de todos los planos paralelos involucrados corresponda a una interferencia destructiva sobre la pantalla. Esto es, bastará un pequeño desfase para que ese conjunto de haces no ilumine el punto correspondiente en la pantalla, pues su contribución destructiva da un mínimo de difracción. La segunda consideración es que, atendiendo a la primera consideración, la satisfacción de la condición de que los haces de planos paralelos emerjan en fase desde un conjunto de planos paralelos, permite un máximo fino sobre la pantalla. Así, la Ley de Bragg establece que sólo algunos haces serán reflejados sobre la pantalla, en el sentido de que den máximos; ello corresponderá a planos paralelos que reflejen en fase. [33,34]

Según esta ley, para que haya reflexión debe cumplirse la siguiente igualdad: $n\lambda = 2d \sin\theta$, donde las variables representan: θ el ángulo de incidencia, λ la longitud de onda, 'd' es la distancia interplanar correspondiente a los planos paralelos considerados, y n es el orden de la difracción.

La difracción puede realizarse con cualquier onda con una longitud del orden de magnitud de aquella de la distancia interplanar respectiva. Esa longitud no puede ser mayor que dos veces la distancia interplanar (pues no habrá soluciones a la Ley de Bragg) y no conviene que sea muchas veces menor que esa misma distancia. Para los experimentos de difracción se puede emplear una onda electromagnética adecuada (rayos X), o bien partículas elementales (neutrones, protones, electrones, etc.). Recuérdese que estas partículas también tienen un carácter ondulatorio. Lo más habitual es usar rayos X, por la simplicidad para producirlos y por la buena reproducibilidad de algunas longitudes de ondas características; sin embargo, hay aplicaciones especiales en que se justifica el uso de otras radiaciones. Para generar electrones basta tener un cañón de electrones, pero, para usar neutrones, hay que contar con facilidades en un reactor nuclear. [33,34]

La Ley de Bragg establece que $n \lambda = 2 d \sin \theta$. Supóngase que λ , d y θ son dados. Se sabe que n es un número entero mayor o igual a la unidad. 'n' es el número entero de veces que λ cabe en la diferencia de camino óptico de dos planos sucesivos de la familia de planos paralelos considerada. Para que los haces emergentes estén en fase, n tiene que ser un entero. Se observará que no siempre hay solución; en tal caso no habrá reflexiones.

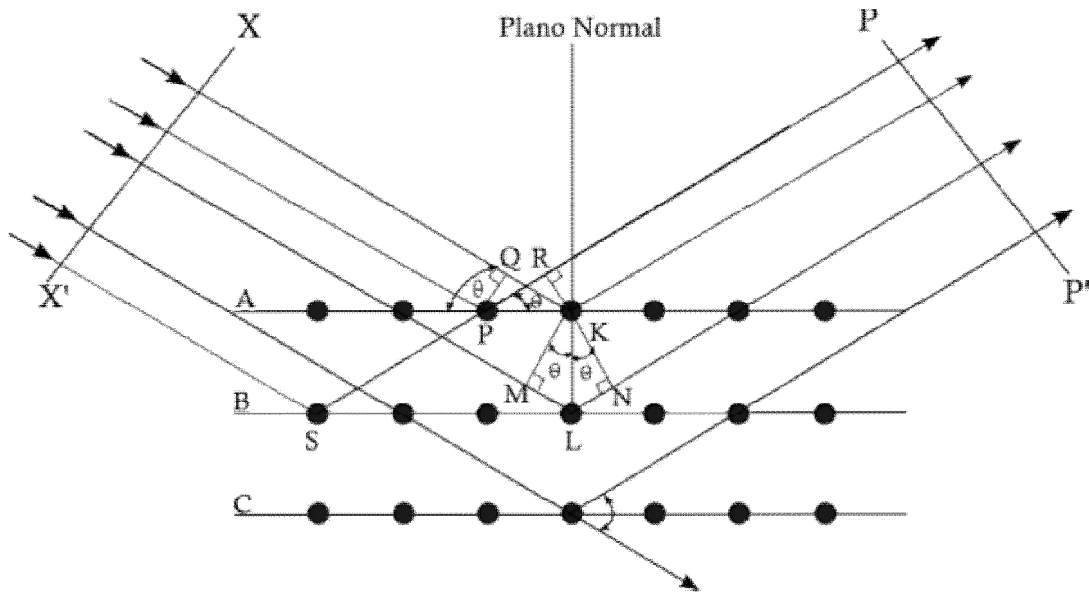


Figura 2.2: Deducción de la ley de Bragg por diferencia de camino óptico.

Analizando ahora las soluciones de Bragg en el caso en que sólo λ y d son datos fijos, y que nos quedan como variables n y θ . En este caso se trata de buscar las parejas (n, θ) que son soluciones de la ecuación. Primero verificamos si λ puede caber al menos justo una vez en la diferencia de camino óptico, y buscamos el ángulo apropiado. Nótese que si los datos de inicio son tales que λ es mayor que $2d$, no habrá ni siquiera solución para $n=1$; en tal caso el problema no tiene soluciones. Si hay solución en θ para $n=1$, pueden seguirse buscando las soluciones de orden superior (para n mayores). [35]

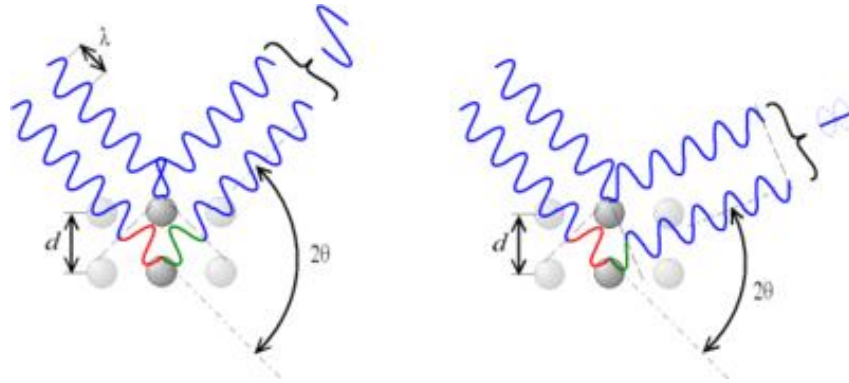


Figura 2.3: De acuerdo al ángulo de desviación (2θ), el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (a la izquierda) o destructiva (a la derecha)

Existen tres métodos para producir difracción de rayos x. Método de Laue, método de rotación de cristal y método de polvos.[35]

- **Método de Laue**

Consiste en hacer incidir en un cristal un espectro continuo de rayos x, de tal manera que para cada longitud de onda, existirá un determinado ángulo. El método de transmisión de Laue consiste en colocar esta película detrás del cristal. Por el contrario, en el método de reflexión, la película se interpone entre la fuente y el cristal, está posee un agujero que deja pasar los haces de rayos x.

En el método de transmisión de Laue los haces difractados forman un patrón de machas circular o elíptico y en cambio, el patrón formado en el método de reflexión de Laue son hipérbolas.

- **Método de rotación de cristal**

Se hace incidir un haz de rayos x monocromáticos sobre un cristal. Para detectar los haces difractados, la película es envuelta de forma cilíndrica de tal manera que rodee al cristal. El cristal se hace girar sobre el eje perpendicular al haz incidente, el cual coincide con el eje del cilindro. Para encontrar el ángulo al cual se cumple la ley de Bragg, el giro del cristal se hace sucesivamente de 0° a 90° , hasta encontrar el patrón de difracción mostrado en la figura.

- **Método de polvos**

El cristal a analizar es reducido a polvo de tal manera que forme un conjunto de pequeños cristales. Si se tuviese un cristal y en él se hiciera incidir un haz monocromático, el haz se difractaría a un ángulo en particular. Al hacer girar este cristal de 0° a 360° , el haz formará un cono cuyo eje coincide con el del haz incidente. El interés de este método en tomar varios cristales, es formar este cono con las distintas orientaciones posibles de los diversos cristales. [35]

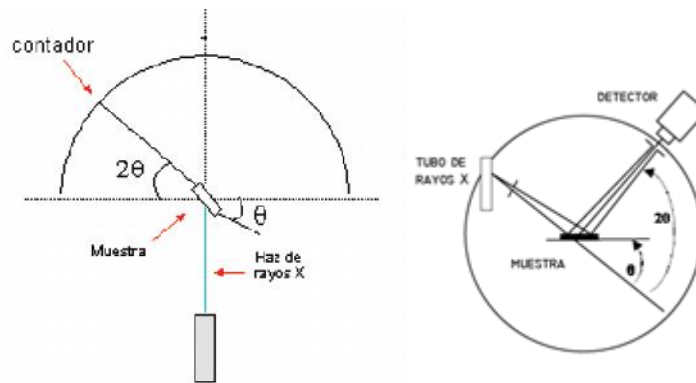


Figura 2.4: Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos X

Para realizar las pruebas necesarias en este trabajo se utilizará un difractómetro de rayos X marca Siemens, modelo D5000 con radiación $K\alpha$ de Cu y condiciones de operación de 30kV y 20mA. Este difractómetro incluye un software con un banco de datos (JCPDF) el cual permite la identificación de los pigmentos a través de una tarjeta característica.

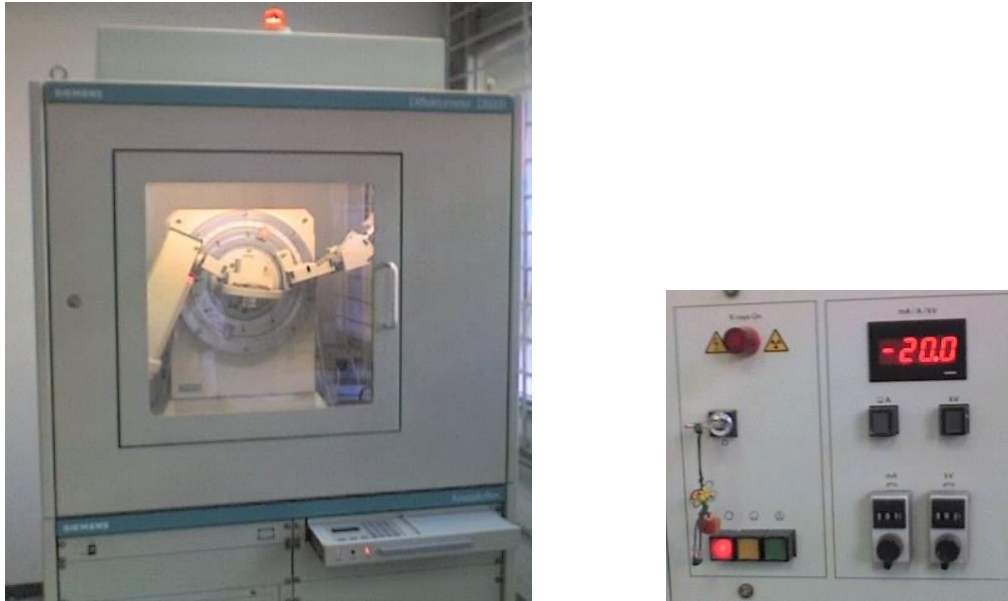


Figura 2.5: Difractómetro Siemens D5000 (a la derecha el panel de control del equipo)

2.3.2. Espectroscopía UV-Vis

La radiación electromagnética se puede ordenar en un espectro que se extiende desde ondas de frecuencias muy elevadas (longitudes de onda pequeñas; rayos gamma) hasta frecuencias muy bajas (longitudes de onda altas; ondas de radio).

La luz UV-visible es sólo una pequeña parte del espectro electromagnético, visible (780-380nm); UV (380-200nm).[36]

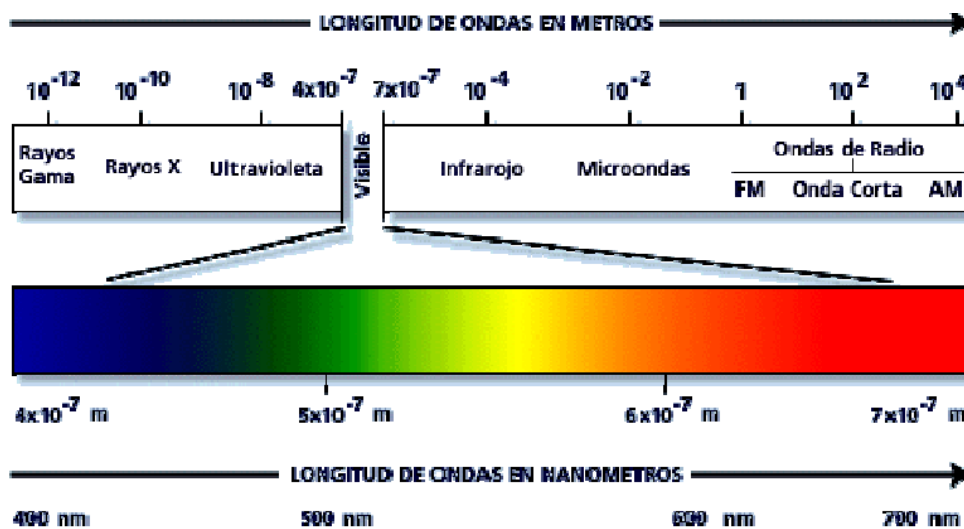


Figura 2.6: Zona visible del espectro electromagnético.

En la siguiente figura se esquematizan los diferentes fenómenos que tienen lugar cuando la luz incide sobre una superficie. Según sea la diferencia entre los índices de refracción de las interfaces que atraviesa (aire-metal de la superficie) y la curvatura de las mismas, los fenómenos de reflexión, refracción y dispersión se producen en proporción distinta y complementaria.

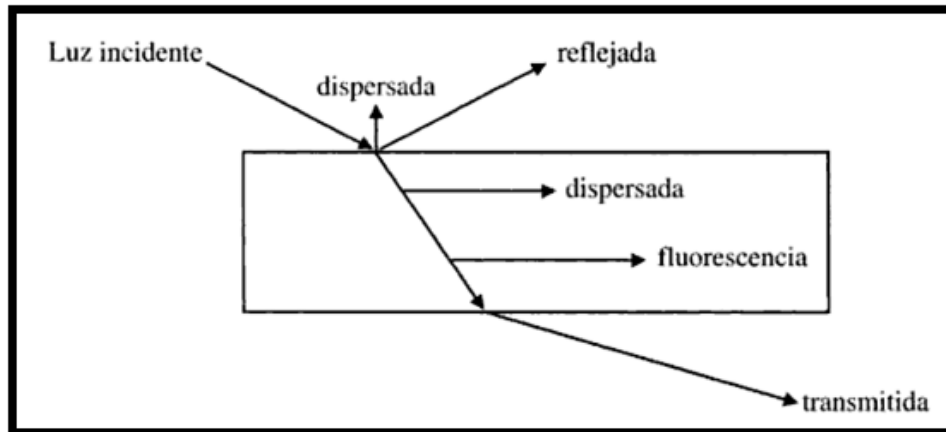


Figura 2.7: Fenómenos que suceden cuando la luz incide sobre una superficie.

Para que la radiación electromagnética incidente, interaccione con la materia tiene que tener una λ del mismo tamaño o menor que las dimensiones del cuerpo irradiado. Es por ello que la radiación de la región del ultravioleta (4 1-400 nm) nos permite obtener información de las transiciones electrónicas de las moléculas.[36]

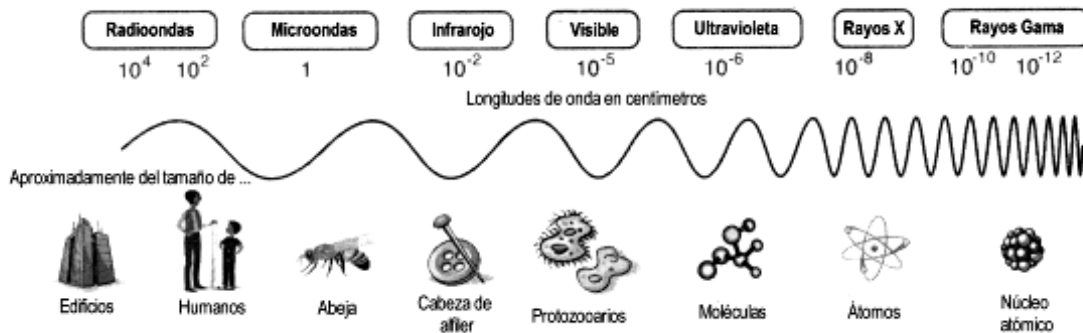


Figura 2.8: Las longitudes de onda del espectro electromagnético.

La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente.

Todas las técnicas de absorción suponen que cuando una radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia: átomo, molécula o ión, X, pasando esta al estado excitado, X*, el resto de radiación es transmitida. Así analizando una u otra podemos relacionar la cantidad de especie activa presente en la muestra.[36]

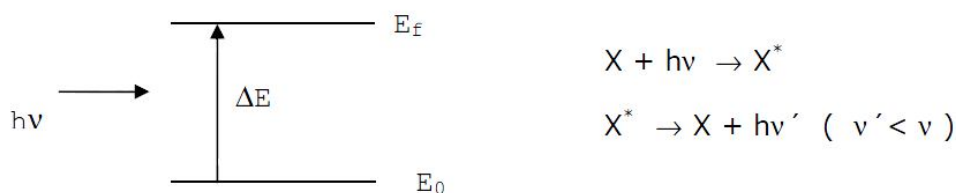


Figura 2.9: Niveles energéticos sustancia X

Para justificar los colores que se obtienen se deben obtener los espectros de absorción electrónica UV-Vis. Para este trabajo se utilizará un espectrofotómetro UV-Vis HR4000 de marca Ocean Optics de fibra óptica, para intervalos de longitud de onda entre 200 y 800 nm



Figura 2.10: Espectrofotómetro Ocean Optics UV-Vis HR4000

Ley de Lambert-Beer

Es el resumen de dos leyes que permiten relacionar la fracción de radiación absorbida con la concentración del analito y el espesor del medio. Se cumple para cualquier proceso de absorción en

cualquier zona del espectro y se basa en que cada unidad de longitud a través de la cual pasa la radiación absorbe la misma fracción de radiación.

Si existe un haz de luz monocromática, " I_0 ", que pasa a través de un material de espesor, ' l ', la disminución de la intensidad de luz transmitida, " I_t ", será proporcional al camino recorrido y a la concentración de la sustancia absorbente, " c ".

$$I = I_0 e^{-\epsilon l c}$$

El factor de proporcionalidad, " ϵ ", se denomina absortividad molar y está relacionado con la probabilidad de absorción de radiación por parte de la sustancia en análisis.

Tomando logaritmos y reorganizando la ecuación se tiene:

$$\text{Log } I_0 / I = \epsilon l c$$

Donde $\text{Log } I_0 / I$ se denomina absorbancia (A).

Si se tiene una sustancia cualquiera, X, que absorbe en el rango ultravioleta visible, debido a su configuración electrónica no lo hará a una única energía sino que podrá absorber en un rango de energías con distinta eficiencia en cada una de ellas, esto da lugar al espectro de absorción de esta sustancia que indica la intensidad de luz absorbida de cada longitud de onda o energía. [37]

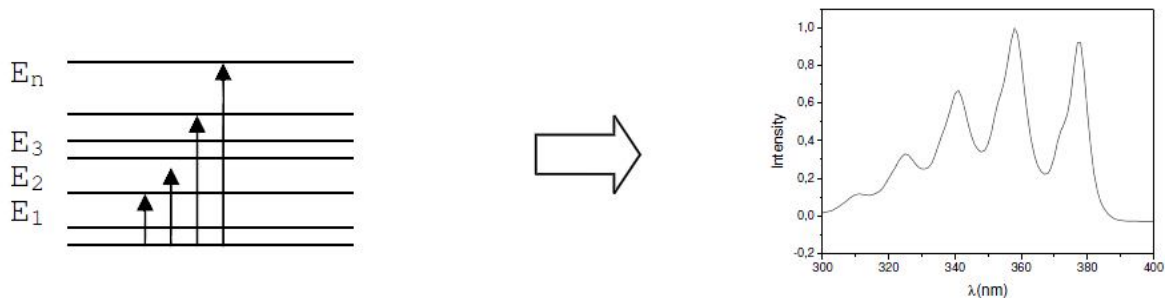


Figura 2.11: Espectro de absorción.

2.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante la microscopía electrónica de barrido se puede determinar la textura, topografía y características de la superficie de polvos y piezas sólidas.

En la microscopía electrónica de barrido, el haz de electrones es enfocado a una pequeña mancha de 50 a 100 Å de diámetro, sobre la superficie de la muestra. El haz de electrones es registrado sistemáticamente como una mancha sobre la pantalla de televisión. La imagen es formada por la señal emitida de los electrones secundarios y rayos X, los cuales son emitidos por la muestra.

Ambos, es decir, los rayos X y electrones secundarios son empleados para análisis químico y para aumentar una imagen de la superficie de la muestra, respectivamente.

Una de las limitantes de la microscopía electrónica de barrido es que el límite inferior de resolución es de aproximadamente 100 Å. Un avance reciente es el desarrollo de la microscopía electrónica de transmisión de barrido. Esta combina las características del barrido de la microscopía con la alta resolución que se puede obtener a través de la microscopía electrónica de transmisión.

La microscopía electrónica convencional trabaja con voltajes de 5-30 kV para la aceleración de electrones, mientras que la microscopía electrónica de barrido de bajo voltaje utiliza de 0.5 a 5 kV. [38]

3. Métodos de aplicación de pigmentos

3.1. Engobe

El engobe o "ingobbio" es una de las técnicas de aplicación de pigmentos la cual consiste en una papilla, normalmente de pasta blanca, coloreada con óxidos o colorantes disueltos en la misma que se aplica a una pieza cuando se encuentra en la fase de dureza de cuero. También existen engobes para aplicarse sobre el bizcochado (cocido). En el caso que el engobe y la pasta sobre la que se aplica, no tuvieran el mismo coeficiente de dilatación o encogimiento, se producirían descascarillados o grietas tras la primera cocción, por lo tanto se deben tener en cuenta los siguientes puntos: [39]

- a) Debe contarse con una buena pasta blanca para engobes. Suele utilizarse la greda. Si la arcilla es poco grasa, el engobe, tras la primera cocción, se descascarilla. Se dice que el engobe es demasiado "grande". Para corregirlo, se procede a añadir bentonita, o una arcilla más grasa, hasta conseguir un equilibrio perfecto. Por el contrario, si el engobe se agrieta, es a consecuencia que la arcilla es demasiado grasa y tiene un coeficiente de encogimiento o reducción más grande que la pasta de engobe, por lo que se tiene que añadir, a la arcilla, materias desengrasantes, como por ejemplo feldespatos, chamota de grano fino o creta. [39,40]
- b) La pasta de engobe debe tener suficiente opacidad para conseguir el color deseado.
- c) En el caso que posteriormente se coloque o se aplique una cubierta transparente (barniz), debe asegurarse que mantenga una buena tolerancia entre ambos: engobe-barniz.
- d) Los óxidos o colorantes disueltos, tienen que estar bien incorporados en la pasta de engobe para evitar posteriores disoluciones, en el caso de que se coloque posteriormente una cubierta transparente. [39,40]



Figura 3.1: Arco de Arrebatcapas de la Villa de Arrebatcapas, Guadalajara

En la fotografía anterior se puede apreciar que es una placa de cerámica, que una vez trabajada se le aplicó una capa de engobe y sobre la misma, se fueron superponiendo colorantes cerámicos y óxidos para conseguir los distintos colores. Simplemente es un estudio sobre engobe que, para conocer a fondo su comportamiento, habría que hacer distintas pruebas. [41]

3.2. Frita

Se le llama frita al procedimiento por medio del cual se insolubilizan materias primas solubles en agua. Una frita es generalmente un compuesto de óxidos y/o minerales calentado a temperaturas elevadas de fusión ($+1500^{\circ}\text{C}$) y enfriado bruscamente con el objeto de reducirlo a fragmentos pequeños y facilitar su molienda posterior. [42]

Una de las ventajas de éste método es que está calculado para evitar la solubilidad de determinados elementos, con lo que se consigue minimizar su toxicidad, a la vez que se reduce el punto de fusión eutéctico del material en cuestión.

El proceso por el cual se elaboran las fritas se le denomina comúnmente fritado. Se lleva a cabo en hornos de fritas y una vez que la mezcla está fundida, se vierte sobre el agua, o con aire, para producir el enfriamiento rápido de la masa que se está procesando. Una vez obtenido el producto se procede a su molturación.

Cuando se tiene el caso de trabajar con materiales no solubles, el término más adecuado es calcina. Se realiza para estabilizar y purificar los resultados.

Las fritas pueden clasificarse de la siguiente manera:

- En función de su composición química: boratos, plúmbicas (monosilicatos, bisilicatos).
- En función de sus características físicas: opacas, transparentes, craqueladas.
- En función de su punto de fusión.

En cuanto a los usos de las fritas, una vez que se encuentran pulverizadas y mezcladas con arcilla y determinadas materias primas minerales, en suspensión acuosa, constituyen los esmaltes vidriados utilizados por la industria cerámica y la artesanía. [42]

3.3. Vidriado

En el sentido más estricto, se le llama vidriado al compuesto de óxidos y/o minerales que se aplica sobre un soporte cerámico y luego se calienta a temperatura de fusión. Con el posterior enfriado se logra formar sobre la cerámica una cubierta vítrea estable.

Por extensión a veces se denomina "vidriado cerámico" a la técnica de aplicación y cocción de los vidriados.[43]

3.3.1. Tipos de esmaltes

Tomando en cuenta la presencia o no de fases cristalinas en el esmalte y de su naturaleza, éstos pueden ser clasificados en esmaltes vítreos, esmaltes vitrocristalinos y esmaltes vitrocerámicos.

3.3.1.1. Esmaltes vítreos

Los esmaltes vítreos son aquellos que únicamente presentan en su composición materia vítrea, es decir, no se aprecia la presencia de fases cristalinas después de la cocción. Desde este punto de vista los esmaltes vítreos son únicamente líquidos subenfriados de viscosidad infinita que poseen apariencia de sólidos por la rigidez mecánica derivada del aumento de la viscosidad de la masa fundida y que poseen una estructura amorfa careciendo de la estructura cristalina característica de los sólidos. [44]

3.3.1.2. Esmaltes vitrocrystalinos

Cuando se habla de esmaltes vitrocrystalinos se hace referencia a aquellos esmaltes que han adicionado en su formulación determinados materiales con una estructura cristalina resistente a la temperatura de fusión del mismo, aditivos, por lo general, en el proceso de molienda. Gracias a su resistencia a la fusión y estabilidad química, estas fases cristalinas adicionadas no se disuelven en el resto del vidriado cuando este se somete al correspondiente tratamiento térmico, permaneciendo después de la cocción. Así, el esmalte obtenido presenta parte de las características de la fase cristalina adicionada. [44]

La gran ventaja de esta tipología de productos es la estabilidad de las fases cristalinas adicionadas al esmalte, ya que son capaces de resistir a la agresividad del esmalte a las altas temperaturas y proporcionarle al esmalte propiedades tanto del punto de vista químico, como mecánico, óptico o electrónico, que el vidrio por sí solo no las poseería.

3.3.1.3. Esmaltes vitrocerámicos

Los esmaltes vitrocerámicos son aquellos cuyas cristalizaciones aparecen durante el proceso de cocción. Al igual que el caso de los esmaltes vitrocrystalinos la presencia de estas fases permite la modulación de las propiedades finales del esmalte.

Es importante indicar que la diferencia fundamental entre los esmaltes vitrocrystalinos y los vitrocerámicos es la naturaleza de las fases cristalinas presentes, es decir, en el esmalte

vitrocristalino estas fases se adicionan antes de la cocción, como parte fundamental de la composición del esmalte, mientras que en el esmalte vitrocerámico estas fases se generan en el interior del vidriado, por un proceso determinado desvitrificación o generación de cristales a partir de un vidrio, con todo lo que esto conlleva tanto a nivel de nucleación como de crecimiento de las fases cristalinas, presentando una mayor homogeneidad y mejora de las propiedades, así como de la reproducibilidad. Esto permite diseñar y desarrollar vidriados con nuevas propiedades o mejorar los ya existentes. [45]

Los vidriados vitrocerámicos son fundamentalmente mezclas complejas de silicatos y/o boratos formulados de la misma forma que los vidrios con tres tipos de componentes: óxidos formadores de red vítrea, modificadores e intermedios. En la formulación de estos vidriados se debe tener en cuenta el control de fenómenos como los inmiscibilidad o los de nucleación y cristalización característicos de las composiciones vítreas.

Según McMillan deben seguirse las siguientes etapas en el proceso global vitrocerámico:

- La fusión de un vidrio homogéneo, donde está incluida en su composición aditivos o constituyentes en cantidades capaces de producir núcleos para que en un proceso posterior, provocar la cristalización en el mismo.
- Moldeo de vidrio para conformarle con una determinada forma de acuerdo con las aplicaciones posteriores a las que se destine.
- Aplicación de tratamientos térmicos apropiados al material deseado.

Los tratamientos térmicos de cristalización se pueden realizar de dos formas: la primera de ellas en el propio ciclo de enfriamiento, conocido como proceso petrúrgico, mientras que en el segundo el proceso está dividido en dos etapas: en la primera se obtiene el vidrio a la temperatura ambiente y posteriormente, en la segunda etapa, la cristalización mediante tratamientos térmicos adecuados, denominado proceso vitrocerámico.

En algunas ocasiones es necesario conseguir un proceso de separación de fases para la producción de materiales vitrocristalinos, la separación de fases se produce cuando en el vidrio existen cationes con número de coordinación variable según la temperatura, como es el caso del Ti, del Zr o de cationes con carga distinta a la del silicio. Aniones diferentes del oxígeno o cationes con elevada intensidad de campo tipo. [45]

3.4. Técnicas de aplicación de los esmaltes.

El esmalte se puede aplicar sobre el soporte cerámico de diferentes maneras, la elección de una o otra técnica depende de la forma, el tamaño, la cantidad, la estructura de la superficie de las piezas a esmaltar o incluso de los efectos que se deseen obtener en la superficie esmaltada. Estos métodos se pueden resumir en aplicación por inmersión, por vertido, por centrifugado, por pulverización, pintado, espolvoreado o por rociado en un campo electrostático (electroforesis).

3.4.1. Aplicación por vía húmeda.

Al tratarse de una aplicación por vía húmeda del esmalte, los dos procesos que predominan son la pulverización o impulsión de la suspensión por fuerza centrífuga o a través de una boquilla y la deposición a través de una cortina continua. [46]

- Aplicación por pulverización: La aplicación por fuerza centrífuga se utiliza para depositar algunos engobes y esmaltes, especialmente a los aplicados en pavimentos cerámicos.

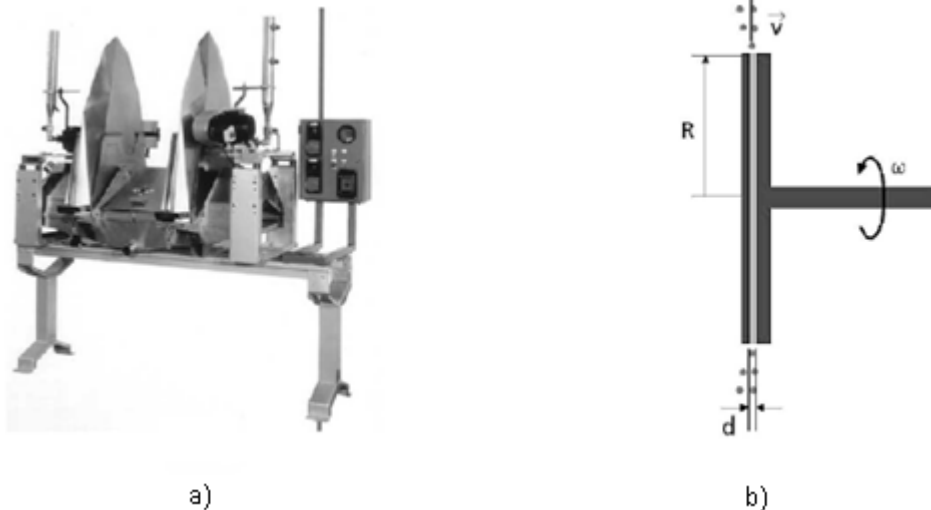


Figura 3.2: a) equipo usado para la aplicación en disco, b) esquema de funcionamiento de los discos.

El disco funciona a través de una inyección coaxial de la suspensión que al salir por un orificio en el centro de eje, la velocidad de rotación del mismo impulsa la suspensión hacia la periferia liberando pequeñas gotas, con tamaños que dependerán de la velocidad del giro (ω) y la distancia entre los discos (d). La cantidad de gotas proyectada será también una función del número de discos que forman parte del conjunto. El problema típico que presenta esta técnica es la acumulación de esmalte en un lado de la pieza provocado por el sentido de giro de los discos lo que obliga, para compensar este defecto, a usar otro conjunto de discos operando en las mismas condiciones, solo que girando en sentido contrario.

En las suspensiones que vayan a ser aplicadas por este proceso no deben existir aglomerados (grumos) para evitar posibles obturaciones y posibilitar la obtención de una buena fluencia, lo que condiciona estas suspensiones a tener unas viscosidades relativamente bajas, granulometrías finas y densidades bajas (bajos contenidos de sólidos en suspensión).

Otro de los equipos usados para pulverizar suspensiones son los denominados aerógrafos que sirven tanto para aplicar delgadas capas continuas, como para una aplicación irregular de pequeñas cantidades de esmaltes, con el objetivo de obtener efectos en el decorado, de colores o de relieve. [46]

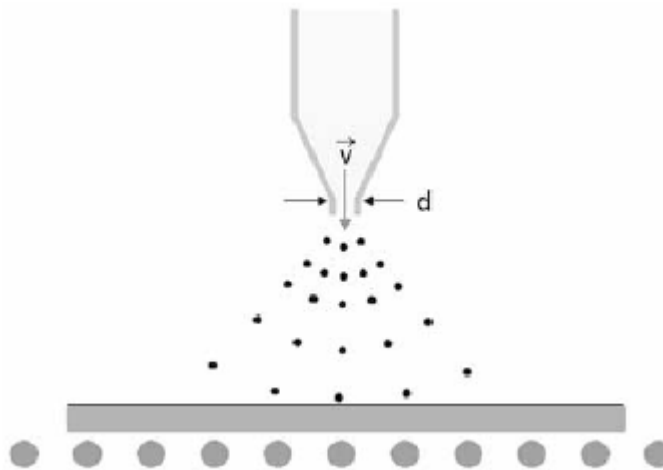


Figura 3.3: Esquema de funcionamiento de un aerógrafo.

Este proceso se puede llevar a cabo mediante la acción de aire comprimido (efecto Venturi), o bien impulsando la propia suspensión mediante el uso de bomba. El segundo de los procesos presenta la ventaja de generar un flujo de pequeñas gotas, por no usar un flujo de aire, concentradas

mayoritariamente en la misma dirección, lo que no ocurre exactamente de la misma forma con el aerógrafo que genera un aerosol que además de depositarse sobre la pieza se dispersa por el ambiente de la fábrica.

- Aplicación por cortina continua. Esta es probablemente la técnica más implantada para las aplicaciones de engobes y esmaltes, como una alternativa a las aplicaciones a discos, cuando la finalidad principal es la de obtener un acabado superficial muy liso, principalmente en las baldosas de revestimiento donde esta característica es altamente valorada, originando una textura mucho más homogénea, tersa y exenta de irregularidades. Entre la amplia variedad de sectores, además del cerámico, hay dos tipos de equipos que destacan: el de campana y el de la filera. [30]

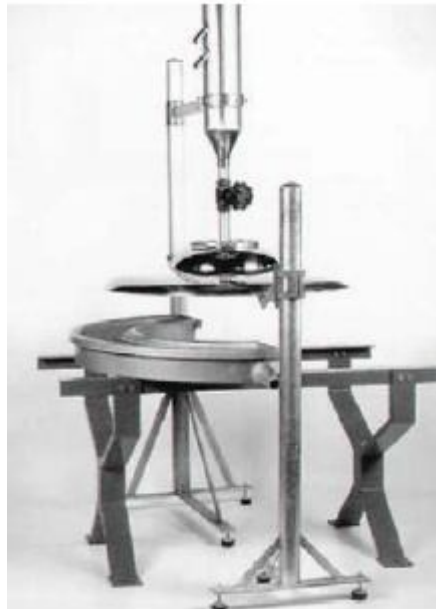


Figura 3.4: Equipo de aplicación de campana.

Por ser una técnica que hace uso de la fuerza de gravedad es necesario preparar las suspensiones con los contenidos en sólidos y viscosidad alta debido a los gradientes de velocidad de la suspensión que se crean cuando deja el borde de la campana, que son elevados.

A diferencia de las campanas, las fileras suelen proporcionar acabados superficiales de mejor calidad, eliminando las "olas", defecto típico en las aplicaciones por campana, pues en la filera se consigue mantener el caudal de las suspensiones con menores fluctuaciones.

- **Aplicación por contacto:** Este es un proceso usado por el sistema de hueco grabado. Este sistema está dotado de dos rodillos, cada uno girando en un sentido. Esto con la finalidad de dar un mejor acabado superficial mediante una distribución más homogénea del esmalte, eliminando la forma original de los puntos de aplicación del esmalte.



Figura 3.5: Máquina de aplicación con hueco grabado.

El rodillo encargado de depositar el esmalte en la baldosa está dotado de agujeros que van desde 100 hasta 400 μm de profundidad dispuestos unos junto a otros con una distancia de separación mínima.

De la misma manera que las demás aplicaciones del esmalte, este proceso debe permitir la aplicación de una capa regular y suficientemente espesa, por lo tanto las suspensiones tienen que ser capaces de rellenar y salir de los huecos en su totalidad y fácilmente. Cuando las suspensiones estén en reposo o sujetas a bajos gradientes de velocidad deben permanecer dentro de las cavidades, además para facilitar la acción alisadora del segundo rodillo tienen que ser fácilmente deformables.

3.4.2. Aplicación por vía seca

Para la aplicación en seco de esmaltes existen dos técnicas: una es la aplicación de granillas, ampliamente utilizada en la aplicación de los esmaltes llamados "esmaltes pulibles". La segunda técnica, aún en vías de desarrollo, es la aplicación electrostática. [46]

Las granillas se obtienen mediante la molturación en seco de fritas, que posteriormente serán clasificadas conforme su tamaño, de acuerdo al efecto que se desea conseguir con las mismas. Actualmente en el mercado se ofrecen tres rangos de tamaño: 0.1-0.3 mm, 0.2-0.6 mm y 0.2-1.2 mm.

La aplicación electrostática, por su parte, aunque de aplicación nueva en este sector, es una técnica ampliamente utilizada en otros. Consiste en la proyección de partículas cargadas con una determinada carga eléctrica superficial contra un blanco (que en este caso es la baldosa) cargada con signo contrario a las partículas y en general con cargas muy altas. Este procedimiento presenta una serie de dificultades: en primer lugar se tiene que conseguir cargar eléctricamente los materiales de conductividad muy baja y, para lograr eso, se recurre a aditivos que puedan ser cargados fácilmente. Otra dificultad son los tamaños de partículas que deben ser extremadamente finos. [31]

Además de esas dificultades la aplicación electrostática, donde la mayor ventaja es la eliminación total del agua en el proceso de esmaltado, presenta otros inconvenientes como la falta de consistencia de la capa de esmalte en crudo que dificulta posteriores operaciones de decorado, la eliminación de los aditivos sin la formación de defectos y el uso de grandes campos eléctricos en las líneas de producción. [47]

4. Parte Experimental

4.1. Reactivos utilizados

Las síntesis de los pigmentos cerámicos fueron realizadas mediante los métodos de sol-gel y de reacción en estado sólido para $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ y $\text{V}_{0.09}\text{ZrSiO}_4$ respectivamente.

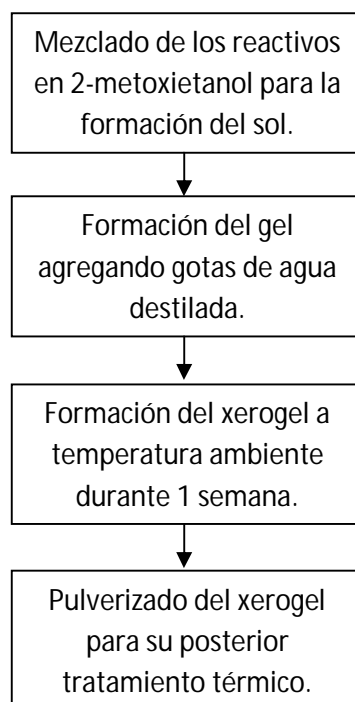
Los reactivos utilizados (todos de la marca Sigma-Aldrich) se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4.1: Reactivos utilizados para la experimentación

Reactivo analítico	Peso molecular (g)	% de pureza
Acetato de litio dihidratado	102.02	99.98
Isopropóxido de titanio (IV)	284.26	97
2-metoxietanol	76.1	99
Óxido de zirconio	123.22	99.5
Óxido de silicio	60.08	99.5
Óxido de vanadio	181.88	99.97
Nitrato de Litio	68.93	99.95

4.2. Síntesis de la solución sólida $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ donde: $0 \leq x \leq 0.33$

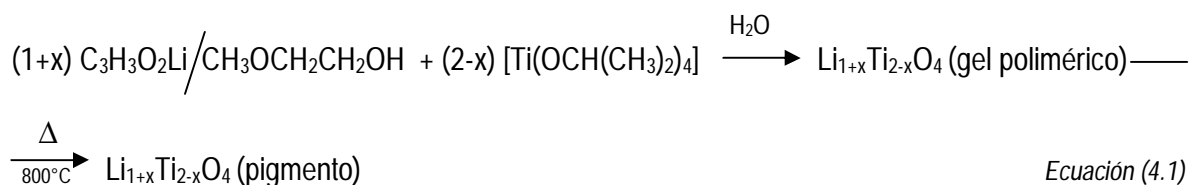
Para realizar la síntesis de este pigmento se siguió el método de sol-gel. En la preparación fueron utilizados el acetato de litio dihidratado, el isopropóxido de titanio y 2-metoxietanol. A continuación se muestra el diagrama de flujo del procedimiento de síntesis:



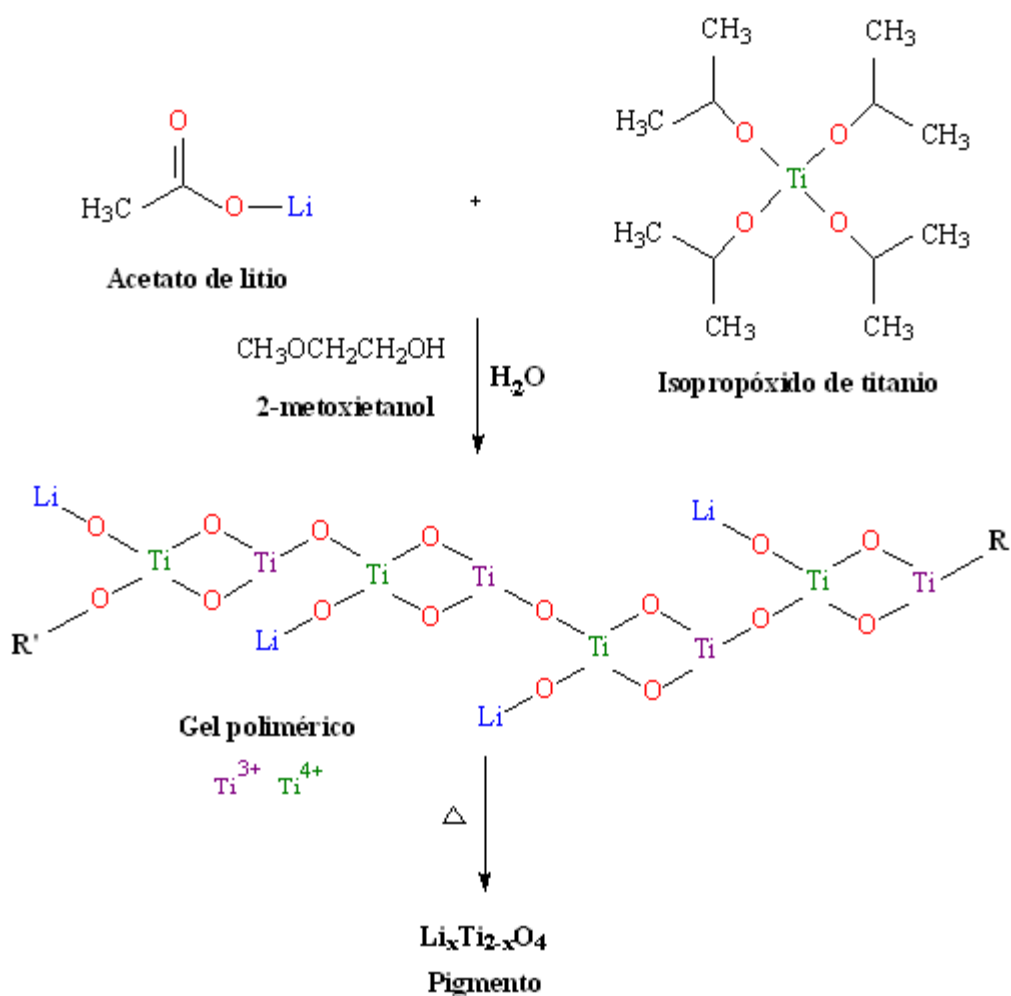
Este procedimiento fue realizado para la síntesis de la serie $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ con la siguiente condición:

$$0 \leq x \leq 0.33$$

Se pesaron cantidades estequiométricas de acuerdo a la siguiente reacción química generalizada:



A continuación se muestra el mecanismo que se sigue para formar el gel y posteriormente el pigmento:



La tabla siguiente muestra las cantidades obtenidas para cada formulación:

Tabla 4.2: Descripción de las cantidades estequiométricas de la solución sólida de $Li_{1-x}Ti_2-xO_4$

# y nombre del sistema	Valor de x	Cantidades de reactivo		
		Acetato de Li	Isopropóxido de Ti	2-metoxietanol
1 $LiTi_2O_4$	0	1.22 g	7.14 mL	10 mL
2 $Li_{1.1}Ti_{1.9}O_4$	0.1	1.38 g	6.95 mL	10 mL
3 $Li_{1.2}Ti_{1.8}O_4$	0.2	1.54 g	6.75 mL	10 mL
4 $Li_{1.33}Ti_{1.66}O_4$	0.33	1.77 g	6.47 mL	10 mL

Se pesaron 1.22 g de Acetato de Litio, se disolvieron en 10mL de 2-metoxietanol. A esta solución se le agregaron 7.14 mL de isopropóxido de titanio. A la mezcla de soluciones formada se le aplicó agitación magnética por 30 minutos y posteriormente se le agregaron 1.5 mL de agua destilada. Inmediatamente apareció un gel de color blanco, el cual secó a temperatura ambiente por un periodo de una semana y pasado este tiempo se aplicó un tratamiento térmico por un periodo de 2 horas a 600°C, 700°C y 800°C para analizar la formación del cristal y se realizó un estudio de estabilidad térmica a 900°C, 1000°C, 1100°C y 1150°C. Este procedimiento fue seguido para realizar cada una de las formulaciones de la solución sólida utilizando las cantidades mostradas en la tabla 4.2.

En las siguientes imágenes se muestran tanto el gel formado como el gel seco:



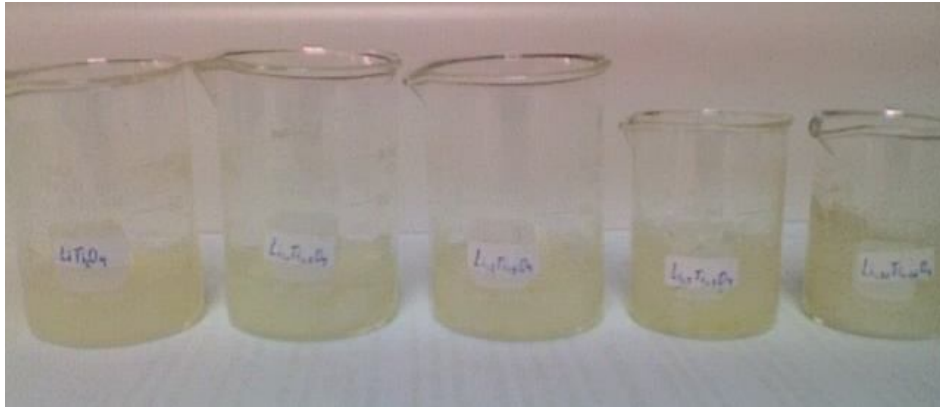


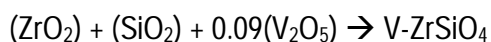
Figura 4.1: Formación del gel de la solución sólida



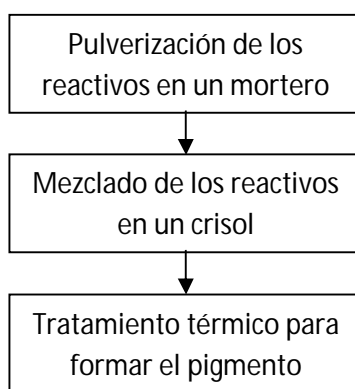
Figura 4.2: Gel seco (a la derecha) y gel húmedo (a la izquierda)

4.3. Síntesis del pigmento V - ZrSiO₄.

Para la síntesis del pigmento V- ZrSiO₄ se utilizó el método de reacción en estado sólido. En la preparación fueron utilizados óxido de Si (SiO₂), el óxido de Zirconio (ZrO₂) y el pentóxido de Vanadio (V₂O₅) junto con el nitrato de litio (LiNO₃) mediante la reacción química siguiente:



El diagrama de flujo de proceso de síntesis es el siguiente:



Las proporciones de los reactivos utilizados fue la siguiente:

Tabla 4.3: Descripción de las cantidades estequiométricas de la solución sólida de V-ZrSiO₄

Reactivo	Cantidad (en g)
Óxido de zirconio	1.344
Óxido de silicio	0.655
Óxido de vanadio	0.180
Nitrato de Litio	0.180

Estas proporciones fueron calculadas para obtener 2 gramos del compuesto cristalino V-ZrSiO₄.

Se pesaron 1.344 g de ZrO₂, 0.655 g de SiO₂, 0.180 g de V₂O₅ y 0.180 g de LiNO₃ y fueron colocados en un mortero de ágata para su molienda. Una vez realizada esta acción, la mezcla de polvos fue colocada en un crisol para el proceso térmico en la mufla durante 2 horas a 800°C y 900°C. Cabe destacar que la función del LiNO₃ es catalizadora ya que favorece la formación del óxido cristalino además de actuar como un agente reductor.

Al igual que en el experimento anterior después de trabajar la muestra a cada temperatura se hicieron los estudios de caracterización correspondientes, es decir, difracción de rayos X y espectroscopía UV-Vis.

4.4. Aplicaciones en vidrio y porcelana

El pigmento de litio-titanio se aplicó para dar coloración a vidrio, se preparó un vidrio a base de sílice (SiO_2) y carbonato de sodio (Na_2CO_3) para la formación del silicato de sodio o vidrio común. Se agregó también óxido de calcio (CaO) para proporcionar mejor resistencia mecánica, es decir, que fuera menos quebradizo. Finalmente se agregó el pigmento de Litio-Titanio para brindar color al vidrio formado. Las cantidades utilizadas para la formación del vidrio coloreado fueron las siguientes:

Tabla 4.4. Descripción de las cantidades utilizadas para la formación del vidrio coloreado

Reactivo	Cantidad (en g)	%
SiO_2	3.5	70
Na_2CO_3	0.7	14
CaO	0.6	12
$\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$	0.2	4

Estas proporciones fueron calculadas para obtener 5 gramos de vidrio coloreado.

Todos los componentes antes mencionados fueron pesados y colocados en un mortero de ágata para pulverizarlos. Realizado este procedimiento la mezcla de polvos fue colocada en un crisol para el proceso térmico a 820°C durante 2 horas.

Se preparó una porcelana a base de feldespato de sodio, caolín, arcilla villa Juárez y cuarzo en proporciones adecuadas obteniendo una pasta de color hueso a la cual se le aplicó el pigmento azul de V-ZrSiO_4 . Esta pasta cerámica presentó una temperatura de quemado de 1170°C . El pigmento se aplicó disuelto en un esmalte a base de óxidos de silicio y boro.

5. Resultados y discusión

5.1. Análisis de la solución sólida de $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$

Para la síntesis de esta solución sólida se trabajaron 5 sistemas diferentes en función de la variación de x. Los valores de esta concentración fueron 0, 0.1, 0.2 y 0.33 siendo éste último el valor límite para esta solución sólida. A continuación serán descritos los sistemas desarrollados:

5.1.1. Sistema $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ ($x=0.33$)

El gel seco formado en la síntesis del óxido de litio-titanio fue tratado térmicamente a 600, 700 y 800°C por 2 horas en cada caso con la finalidad de identificar la temperatura de formación del compuesto. La evolución térmica se muestra en la figura 5.1.

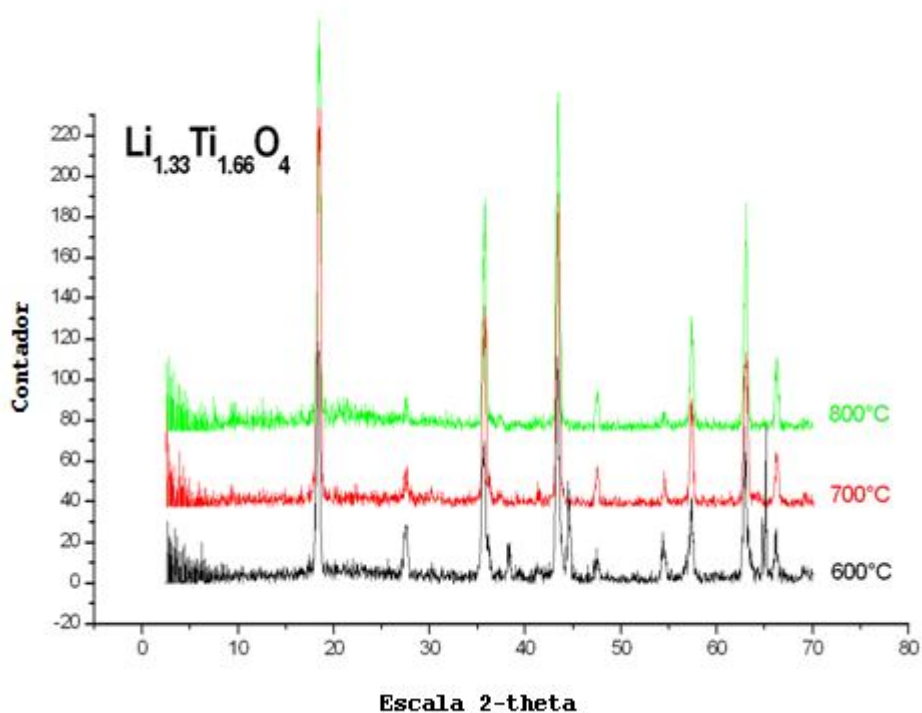


Figura 5.1. Patrones de difracción obtenidos para la formación de $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$

Se aprecia que el compuesto $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ empieza a formarse a 600°C. A 800°C está perfectamente formado con lo cual se afirma que la temperatura ideal de síntesis es 800°C.

En la figura 5.2 se muestra el patrón de difracción del gel llevado a 800°C. En él se muestra la identificación del óxido:

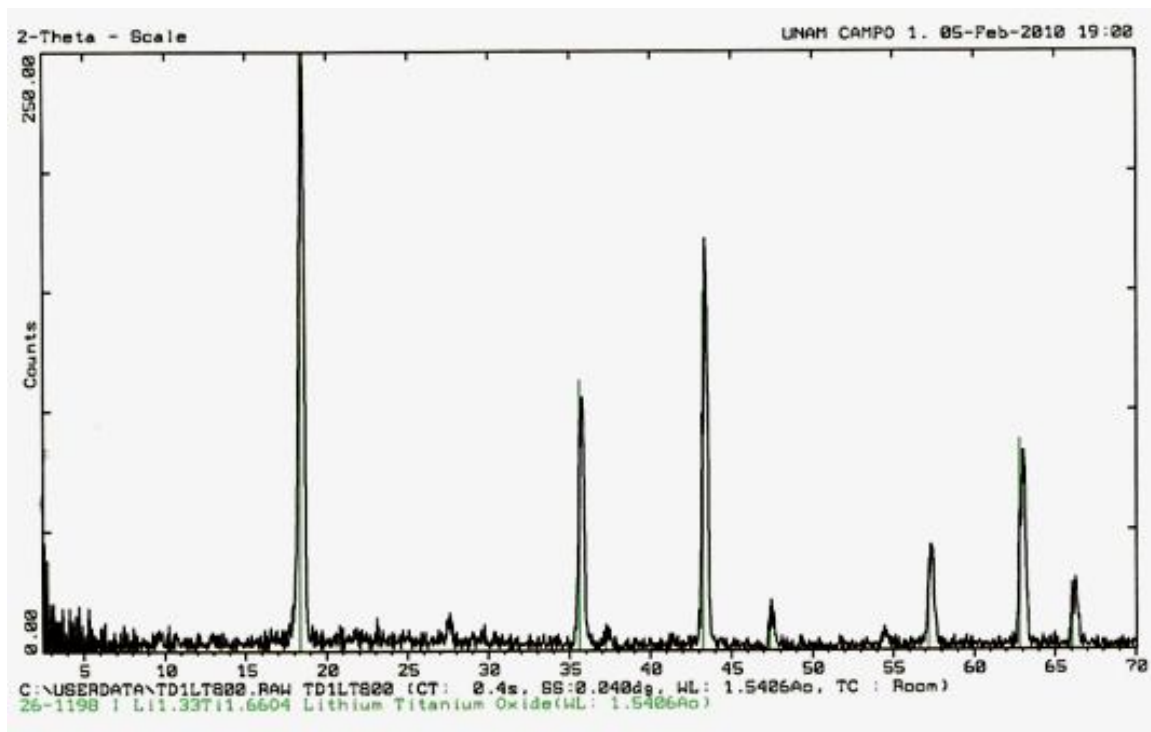


Figura 5.2. Patrón de difracción con la identificación de $Li_{1.33}Ti_{1.66}O_4$

El compuesto es caracterizado como $Li_{1.33}Ti_{1.66}O_4$ con una tarjeta de identificación 26-1198 (JCPDS-ISDD copyright © 2005), muestra una estructura cúbica centrada en caras, a la cual representa un grupo espacial $Fd\bar{3}m$ y se obtienen los parámetros de red: $a = b = c = 8.357 \text{ \AA}$ y $Z = 8$. Es una espinela de tipo normal.

Mediante el uso de la ecuación de Scherrer fue calculado el tamaño de partícula del compuesto, el cual resultó de 61.324 nm en promedio.

Posterior al análisis térmico para determinar la formación del compuesto, se realizó un nuevo análisis de evolución térmica pero esta vez para determinar la estabilidad térmica del mismo. La figura 5.3 muestra los resultados del estudio:

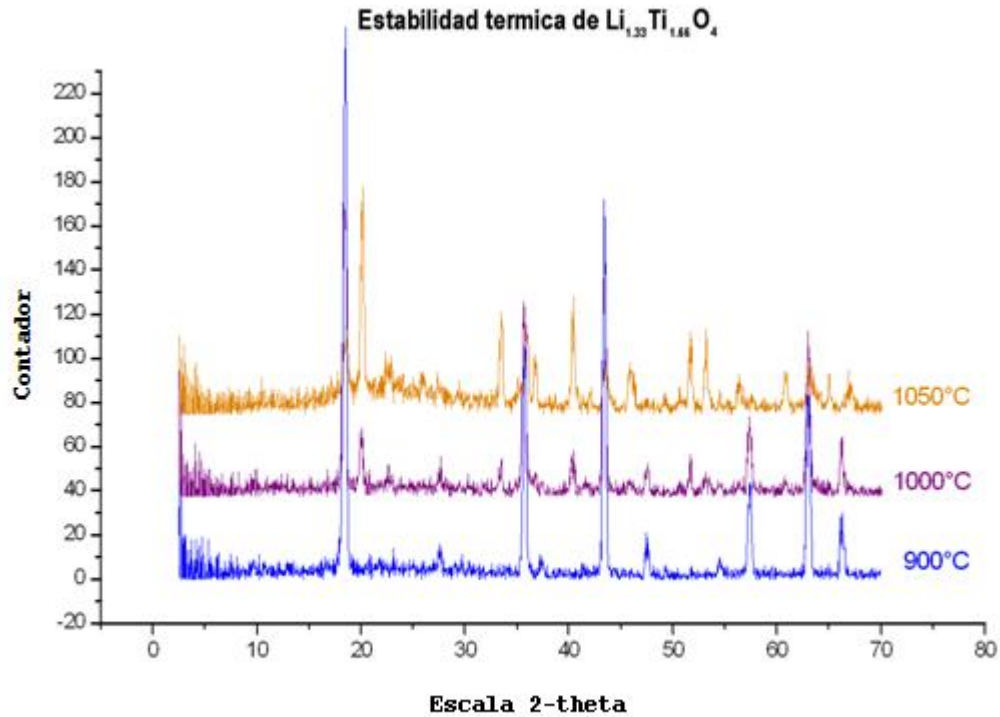


Figura 5.3. Estabilidad térmica de $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$

Como se observa en la figura anterior el compuesto comienza a descomponerse a 1000°C y a 1050°C se forman dos fases que son: $\text{Li}_3\text{Ti}_3\text{O}_7$ y Li_2TiO_3 .

- Espectroscopía UV-Vis

A continuación se muestra el espectro UV-Vis del compuesto $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ sintetizado, después de haber sido tratado a 800°C:

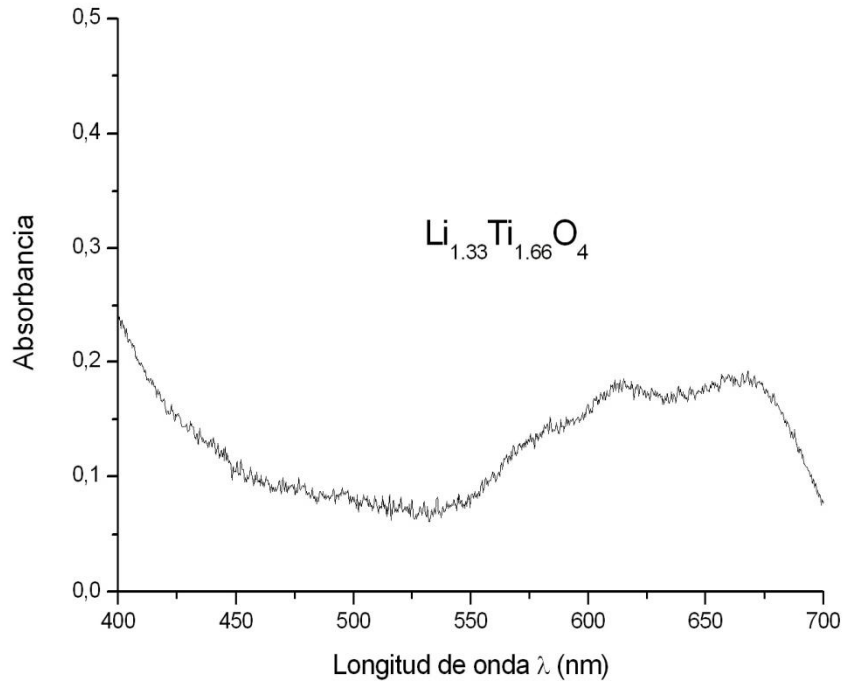


Figura 5.4. Espectro UV-Vis del sistema $Li_{1.33}Ti_{1.66}O_4$ a $800^{\circ}C$

En la figura 5.4 pueden notarse 2 bandas de absorción una ubicada en 612.5 nm y otra en 672 nm. La primera corresponde a una transición correspondiente al Ti^{3+} que presenta configuración electrónica $3d^1$, la transición corresponde a ${}^2T_{2g}({}^2D) \rightarrow {}^2E_g({}^2D)$.

La banda ubicada en 672 nm. es la más intensa y corresponde a la transferencia de carga entre Ti^{3+} y Ti^{4+} Esta transición genera el color en este pigmento.

5.1.2. Sistema $Li_{1.2}Ti_{1.8}O_4$ ($x=0.2$)

El gel seco formado en la síntesis del compuesto $Li_{1.2}Ti_{1.8}O_4$ fue tratado térmicamente a 600, 700 y $800^{\circ}C$ por 2 horas en cada caso con la finalidad de identificar la temperatura de formación del compuesto. La evolución térmica se muestra en la figura 5.5.

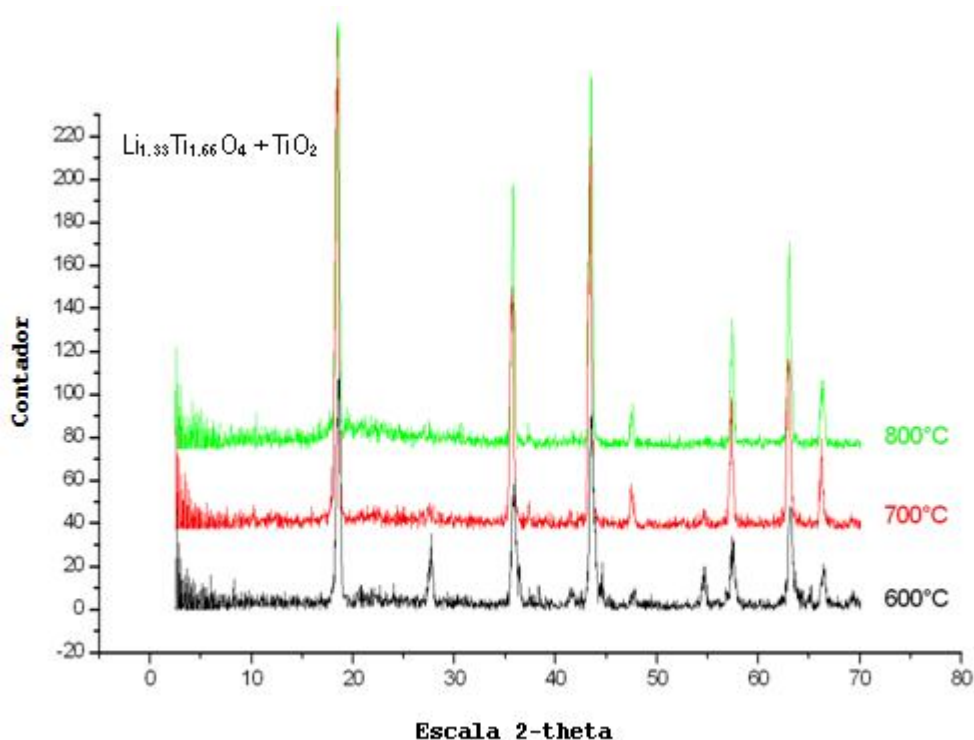


Figura 5.5. Patrones de difracción obtenidos para la formación de las fases $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ y TiO_2 .

Se puede notar que en la formación de este compuesto aparecen dos fases. La primera es $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ y la segunda fase es TiO_2 (rutilo). Se puede ver que estas fases aparecen desde los 600°C y permanecen hasta los 800°C.

En la figura 5.6 se muestra el patrón de difracción del gel llevado a 800°C. En él se muestra la identificación de ambas fases (los puntos rojos en indican picos característicos de rutilo):

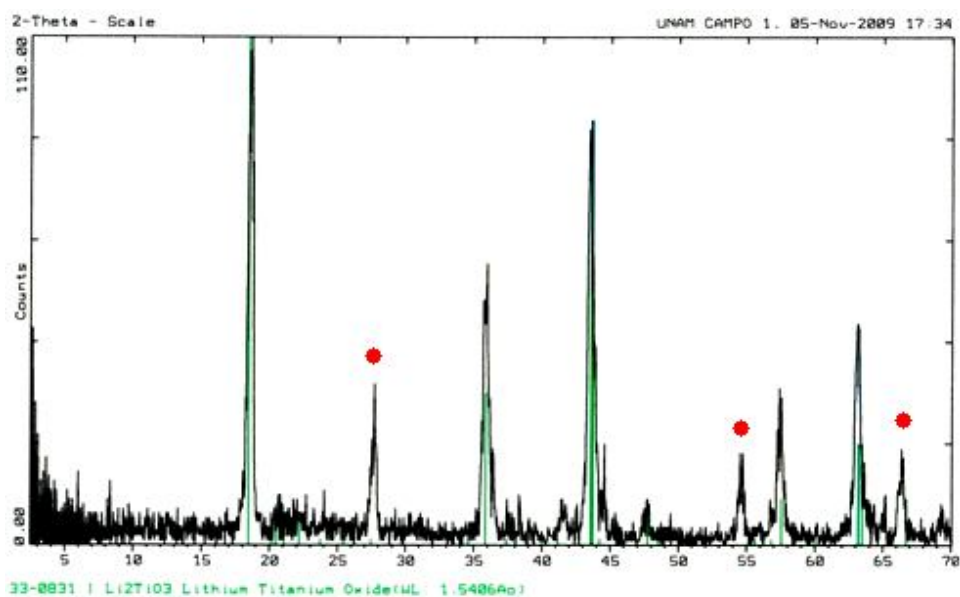


Figura 5.6. Patrón de difracción con la identificación de las fases $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ y TiO_2

Al ser un compuesto que presentaba un color verde agua se realizó un nuevo análisis de estabilidad térmica pero esta vez para determinar la temperatura de descomposición del mismo. La figura 5.7 muestra los resultados del estudio:

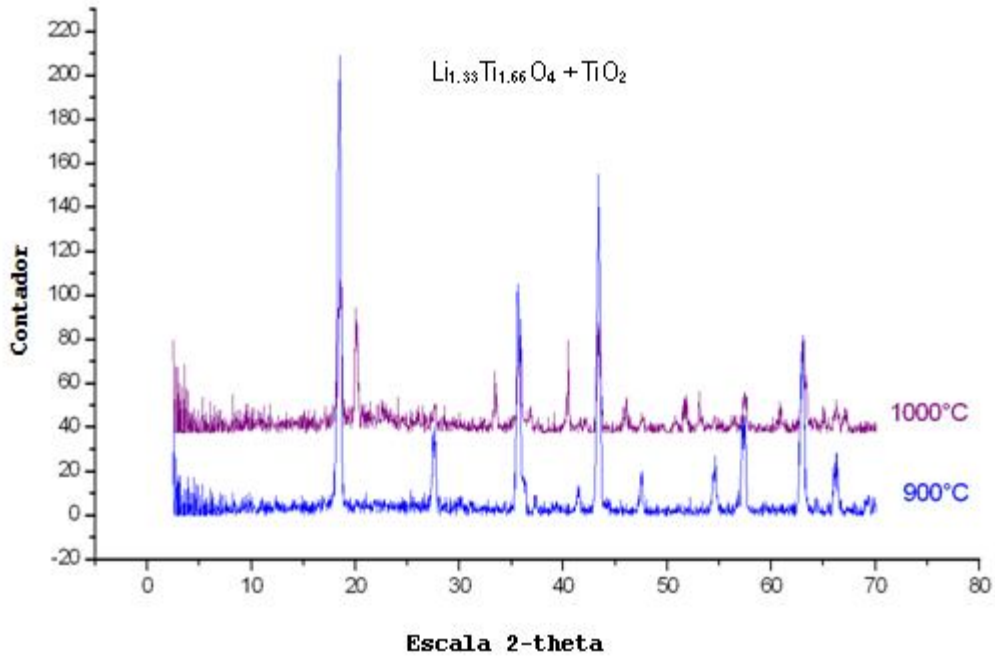


Figura 5.7. Patrones de difracción obtenidos en la descomposición de las fases $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ y TiO_2

Como se observa en la figura la formación total de ambas fases sucede a 1000°C .

- Espectroscopía UV-Vis

En la siguiente figura se muestra el espectro UV-Vis de las fases $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ y TiO_2 sintetizado, después de haber sido tratado a 800°C :

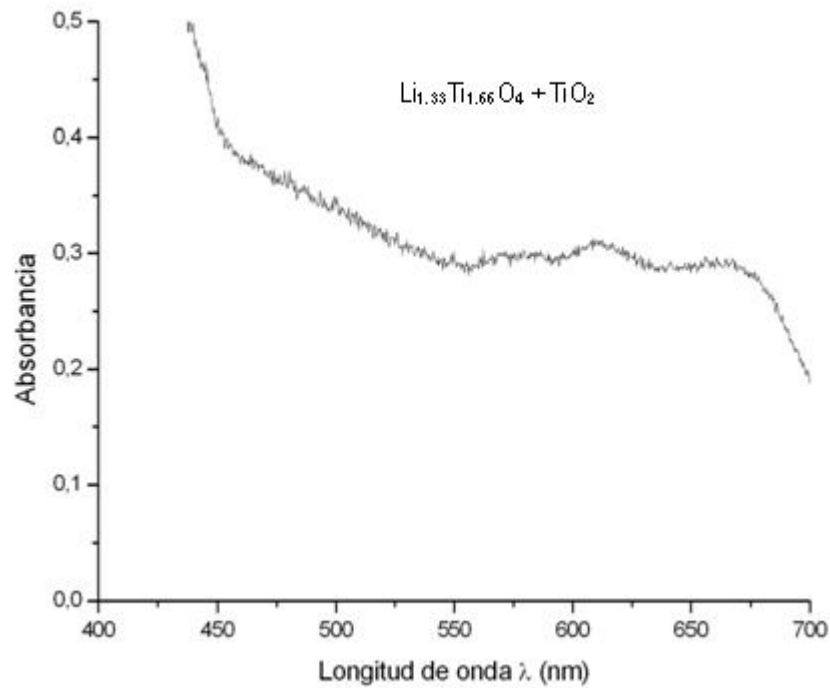


Figura 5.8. Espectro UV-Vis del sistema $Li_{1.33}Ti_{1.66}O_4$ y TiO_2 a $800^\circ C$

En es el espectro anterior se distingue una pequeña banda a 615 nm que pertenece a la región del visible. Ésta última banda corresponde al color rojo, reflejando por tanto un ligero color verde agua.

5.1.3. Sistema $Li_{1.1}Ti_{1.9}O_4$ ($x=0.1$)

El gel seco formado en la síntesis del compuesto $Li_{1.1}Ti_{1.9}O_4$ fue tratado térmicamente a 700, 800 y $900^\circ C$ por 2 horas en cada caso con la finalidad de identificar la temperatura de formación del compuesto. La evolución térmica se muestra en la figura 5.9.

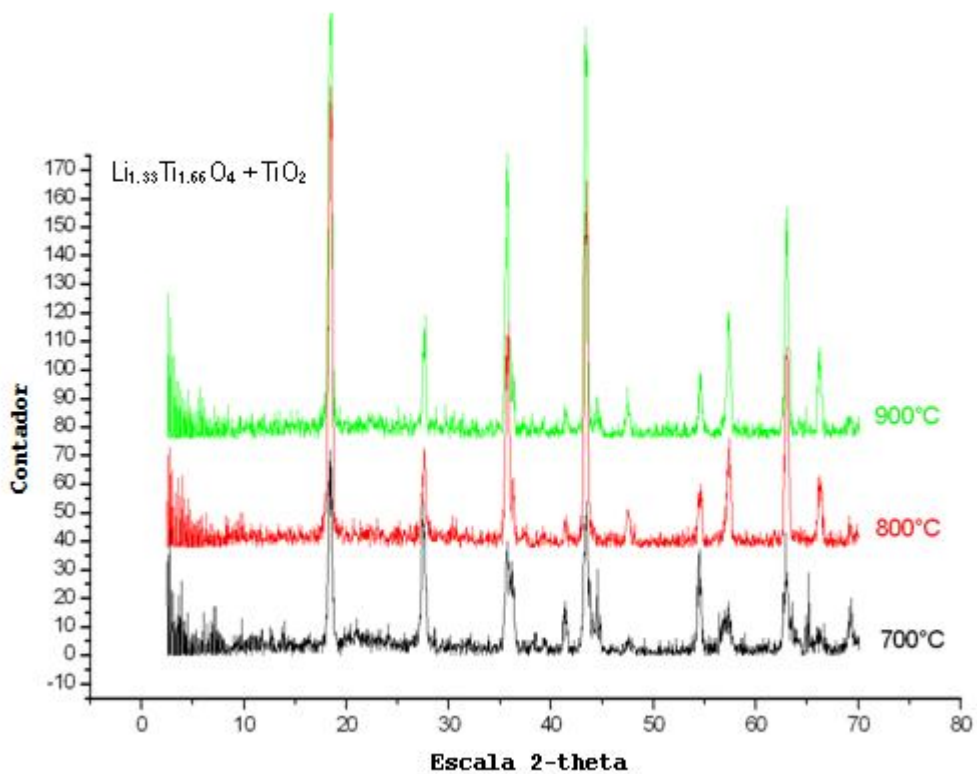


Figura 5.9. Patrones de difracción obtenidos para la formación de de las fases $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ y TiO_2

En la formación de este compuesto aparecen dos fases mezcladas. Estas son $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ y TiO_2 siendo este último compuesto el predominante y por tanto dando como característica en el pigmento el color blanco.

En la figura 5.10 se muestra el patrón de difracción del gel llevado a 900°C. En él se muestra la identificación de ambas fases:

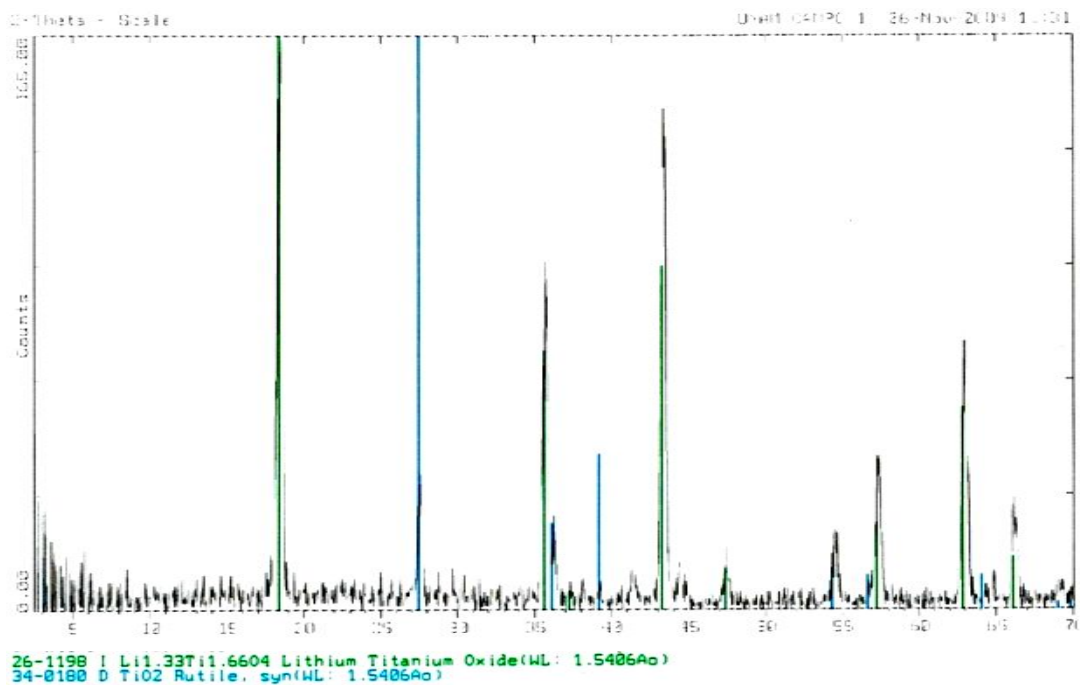


Figura 5.10. Patrón de difracción con la identificación de las fases $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ y TiO_2

Este compuesto ya no fue tratado térmicamente para conocer los detalles de descomposición por la condición de color blanco que mantuvo hasta los 900°C .

- Espectroscopía UV-Vis

En la siguiente figura se muestra el espectro UV-Vis de las fases $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ y TiO_2 sintetizado, después de haber sido tratado a 900°C :

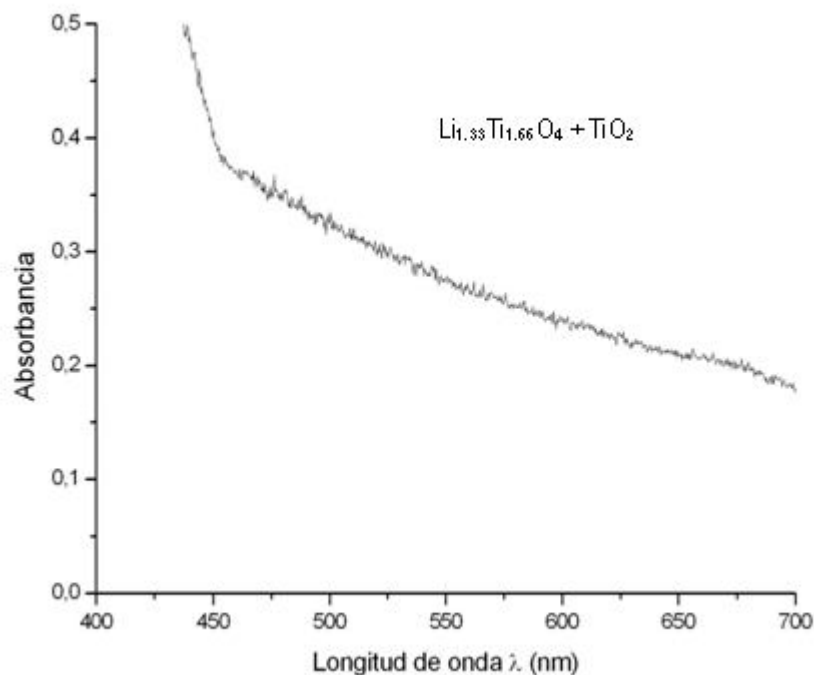


Figura 5.11. Espectro UV-Vis de las fases $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ y TiO_2 a 900°C

En el espectro anterior no se aprecian bandas de absorción dentro del rango del visible, debido a que el compuesto sintetizado resultó de color blanco, razón por la cual refleja toda la luz visible. Por lo tanto no tiene transiciones electrónicas.

5.1.4. Sistema LiTi_2O_4 ($x=0.0$)

El gel seco formado en la síntesis del compuesto LiTi_2O_4 fue tratado térmicamente a 700, 800 y 900°C por 2 horas en cada caso con la finalidad de identificar la temperatura de formación del compuesto. La evolución térmica se muestra en la figura 5.12.

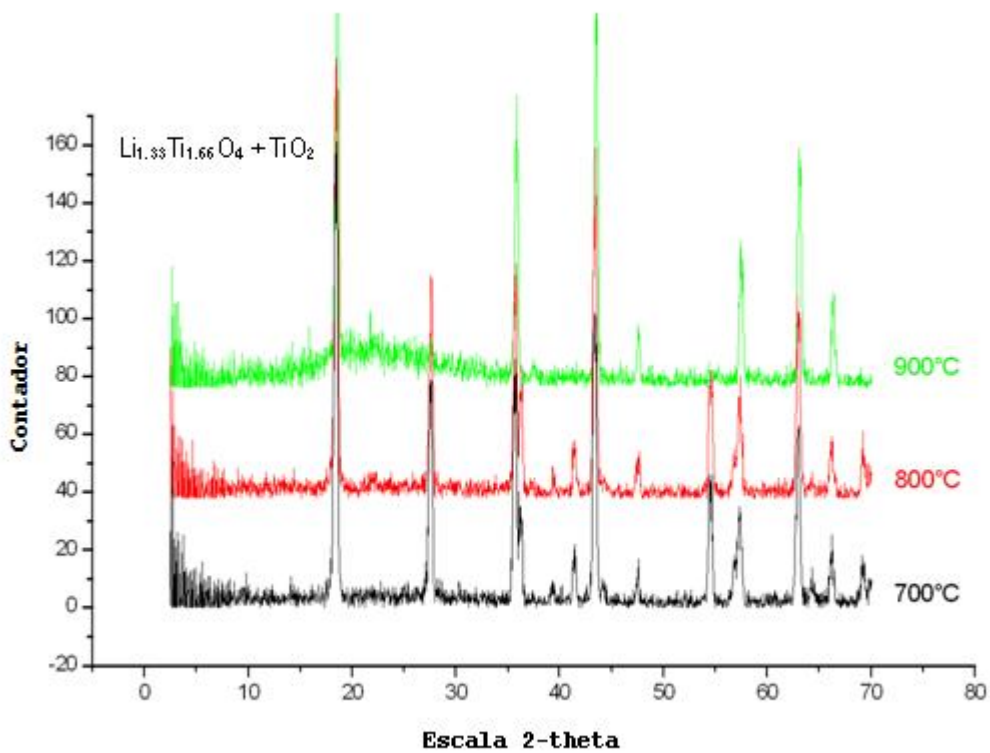


Figura 5.12. Patrones de difracción obtenidos para la formación de las fases $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ y TiO_2

El estudio de difracción de rayos X revela que no se formó esta fase. Las fases formadas fueron $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ y TiO_2 . De la misma manera que el sistema con $x=0.1$ predominó la fase de rutilo la cual proporciona el color blanco en el compuesto.

En la figura 5.13 se muestra el patrón de difracción del gel llevado a 900°C. En él se muestra la identificación de ambas fases:

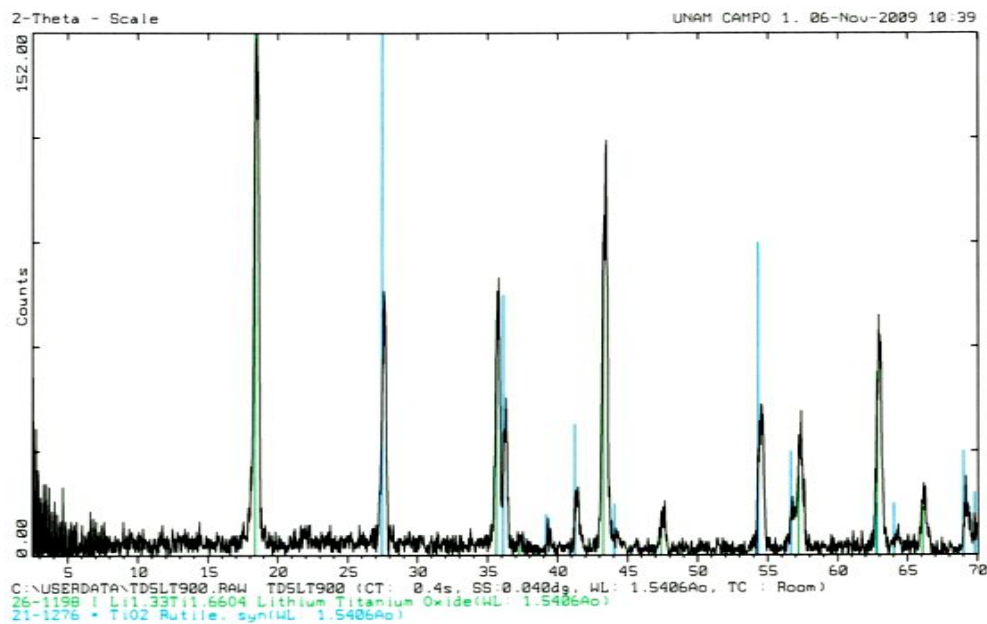


Figura 5.13. Patrón de difracción con la identificación de las fases $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ y TiO_2

Este compuesto ya no fue tratado térmicamente para conocer los detalles de descomposición por la condición de color blanco que mantuvo hasta los 900°C .

- Espectroscopía UV-Vis

En la siguiente figura se muestra el espectro UV-Vis del compuesto sintetizado, después de haber sido tratado a 900°C :

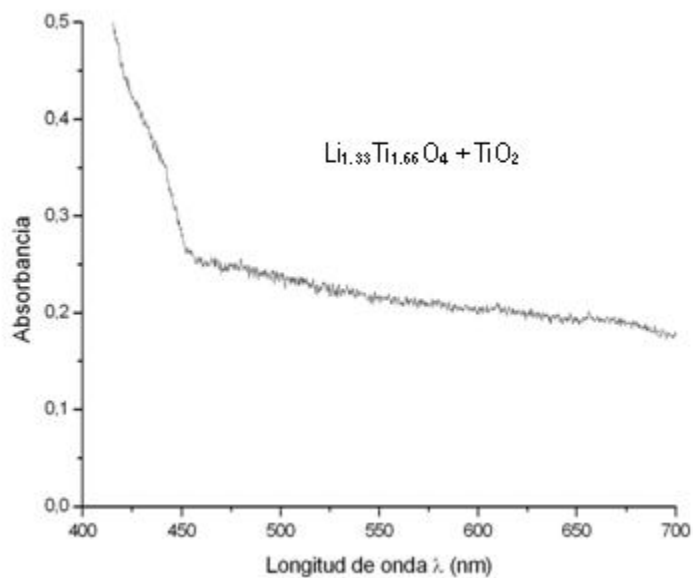
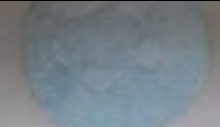





Figura 5.14. Espectro UV-Vis de las fases $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ y TiO_2 a 900°C

En este espectro no se observan bandas de absorción dentro del rango del visible, debido a que el compuesto $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ se encuentra en baja concentración, la fase mayoritaria es el TiO_2 (rutilo).

Los sistemas obtenidos en esta serie se muestran en la tabla 5.1

Tabla 5.1 Colores obtenidos en la solución sólida $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$

Compuesto	Color observado	Fotografía
$\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$	Azul turquesa	
$\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4 + \text{TiO}_2$	Verde agua	
$\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4 + \text{TiO}_2$	Blanco	
$\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4 + \text{TiO}_2$	Blanco	

5.2. Análisis del pigmento azul turquesa de $V-ZrSiO_4$

La reacción en estado sólido fue trabajada a 800 y 900°C. La evolución térmica se muestra en la figura 5.15:

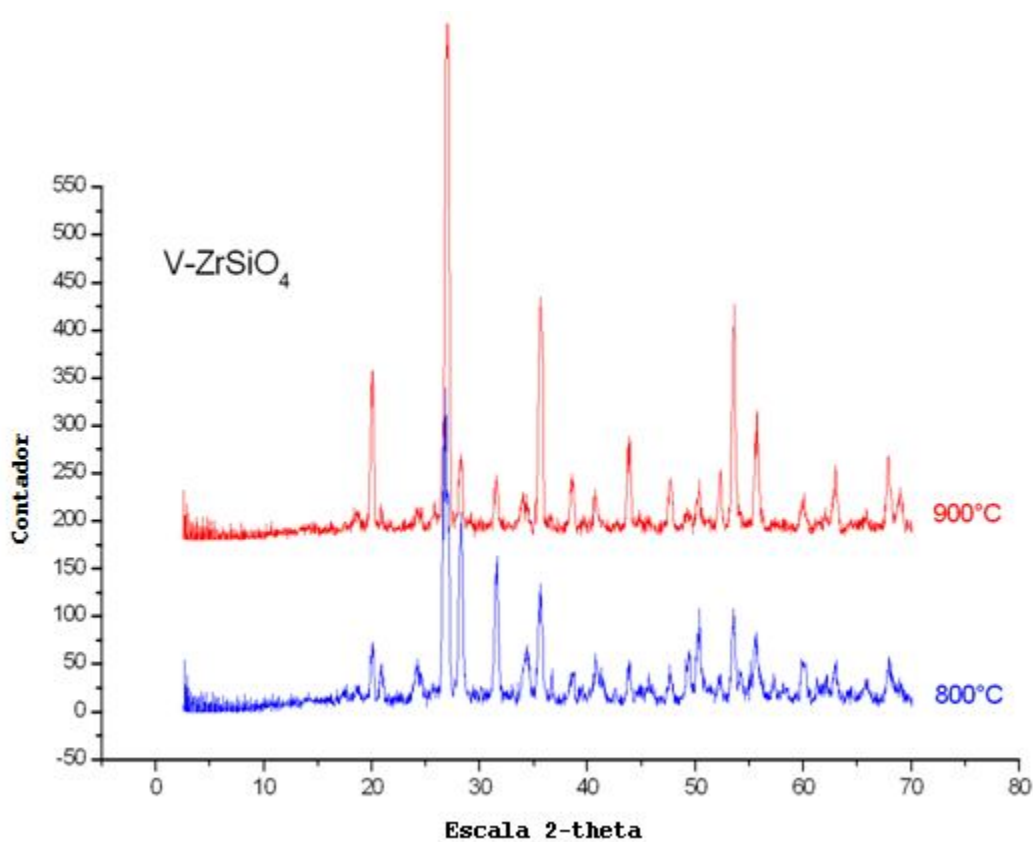


Figura 5.15. Patrones de difracción obtenidos en la formación de $V-ZrSiO_4$

La figura anterior revela que la fase única de zircón se forma perfectamente a 900°C. La presencia de vanadio no puede ser demostrada por medio de la difracción de rayos X.

En la figura 5.16 se muestra el patrón de difracción obtenido para nuestro compuesto después de haber sido tratado térmicamente a 900°C:

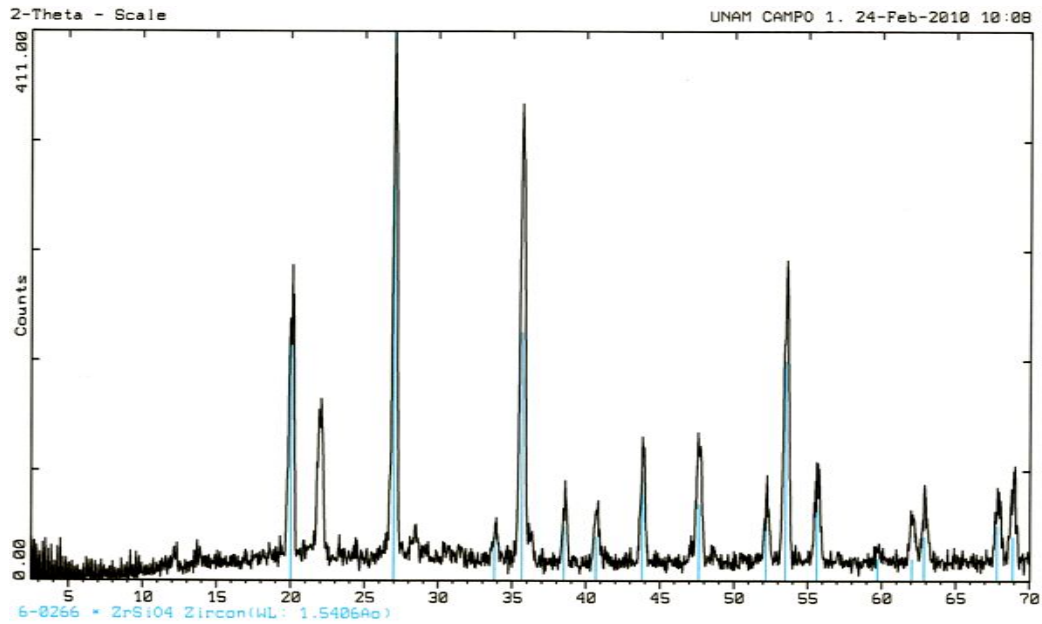


Figura 5.16. Patrón de difracción con la identificación de la fase $ZrSiO_4$

Se puede notar que a 900°C la estructura de $ZrSiO_4$ se encuentra como fase única.

El compuesto por lo tanto es caracterizado como $ZrSiO_4$ con una tarjeta de identificación 6-266 (JCPDS-ISDD copyright © 2005), muestra una estructura tetragonal, a la cual lo representa un grupo espacial $I41/amd$ y se obtienen los parámetros de red: $a = b = 6.604 \text{ \AA}$, $c = 5.979 \text{ \AA}$ y $Z = 4$. La tarjeta se muestra en la siguiente figura:

ZrSiO ₄			d Å	Int.	h k l
Zirconium Silicate			4.434	45	1 0 1
Zircon			3.302	100	2 0 0
			2.650	8	2 1 1
			2.518	45	1 1 2
			2.336	10	2 2 0
Rad: CuKα	Lambda: 1.5405	Filter: Ni	d-sp:		
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor: 4.30			
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 4 68 (1955)			2.217	8	2 0 2
			2.066	20	3 0 1
			1.908	14	1 0 3
			1.751	12	3 2 1
			1.712	40	3 1 2
Sys: Tetragonal	S.G.: I41/amd (141)				
a: 6.604	b:	c: 5.979	A:	C: .9054	
A:	B:	C:	Z: 4	mp:	
Ref: Ibid.			1.651	14	4 0 0
			1.547	4	4 1 1
			1.495	4	0 0 4
			1.477	8	4 2 0
			1.381	10	3 3 2
Dx: 4.67	Dm: 4.60	SS/FOM: F30=56(.012,46)			
ea: nwB: 1.923,	ey: 1.963,	Sign: +	2V:		
Ref: Deer, Howie, Zussman, Rock Forming Minerals, 1 59			1.362	8	2 0 4
			1.290	6	4 3 1
			1.259	8	2 2 4
			1.248	4	4 1 3
			1.1883	12	5 1 2
Color: Yellow, gray, green or colorless brown to black					
X-ray pattern at 25 C. Spectroscopic analysis: 1.0 to 3.0% Hf; <0.1% Al; <0.1% Ca, Fe, Mg; <0.001% Mn; <0.0001% Cu. A natural mineral. Locality not given.					
Merck Index, 8th Ed., p. 1132. Zircon group, zircon subgroup. PSC: tI24. To replace 1-679. Mwt: 183.30. Volume[CD]: 260.76.			1.1672	2	4 4 0
			1.1079	6	4 0 4
			1.1006	6	6 0 0
			1.0682	2	6 1 1
			1.0590	8	5 3 2

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.0506	8	4 2 4	0.8994	6	3 1 6			
1.0442	8	6 2 0	0.8915	6	5 5 2			
1.0015	2	3 2 5	0.8863	8	6 0 4			
0.9745	6	1 1 6	0.8561	6	5 2 5			
0.9713	6	6 3 1	0.8527	2	4 0 6			
0.9582	2	4 1 5	0.8329	4	7 3 2			
0.9532	2	6 1 3	0.8256	1	7 2 3, 8 0 0			
0.9321	2	7 0 1	0.8116	3	7 4 1, 8 1 1			
0.9201	2	4 4 4						
0.9157	4	6 4 0						

Strong lines: 3.30/X 4.43/5 2.52/5 1.71/4 2.07/2 1.91/1 1.65/1 1.75/1

Figura 5.17. Tarjeta de identificación de ZrSiO₄ que muestra parámetros de red y grupos espaciales

Mediante el uso de la ecuación de Scherrer fue calculado el tamaño de partícula del compuesto, el cual resultó de 49.194 nm en promedio.

- Espectroscopía UV-Vis

Para la detección del V⁴⁺ en la fase zircón es absolutamente necesaria la espectroscopia UV-Vis, debido a que la difracción de rayos X no es capaz de reconocer concentraciones de compuestos o elementos al 1% en peso. Si bien es cierto que a simple vista el color revela la existencia de V⁴⁺, debe ser debidamente justificada y documentada mediante esta técnica.

La figura 5.18 muestra el espectro UV-Vis del compuesto V-ZrSiO₄ sintetizado, después de haber sido tratado a 900°C:

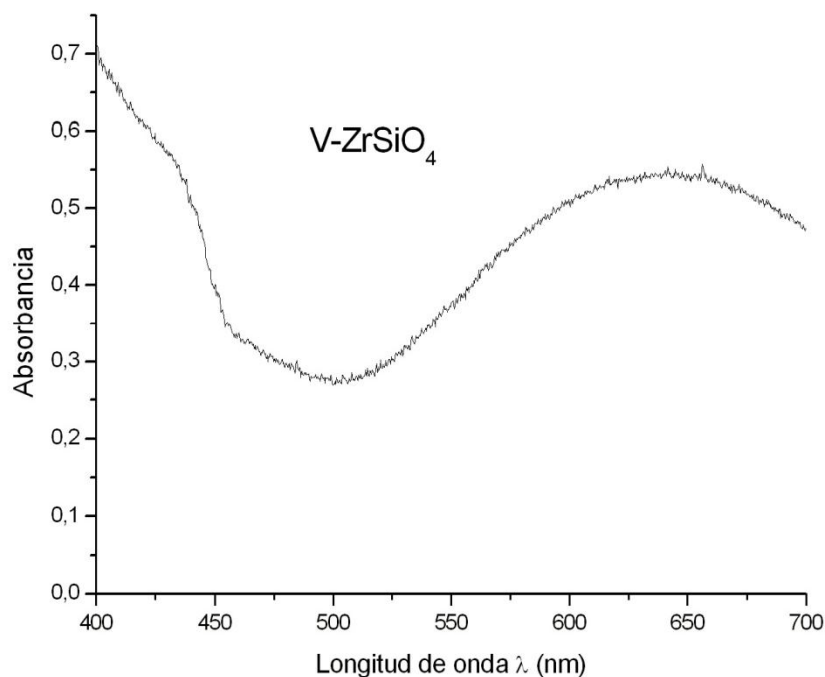
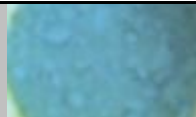


Figura 5.18. Espectro UV-Vis del sistema V-ZrSiO₄ a 900°C

En la figura anterior se muestra el espectro UV-Vis del sistema V-ZrSiO₄ en el cual se pueden apreciar una banda de absorción ubicada a 640 nm, la cual se encuentra dentro de la región del visible y correspondiente al naranja, reflejando por tanto un color azul, esta transición se representa por la transición electrónica ${}^2T_{2g}({}^2D) \rightarrow {}^2E_g({}^2D)$ característica de V⁴⁺.

El resultado del pigmento obtenido se puede ver en la tabla 5.2.

Tabla 5.2 Color obtenido en el pigmento V-ZrSiO₄

Compuesto	Color Observado	Fotografía
V-ZrSiO ₄	Azul turquesa	

5.3. Microscopías electrónicas de barrido de los compuestos $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ y V-ZrSiO_4

- $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$

La figura 5.19 muestra una microscopía electrónica de barrido (SEM). En el aglomerado se aprecia un hábito cristalino en forma de octaedros, típico de las espinelas.

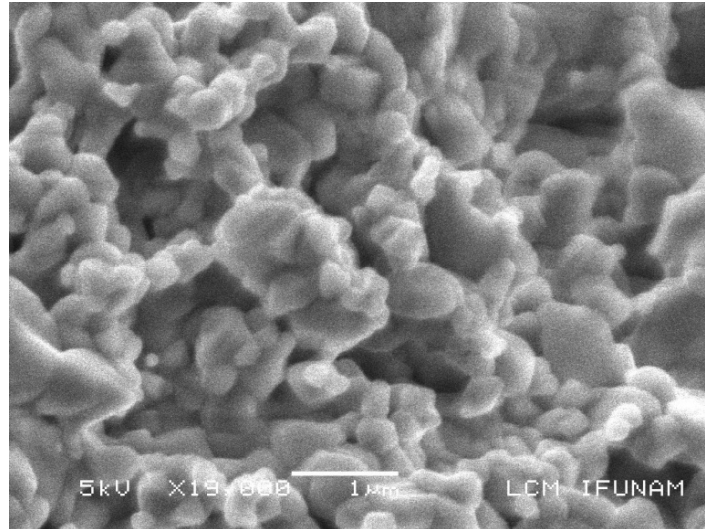


Figura 5.19. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$

- V-ZrSiO_4

En la figura 5.20 se muestra la microscopía electrónica de barrido del compuesto Vanadio-Zircón. En el aglomerado se puede ver un hábito cristalino prismático, el cual es característico del Zircon.

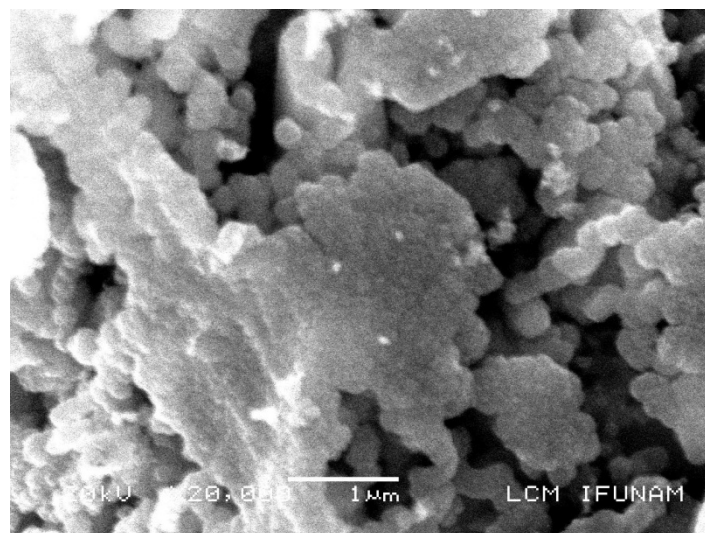


Figura 5.20. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de V-ZrSiO_4

5.4. Aplicaciones en vidrio y cerámica

- Pigmento $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$

De acuerdo con las propiedades del pigmento de Litio-Titanio la aplicación fue probada en vidrio y el resultado se puede ver en la imagen 5.21:

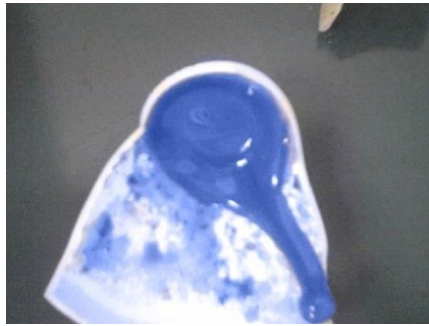


Figura 5.21. Pigmento $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ aplicado en vidrio

- Pigmento V-ZrSiO_4

El pigmento de Vanadio-Zircón fue aplicado en cerámica, dado que su estabilidad térmica así lo permite. El resultado puede verse en la figura 5.22:



Figura 5.22. Pigmento V-ZrSiO_4 aplicado en cerámica

A continuación se muestra la tabla final de resultados:

<i>Pigmento</i>	<i>Temp. De Síntesis (°C)</i>	<i>λ máxima de absorción</i>	<i>Color</i>	<i>Tamaño de partícula (nm)</i>
$\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$	800	672 nm	Azul turquesa	61.324
V-ZrSiO_4	900	640 nm	Azul cielo	49.194

Conclusiones

En lo que al pigmento $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ se refiere:

- ✓ Se puede concluir que el método de sol-gel es un buen método para la obtención del pigmento azul turquesa de litio-titanio, sin embargo, es de vital importancia resaltar que este es un método a nivel laboratorio., es decir, no es utilizado a nivel industrial.
- ✓ La formación del pigmento $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ se considera como exitosa dado que se obtuvo una fase única, indicador de la síntesis del óxido sin otros componentes que interfieran.
- ✓ No fue posible obtener todas las soluciones sólidas de este sistema por este método de síntesis.

Respecto del pigmento V-ZrSiO_4 :

- ✓ Se comprueba la eficacia del método de reacción en estado sólido para la síntesis del pigmento azul turquesa de vanadio-zircón. Cabe señalar que a diferencia del método sol-gel, las reacciones en estado sólido si se llevan a cabo a nivel industrial con resultados exitosos.
- ✓ La formación del pigmento V-ZrSiO_4 se concluye satisfactoriamente al obtener fase única durante la síntesis.
- ✓ De acuerdo con la literatura, la estructura de zircón es estable a muy altas temperaturas ($>1400^\circ\text{C}$) por lo que se concluye que puede ser utilizado tanto en plástico así como en vidrio y cerámica.

En cuanto a la caracterización:

- ✓ Los métodos de caracterización son eficientes y contundentes para sustentar la formación de los pigmentos sintetizados en este trabajo.
- ✓ Se pudo apreciar que existe diferencia entre los matices de los compuestos $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ y V-ZrSiO_4

Finalmente hablando de la aplicación de los pigmentos:

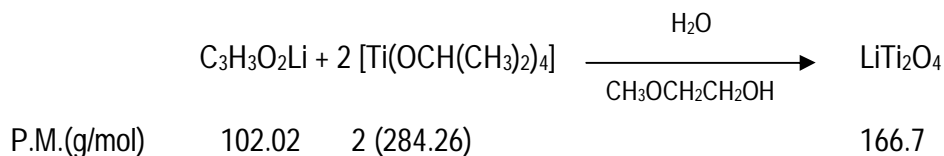
- ✓ Se comprobó la calidad colorante de ambos pigmentos: del pigmento de Li-Ti aplicado en vidrio y del pigmento de Vanadio-Zircón en porcelana. En ambos casos el resultado es satisfactorio.

Apéndice A.1: Memorias de cálculo

A continuación se muestran los cálculos realizados para la formación de los 5 sistemas de la solución sólida de $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$.

- Sistema LiTi_2O_4

Se presenta la reacción en la cual se basaron los cálculos:



Para obtener 2 gramos del compuesto cristalino se realizaron las siguientes relaciones:

Cantidad de $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$

$$\begin{array}{lcl} 102.02 \text{ g/mol} & \rightarrow & 166.7 \text{ g/mol} \\ X \text{ g} & \rightarrow & 2 \text{ g} \end{array} \quad X = 1.22 \text{ g}$$

Cantidad de $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$

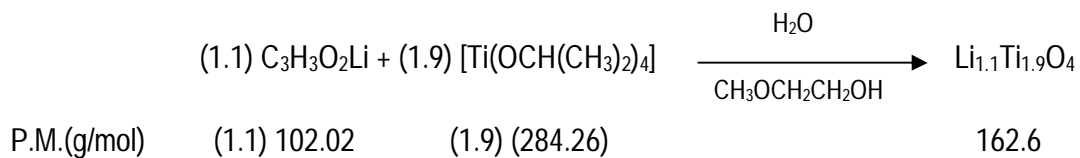
$$\begin{array}{lcl} 2(284.26) \text{ g/mol} & \rightarrow & 166.7 \text{ g/mol} \\ X \text{ g} & \rightarrow & 2 \text{ g} \end{array} \quad X = 6.82 \text{ g}$$

Dado que el $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ se encuentra en estado líquido utilizamos la densidad para obtener la cantidad de mL que se deben utilizar:

$$\frac{6.82 \text{ g}}{0.955 \text{ g/mL}} = 7.14 \text{ mL}$$

- Sistema $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{1.9}\text{O}_4$

Se presenta la reacción en la cual se basaron los cálculos:



Para obtener 2 gramos del compuesto cristalino se realizaron las siguientes relaciones:

Cantidad de $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$

$$\begin{array}{lcl}
 (1.1) 102.02 \text{ g/mol} & \rightarrow & 167.2 \text{ g/mol} \\
 X \text{ g} & \rightarrow & 2 \text{ g} \qquad X = 1.38 \text{ g}
 \end{array}$$

Cantidad de $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$

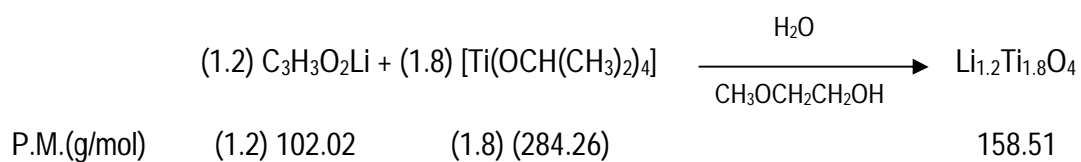
$$\begin{array}{lcl}
 (1.9) (284.26) \text{ g/mol} & \rightarrow & 166.7 \text{ g/mol} \\
 X \text{ g} & \rightarrow & 2 \text{ g} \qquad X = 6.64 \text{ g}
 \end{array}$$

Dado que el $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ se encuentra en estado líquido utilizamos la densidad para obtener la cantidad de mL que se deben utilizar:

$$\frac{6.64 \text{ g}}{0.955 \text{ g/mL}} = 6.95 \text{ mL}$$

- Sistema $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_4$

Se presenta la reacción en la cual se basaron los cálculos:



Para obtener 2 gramos del compuesto cristalino se realizaron las siguientes relaciones:

Cantidad de $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$

$$\begin{array}{lcl}
 (1.2) 102.02 \text{ g/mol} & \rightarrow & 158.51 \text{ g/mol} \\
 X \text{ g} & \rightarrow & 2 \text{ g} \quad X = 1.54 \text{ g}
 \end{array}$$

Cantidad de $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$

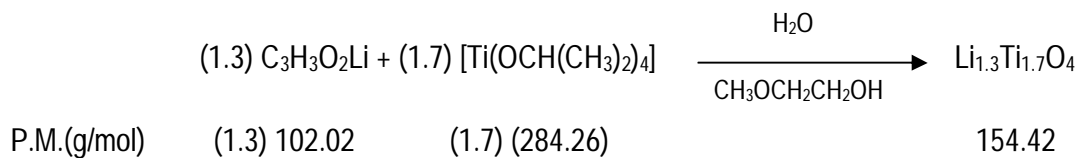
$$\begin{array}{lcl}
 (1.8) (284.26) \text{ g/mol} & \rightarrow & 158.51 \text{ g/mol} \\
 X \text{ g} & \rightarrow & 2 \text{ g} \quad X = 6.45 \text{ g}
 \end{array}$$

Dado que el $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ se encuentra en estado líquido utilizamos la densidad para obtener la cantidad de mL que se deben utilizar:

$$\frac{6.45 \text{ g}}{0.955 \text{ g/mL}} = 6.75 \text{ mL}$$

- Sistema $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{O}_4$

Se presenta la reacción en la cual se basaron los cálculos:



Para obtener 2 gramos del compuesto cristalino se realizaron las siguientes relaciones:

Cantidad de $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$

$$\begin{array}{lcl}
 (1.3) 102.02 \text{ g/mol} & \rightarrow & 154.42 \text{ g/mol} \\
 X \text{ g} & \rightarrow & 2 \text{ g} \qquad X = 1.67 \text{ g}
 \end{array}$$

Cantidad de $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$

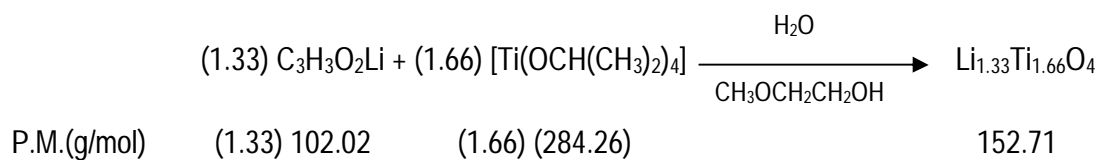
$$\begin{array}{lcl}
 (1.7) (284.26) \text{ g/mol} & \rightarrow & 154.42 \text{ g/mol} \\
 X \text{ g} & \rightarrow & 2 \text{ g} \qquad X = 6.26 \text{ g}
 \end{array}$$

Dado que el $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ se encuentra en estado líquido utilizamos la densidad para obtener la cantidad de mL que se deben utilizar:

$$\frac{6.26 \text{ g}}{0.955 \text{ g/mL}} = 6.55 \text{ mL}$$

- Sistema $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$

Se presenta la reacción en la cual se basaron los cálculos:



Para obtener 2 gramos del compuesto cristalino se realizaron las siguientes relaciones:

Cantidad de $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$

$$\begin{array}{lcl}
 (1.33) 102.02 \text{ g/mol} & \rightarrow & 152.71 \text{ g/mol} \\
 X \text{ g} & \rightarrow & 2 \text{ g} \quad X = 1.77 \text{ g}
 \end{array}$$

Cantidad de $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$

$$\begin{array}{lcl}
 (1.66) (284.26) \text{ g/mol} & \rightarrow & 152.71 \text{ g/mol} \\
 X \text{ g} & \rightarrow & 2 \text{ g} \quad X = 6.18 \text{ g}
 \end{array}$$

Dado que el $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ se encuentra en estado líquido utilizamos la densidad para obtener la cantidad de mL que se deben utilizar:

$$\frac{6.18 \text{ g}}{0.955 \text{ g/mL}} = 6.47 \text{ mL}$$

En el caso de este último sistema se realizó en cálculo del tamaño de partícula con la ecuación de Scherrer:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \beta = \frac{1}{2} (2\theta_2 - 2\theta_1) \quad \lambda = 1.5406 \quad \kappa = 0.9$$

Tabla A.1. Cálculo del tamaño de partícula de $Li_{1.33}Ti_{1.66}O_4$

Óxido de Litio Titanio				
2θ	2θ₁	2θ₂	β	τ (nm)
18.50	18.25	18.55	0.0026	53.660
35.70	35.55	35.75	0.0017	83.460
43.30	43.15	43.45	0.0026	56.982
47.40	47.25	47.60	0.0031	49.577
57.30	57.20	57.50	0.0026	60.351
62.80	62.75	63.05	0.0026	62.049
66.10	66.00	66.30	0.0026	63.186
Promedio				61.324

Todos los valores de θ son obtenidos a partir del patrón de difracción colocado en la figura 5.2.

La forma de obtener los datos de 2θ , $2\theta_1$ y $2\theta_2$ es la siguiente:

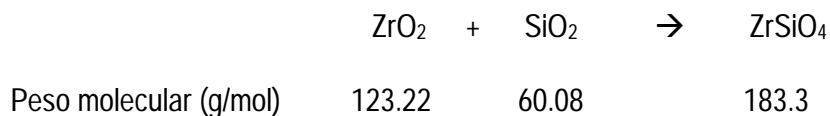


En la figura A.1 se aprecia un pico del patrón de difracción ampliado. La línea verde indica el valor de 2θ , mientras que las líneas rojas indican los valores de $2\theta_1$ (a la izquierda) y $2\theta_2$ (a la derecha). Tomando estos valores puede utilizarse la ecuación de Scherrer para obtener el tamaño de partícula.

Figura A.1. Fragmento de un patrón de difracción

Para realizar el compuesto de V-ZrSiO₄ se realizaron los siguientes cálculos:

Se presenta la reacción en la cual se basaron los cálculos:



Para obtener 2 gramos del compuesto cristalino se realizaron las siguientes relaciones:

Cantidad de ZrO₂

$$\begin{array}{l} 123.22 \text{ g/mol} \rightarrow 183.3 \text{ g/mol} \\ X \text{ g} \rightarrow 2 \text{ g} \end{array} \quad X = 1.344 \text{ g}$$

Cantidad de SiO₂

$$\begin{array}{l} 60.08 \text{ g/mol} \rightarrow 183.3 \text{ g/mol} \\ X \text{ g} \rightarrow 2 \text{ g} \end{array} \quad X = 0.655 \text{ g}$$

Para colocar el V₂O₅ y el LiNO₃ se realizó el siguiente cálculo:

$$\begin{array}{l} 2 \text{ g} \rightarrow 100\% \\ X \text{ g} \rightarrow 9\% \end{array} \quad X = 0.18 \text{ g de V}_2\text{O}_5 \text{ de } 0.18 \text{ g de LiNO}_3$$

Para realizar el cálculo del tamaño de partícula nuevamente se utiliza la ecuación de Scherrer:

$$\beta = \frac{1}{2}(2\theta_2 - 2\theta_1) \quad t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \lambda = 1.5406 \quad k = 0.9$$

Zircón				
2θ	2θ₁	2θ₂	β	τ (nm)
20.00	19.80	20.20	0.0035	40.334
27.00	26.90	27.20	0.0026	54.467
33.90	33.75	34.25	0.0044	33.220
35.70	35.40	35.90	0.0044	33.384
38.50	38.45	38.70	0.0022	67.318
40.75	40.50	40.95	0.0039	37.664
43.85	43.70	44.00	0.0026	57.091
47.70	47.50	47.85	0.0031	49.634
52.15	52.00	52.25	0.0022	70.756
53.50	53.30	53.70	0.0035	44.482
55.60	55.45	55.90	0.0039	39.915
62.10	61.80	62.30	0.0044	37.092
63.00	62.85	63.20	0.0031	53.242
68.90	68.70	69.05	0.0031	55.051
69.00	68.85	69.15	0.0026	64.264
Promedio				49.194

Todos los valores de θ son obtenidos a partir del patrón de difracción colocado en la figura 5.16.

Apéndice A.2: Sistemas Cristalinos y Redes de Bravais

A.2.1. Sistemas Cristalinos

Al agrupamiento más pequeño de átomos que conserva la geometría de la estructura cristalina se le conoce como celda unitaria. Por lo tanto, al unir varias celdas unitarias obtenemos una estructura cristalina.

La estructura cristalina de un sólido depende del tipo de enlace formado del tamaño de los átomos y la carga eléctrica de los iones en su caso.

En los sistemas cristalinos se distinguen entre sí por la longitud de las aristas de sus celdas (llamados parámetros de celda) y los ángulos entre los bordes de ésta. Los diferentes sistemas cristalinos se forman por el apilamiento de capas de átomos siguiendo un patrón particular. Estos sistemas son: cúbico, tetragonal, ortorrómbico, romboédrico (también llamado trigonal), hexagonal, monoclinico y triclinico. [10]

A.2.2. Redes de Bravais

Las redes de Bravais son las diferentes opciones disponibles para el arreglo de átomos en forma de celdas unitarias derivadas de los siete sistemas cristalinos que existen. Así pues para la celda cúbica se tienen 3 opciones distintas: cúbico simple, cúbico centrado en cuerpo y cúbico centrado en cara. [11]

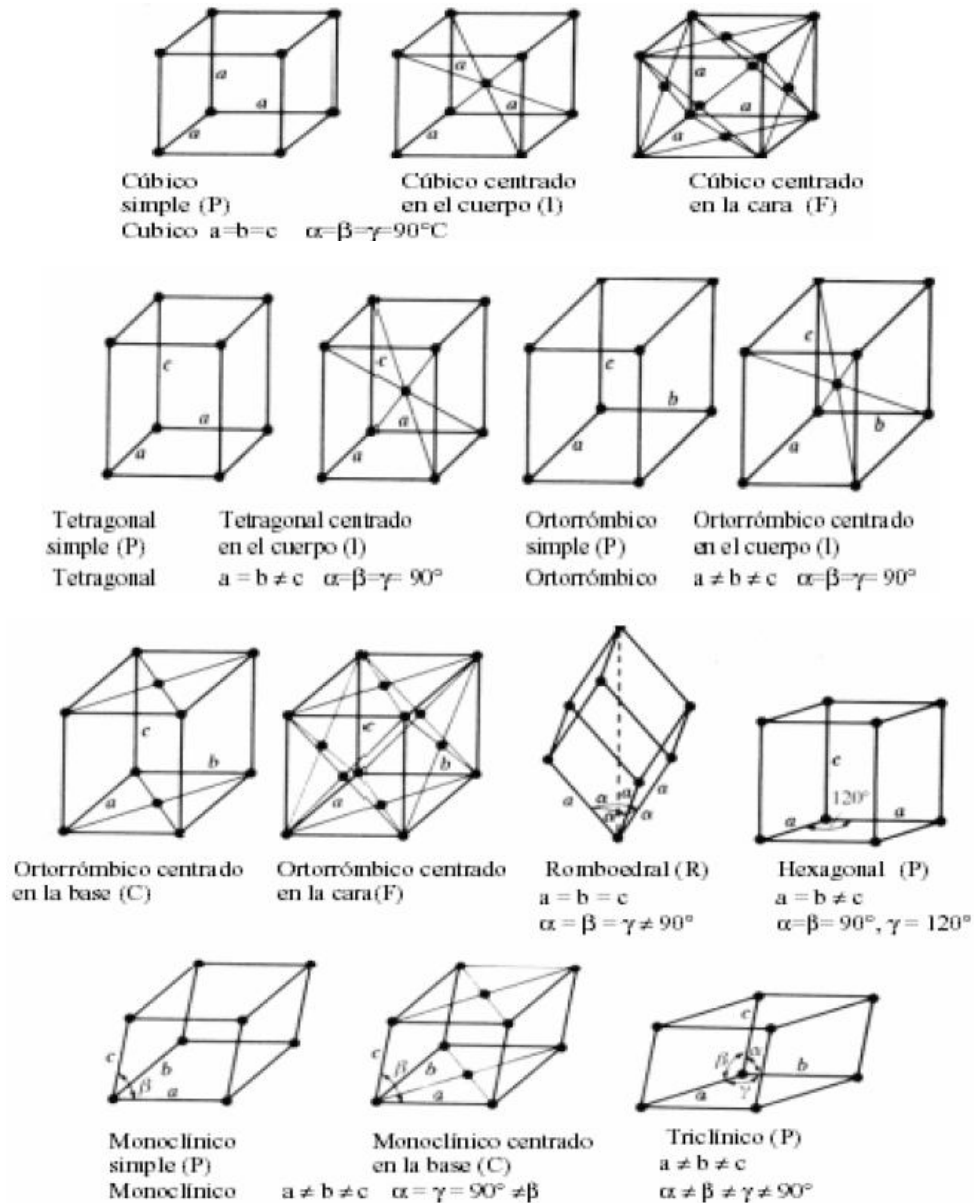


Figura 1.3: Los arreglos espaciales de las diferentes redes de Bravais

Tabla 1.3: Los 7 sistemas cristalinos de las redes de Bravais

Sistema	Longitudes Axiales y Ángulos	Red de Bravais	Símbolo de red
Cúbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Centrado en cuerpo	I
		Centrado en caras	F
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Centrado en cuerpo	I
Ortorrómbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Centrado en cuerpo	I
		Centrado en las bases	C
		Centrado en caras	F
Romboédrico	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple	P
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$	Simple	P
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Simple	P
		Centrado en las bases	C
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Simple	P

Referencias Bibliográficas

- [1]. "History". Buxbaum and G. Pfaff, Industrial Inorganic Pigments, Ed. Wiley – VCH, 3a ed. 2002.
- [2]. "Definition". Buxbaum and G. Pfaff, Industrial Inorganic Pigments, Ed. Wiley – VCH, 3a ed. 2002.
- [3]. "Particle Size". Buxbaum and G. Pfaff, Industrial Inorganic Pigments, Ed. Wiley – VCH, 3a ed. 2002.
- [4]. "Pigmento cerámico". El color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica. Guillermo Monrós, J. Antonio Badenes, Araceli García, M. Ángeles Tena. Ed. Universitat Jaime I. 2003.
- [5]. "Aplicaciones típicas de los pigmentos cerámicos". El color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica. Guillermo Monrós, J. Antonio Badenes, Araceli García, M. Ángeles Tena. Ed. Universitat Jaime I. 2003.
- [6]. DCMA. Classification and chemical description of the mixed metal oxide inorganic colored pigments, metal oxides and ceramics colors subcommittee, 2a. ed. Dry Color Manufacturer's Ass, Washington DC. 1982.
- [7]. "Clasificación de las estructuras cristalinas". DCMA. Classification and chemical description of the mixed metal oxide inorganic colored pigments, metal oxides and ceramics colors subcommittee, 2a. ed. Dry Color Manufacturer's Ass, Washington DC. 1982.
- [8]. Wang G.X., Bradhurst D.H, Dou S.X., Liu H.K. "Spinel $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ as an anode material for lithium ion batteries". Journal of Power Sources 83 (1999) 156-161.
- [9]. Caselli, Claudio, Lusvardi Gigliola, Malavasi Gianluca, Menabue Ledi, Miselli Paola. "Multitechnique approach to V-ZrSiO_4 characterization and synthesis optimization". Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 1743-1750.
- [10]. "Solid solutions". West, R. Anthony. Solid state chemistry and its applications. Ed. John Wiley & sons. 1990.
- [11]. "Classification of the solid solutions". West, R. Anthony. Solid state chemistry and its applications. Ed. John Wiley & sons. 1990.

[12]. *"Crystalline systems"*. West, R. Anthony. Solid state chemistry and its applications. Ed. John Wiley & sons. 1990.

[13]. *"Redes de Bravais"*. Huheey, James E. Química Inorgánica, Principios de estructura y reactividad. 4ª ed. Alfaomega.

[14]. *"Spinel structure"*. Verwey E. Heilmann E. "Physical properties and cation arrangements of oxides with spinel structures", Estados Unidos, 1990.

[15]. *"Spinel types"*. Verwey E. Heilmann E. "Physical properties and cation arrangements of oxides with spinel structures", Estados Unidos, 1990.

[16]. <http://www.fisicanet.com.ar/>

[17]. *"Historia del color"*. El color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica. Guillermo Monrós, J. Antonio Badenes, Araceli García, M. Ángeles Tena. Ed. Universitat Jaume I. 2003.

[18]. Silberberg, Martin S. Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change, Fourth Edition. New York: McGraw Hill Company, 2006

[19]. *"Absorción de la luz"*. El color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica. Guillermo Monrós, J. Antonio Badenes, Araceli García, M. Ángeles Tena. Ed. Universitat Jaume I. 2003

[20]. Miessler, G. L. and Tarr, D. A. (2003) Inorganic Chemistry 3rd edition, New Jersey: Pearson Prentice Hall.

[21]. *"Tipos de transiciones"*. Kittel, Charles. Introducción a la Física del Estado Sólido, Reverté 3ª ed. 1995.

[22]. <http://old.iupac.org/goldbook/T06456.pdf>

[23]. <http://www.hcdsc.gov.ar/biblioteca/ises/biologia/QUI/A%2031%203%20Espectroscopias%20electronicas%20.pdf>

[24]. *"Tipos de transiciones"*. Kittel, Charles. Introducción a la Física del Estado Sólido, Reverté 3ª ed. 1995.

[25]. *"Tipos de complejos"*. Kittel, Charles. Introducción a la Física del Estado Sólido, Reverté 3ª ed. 1995.

[26]. *"Industrial production"*. Buxbaum and G. Pfaff, Industrial Inorganic Pigments, Ed. Wiley – VCH, 3a ed. 2002.

[27]. *"White pigments"*. Buxbaum and G. Pfaff, Industrial Inorganic Pigments, Ed. Wiley – VCH, 3a ed. 2002.

[28]. *"Iron oxide pigments"*. Buxbaum and G. Pfaff, Industrial Inorganic Pigments, Ed. Wiley – VCH, 3a ed. 2002.

[29]. *"Métodos Sol-Gel"*. El color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica. Guillermo Monrós, J. Antonio Badenes, Araceli García, M. Ángeles Tena. Ed. Universitat Jaime I. 2003.

[30]. Brinker, C.J.; G.W. Scherer (1990). Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press.

[31]. *"Solid state reactions"*. West, R. Anthony. Solid state chemistry and its applications. Ed. John Wiley & sons. 1990.

[32]. Höhne, Matthias; Mende, Bernd y Eikemeyer, Knut, Oficina Española de Patentes y Marcas, Polvo metálico de cobalto ultrafino, procedimiento para su obtención, así como empleo de polvo metálico de cobalto y de carbonato de cobalto. Publicación 2 136 355.

[33]. Ikesue, Akio; Kinoshita, Toshiyuki; Kamata, Kiichiro; Yoshida, Kunio (1995). "Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers". Journal of the American Ceramic Society 78: 1033.

[34]. <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>

[35]. B. D. Cullity (1967). Elements of X-Ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

[36]. Skoog, D.A.; Leary J.J., Holler F. James; Principios de Análisis Instrumental; McGraw-Hill 5° ed.1998.

[37]. P. Kubelka, F. Munk, Z. Tech. Physik, 12, 593, 1931.

[38]. Rodriguez y Soto; Sintesis y caracterizacion de pigmentos cerámicos nanoestructurados, UNAM, 2006.

[39]. Pastoureau, Michel (2001). Blue: The History of a Color. Princeton University Press.

[40]. <http://www.todacultura.com/ceramica/engobes.htm>

[41]. <http://www.todacultura.com/ceramica/engobes.htm>

[42]. <http://es.wikipedia.org/wiki/frita>

[43]. Noel C. Stokes; The Glass and Glazing Handbook; Standards Australia

[44].<http://patentados.com/invento/preparacion-de-esmaltes-vitreos-y-fabricacion-de-capas-de-esmalte.html>

[45]. R.J. Rincón et al, Desarrollo De Esmaltes Vitrocerámicos Con Propiedades Antideslizantes Para Baldosas De Gres Porcelánico. Dep. Química Inorgánica i Orgànica, Universitat Jaume I, Castellón, 2008

[46]. <http://www.spaintiles.info/documentos/proceso.pdf>

[47].<http://www.eic-vitreous-enamel.com/es/industria/esmalte/esmaltado-humedo-electroestatico.html>