



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PIGMENTOS CERÁMICOS ROJOS
NANOESTRUCTURADOS”**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA

P R E S E N T A :
NORMA EUGENIA GIL MARTÍNEZ

ASESOR: DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PIGMENTOS CERÁMICOS ROJOS NANOESTRUCTURADOS”

INTRODUCCIÓN	I
OBJETIVOS	IV

CAPÍTULO I “ANTECEDENTES DE LOS PIGMENTOS CERÁMICOS”

1.1 Historia	1
1.2 Definición de pigmento cerámico	2
1.3 Propiedades físicas y químicas de los pigmentos	3
1.4 Características generales de los pigmentos	4
1.5 Poder colorante y cubriente de los pigmentos	7
1.6 Clasificación de los pigmentos	8
1.6.1 Clasificación por color	8
1.6.2 Clasificación por forma cristalina	9
1.6.3 Clasificación química	10
1.6.4 Clasificación estructural (DCMA)	11
1.6.5 Clasificación de los colorantes	13
1.6.6. Clasificación por consideraciones químicas y de color	13
1.7 Pigmentos inorgánicos	14
1.7.1 Pigmentos blancos	15
1.7.2 Óxidos y oxohidróxidos coloreados	16
1.7.3 Pigmentos relacionados con sulfuros de cadmio, cromatos de plomo y otros	17
1.7.4 Los ultramares	18
1.7.5 El azul de Prusia	19
1.7.6 El negro de humo	19
1.7.7 Pigmentos para efectos especiales	20
1.8 Naturaleza química de los pigmentos cerámicos	21
1.9 Toxicidad de los pigmentos cerámicos	23

CAPÍTULO II “ESTRUCTURA CRISTALINA, TEORÍA DEL COLOR Y NANOTECNOLOGÍA”

2.1 Preparación de los pigmentos	25
2.1.1 Pigmentos blancos	25
2.1.2 Óxidos coloreados y oxohidróxidos coloreados	26
2.1.3 Pigmentos relacionados con sulfuros de cadmio, cromatos de plomo y otros	26
2.1.4 Azul de Prusia	27
2.1.5 Negro de humo	27
2.2 Pigmentos rojos en presencia de Fe	27
2.3 Aplicación de los pigmentos cerámicos	31
2.4 Forma, tamaño y distribución de tamaño	32
2.5 Estructura cristalina y forma de las partículas	33
2.5.1 Estructura de tipo corundum	34

2.5.2 Estructura espinela	35
2.6 Compuestos estequiométricos y no estequiométricos	38
2.7 Soluciones sólidas	41
2.8 Desarrollo del color	41
2.8.1 Teoría del color	42
2.8.2 El color en los pigmentos	44
2.9 Metales de transición	46
2.10 Teoría del campo cristalino	49
2.10.1 Configuraciones electrónicas en complejos octaédricos	53
2.10.2 Complejos tetraédricos y cuadrado-planos	55
2.10.3 Explicación de los colores en los complejos de los metales de Transición	56
2.10.4 Configuración electrónica del catión Fe^{3+}	57
2.11 Nanotecnología	57
2.11.1 Importancia de la nanotecnología	58
2.11.2 Métodos generales de la nanotecnología	59
2.11.3 Impacto económico y social de la nanotecnología	61

CAPITULO III “MÉTODO DE PREPARACIÓN Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN”

3.1 Método sol-gel	63
3.2 Técnicas de caracterización	64
3.2.1 Difracción de rayos X	65
3.2.1.1 Método de polvos	66
3.2.1.2 Ecuación de Scherrer	69
3.2.2 Espectroscopía de UV-visible	70
3.2.2.1 Reflectancia difusa	73
3.2.3 Microscopía electrónica de transmisión	75
3.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido	77

CAPÍTULO IV “TRABAJO EXPERIMENTAL”

4.1 Síntesis de Hematita	80
4.2 Síntesis de ZnAl_2O_4	81
4.2.1 Preparación de la solución sólida $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$ $0 \leq x \leq 2$	82
4.3 Equipos	84
4.3.1 Difracción de rayos X	84
4.3.2 Espectroscopia de UV-visible	84
4.3.3 Microscopia electrónica de transmisión	84
4.3.4 Microscopia electrónica de barrido	84

CAPÍTULO V “DISCUSIÓN Y RESULTADOS”

5.1 Identificación de estructuras cristalinas	85
---	----

5.1.1 Síntesis e identificación de la Hematita	85
5.1.2 Síntesis e identificación de $ZnAl_2O_4$	86
5.1.3 Síntesis e identificación de la solución sólida de $Zn(Al_2Fe_{2-x})O_4$, para $x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$ y 2.0	87
5.2 Espectroscopía de UV-Visible	92
5.3 Imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución	98
5.4 Resultados experimentales	99
5.5 Pigmentos obtenidos	100
CONCLUSIONES	101
APÉNDICE A	103
APÉNDICE B	104
APÉNDICE C	106
APÉNDICE D	108
APÉNDICE E	110
REFERENCIAS DOCUMENTALES	115

INTRODUCCION

La experiencia que tenemos del color procede de una vasta variedad de fuentes tanto naturales como sintéticas. El color se incorpora a diferentes materiales por medio de sustancias denominadas tintes y pigmentos. La diferencia esencial entre estos dos tipos de colorantes es que los tintes son compuestos coloreados solubles, que son aplicados principalmente a materiales textiles en una disolución acuosa, mientras que los pigmentos son compuestos insolubles incorporados mediante un proceso de dispersión de productos tales como las pinturas, las tintas de imprenta y los plásticos, entre otros. Los pigmentos inorgánicos naturales y sintéticos producidos y comercializados como polvos finos son una parte integral de la industria cerámica. No solamente sirven para aspectos decorativos sino que son protectores de los cuerpos en donde se aplican.

En todas estas aplicaciones, los pigmentos se encuentran dispersos y no se disuelven en los medios a los cuales imparten color, sirven para colorear productos cuyos procesos de manufactura involucran temperaturas elevadas, productos como: porcelanas, vidrios, cementos, plásticos, cosméticos, crayones y lápices para colorear, tintas impresoras, etc.

Generalmente se aplican a través de esmaltes y en el caso de porcelanas forman recubrimientos. Las propiedades más importantes que deben presentar los pigmentos son: estabilidad térmica y química a altas temperaturas y deben ser inertes a ambientes ácidos y alcalinos. Estos requisitos limitan los pigmentos cerámicos a un número muy pequeño de sistemas químicos.

Actualmente existe un gran interés dentro de la industria cerámica por desarrollar pigmentos térmicamente más estables que presenten tonalidades rojas intensas y que sean acordes con requerimientos ambientales.

El trabajo de esta tesis se enfoca hacia el desarrollo de pigmentos cerámicos rojos intensos libres de cadmio y selenio, los cuales son muy escasos.

El único pigmento comercial rojo intenso es el sulfo-selenuro de cadmio, pero su uso se encuentra limitado por su baja estabilidad térmica, se descompone aproximadamente a

600°C, y el otro inconveniente que presenta es la alta toxicidad de los materiales usados en su manufactura.

El catión Fe^{3+} se caracteriza por impartir color rojo a matrices inorgánicas con estructuras cristalinas de corundum y espinela, de hecho el óxido de hierro Fe_2O_3 denominado hematita es de color rojo, sin embargo cuando se aplica sobre porcelana, vidrio o plástico imparte un color rojizo oscuro.

En la búsqueda de los rojos intensos, en este trabajo de tesis se sintetizaron el óxido de hierro Fe_2O_3 (Hematita), y una serie de compuestos de la solución sólida $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$ para $0 \leq x \leq 2$, en forma nanoestructurada, en donde el compuesto ZnAl_2O_4 se utiliza como una estructura huésped a la cual se le insertan cationes de Fe^{3+} , el zinc aluminato no presenta color como tal, sin embargo cuando en su estructura cristalina se introducen iones Fe^{+3} , sustituyendo al Al^{+3} , se obtiene una gama de colores rojos; cuya síntesis se realizó mediante el método de sol-gel, partiendo de soluciones acuosas de sales metálicas, generando un cambio de pH en la solución obteniendo un gel, el cual se sometió a diferentes tratamientos térmicos para obtener el producto deseado.

El desarrollo del color en pigmentos se debe a su composición química, a su estructura cristalina y a la distribución del tamaño de partícula que presenten, específicamente en óxidos de metales de transición se debe a transiciones electrónicas en orbitales *d* incompletos.

La principal propiedad que presentan las nanoestructuras es su gran área superficial, esta propiedad hace que los pigmentos se desarrollen tecnológicamente de mejor manera, al no presentar una gran aglomeración y poder impartir color con menor cantidad de pigmento.

De la misma manera presentan cambios en la intensidad del color y en el color mismo, las bandas de absorción presentan corrimientos a la región UV del espectro electromagnético.

Las técnicas de caracterización que se usarán son: *Difracción de rayos X*, por el método de polvos; que es una herramienta analítica que permite la identificación "inequívoca"

de pigmentos inorgánicos en forma cristalina en muestras muy pequeñas. Los ángulos y la intensidad de las difracciones y reflexiones se registran e interpretan por comparación con datos de referencia. *Espectroscopía de UV-Visible*; es una herramienta analítica que mide la absorción de la luz, en la región visible y ultravioleta. *Microscopía electrónica* de transmisión o de barrido; que es una herramienta analítica que permite aumentar una imagen hasta 100,000 veces. El registro de las interacciones de los electrones con las muestra crean una imagen que permite visualizar en la superficie rasgos extremadamente pequeños.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Sintetizar pigmentos cerámicos nanoestructurados de color rojo a base de Fe_2O_3 (Hematita) y una solución sólida del tipo $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$ para $0 \leq x \leq 2$, usando el método sol-gel.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Caracterizar sus estructuras cristalinas mediante Difracción de Rayos X (Método de polvos).
- Determinar sus propiedades ópticas mediante Espectroscopia UV-visible (Método de reflectancia difusa).
- Estudiar su morfología mediante Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión.
- Visualizar sus aplicaciones como pigmentos cerámicos de color rojo.

CAPITULO I “ANTECEDENTES DE PIGMENTOS CERÁMICOS”

1.1 Historia



Naturalmente los pigmentos inorgánicos han sido conocidos desde tiempos prehistóricos. Más de 60 000 años atrás, el ocre natural se utilizó en la Edad de Hielo como material para colorear. Alrededor del 2 000 a. C., el ocre natural se quemaba a veces con mezclas de minerales de manganeso para producir el rojo, violeta, negro y pigmentos para la cerámica.

Un primer apogeo en uso y selección de colorantes adecuados se produjo ya en el antiguo Egipto en donde la mayoría de los pigmentos empleados eran inorgánicos. Sin embargo, prendas de vestir de aquella época revelan que ya en el año 2 500 a. C. se utilizaba el índigo azul y el rojo alizarina, extraído de la rubia. Durante siglos, este rojo luminoso, también conocido como rojo turco o *rubia tictorum*, fue el único colorante rojo resistente a la luz. Un costoso y complicado proceso de secado, que aún sigue sin ser comprendido en todos sus detalles fisicoquímicos, se utilizó en toda la región de Oriente próximo para la coloración del algodón.

También desde la antigüedad se utiliza un derivado del índigo: el púrpura, extraído de las secreciones de las glándulas de los caracoles púrpuras provenientes del Mediterráneo. Para obtener un solo gramo de este colorante era necesario sacrificar aproximadamente 10 000 caracoles. En consecuencia éste estaba reservado a los ricos y a la nobleza, incluidos emperadores y reyes; que ya se conocía en los inicios del año 1 500 a. C., y para el año de 1909 fue definido por P. Friedländer como 6,6'-dibromo-índigo. Al igual que el índigo (*sintetizado por primera vez en 1878 por A. V. Bayer*) y el púrpura es uno de los llamados colorantes tina, que mediante agentes reductores son transformados en una formas solubles.

En el Nuevo Mundo se elaboró a partir del índigo el primer pigmento de alto rendimiento (*HPP, en inglés: High Performance Pigment*): almacenado en paligorskita, un mineral arcilloso y fibroso, rico en magnesio, el colorante es anclado de forma fija mediante la formación de puentes de hidrógeno, transformándose en una forma

especialmente estable. El azul turquesa luminoso obtenido de esta forma, fue empleado por los mayas, en particular para murales, y adquirió renombre mundial como azul maya; este pigmento de la época precolombiana fue utilizado en Centroamérica hasta bien entrado el siglo XX. Este material de estructura nano, mantiene el color estable durante siglos incluso bajo las condiciones climatológicas más adversas, es resistente a la biocorrosión, los ácidos minerales, los álcalis, los disolventes, así como a agentes oxidantes y reductores.

La industria del pigmento se inició en el siglo XVIII, con productos como el azul de Berlín (1704), azul de cobalto (1777) y amarillo de cromo (1778). En el siglo XIX, ultramar, de verde Guignet, pigmentos de cobalto, óxido de hierro y el cadmio se desarrollaron en rápida sucesión [1].

Los pigmentos inorgánicos naturales obtenidos principalmente de fuentes minerales, se han utilizado como colorantes desde los tiempos prehistóricos y unos pocos, especialmente los óxidos de hierro, son aún de cierta importancia en la actualidad. El origen de la industria de los pigmentos inorgánicos sintéticos se remonta a los productos rudimentarios producidos por los antiguos egipcios, que preceden en muchos siglos a la industria de los colores sintéticos. El abanico de los pigmentos inorgánicos modernos fue desarrollado, en su mayor parte, a lo largo del siglo XX y abarca los pigmentos blancos, de los cuales, el más importante es el dióxido de titanio, los pigmentos negros, especialmente el negro de humo, y los pigmentos coloreados de una variedad de familias químicas, que incluyen los óxidos (por ejemplo, de hierro o de cromo), los sulfuros de cadmio, los cromatos de plomo y los estructuralmente más complejos azul ultramar y azul de Prusia [2].

1.2 Definición de un Pigmento Cerámico

La palabra “pigmento” es del origen latino (pigmentum) y originalmente denota un color en el sentido de una materia colorante, pero posteriormente se amplió para indicar la decoración de color. En la Baja Edad Media, la palabra también se utilizó para todo tipo de planta y extractos vegetales, especialmente los utilizados para colorear.

El significado moderno asociado con la palabra pigmento se originó en el siglo XX. Entonces podemos definir “pigmento”, como una sustancia compuesta de pequeñas partículas que son prácticamente insolubles en el medio que se aplica, ya sea para

colorear, para proteger o por sus propiedades magnéticas. (*cabe mencionar que tanto pigmento como colorante se incluyen de manera general en el término “materiales para colorear”*). Además, un pigmento es un material colorante sólido, finamente dividido, esencialmente insoluble en su medio de aplicación. Los pigmentos se utilizan principalmente para dar color a las pinturas, las tintas de imprenta y los plásticos. En la mayoría de los casos, la aplicación de los pigmentos supone su incorporación a un medio líquido, por ejemplo una pintura o una tinta húmeda o a un material termoplástico fundido, mediante un proceso de dispersión en el que los cúmulos o aglomerados de las partículas del pigmento se disgregan en partículas primarias y pequeños agregados. A continuación se obtiene un sólido a partir del medio pigmentado, ya sea por evaporación del disolvente, por solidificación física o por polimerización y las partículas de pigmento individuales quedan fijadas mecánicamente en la matriz polímera sólida.

Los pigmentos se incorporan para modificar las propiedades ópticas del sustrato, siendo la consecuencia más obvia de proporcionarle color. Sin embargo, no es la única función óptica de un pigmento. El pigmento también se puede necesitar para proporcionar opacidad, especialmente en las pinturas, que generalmente se diseñan para cubrir la superficie sobre la que se aplican [1].

1.3 Propiedades físicas y químicas de los pigmentos

Las propiedades químicas de un pigmento marcan su comportamiento frente a los agentes externos y frente al medio que lo rodea. De su comportamiento químico se deducen las reacciones que le son propias para su identificación, siempre que éstas no sean comunes a demasiados pigmentos a la vez. De todas las propiedades físicas y químicas nos interesarán aquellas que puedan ser detectadas a simple vista, sin la intervención de técnicas instrumentales, con el fin de facilitar la comprensión rápida de la química y la física de los pigmentos.

La solubilidad de pigmentos es una propiedad química que depende básicamente de la naturaleza del propio pigmento y, en segundo término, del medio en el que se pretende ensayar su solubilidad, normalmente en agua, como medio de disolución universal. La acidez o basicidad de un pigmento no depende ya de su propia naturaleza solamente, sino de una segunda sustancia con la que se compara. La capacidad oxidante o reductora

también es una propiedad que depende de la naturaleza de los pigmentos y de otras sustancias que con ellos entren en contacto.

No siempre es posible predecir la historia química que tendrá un pigmento en contacto con el entorno que se somete, pues algunos procesos no se encuentran evaluados y, por otra parte, concurre una cantidad relativamente elevada de variables y parámetros que hacen muy difícil la predicción teórica. En tales casos, se dice que el tiempo resuelve estos conflictos, pero en un sentido no termodinámico [3].

1.4 Características generales de los pigmentos

Las moléculas de los pigmentos, son cuidadosamente diseñadas para asegurar que presenten un conjunto de propiedades adecuadas para una aplicación concreta. Los requisitos obvios, para éstos son que deben poseer los colores deseados, en términos de matiz, intensidad y brillo, además de un conjunto apropiado de propiedades de solidez. Las propiedades de solidez se refieren a la capacidad de un pigmento para resistir el cambio de color cuando sea expuesto a ciertas condiciones tales como la luz, la intemperie, el calor, el lavado y los disolventes, o a los agentes químicos tales como los ácidos y los álcalis. Los pigmentos tienden a ser materiales colorantes versátiles que requieren una menor adaptación para cada aplicación concreta, es decir, los pigmentos están simplemente diseñados para resistir la disolución en disolventes con los que puedan entrar en contacto en sus aplicaciones para pinturas, las tintas de imprenta o los plásticos entre otros.

Muchas de las características generales de los pigmentos blancos, tienen el mismo significado cuando son referidas a los pigmentos de color. Estas características, influyen el volumen por peso, la absorción de aceite y reactividad de los vehículos. Sin embargo, el índice de refracción de un pigmento de color en raras ocasiones se considera, ya que su poder cubriente está afectado más fundamentalmente por la absorción de la luz y por la difracción de ella [4]. Los pigmentos de color son controlados a través de las siguientes características:

a) Resistencia a la luz

La mayoría de los pigmentos de color tienen una buena resistencia a la luz, pero algunos experimentan cierto cambio cuando se utilizan en el exterior, o cuando se encuentran

expuestos a una fuerte luminosidad. El cambio de color puede ponerse de manifiesto, bien en forma de una decoloración, como un oscurecimiento, o bien simplemente por un cambio en la tonalidad inicial. En general, los pigmentos inorgánicos y en particular los óxidos metálicos, tienen una resistencia a la luz superior a los pigmentos orgánicos, especialmente cuando son utilizados en mezclas diluidas con blancos.

b) Flotaciones y formación de estrías

Cuando se utilizan en una misma formulación dos o más pigmentos de color, puede existir una cierta tendencia a producirse diferencias de color entre la superficie y la masa de fondo del recubrimiento, o bien un color del todo no uniforme y con formación de estrías en la superficie del mismo; siguiendo las definiciones del *Paint and Varnish Production Clubs*, estos fenómenos son denominados flotaciones o estriados, respectivamente, la palabra flotación (flooding) se utiliza para designar un cambio de color uniforme que tiene lugar en una película de pintura húmeda, después de su aplicación y causado por la segregación hacia la superficie de cualquiera de los pigmentos presentes en la composición; la palabra estriado (floating) se utiliza para designar una distribución irregular de una mezcla de pigmentos, presentes en una película y después de la aplicación de la misma, formando usualmente estrías o distribuciones celulares [4].

c) Estabilidad a las temperaturas de horneado

Teniendo en cuenta que los pigmentos de color son utilizados en gran variedad de acabados industriales, deben presentar un mínimo o ningún cambio en su color durante el tiempo de estufado y a las temperaturas especificadas para el secado de estos productos. Estas temperaturas de secado son generalmente las siguientes:

60 min a 80 – 120° C
45 min a 120 – 140° C
30 min a 140 – 150° C
15 min a 150 – 170° C
10 min a 170 – 210° C

Naturalmente estos márgenes de temperatura pueden variar ampliamente de acuerdo con los requerimientos específicos que se tengan en cada caso. El tiempo es un factor importante, ya que la velocidad en el cambio de color de un pigmento determinado a

una temperatura específica puede ser lo suficientemente lenta como para permitir su utilización si el tiempo de secado no es demasiado largo [4].

d) Resistencia a ácidos y álcalis

Hay una considerable variación en el comportamiento de los pigmentos de color en cuanto a sus resistencias frente a los ácidos y álcalis. Algunos pigmentos de este tipo son muy resistentes dentro de un margen amplio del pH; mientras que otros, no son afectados por los ácidos, son destruidos por los álcalis o viceversa. La resistencia a los ácidos varía según la fuerza del ácido, tipo de éste (mineral u orgánico) y tiempo de contacto. En forma similar la resistencia de los diferentes tipos de pigmentos de color a los álcalis varía según la fuerza, concentración, tipo de álcali y tiempo de contacto con él [4].

e) Facilidad del moldeado

Algunos pigmentos son hidrofílicos y pueden resultar fácilmente humectados por el agua, mientras que otros de carácter organofílico (hidrofóbicos) se humectan con mayor facilidad por líquidos orgánicos, existiendo incluso un tercer grupo con superficie neutra que muestra una afinidad similar hacia el agua o los aceites. Durante el proceso de fabricación de los pigmentos puede adicionarse a las pastas acuosas de los mismos y antes del filtrado y del secado, materiales tensoactivos que mejoren su facilidad de dispersión en los vehículos orgánicos por conferir a la superficie del pigmento carácter organofílico más acusado, además de reducir las fuerzas de atracción entre las partículas del pigmento consigo mismas, de tal forma que no tienden a formar agregados duros, sino más blandos y más fácilmente disgregados durante la operación de dispersión que tiene lugar durante la fabricación de una pintura [4].

1.5 Poder colorante y cubriente de los pigmentos

El poder colorante es la capacidad de un pigmento de alterar la apariencia cromática de otro pigmento.

Por tanto, llamamos poder colorante:

- A la capacidad de un pigmento blanco para aclarar pigmentos grises, negros o de colores, (poder de aclarado).
- A la capacidad de un pigmento de color para dar color a un pigmento blanco.
- A la capacidad de un pigmento negro para oscurecer un pigmento blanco.

Entonces el poder colorante de un pigmento aumenta al disminuir el tamaño de las partículas. Se designa como capacidad cubriente de un pigmento a su propiedad de

hacer invisible, en estado de capa seca, el fondo sobre el cual se ha aplicado [5]. Los pigmentos deben reunir los siguientes requerimientos básicos:

a) Termoestable.

Es decir, tiene una estructura cristalina estable a elevadas temperaturas. Según su estabilidad, podemos distinguir entre pigmentos de baja temperatura y de alta temperatura. Los primeros son utilizables en decoración de vajilla doméstica en segunda o tercera cocción, revestimiento cerámico o incluso pavimento de gres. Los de elevada temperatura se utilizan para cerámica fina, loza, y porcelana así como en monococción, en decoración bajo cubierta [6,7].

b) Insoluble en la matriz vítrea.

El pigmento se añade a un esmalte cerámico de naturaleza básicamente vítrea y ha de mantener su entidad estructural en la cocción produciendo la coloración homogénea en la matriz.

c) No modificar las propiedades de la matriz.

El pigmento ha de ser un material con buenas propiedades físicas que no modifiquen las características de resistencia mecánica a la abrasión, al agrietamiento y a los agentes atmosféricos, así como al ataque a ácidos y bases de la matriz. Desde el punto de vista estructural un pigmento cerámico está integrado por una red cristalina huésped donde se integra el componente pigmentante o cromóforo (normalmente un catión de transición) y los posibles componentes modificadores que confieren o reafirman las propiedades pigmentantes tales como el rendimiento del color o la tonalidad. Los sistemas cromóforos pueden ser simples o compuestos. Los simples, que en su composición química aparecen iones de los elementos de transición que introducidos como óxidos en la composición de un vidrio o un esmalte pueden colorearlo. Los sistemas compuestos, en cambio, presentan estos iones colorantes integrados en una estructura cristalina como granate, espinela, zircón, piroxeno, entre otros [6,7].

1.6 Clasificación de los pigmentos

1.6.1 Clasificación por color

Una primera clasificación de los pigmentos cerámicos está basada en el color que estos materiales rinden, que podríamos resumir en la figura 1.1. Estos criterios de clasificación no parecen adecuados desde el punto de vista básicamente químico o estructural de los pigmentos, a partir de los que es necesario plantear unos criterios de clasificación más adecuados [6,7].

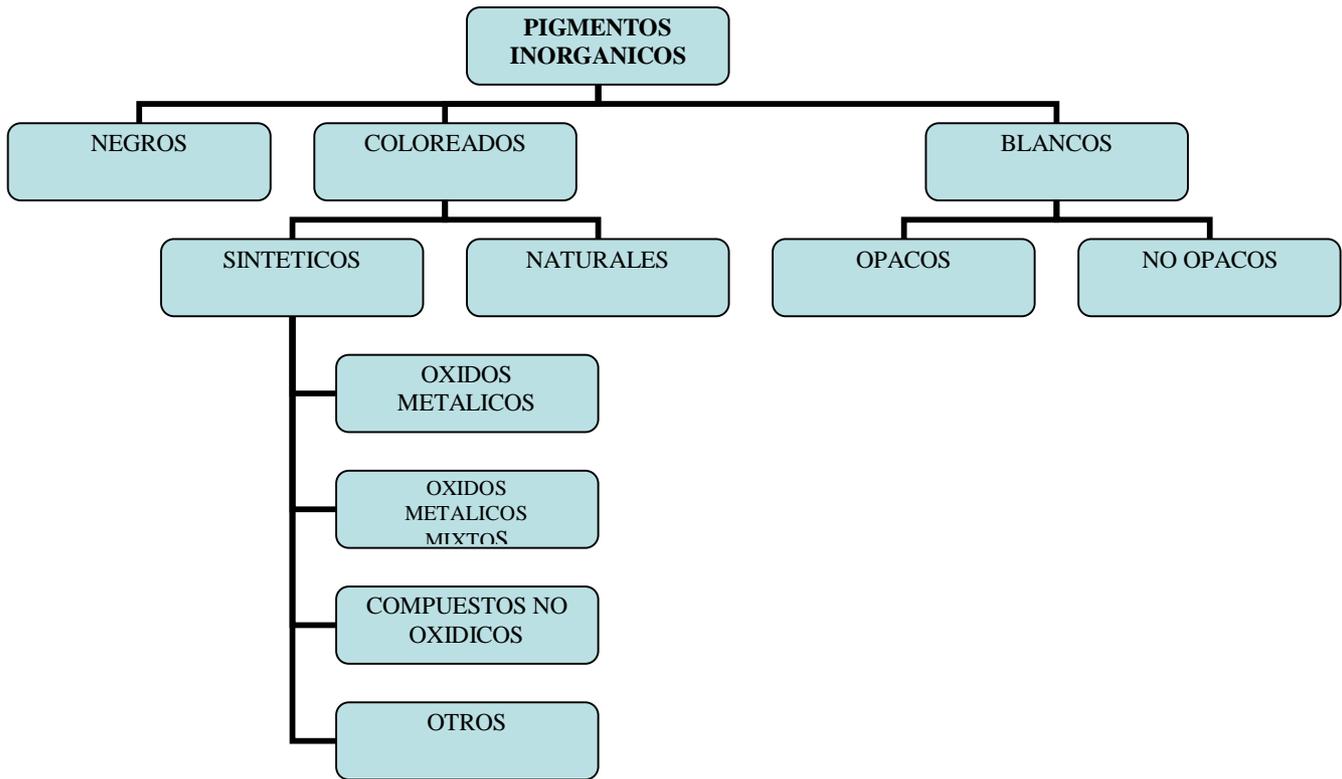


Fig. 1.1 Clasificación de pigmentos cerámicos según el color

1.6.2 Clasificación por forma cristalina

W. D. Evans (1968) ofreció una clasificación sistemática de los pigmentos basada en la estructura cristalina, de manera similar a la figura 1.2. Por la forma física de cómo se produce la coloración en el esmalte, podemos dividirlos en colores solubles y colores insolubles; los solubles se producen por iones de elementos de transición y dan esmaltes coloreados transparentes, en los que influye el propio color del soporte cerámico. Los insolubles se obtienen mediante compuestos que presenten una gran inercia a la disolución en el esmalte quedando en suspensión dispersada en éste. Estos colores insolubles se dividen, según Evans, en colores producidos por metales, por compuestos no óxidos y por óxidos, tal y como se presenta a continuación [6,7].

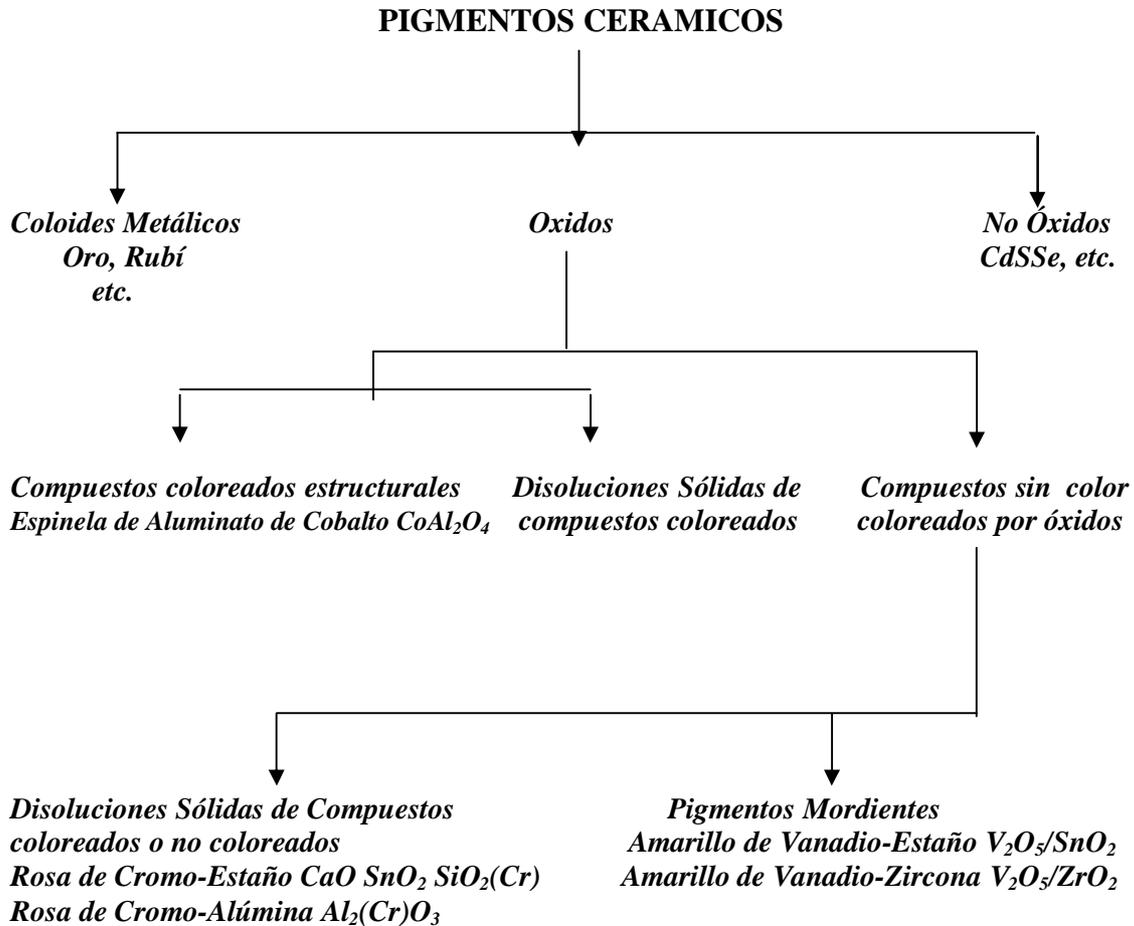


Figura 1.2 Clasificación de pigmentos cerámicos de Evans

La coloración por metales se da por su estado coloidal en el esmalte o el vidrio. Cuando el tamaño de partícula de estos coloides es del orden de la longitud de onda de la luz incidente, hay difusión y transmisión, y según el tamaño, dispersan unas radiaciones y dejan pasar a otras.

De los pigmentos que no se basan en óxidos, podemos decir que se utilizan más en vidrio que en cerámica. En el vidrio se utilizan los sulfuros de antimonio (rojo), de molibdeno (verdes), de hierro (marrón), de telurio (púrpura), de fósforo (rojo), de carbono (ámbar), etc. [6,8].

1.6.3 Clasificación química

En términos químicos, los pigmentos se clasifican adecuadamente en inorgánicos y orgánicos, estos dos amplios grupos de pigmentos son industrialmente de una importancia aproximadamente comparable. En general los pigmentos inorgánicos son capaces de proporcionar una resistencia excelente al calor, a la luz, a la intemperie, a los

disolventes y a los productos químicos, y en estos aspectos pueden ofrecen ventajas técnicas sobre la mayoría de los pigmentos orgánicos. Por otra parte, carecen de la intensidad y viveza del color de los pigmentos orgánicos típicos. Los pigmentos orgánicos se caracterizan por una intensidad y una viveza de color alta, aunque ofrecen unas propiedades de solidez algo variables. Sin embargo, hay una serie de pigmentos orgánicos de un comportamiento extraordinario que muestran una excelente estabilidad al mismo tiempo que conservan sus propiedades de color superiores, aunque tienden a ser bastantes caros. La capacidad para proporcionar opacidad o transparencia, constituye una diferencia más entre los pigmentos inorgánicos y orgánicos. Los pigmentos inorgánicos son en general, materiales con un índice de refracción alto, capaces de dar una elevada opacidad, mientras que los orgánicos poseen un índice de refracción bajo y, por consiguiente, son transparentes.

Se puede considerar que la fabricación de un pigmento consta de dos fases diferentes: *la primera* de ella es la secuencia de las reacciones químicas en las que se forma un pigmento; *la segunda fase*, que puede transcurrir al mismo tiempo que la secuencia de síntesis o que puede implicar tratamientos posteriores específicos, asegura que el pigmento se obtenga en la forma física óptima. Esto puede incluir, por ejemplo, el desarrollo de la forma cristalina apropiada, el control de la distribución del tamaño del grano y la modificación de las superficies de las partículas. Habitualmente, los pigmentos orgánicos se preparan con un tamaño de partícula tan fino como sea técnicamente posible para dar una intensidad de color y una transparencia máxima. Por el contrario, el tamaño de la partícula de muchos pigmentos inorgánicos se controla cuidadosamente para proporcionar la máxima opacidad. Normalmente, se hace uso de tratamientos de las superficies para mejorar el comportamiento de los pigmentos. Por ejemplo el tratamiento de las superficies con agentes surfactantes orgánicos pueden conducir a una mejora en la facilidad de su dispersión en medios de aplicación orgánicos, mientras que el recubrimiento de las partículas con óxidos inorgánicos, tales como la sílice puede ser aprovechado para aumentar la solidez a la luz y la estabilidad química de ciertos pigmentos inorgánicos [2].

1.6.4 Clasificación estructural (DCMA)

La mayoría de los pigmentos óxidos se presentan en forma de cristales de silicatos, espinelas, granates, rutilos, entre otros. Una clasificación racional de estos materiales se

hizo necesaria por los requerimientos de la *Toxic Substances Control Act*, ley americana 94-469, que incluye todas las sustancias químicas, sean tóxicas o no, que son manufacturadas y procesadas en EE. UU. El problema básico era como nombrar, para identificar los productos de la industria de pigmentos cerámicos, con el fin de cumplir las exigencias del inventario de la *TSCA (Acta de control de sustancias tóxicas, Toxic Substances Control Act)*. Por eso, en septiembre de 1977, representantes de los productores americanos de pigmentos cerámicos, reunidos bajo los auspicios de la *Dry Colors Manufactures Ass.*, un grupo de trabajo denominado *Metal Oxide and Ceramic Colors Subcommittee of DMCA (Asociación de manufactureros de colores secos, Dry Colors Manufacturer's Association)*. *Ecology Committee*, se reunieron para desarrollar una terminología uniforme. Esta clasificación identifica numéricamente cada una de las categorías mediante un código de tres cifras. La primera cifra, que va desde el 1 al 14, identifica el grupo estructural o mineralógico, el segundo del 01 al 44, especifica los elementos químicos que contiene la estructura y el tercero va del 1 al 9 indicando el color que produce dicho colorante. En la figura 1.3 son presentados los códigos de colores de la norma DCMA [9,10].

Número DCMA Nombre y estructura cristalina

1-01-4	<i>I. Badeleyita</i> badeleyita amarilla de circonio-vanadio, (Zr,V)O ₂
2-02-1	<i>II. Borato</i> Borato púrpura de cobalto-magnesio, (Co,Mg) ₂ B ₂ O ₅
3-03-5	<i>III. Corindón-Hematita</i> corindón rosa de cromo-alúmina, (Al,Cr) ₂ O ₃
3-04-5	corindón rosa de manganeso-alúmina, (Al,Mn) ₂ O ₃
3-05-3	hematita verde oscura de cromo
3-06-7	hematita marrón de hierro
4-07-3	<i>IV. Granate</i> granate verde victoria, Ca ₃ Cr ₂ (SiO ₄) ₃
5-08-2	<i>V. Olivino</i> olivino azul de silicato de cobalto, Co ₂ SiO ₄
5-45-3	olivino verde de silicato de níquel, Ni ₂ SiO ₄
6-09-8	<i>VI. Periclasa</i> periclasa gris de cobalto-níquel, (Co,Ni)O
7-10-2	<i>VII. Fenacita</i> fenacita azul de silicato de cobalto-cinc, (Co,Zn) ₂ SiO ₄
8-11-1	<i>VIII. Fosfato</i> fosfato violeta de cobalto, Co ₃ (PO ₄) ₂
8-12-1	fosfato violeta de cobalto-litio, LiCoPO ₄
9-13-4	<i>IX. Priderita</i> priderita amarillo-verdosa, Ba ₃ Ni ₂ Ti ₁₇ O ₃₉
10-14-4	<i>X. Pirocloro</i> pirocloro amarillo de antimoniato de plomo, Pb ₂ Sb ₂ O ₇
11-15-4	<i>XI. Rutilo-Casiterita</i> rutilo amarillo de níquel, titanio y antimonio, (Ni,Ti,Sb)O ₂
11-16-4	rutilo amarillo de níquel, titanio y niobio, (Ni,Ti,Nb)O ₂
11-17-6	rutilo ante de titanio, cromo y antimonio, (Ti,Cr,Sb)O ₂
11-18-6	rutilo ante de titanio, cromo y niobio, (Ti,Cr,Nb)O ₂
11-19-6	rutilo ante de titanio, cromo y wolframio, (Ti,Cr,W)O ₂
11-20-6	rutilo ante de titanio, manganeso y antimonio, (Ti,Mn,Sb)O ₂
11-21-8	rutilo gris de titanio, vanadio y antimonio, (Ti,V,Sb)O ₂
11-22-4	casiterita amarilla de estaño-vanadio, (Sn,V)O ₂
11-23-4	casiterita roja de cromo-estaño, (Sn,Cr)O ₂
11-24-8	casiterita gris de estaño-antimonio, (Sn,Sb)O ₂
11-46-7	rutilo marrón de Ti-Sb-Cr-Mn, (Ti,Sb,Cr,Mn)O ₂
11-47-7	rutilo marrón de titanio, niobio y manganeso, (Ti,Nb,Mn)O ₂
12-25-5	<i>XII. Esfena</i> esfena carmín de estaño-cromo CaSnSiO ₅ ·Cr ₂ O ₃
13-26-2	<i>XIII. Espinela</i> espinela azul de aluminato de cobalto, CoAl ₂ O ₄
13-27-2	espinela gris-azul de estannato de cobalto, Co ₂ SnO ₄
13-28-2	espinela azul de aluminato de cobalto y cinc, (Co,Zn)Al ₂ O ₄
13-29-2	espinela verde-azul de cromo.aluminato de cobalto, Co(Al,Cr) ₂ O ₄
13-30-3	espinela verde de cromato de cobalto, CoCr ₂ O ₄
13-31-3	espinela verde de titanato de cobalto, Co ₂ TiO ₄
13-32-5	espinela rosa de cromo de cromo-aluminato de cinc, Zn(Al,Cr) ₂ O ₄
13-33-7	espinela marrón de hierro-cromo, Fe(Fe,Cr) ₂ O ₄
13-34-7	espinela marrón de titanato de hierro, Fe ₂ TiO ₄
13-35-7	espinela marrón de ferrita de níquel, NiFe ₂ O ₄
13-36-7	espinela marrón de ferrita de cinc, (Zn,Fe)Fe ₂ O ₄
13-37-7	espinela marrón de cromita de cinc-hierro, (Zn,Fe)(Fe,Cr) ₂ O ₄
13-38-9	espinela negra de cromita de cobre, CuCr ₂ O ₄
13-39-9	espinela negra de hierro-cobalto, (Fe,Co)Fe ₂ O ₄
13-40-9	espinela negra de cromita de cobalto-hierro, (Fe,Co)(Fe,Cr) ₂ O ₄
13-41-9	espinela negra de ferrite de manganeso, (Fe,Mn)(Fe,Mn) ₂ O ₄
13-48-7	espinela marrón de manganeso, hierro y cromo, (Fe,Mn)(Fe,Mn,Cr) ₂ O ₄
13-49-2	espinela azul de aluminio, estaño y cobalto, (Sn,Co)(Al,Co) ₂ O ₄
13-50-9	espinela negra de níquel, hierro y cromo, (Ni,Fe)(Fe,Cr) ₂ O ₄
13-51-7	espinela marrón de cinc, cromo y manganeso, (Zn,Mn)(Mn,Cr) ₂ O ₄
14-42-2	<i>XIV. Circón</i> circón azul de circonio-vanadio, (Zr,V)SiO ₄
14-43-4	circón amarillo de praseodimio-circonio (Zr,Pr)SiO ₄
14-44-5	circón rosa de hierro-circonio, (Zr,Fe)SiO ₄

Figura 1.3. Clasificación estructural de pigmentos cerámicos de la DCMA.

1.6.5 Clasificación de los colorantes

Los colorantes pueden ser clasificados de un modo útil de dos distintas: o bien conforme a su estructura química o bien según el método de aplicación. La obra de

referencia más importante que trata de la clasificación de los tintes y los pigmentos es el *Color Index (Indice de Colores)*, una publicación editada por la Society of Dyers and Colourists, con sede en Bradford (Inglaterra). Esta colección de volúmenes proporciona un listado completo de los tintes comerciales y los pigmentos conocidos, y es actualizada periódicamente.

Cada colorante recibe un Nombre Genérico C. I., el cual incorpora su clase de aplicación, el matiz y un número, que refleja simplemente el orden cronológico en que los colorantes fueron introducidos comercialmente. Es extremadamente útil que este sistema de nomenclatura para los tintes y los pigmentos esté aceptado más o menos universalmente por todos los implicados en su manufactura y aplicación. El *Color Index* proporciona para cada tinte y pigmento información valiosa sobre los métodos de aplicación y su rango de propiedades de solidez.

Según el método de clasificación química, los colorantes se agrupan de acuerdo con ciertas características estructurales químicas comunes. Los tintes y pigmentos orgánicos más importantes, en orden aproximadamente decreciente de importancia, pertenecen a las familias químicas azo ($-N=N-$), carbonilo ($C=O$, incluyendo las antraquinonas), ftalocianina, ion arilcarbonio (incluyendo los trifenilmetinos), sulfuro, polimetino y nitro. [2]

1.6.6 Clasificación por consideraciones químicas y de color (Pigmentos coloridos)

Como se indicó anteriormente los pigmentos inorgánicos se pueden clasificar desde diversos puntos de vista. La siguiente tabla 1.1 muestra una clasificación, basada en consideraciones químicas y de color. [1]

Tipos de pigmentos	Definición
Blancos	El efecto óptico es causado por la dispersión ligera no selectiva (dióxido de titanio y óxido de zinc).
Coloridos	El efecto óptico es causado por la absorción de la luz en la región visible. (los pigmentos rojos y amarillos de óxido de cadmio, los pigmentos del azul ultramar, el amarillo del cromo, el azul del cobalto).
Negros	El efecto óptico es causado por la absorción ligera no selectiva (pigmento del negro de carbón, óxido de hierro negro).
De lustre	El efecto óptico es causado por la reflexión.
De efecto del metal	La reflexión regular ocurre en las plaquetas principalmente planas y paralelas del pigmento. (escamas del aluminio).
Nacreous (nacarados)	La reflexión regular ocurre en las plaquetas altamente refractivas del pigmento (dióxido titanio en la mica).
Interferencia	El efecto óptico de los pigmentos coloridos del lustre es causado principalmente por el fenómeno de interferencia. (óxido del hierro en la mica).
Luminiscentes	El efecto óptico es causado por la capacidad de absorber la radiación y de emitirla como luz de una longitud de onda más larga. (rodaminas, aminonaftalimidias y las cumarinas)
Fluorescentes	La luz de una longitud de onda más larga se emite después de la excitación sin retraso. (sulfuro plata-dopado de zinc).

Tabla 1.1 Clasificación, basada en consideraciones químicas y de color

1.7 Pigmentos inorgánicos

La química estructural y las propiedades de las familias químicas relevantes de los pigmentos inorgánicos se tratan a continuación, junto con un perfil de los métodos de síntesis más importantes. El color de los pigmentos inorgánicos procede de transiciones electrónicas que son muy variadas en su naturaleza y diferentes de las causantes del color en los colorantes orgánicos. Por ejemplo, pueden incluir transiciones de transferencia de carga, bien sea ligando-metal (por ejemplo en los cromatos de plomo) o bien entre dos metales en estados de oxidación diferentes (como el azul de Prusia). Los colores ultramarinos son debido a la presencia de radicales aniónicos atrapados en la red cristalina. Generalmente los pigmentos inorgánicos muestran una opacidad inherente alta, una propiedad que se puede atribuir al elevado índice de refracción que resulta de la disposición atómica compacta en su estructura cristalina [2].

1.7.1 Pigmentos blancos

Los pigmentos blancos se clasifican adecuadamente como tipos cubrientes o no cubrientes, dependiendo de su capacidad para proporcionar opacidad. El pigmento blanco más importante es el dióxido de titanio (TiO_2 , C.I. Pigment White 6). Encuentra un uso general en las pinturas, los plásticos, las tintas de imprenta, la goma, el papel, las fibras sintéticas, las cerámicas y los cosméticos. Debe su posición industrial dominante a su capacidad para proporcionar un alto grado de opacidad y blancura (una dispersión de luz máxima, con una mínima absorción de luz) y a su estabilidad e inocuidad excelentes.

El sulfuro de zinc (ZnS , C.I. Pigment White 7) y el óxido de antimonio (III) (Sb_2O_3 , C.I. Pigment White 11) son pigmentos cubrientes blancos, que encuentran algunas aplicaciones especializadas, aunque sus índices de refracción más bajo implican que son menos eficientes que el TiO_2 a la hora de producir opacidad. El plomo blanco (carbonato básico de plomo, C.I. Pigment White 1), antiguamente el pigmento cubriente blanco tradicional, prácticamente ha caído en desuso tanto por su inferior comportamiento técnico como por su toxicidad [2].

1.7.2 Óxidos y oxohidróxidos coloreados

Los pigmentos inorgánicos coloreados más importantes son los óxidos de hierro, los cuales proporcionan colores en una gama que se extiende desde amarillo y rojo hasta el marrón y el negro. Se utilizan ampliamente en pinturas, plásticos y materiales de construcción tales como el cemento y el hormigón.

Comercialmente son utilizados los pigmentos de óxidos de hierro tanto sintéticos como naturales. Los óxidos de hierro se encuentran entre los constituyentes principales de algunos minerales más abundantes en la corteza terrestre. Los pigmentos de óxido de hierro naturales se fabrican a partir de yacimientos de naturaleza adecuada sometidos a un proceso de molienda. Los óxidos de hierro naturales, ejemplos de los cuales incluyen el ocre amarillo, las hematitas rojas y la siena o tierra quemada, son materiales baratos que cumplen muchas de las exigencias de la industria del color. El óxido de hierro micáceo es un pigmento natural utilizado en recubrimientos protectores de metales. Sus partículas en forma de escamas forman una lámina en la película de pintura, dando lugar a una superficie reflector que reduce la degradación por irradiación

de la película y actúa de barrera contra la humedad, siendo una ayuda para la protección frente a la corrosión.

Los pigmentos de óxido de hierro sintéticos ofrecen ventajas sobre sus homólogos naturales gracias a su pureza química y al mejor control de su forma física. Se encuentran varios tipos estructurales distintos. Los óxidos de hierro rojos (C. I. Pigment Red 101 y 102) consisten principalmente en óxido de hierro (III) anhidro (Fe_2O_3). Los pigmentos de óxido de hierro amarillos (C. I. Pigment Yellow 42 y 43), aunque con frecuencia se formulan como óxidos de hierro (III) hidratados, quedan mejor representados como oxohidróxidos de hierro (III), $\text{FeO}(\text{OH})$. El componente principal de los pigmentos de óxido de hierro negros es un óxido mixto “no estequiométrico” de Fe (II)/(III). Sin embargo, normalmente se formula como Fe_3O_4 , puesto que los dos estados de oxidación están generalmente presentes en proporciones aproximadamente iguales. Los pigmentos marrones pueden obtenerse de óxido mixto Fe (II)/(III) o de mezclas que contengan Fe_2O_3 y $\text{FeO}(\text{OH})$. Los pigmentos de óxido de hierro se caracterizan en general, por una excelente estabilidad, alta opacidad, baja toxicidad y bajo costo. No obstante, los pigmentos amarillos muestran una estabilidad térmica ligeramente menor a causa de su tendencia a perder agua a temperaturas elevadas, volviéndose en este proceso más rojos debido a la formación de Fe_2O_3 . El color de los pigmentos de óxido de hierro se atribuye principalmente a la absorción de luz como consecuencia de la transferencia de carga ligando-metal, aunque probablemente influida también por la presencia de transiciones *d-d* de campo cristalino. El mayor defecto de los pigmentos de óxido de hierro es la carencia de viveza e intensidad de sus colores [2].

Los óxidos mixtos son un grupo de pigmentos inorgánicos que fueron desarrollados originalmente para su uso en cerámicas pero que, posteriormente, han encontrado una amplia utilidad en los plásticos a causa de sus características sobresalientes de estabilidad térmica y a la intemperie, combinadas con una viveza e intensidad de color moderada. Estructuralmente, se puede considerar que estos pigmentos están formados a partir de redes de óxidos estables. Esto proporciona una gama de colores en los que se conservan las excepcionales características de durabilidad de las estructuras de los cristales anfitriones. Un ejemplo comercial importante de un pigmento de óxido mixto, basado en la red de la espinela, es el azul de aluminato de cobalto (C. I. Pigment Blue 28) normalmente representado como CoAl_2O_4 . Para que exista la formación con éxito

de un óxido mixto, pues se requiere que el catión “extraño” posea un radio iónico adecuado para ser incorporado a su posición en la red, no es imprescindible que presente una valencia parecida a la del ion metálico sustituido. Por ejemplo, un ión metálico de valencia menor puede incorporarse en una red dada siempre que, a su vez, se incorpore un elemento en un estado de oxidación mayor en la cantidad necesaria para mantener la electroneutralidad global. Como por ejemplo, el amarillo de níquel antimonio titanio (C. I. Pigment Yellow 53), un componente importante de la serie, proviene de la estructura del rutilo TiO_2 por una sustitución parcial de iones Ti^{+4} por iones Ni^{+2} , incorporando simultáneamente átomos de antimonio(V), de modo que la proporción Ni/Sb sea de 1:2 [2].

1.7.3 Pigmentos relacionados con sulfuros de cadmio, cromatos de plomo y otros

Los sulfuros y sulfoseleniuros de cadmio proporcionan una serie de colores moderadamente intensos que van desde el amarillo hasta el castaño, pasando por el naranja y el rojo. Son de particular importancia en el coloreado de los termoplásticos, especialmente en los polímeros mecanizables que se procesan a temperaturas altas, a causa de su extraordinaria estabilidad térmica. El sulfuro de cadmio, CdS (C. I. Pigment Yellow 37) es dimorfo, existiendo en las variedades a y b. La gama de matices de los pigmentos comerciales se amplía por formación de disoluciones sólidas. Cuando en la red los iones cadmio son particularmente sustituidos por iones zinc, se originan productos amarillo-verdosos, mientras que la sustitución de azufre por selenio da lugar progresivamente a los sulfoseleniuros naranjas, rojos y marrones (C. I. Pigment Orange 20 y C. I. Pigment Red 108), dependiendo del grado de sustitución.

Los pigmentos de cromato de plomo proporcionan una gama de colores que va desde el amarillo-verdoso hasta el rojo-amarillento pasando por el naranja. Muestran unas propiedades de solidez buenas, una viveza de color notablemente alta para ser pigmentos inorgánicos y una opacidad elevada a un costo relativamente bajo. Anteriormente se encontró que los pigmentos de cromato de plomo mostraban cierta tendencia a oscurecerse, tanto por exposición a la luz, debido a la formación de cromito de plomo, como en lugares de elevada polución atmosférica industrial, debido a la formación de sulfuro de plomo. Estos problemas primitivos fueron superados mediante el tratamiento de las superficies con óxidos, como la sílice, y actualmente la serie moderna de pigmentos muestra una durabilidad excelente. La variación del matiz de los

pigmentos de cromato de plomo se logra mediante la formación de disoluciones sólidas. En este aspecto se parecen a los sulfuros de cadmio aunque, estructuralmente, los pigmentos de cromato de plomo presentan una situación más compleja por la existencia de variedades polimórficas. Los productos amarillos con un matiz medio son, esencialmente, PbCrO_4 puro (C. I. Pigment Yellow 34) en su forma cristalina monoclinica, la más estable. La incorporación de iones sulfato a la red, reteniendo simultáneamente la forma cristalina monoclinica, da lugar a algunos cromatos de tonalidad algo más verde limón. Del mismo modo los matices más verde (cromatos prímula) consisten en disoluciones sólidas de PbCrO_4 y PbSO_4 , aunque estabilizadas químicamente en una forma cristalina ortorrómbica metaestable. La incorporación de aniones molibdato a la red conduce a la formación de cromomolibdatos naranjas y rojos claros (C. I. Pigment Red 104) [2].

1.7.4 Los ultramar

De este grupo de pigmentos el más conocido, y el más importante, es el azul ultramar (C. I. Pigment Blue 29), aunque también se producen los pigmentos violetas y rosas. El azul ultramar muestra una solidez a la luz y al calor. Aunque son capaces de proporcionar colores azul-rojizos vivos en su aplicación, el azul ultramar adolece de su capacidad tintoral escasa. Una carencia adicional del pigmento es que presenta poca resistencia a los ácidos. Los pigmentos de color azul ultramar tienen una estructura zeolítica compleja de aluminosilicato de sodio. En esencia la estructura consiste en un esqueleto tridimensional abierto formado por tetraedros del AlO_4 y SiO_4 . Los pigmentos azules ultramares de antaño son derivados del mineral natural lapislázuli, han sido fabricados sintéticamente desde hace más de un siglo. Los productos utilizados en la manufactura de los ultramares son el caolín (un aluminosilicato hidratado), el carbonato de sodio, la sílice, el azufre y un material reductor carbonoso tal como el alquitrán de hulla [2].

1.7.5 El azul de prusia

El azul de Prusia (C. I. Pigment Blue 27), también conocido como azul de hierro o azul Milori es de entre los colorantes sintéticos todavía en uso. Sobre la base de estudios de difracción de rayos X de monocristal se ha concluido que el azul de Prusia está mejor representado como hexacianoferrato (II) de hierro (III) hidratado, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, cuando se precipita en forma de partículas finas, o que es esencial para su

uso como pigmento, se incorporan al producto cantidades significantes y variables de iones de potasio o amonio por adsorción en la superficie. Además los productos comerciales pueden contener cantidades de agua no definidas y pueden mostrar una estequiometría variable y cierto grado de desorden estructural. En la estructura cristalina del azul de Prusia los átomos de Fe(II) están enlazados únicamente a los átomos de carbono, formando un octaedro FeC_6 , y los átomos de Fe(III) están enlazados exclusivamente a los átomos de nitrógeno. Muchas de las propiedades pigmentarias del azul de Prusia se pueden explicar con base a su estructura cristalina, como su insolubilidad se le es atribuido al hecho de que el complejo es un polímero tridimensional como consecuencia de sus enlaces. El color se debe a la transferencia de metal-metal de electrones desde un átomo de Fe(II) a un átomo adyacente de Fe(III) [2].

1.7.6 El negro de humo

Los negros de humo (C. I. Pigment Black 6 y 7) dominan el mercado de los pigmentos negros, proporcionando una serie excepcional de propiedades a bajo costo y encontrando un amplio uso en todas las aplicaciones habituales de los pigmentos negros de humo en el caucho donde, además de proporcionar el color, cumplen un papel esencial como agentes reforzantes. Aunque el negro de humo se clasifica prácticamente siempre como un pigmento inorgánico, hay justificación sobrada para clasificar este producto entre los pigmentos orgánicos de elevado comportamiento. Por ejemplo, la naturaleza del enlace en el negro de humo es de carácter orgánico, mientras que muchas de sus propiedades, especialmente el alto coeficiente de absorción, probablemente estén más estrechamente relacionadas con los pigmentos orgánicos que con los inorgánicos. Los negros de humo se han descrito como una estructura imperfecta de tipo grafito, consistente en unas capas de láminas grandes de átomos de carbono en anillos de seis eslabones, que son paralelas aunque más separadas que en el grafito y están dispuestas irregularmente [2].

1.7.7 Los pigmentos para efectos especiales

Los pigmentos metálicos, los nacarados y los fluorescentes se agrupan en esta clasificación como tres pigmentos utilizados por su capacidad para producir efectos ópticos pocos comunes.

Pigmentos metálicos

El pigmento metálico más importante es la escama de aluminio (C. I. Pigment Metal 1). Es bien conocido el uso de los pigmentos de aluminio para proporcionar un efecto

metálico habitualmente observado en los acabados de los coches y también son utilizados en una serie de aplicaciones de tintas de imprenta y plásticos. Los pigmentos deben su importancia a la naturaleza altamente reflectante del aluminio metálico y su estabilidad, que se debe a gran parte a una película de óxido coherente y delgado en la superficie de las partículas del pigmento. Los pigmentos de aluminio generalmente se fabrican a partir de aluminio metálico mediante un proceso de molienda, en presencia de un ácido graso (normalmente el esteárico o el oleico) y un aceite animal. La presencia de los ingredientes líquidos es esencial para mejorar la eficacia del proceso y para evitar el peligro potencial de explosión que comportaría la molienda en seco. Los pigmentos de aluminio consisten en partículas laminares pequeñas. Los pigmentos se clasifican en orden según su capacidad de exfoliación. Los de cantidad exfoliante, cuando se incorporan dentro de una película, pueden llegar a orientarse superponiéndose de forma paralela a la de la superficie de la película o cerca de ella, proporcionando de este modo una cubierta metálica continua y un acabado plateado brillante. Los de calidades no exfoliantes se distribuyen de modo más homogéneo por toda la película produciendo un efecto metálico centelleante.

Pigmentos Nacarados

Los pigmentos nacarados dan lugar a un efecto blanco perla, a menudo acompañado de una iridiscencia coloreada. Los Pigmentos nacarados más importantes consisten en pequeñas láminas delgadas de mica recubiertas con óxido de titanio, que parcialmente reflejan y transmiten la luz incidente. La reflexión simultánea a partir de muchas capas de laminillas orientadas crea la sensación de profundidad que es característica del lustre nacarado y, cuando las partículas son de una delgadez adecuada, se producen colores por el fenómeno de la interferencia. Los pigmentos nacarados se utilizan en los acabados de los automóviles, en los plásticos y en los cosméticos.

Pigmentos Fluorescentes

Los pigmentos fluorescentes a la luz del día consisten esencialmente en tintes fluorescentes que se disuelven en un polímero transparente e incoloro. Posteriormente las disoluciones sólidas resultantes son molidas a un tamaño de partícula fino para su incorporación como pigmentos dentro de las pinturas, las tintas de imprenta o los plásticos. En estos medios de aplicación, los pigmentos dan lugar, a la luz del día, a colores que poseen un brillo intenso extraordinario como consecuencia del brillo extra de la luz fluorescente. [2]

1.8 Naturaleza química de los pigmentos cerámicos

Son posibles dos aproximaciones para el desarrollo e investigación de los pigmentos cerámicos: primero descubrir nuevos sistemas pigmentantes y segundo desarrollar la gama de colores en los sistemas ya existentes. La historia muestra que la introducción de nuevos pigmentos no ha sido nunca ni regular ni frecuente. A lo largo de los últimos años, el descubrimiento de nuevos sistemas ha sido más frecuente, aunque la frecuencia del descubrimiento de nuevos pigmentos es muy baja, probablemente uno cada veinte años, lo que no es una buena base dentro del contexto económico en que se mueve la investigación actual. En todo caso, la investigación en pigmentos no sólo depende de la investigación en cerámica, sino también de la hecha en otros campos de investigación; por ejemplo, el amarillo de praseodimio-circón nunca se hubiera obtenido sin la investigación previa en tierras raras, que permite obtener el óxido de praseodimio con niveles de rentabilidad. En el mismo caso se encuentra el pigmento a base de sulfoseleniuro de cadmio que fue diseñado para pinturas y plásticos industriales y no fue utilizado en cerámica hasta mucho tiempo después.

Por tanto, de acuerdo con el nivel adquirido en las investigaciones actuales, los pigmentos se pueden dividir en cuatro grupos:

(a) *Pigmentos estructurales*; en ellos el agente cromóforo está integrado en la propia estructura, que es estable frente a los vidriados; los pigmentos basados en la red granate como el verde victoria de uvarovita, espinela de cobalto-aluminio o el silicato de cobalto con red de willemita serían ejemplos de estos pigmentos.

(b) *Disoluciones sólidas de un cromóforo en una red huésped*; en este caso el ion (usualmente de metales de transición) se incorpora en la red substituyendo alguno de los cationes formadores de la red cristalina; es el caso del azul de vanadio-circón, el amarillo de praseodimio-circón, y el rosa de cromo-estaño en la esfena.

(c) *Pigmentos de oclusión o encapsulados*; en este caso los cristales de la sustancia cromófora están encapsulados dentro de un cristal de la red huésped. Son ejemplos las combinaciones de circón-sulfoseleniuro de cadmio (rojo), coral de hierro-circón y circón-oro (coloidal) (violeta).

(d) *Pigmentos mordientes*, en los que el cromóforo está incorporado superficialmente en la estructura receptora; por ejemplo, es el caso del pigmento amarillo de circonavanadio.

En realidad, estos mecanismos químicos sobre la naturaleza de los pigmentos no está del todo tan clara y hay serias controversias en muchos casos acerca de la naturaleza del pigmento.

En este sentido, muchos pigmentos considerados hasta ahora como del tipo *b* o *d*, presentan graves problemas de estabilidad de la tonalidad porque varía su poder pigmentante, problemas de estabilidad térmica (que imposibilita el uso con esmaltes de alta temperatura o bajo cubierta), así como problemas debido a la formación de oclusiones de desgasificación (pinchado o pin-hole) o por descomposición o volatilización del pigmento en el seno de la matriz; es el caso, entre otros, del coral obtenido por vías tradicionales, del verde de cromo o del azul de cobalto, etc.

La razón de estos tipos de problemas parece ser debida en realidad, al hecho de que los pigmentos son de tipo encapsulado, y el grado de encapsulamiento depende mucho de la vía de síntesis utilizada para obtener el pigmento, así por ejemplo en el caso del sulfoseleniuro de cadmio-circón, la utilización de la vía tradicional sólo permite atrapar un 1 o un 2% de cadmio en la red del circón por lo que el pigmento es inestable y con coloraciones que aunque rojas, no producen el color rojo característico asociado a los pigmentos de cadmio. Para conseguir efectividades de encapsulamiento adecuadas, es necesario utilizar vías de síntesis alternativas como el sol-gel [6,7].

1.9 Toxicidad de los pigmentos cerámicos

La toxicidad de los pigmentos cerámicos viene dada por la de los elementos que se emplean en su elaboración.

Los constituyentes básicos de los pigmentos cerámicos, aparte de los elementos formadores de red, son los elementos cromóforos, que son los que otorgan a la estructura la capacidad pigmentante, y en la mayoría de los casos estos son los llamados comúnmente metales pesados. Los elementos cromóforos están integrados estructuralmente en la red cristalina presentando una disponibilidad prácticamente nula, favoreciendo una de las características que deben cumplir los pigmentos cerámicos,

como es la de no ser alterados por el medio en el que están, y que desde el punto de vista de su toxicidad es importante.

Así pues, parece que la toxicidad de los pigmentos cerámicos no es un problema importante, a no ser que se produzca una intoxicación con cantidades importantes de pigmento, debido a que no son excesivamente tóxicos por si mismos en la mayoría de los casos, pero si que lo pueden ser tanto las materias primas precursoras que se emplean en la fabricación de los mismos como subproductos y residuos generados, en los cuales si existen metales pesados.

Existe una clasificación de los pigmentos habituales en función de su estructura cristalina, pero sólo señalaremos los de nuestro interés, que son los que se presentan en este trabajo, comentando los aspectos más significativos de su toxicidad tanto aguda como crónica:

- a) **Espinela:** es la estructura que más pigmentos ha originado. En su composición se pueden encontrar a prácticamente todos los metales de transición, sin embargo su toxicidad es despreciable. Los átomos en la red de espinela presentan enlaces fuertes que aún en concentraciones altas presentan una solubilidad casi nula.
- b) **Óxido de Hierro (Fe_2O_3):** Tampoco se conoce efectos irritativos ni sensibilizantes debido al contacto con el mismo, por lo que hay que descartar su capacidad como tóxico agudo. Respecto a su toxicidad crónica, no se conocen enfermedades atribuibles a la manipulación de óxido de hierro.

Por tanto, aunque una vez formada la estructura del pigmento éste presenta una toxicidad relativamente baja, si se estudian las materias primas empleadas, se apreciaría como estas son, en muchos de los casos, sustancias altamente tóxicas [11].

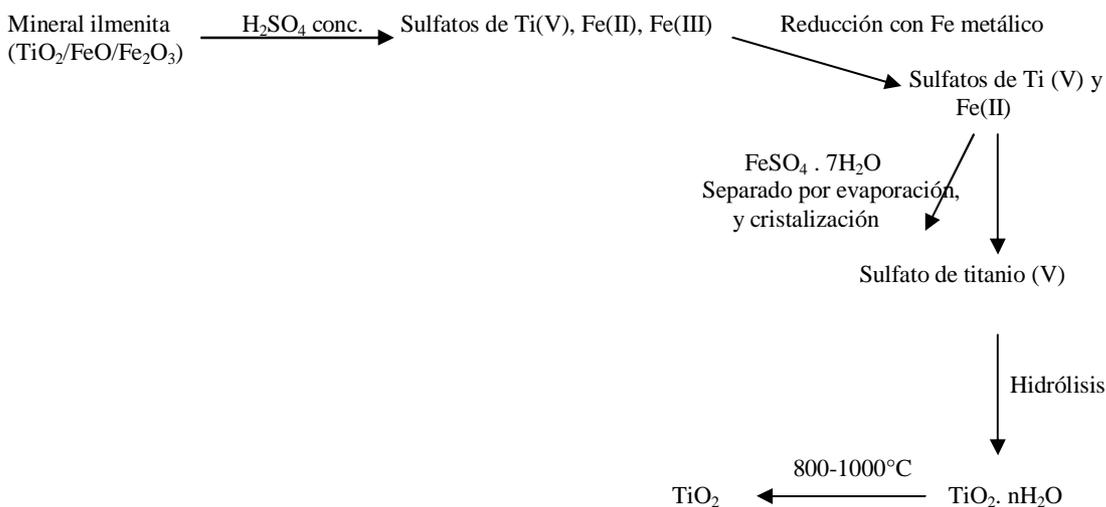
CAPITULO II
“ESTRUCTURA CRISTALINA, TEORIA DEL COLOR Y
NANOTECNOLOGÍA”

2.1 Preparación de los pigmentos

En la fabricación de pigmentos inorgánicos se emplean varios métodos sintéticos. Con frecuencia, los procesos químicos se llevan a cabo en disolución acuosa, de la cual se puede precipitar directamente los pigmentos en un estado de agregación adecuado. En algunos casos, se hace uso de reacciones en estado sólido a temperatura alta (por ejemplo, para los óxidos en fase mixta o los ultramarines), mientras que los procesos en fase gaseosa, a causa de su adecuación para la fabricación en continuo a gran escala, son de importancia para la obtención de los dos pigmentos de los que más toneladas se producen: el dióxido de titanio y el negro de humo.

2.1.1 Pigmentos blancos

En la fabricación de los pigmentos de dióxido de titanio se utilizan dos procesos: la vía del sulfato y la vía del cloruro. Las reacciones químicas del proceso del sulfato, que es el proceso más antiguo, y se muestra en forma simplificada en la figura 2.1 [2].



Esquema 2.1 El proceso del sulfato para la fabricación de TiO_2 .

2.1.2 Óxidos y oxohidróxidos coloreados

Las vías de síntesis más importantes para obtener los pigmentos de óxido de hierro implican o bien procesos de descomposición térmica, o bien, de precipitación acuosa. Un método de importancia destaca para la fabricación de α - Fe_2O_3 , por ejemplo,

consiste en la descomposición térmica de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (caparrosa) al aire, a temperaturas entre 500°C y 750°C . El método principal de la fabricación de $\alpha\text{-FeO(OH)}$ amarillo implica la hidrólisis oxidante de disoluciones de Fe (II).

El único otro pigmento óxido “simple” de importancia relevante es el óxido de cromo(III), Cr_2O_3 , (C. I. Pigment Green 17), este es un pigmento verde apagado de propiedades tintoriales débiles pero muestra una durabilidad prolongada, incluyendo la estabilidad térmica hasta 1000°C . Normalmente, este pigmento se prepara por tratamiento de cromatos o dicromatos con agentes reductores tales como el azufre o el carbono.

Los pigmentos de óxido de valencia mixta se obtienen mediante reacciones en estado sólido, a alta temperatura ($800\text{--}1000^\circ\text{C}$), entre cantidades adecuadas de los componentes de óxidos individuales. La preparación del amarillo de níquel antimonio titanio, por ejemplo, supone la reacción de TiO_2 , NiO y Sb_2O_3 realizada en presencia de oxígeno u otro agente oxidante apropiado para llevar a cabo la oxidación necesaria de Sb(III) a Sb(V) en la red [2].

2.1.3 Pigmentos relacionados con sulfuros de cadmio, cromatos de plomo y otros.

Los sulfuros de cadmio se preparan a través de procesos de precipitación acuosa utilizando fuentes hidrosolubles adecuadas de los iones cadmio y sulfuro. Los pigmentos que contienen zinc se forman cuando se incorporan cantidades apropiadas de sales solubles de zinc al proceso, mientras que los sulfoseleniuros se preparan disolviendo el selenio elemental en la disolución del sulfuro, antes de la precipitación. Los pigmentos de cromato de plomo se fabrican mezclando disoluciones acuosas de nitrato de plomo y cromato de sodio, o dicromato de sodio. Los pigmentos en fase mixta se producen cuando se incorporan cantidades apropiadas de sulfato de sodio o molibdato a la preparación.

Dos tipos de pigmentos inorgánicos de origen relativamente reciente, los vanadatos de bismuto y los sulfuros de cerio, son los posibles sustitutos para aquellos productos que contienen los llamados “metales pesados”. Los vanadatos de bismuto, que pueden contener cantidades variables de molibdato de bismuto, son pigmentos amarillos vivos con opacidad alta y una durabilidad buena que, ante todo, se utilizan para proporcionar

matices amarillos vivos e intensos en pinturas industriales y de automoción. Estos pigmentos se fabrican por medio de una reacción de precipitación acuosa en la que intervienen el nitrato de bismuto, el vanadato de sodio y el molibdato de sodio. Posteriormente, los productos hidratados resultantes son calcinados a 600°C, tanto para eliminar el agua como para desarrollar la variedad cristalina apropiada. Los sulfuros de cerio producen matices amarillos, naranjas y rojos de una excelente durabilidad [2].

2.1.4 Azul de prusia

La producción industrial del azul de Prusia se basa en la reacción en disolución acuosa de hexacianoferrato(II) de sodio, $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, con sulfato de hierro(II), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en presencia de una sal de amonio, lo que conduce inicialmente a la formación de hexacianoferrato(II) de hierro(II), insoluble e incoloro. El azul de Prusia se genera por una oxidación posterior con un dicromato o un clorato [2].

2.1.5 Negro de humo

Los negros de humo son fabricados a partir de los crudos de hidrocarburo por combustión parcial, o de descomposición térmica en fase e gas a temperaturas altas. En la actualidad, la producción mundial está dominada por un proceso continuo en horno, que implica el tratamiento de los alquitranes, los cuales contienen una proporción elevada de hidrocarburos aromáticos, con una cantidad limitada de aire, a temperatura de 1400-1500°C [2].

2.2 Pigmentos rojos en presencia de Fe

En este trabajo de tesis se sintetizaron pigmentos de color rojo a base de hierro, por lo que es conveniente mencionar los tipos más representativos.

La hematita Fe_2O_3 es un óxido de hierro de mucha relevancia en aplicaciones químicas y tecnológicas, usado como catalizador o como pigmento. Finas películas de hematitas presentan propiedades magnéticas interesantes, que dependen de su morfología. Se puede emplear cualquiera de los tres óxidos de hierro existentes: *wustita*, (óxido ferroso FeO); *hematita*, (óxido férrico Fe_2O_3) y la combinación de ambos, *magnesita* (óxido ferroso-férrico Fe_3O_4). El efecto colorante del óxido de hierro está condicionado a la temperatura de cocción, tiempo de fusión, presencia de álcalis, concentración de óxido, atmósfera del horno.

Generalmente, los pigmentos utilizados en cerámica están formados por mezclas de componentes en estado sólido, que se obtienen por reacciones en solución, en estado sólido o aún en molienda, estas sufren un tratamiento térmico apropiado para obtener sustancias de estructura cristalina bien definida que pueden poseer color propio (idiocrómicas) o pueden ser coloreadas por inserción de cromóforos metálicos (alocrómicas). En el caso de sustancias alocrómicas la inserción de especies metálicas distintas a los iones reticulares en polvos de óxido, es una de las prácticas más frecuentes adoptadas para provocar modificaciones tanto en las propiedades del material como en la composición y reactividad de la superficie; dichas especies metálicas se denominan centros de color (Cr, Fe, Ti). La posibilidad de controlar y modular aspectos como la morfología de las partículas, su composición y reactividad superficial es muy importante en el caso de los pigmentos para cerámica. La distribución de tamaño de partícula y la porosidad gobiernan capacidad de acomodo de los polvos.

El desarrollo de las técnicas de calcinación y su mejor comprensión ha logrado un aumento en la variedad de colores para cerámica produciendo colores más estables. El proceso de calcinación consiste en la molienda de los pigmentos y algún fundente; luego el material molido se seca y tuesta. Durante la cocción es necesario tomar en cuenta la superficie que ocupa el material extendido, el tiempo, la temperatura final y la atmósfera del horno. Una vez horneado el material se vuelve a moler ya que es probable que se encuentre fundido o sinterizado. Aunque los colores obtenidos por calcinación son mucho más estables, no son totalmente inertes y su comportamiento está condicionado por los demás materiales que intervienen en la preparación de las piezas [12].

Pigmentos de óxidos de hierro: Tienen un alto poder cubriente y poder colorante, una absorción de aceite baja a mediana, y no se corren en absoluto. Aunque algunos de los óxidos naturales tienen un tamaño grande de partículas, los pigmentos de óxido presentan pocas de las aglomeraciones que a menudo crean problemas en la dispersión de muchos otros pigmentos. La mayoría de ellos tienen buena resistencia a la pérdida de brillo y a la decoloración en la cocción; así mismo, la mayoría de ellos son extremadamente inalterables a la luz en todas las intensidades de tonos. Los óxidos de hierro muestran excelente resistencia a los ácidos, álcali, disolventes potentes y otros agentes químicos. Su principal inconveniente es la falta de brillo. Dentro de los

pigmentos de óxidos de hierro encontramos los sintéticos y los naturales. Dentro de los pigmentos sintéticos encontramos:

- **Rojos y marrones precipitados:** Los pigmentos precipitados de óxido de hierro son, de los tipos sintéticos, los más brillantes. Su tamaño medio de partícula varía con el tono, siendo los más claros alrededor de 0.25μ y los más oscuros alrededor de 1.0μ . Debido a su tamaño fino y uniforme, son fáciles de moler y tienen excelentes propiedades de suspensión. Proporcionan acabados con alto brillo inicial y menos inalterables que otros óxidos de hierro y tienen la misma excelente solidez de color y resistencia a las formaciones gredosas que todos los pigmentos de óxido de hierro. Tienen gran poder de coloración, tonos secundarios brillantes y excelente inalterabilidad a la luz [13].
- **Rojos y marrones de caparrosa:** Se obtienen mediante calcinación de la caparrosa, que es un sulfato ferroso hidratado. Existen rojos y marrones de caparrosa en una escala de tonos que va del rojo medio al marrón oscuro. Los tonos más oscuros denominados rojos indios, tienen partículas de forma nodular con un tamaño medio aproximadamente igual al de los rojos kroma. Tienen una baja absorción de aceite, alrededor del 20%, y un alto poder cubriente y poder de coloración. Proporcionan acabados con gran brillo y retención del mismo, y son inalterables a la luz en cualquier proporción de la pigmentación total [13].
- **Rojos marrones de ferrita:** Se obtienen mediante la calcinación de ferrita amarilla en condiciones variables de temperatura y tiempo. Tienen un brillo parecido al de los tipos de caparrosa pero se obtienen escalas de colores algo más estrechas. Tienden a permanecer en suspensión mejor que los rojos de caparrosa, siendo inferiores a estos en la conservación de brillo, resistencia a la decoloración y facilidad en volver a adquirir un gran brillo después de expuestos a la intemperie.
- **Pardos:** Se pueden obtener óxidos sintéticos pardos en diferentes tonos. Las mejores calidades se obtienen por procesos especiales que combinan los procesos anteriormente dados para los óxidos sintéticos negros, amarillos y rojos. Obteniendo mezclas íntimas de los componentes que tienden a dar menos separación y flotación que las mezclas mecánicas [13].

Todos los pigmentos naturales de óxido de hierro se encuentran en la tierra en diferentes partes. La mayoría de ellos se obtienen ahora con un tamaño medio de diámetro de partícula de alrededor de 3 μ , y un tamaño máximo de 30-40 μ . Son considerablemente más gruesos que los óxidos sintéticos y por esta razón tienden a dar resultados inferiores en recubrimientos de alta calidad. Dentro de estos encontramos:

- **Óxido rojo del golfo pérsico:** Este pigmento es mineral de hierro hematita molido. Contiene aproximadamente 72% de Fe_2O_3 y el resto principalmente sílice. Es el óxido natural más brillante que se conoce y es casi tan brillante como los óxidos sintéticos. Se obtiene solamente en un tono, un rojo medio. Su poder cubriente y poder colorante son considerablemente más bajos que los de los sintéticos de tono similar.
- **Oxido de rojo español:** Contiene el 85% de Fe_2O_3 , y el resto se compone principalmente de sílice y carbonato cálcico. Es de un tono rojo medio, un poco más oscuro que el óxido del golfo y considerablemente más pardo. Su poder cubriente, poder colorante y absorción de aceite son muy parecidos.
- **Óxido de hierro americano:** Su composición varía entre 20 y 96% de Fe_2O_3 , pero la mayoría de ellos tienen más del 70%. El poder cubriente y poder colorante son proporcionales al contenido de Fe_2O_3 , pero la relación no es tanta como cabría esperar, ya que otros factores, tales como el brillo y el tamaño de partícula también afectan a estas propiedades.

Los pigmentos de óxido de hierro contribuyen a las siguientes propiedades: poder cubriente, cuerpo, impermeabilidad y resistencia a los elementos atmosféricos, la cual es tan importante en las pinturas de estructuras de acero que no pueden protegerse con pintura de acabado durante más de un año. Pueden ser necesarias mezclas de dos o más clases o calidades de óxidos naturales para obtener características generales óptimas [13].

2.3 Aplicación de los pigmentos cerámicos

Las áreas más importantes de la utilización de pigmentos son pinturas, barnices, plásticos, colores de arte, tintas de impresión para papel y textiles, decoración de pieles, materiales de construcción (cemento, ladrillos de concreto y tejas, en su mayoría

basados en óxido de hierro y pigmentos de óxido de cromo), Imitación de cuero, revestimientos para el suelo, caucho, papel, cosméticos, esmaltes cerámicos y esmaltes, etc.

La industria utiliza pintura de alta calidad casi exclusivamente pigmentos. Un óptimo y uniforme tamaño de las partículas es importante porque influye en brillo, poder cubriente, fuerza en el tintado y poder ligero. Los pigmentos blancos se utilizan no sólo para colorear, sino también para reducir el color negro y pigmentos coloridos.

Al elegir un pigmento para una aplicación particular, por regla general debe considerar varios puntos tales como: fuerza de la tinta o iluminación en la aplicación de la eficiencia, y por tanto en la economía. A continuación se enlistan propiedades que de igual forma son importantes:

Propiedades Fisicoquímicas: composición química, humedad, y el contenido de sal, solubilidad al agua y ácidos, tamaño de las partículas, la densidad y dureza.

Propiedades de estabilidad: resistencia hacia la luz, el clima, el calor y productos químicos, propiedades anticorrosivas, y la retención de brillo [11].

2.4 Forma, tamaño y distribución de tamaño

La *forma de la partícula* de un pigmento está determinada por su estructura química, su estructura cristalina y por la forma de sintetizarlo. Las partículas primarias pueden ser esféricas, nodulares aciculares y laminares.

Las partículas primarias esféricas no son muy frecuentes, excepto algunos zinc metálicos. Por su parte, las nodulares tienen forma aproximadamente esférica, sin extensión significativa en ninguna dirección. En lo referente a las aciculares, éstas presentan forma de aguja y producen por entrecruzamiento un efecto mecánico de refuerzo sobre la película. Finalmente, las laminares, también llamadas escamas o láminas, disminuyen la permeabilidad de la película e incrementan las propiedades mecánicas, la resistencia a la fracción UV de la luz solar, etc.

Como se mencionó anteriormente, la mayoría de los pigmentos tienen una estructura cristalina definida, en donde las partículas primarias están conformadas por un conjunto

compacto de pequeños cristales. El *tamaño* de los cristales es muy pequeño, generalmente de algunas decenas de unidades de Ångstrom (10^{-8} cm.).

Un agregado o aglomerado consiste en una asociación de partículas primarias, vinculadas entre sí por puntos, curvas o planos comunes. Lo antes mencionado implica que los agregados generan estructuras no compactas sino con canales o espacios cerrados ocupados por aire. Un agregado o aglomerado puede estar estructurado por fuerzas fuertes o débiles.

Los obtenidos por precipitación generalmente tienen sales solubles remanentes que vinculan fuertemente entre sí a las partículas primarias y por lo tanto son más difíciles de dispersar.

La *distribución del tamaño* de partícula puede ser muy variable, es decir muy estrecha o bien con un amplio rango de valores. La distribución del tamaño de partícula influye particularmente sobre la capacidad opacificante y el poder tintóreo. Otras propiedades están también fuertemente influidas por esta variable. Se debe contemplar que la capacidad de un pigmento para absorber la luz (*poder de teñido*) aumenta con el área específica (*menor tamaño de partícula*) hasta que se alcanza un valor en el que la eficiencia decrece hasta comportarse como transparentes.

Además, debe tenerse presente que el tamaño óptimo de los pigmentos coloreados para un adecuado poder cubriente es mayor que el requerido para el mejor poder tintóreo. El poder cubriente involucra principalmente los fenómenos de absorción y dispersión de la luz mientras que el poder tintóreo primariamente depende de la absorción [14].

Tamaño de partícula en los pigmentos inorgánicos se entiende que no sólo son importantes las constantes ópticas, como el color, sino también su información geométrica tales como su forma y tamaño de la partícula.

Cabe indicar, que el término tamaño de partícula, debe ser usado con cuidado, dado que es la unidad individual de un pigmento que puede tener cualquier forma o estructura. Por lo que, los parámetros importantes relacionados a la distribución del tamaño de partícula están en la extensión de la distribución y al tamaño de cada partícula.

Los tamaños promedio de partícula de pigmentos inorgánicos están situados en el intervalo de 0.01-10 μm . El área específica de superficie también representa un promedio de la distribución del tamaño de partícula, lo cual puede usarse para calcular el diámetro de la distribución de la superficie. Por tanto, el tamaño de partícula es una variable de interés significativa para los pigmentos cerámicos, ya que ésta tiene un impacto trascendente en la calidad del producto terminado. [1]

2.5 Estructura cristalina y forma de las partículas

Desde el punto de vista estructural un pigmento cerámico está integrado por una red cristalina huésped donde se integra el componente pigmentante o cromóforo (normalmente un catión de transición) y los posibles componentes modificadores que confieren o reafirman las propiedades pigmentantes tales como el rendimiento del color o la tonalidad. Los sistemas cromóforos pueden ser simples o compuestos. Los simples, son los iones de elementos de transición que introducidos como óxidos en la composición de un vidrio o un esmalte pueden colorearlo. Los sistemas compuestos, en cambio, presentan estos iones colorantes integrados en una estructura cristalina como granate, espinela, circón, piroxeno.

Aunque la constitución atómica y electrónica de los productos es el factor más importante que determina la naturaleza del color de los mismos, las variaciones en la estructura cristalina y en la forma de las partículas de estos productos pueden modificar considerablemente esta propiedad óptica.

La variación en el tamaño de partícula generalmente afecta más directamente a la capacidad del pigmento para difractar la luz que lo que influye en la absorción de ésta; por esta razón, variaciones en el tamaño de partícula del pigmento puede esperarse que influyan más sobre el poder cubriente de los pigmentos blancos que sobre el de los pigmentos de color. Por lo general, el tamaño de partícula óptimo para conseguir un máximo de difracción de luz es inferior en los pigmentos de color que en el caso de los pigmentos blancos [15].

2.5.1 Estructura de tipo corundum

El tipo de estructura cristalográfica que mostraron los pigmentos sintetizados en este trabajo de tesis, fue de dos tipos corundum y espinela, a continuación se describirán cada una de ellas.

La estructura de los óxidos de hierro ha sido determinada principalmente a través de difracción de rayos X, o difracción de neutrones complementada con espectroscopia infrarroja, difracción de electrones y microscopía electrónica de alta resolución [16].

Cuando se habla de las propiedades estructurales de las sustancias cristalinas se utiliza ciertos términos, como celda unitaria, planos cristalográficos, etc. Los más importantes se refieren a las distancias entre átomos equivalentes entre 2 celdas unitarias adyacentes. Estas distancias se denotan por **a**, **b** y **c**; que corresponde a los vectores espaciales tridimensionales, análogos a los ejes **x**, **y**, y **z**, salvo el hecho que estos no necesariamente deben ser perpendiculares entre sí. Cuando en determinado material solamente se utiliza uno de ellos, por lo general **a**, significa que los otros son iguales; y así mismo, si solamente se usan 2, **a** y **c** por ejemplo, significa que el que no ha sido mencionado es igual al que le precede (en el ejemplo anterior no se menciona **b**, lo que significa que es igual al valor de **a**).

Se ha determinado entonces que la celda unitaria de la hematita es de forma hexagonal, con **a**=0.5034nm y **c**=1.375nm, como se puede constatar en [16]. Existen 6 unidades de fórmula por celda unitaria. (Unidad de Fórmula: Fe₂O₃, 5 átomos). La celda unitaria es la mínima unidad del cristal, y el material está conformado por un sinnúmero de celdas unitarias repetidas periódicamente. El cristal también puede ser descrito mediante el sistema romboédrico, en el cual **a_{rh}**=0.5427nm. (los valores de **b** y **c** son iguales al de **a**) y $\alpha=55.3^\circ$ (es la medida de la inclinación de los planos entre sí, ya que el sistema romboédrico es distorsionado), con 2 unidades de fórmula por celda. La estructura puede apreciarse en la figura 2.2.

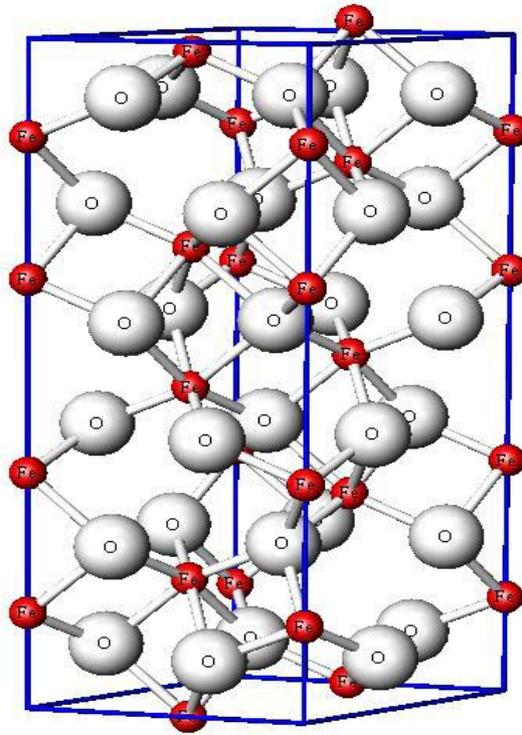


Fig. 2.2 Estructura hexagonal de Hematita

2.5.2 Estructura de tipo espinela

Las espinelas forman un amplio grupo de cristales inorgánicos cuya estructura está relacionada con el mineral $MgAl_2O_4$. La mayoría de los compuestos de tipo espinela pertenecen al grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Esta estructura se basa en un empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras de los oxígenos, donde los huecos octaédricos y tetraédricos están parcialmente ocupados. Cuando en una red de iones óxido existe más de un tipo de ión, o el mismo en diferentes estados de oxidación, tenemos los denominados *óxidos mixtos* [17].

La estructura de la espinela, figura 2.3, se puede describir como un empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos con los iones Mg ocupando $1/8$ de las posiciones tetraédricas y los iones Al en $1/2$ de las posiciones octaédricas:

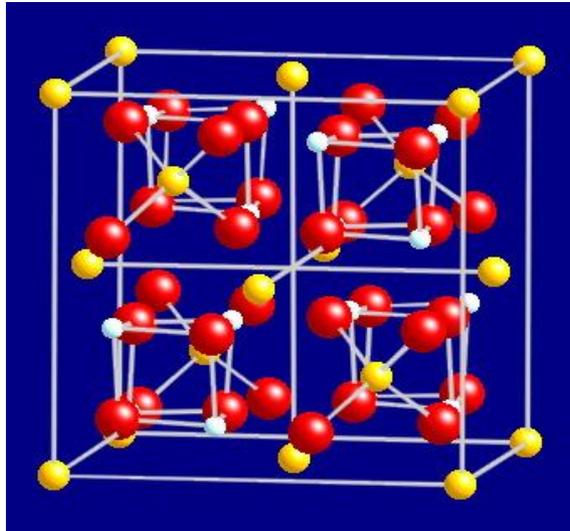


Figura 2.3 La mayoría de los libros de texto utilizan esta celda como representación de la estructura de la espinela:
Mg, amarillo; Al, blanco; O, rojo.

La celda tiene iones A(II) en una disposición cúbica centrada en las caras (en los vértices y en los centros de las caras). Dentro de ese cubo se encuentran ocho cubos más pequeños; cuatro de ellos constan de tetraedros AO_4 y los otros cuatro cubos tienen iones B(III) y O(-II) en los vértices, formando unidades B_4O_4 . Estas unidades AO_4 y B_4O_4 se distribuyen en la celda de manera simétrica. En la figura 2.4, para mayor claridad, se han representado solo la mitad de los cubos.

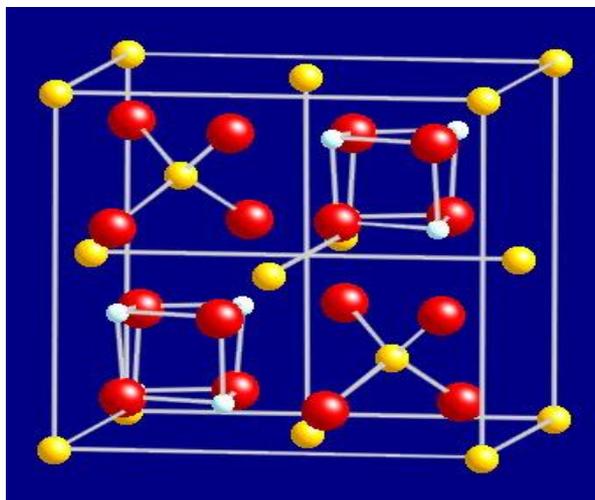


Figura 2.4 Distribución de las unidades AO_4 y B_4O_4 .

A continuación en la figura 2.5 se muestran las unidades B_4O_4 y AO_4 .

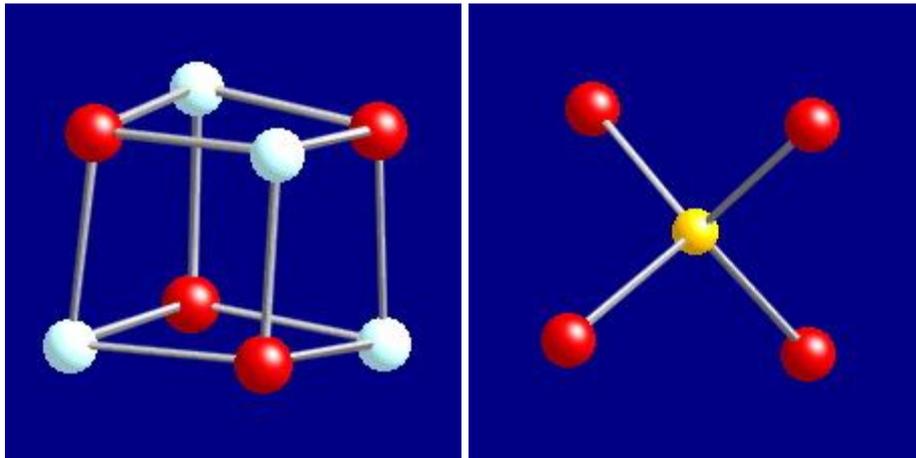


Figura 2.5 Unidad de B_4O_4 y unidad de AO_4 , respectivamente.

Espinelas normales. $[A]_t[B_2]_oO_4$.

Las espinelas que acabamos de describir son las más regulares y se denominan normales. Ejemplos: $MgAl_2O_4$; $FeAl_2O_4$; $MnAl_2O_4$; $ZnAl_2O_4$; $MgCr_2O_4$; $FeCr_2O_4$. Los iones di y tripositivos pueden corresponder al mismo elemento como en el caso de Mn_3O_4 , Co_3O_4 . Además de este grupo de espinelas hay otras en las que la localización de los iones es diferente.

Espinelas inversas. $[B]_t[A,B]_oO_4$.

En estas, las posiciones tetraédricas se encuentran ocupadas por cationes trivalentes y las posiciones octaédricas por iones di y tripositivos. Ejemplos: Fe_3O_4 ; $MgFe_2O_4$; $NiFe_2O_4$; $CuFe_2O_4$.

Espinelas mixtas. $[A_{1-x} B_x]_t[A_x B_{1-x} B]_oO_4$.

Ejemplo: $MnFe_2O_4$

Además de las anteriores espinelas con óxidos mixtos de iones A(II), B(III) existen otras con iones con cargas diferentes:

- A(IV), B(II) Ejemplo Zn_2TiO_4 .
- A(VI), B(I)

En la descripción de las espinelas se utiliza el parámetro **I**, denominado factor de inversión, para indicar la fracción de huecos tetraédricos ocupados por iones trivalente B. Así:

- $I = 0$ en las espinelas normales,
- $I = 1$ en las espinelas inversas y
- $0 < I < 1$ en las espinelas mixtas [18,19].

2.6 Compuestos estequiométricos y no estequiométricos

Los compuestos estequiométricos son aquellos que contienen siempre los mismos elementos en la misma proporción en peso. Se les denomina también ‘*daltónidos*’ (de *Dalton*), en contraste con los no estequiométricos o ‘*bertólidos*’ (de *Berthollet*). Se observan en los compuestos estequiométricos dos tipos de defectos: Schottky y Frenkel. En el cero absoluto estos cristales iónicos están perfectamente ordenado pero a medida que aumenta la temperatura algunos iones abandonan sus posiciones correctas creando un defecto [20].

Defectos Schottky

Un ion positivo y otro negativo están ausentes de la red, no alterando ni la neutralidad ni la composición. Se producen dos agujeros o huecos en los que no existen átomos, a la vez que se mantiene la estequiometría. Ocurre en los compuestos iónicos cuyo catión y anión son de tamaño similar y número de coordinación 6 u 8, como en NaCl, KCl. CsCl, KBr. El número de estos defectos por cm^2 (NS), está relacionado con el trabajo necesario para crear ese defecto (ΔH_S) y con la temperatura mediante la expresión [20]:

$$NS = N \cdot \exp[-\Delta H_S / 2kT].$$

k es la constante de *Boltzman*

N es el número de cationes y aniones por unidad de volumen.



Figura 2.6

Defectos Frenkel

Es una vacante en un sitio donde debería estar situado un ion. Este ion pasa a una posición intersticial. Los cationes suelen ser más pequeños que los aniones por lo que son estos los que suelen faltar de sus posiciones correctas. Se dan en compuestos con gran diferencia de tamaños del anión y catión: AgX (X, haluro), ZnS. El número de estos defectos por unidad de volumen es:

$NF = (NN')^{1/2} \exp[-\Delta H_F/2kT]$, donde N y N' es el número de átomos y de posiciones intersticiales por unidad de volumen.

El que en un cristal se presenten un tipo u otro de defectos depende de la entalpía de formación de estos defectos. En algunos cristales pueden presentarse ambos tipos. Como consecuencia de estos defectos los compuestos iónicos pueden presentar algún grado de conductividad eléctrica. Si un ion se mueve a un nuevo agujero deja un agujero. El proceso se puede repetir con lo que se produce una migración de cargas o conducción. Este tipo de semiconducción es la responsable del ruido de fondo producido por los transistores [20].

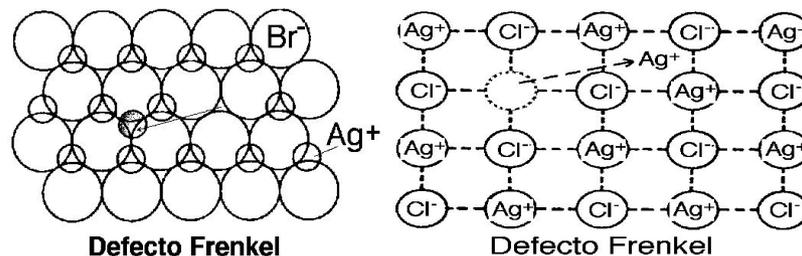


Figura 2.7

Defectos no estequiométricos

Los compuestos no estequiométricos tienen un determinado rango de composición. Son abundantes entre los óxidos y sulfuros de los metales de transición. Así en FeO, FeS o CuO, la relación metal/no metal es próxima a 1. Puede haber exceso o defecto de metal. En el caso de FeO hay en la estructura algo de Fe³⁺. Ejemplo, el FeO tiene composición desde Fe_{0,84}O hasta Fe_{0,94}O, pero debe ser eléctricamente neutro y de ahí que exista algo de Fe³⁺. Si desaparece un Fe²⁺ deben aparecer dos Fe³⁺.

Exceso de metal

El exceso de metal puede darse en dos modalidades: centros F y, iones y electrones intersticiales.

Centros F

Un ion negativo está ausente de la red y su lugar ocupado por un electrón. Es semejante al defecto *Schottky* pero aquí aparece un solo agujero en vez de un par. Los sitios de los aniones ocupados por los electrones se llaman *centros F* (de *farbe*, color en alemán), y son responsables del color.

Iones y electrones intersticiales

Defectos con un exceso de metal puede ocurrir cuando hay cationes en exceso y una cantidad equivalente de electrones, ambos situados en los intersticios de la red. La composición puede representarse como $M^{1+x}X$. Es parecido al defecto *Frenkel* pero no quedan huecos vacíos y hay también electrones intersticiales. Este tipo de defectos es más frecuente que el anterior y aparecen en cristales susceptibles de tener los defectos *Frenkel*, como ZnO, CdO, Fe₂O₃ y Cr₂O₃. Al calentar estos óxidos en presencia de oxígeno disminuye su conductividad debido a que el oxígeno oxida a los iones intersticiales y por lo tanto hace desaparecer los electrones intersticiales responsables de la conductividad. Los electrones libres pueden ser excitados a niveles superiores con lo cual los compuestos se vuelven coloreados; así el ZnO es de color blanco a temperatura ambiente pero se vuelve amarillento al calentar [21].

2.7 Soluciones sólidas

Dado que dos componentes, soluto, disolvente o matriz, están en estado sólido al final de la combinación, el conjunto se denomina ***solución sólida***; por lo que se hace necesaria la combinación de dos átomos distintos en una misma red, esto es en una determinada red metálica (matriz o disolvente) estará presente un tipo distinto de átomo (soluto), con lo cual se generará un defecto cristalino. Los defectos cristalinos que pueden producirse cuando se añade un átomo extraño a una red metálica pueden ser de tres tipos:

- ***Defecto sustitucional***, que es el producido por un átomo distinto que coloca ocupando una posición propia de la red.

- **Defecto intersticial**, que se produce con átomos extraños de pequeño tamaño, los cuales se introducen en espacios que hay entre las posiciones de la red (posiciones intersticiales).
- Un tercer tipo corresponde a la situación en que el átomo extraño se combina con los átomos de red, en proporciones exactas, para formar una nueva estructura cristalina diferente (*segunda fase o fase precipitada* en la matriz).

En cualquiera de las tres situaciones, la adición de un átomo extraño a una red cristalina modificará su respuesta, sea física o mecánica, observando en las soluciones sólidas un endurecimiento notable con respecto a la red sin combinar [22].

2.8 Desarrollo del color

La primera definición de los colores fue hecha por Aristóteles (384 – 322 a. C.) quien afirmó que se conforman de la mezcla de cuatro básicos (*tierra, fuego, agua y cielo*) y otorgó un papel fundamental a la incidencia de luz y sombra sobre los mismos. Siglos más tarde, Leonardo Da Vinci (1452 – 1519) definió al color como propio de la materia, y estableció una escala de colores básicos: el blanco como principal ya que permite recibir a todos los colores, amarillo para la tierra, verde para el agua, azul para el cielo, rojo para el fuego y negro para la oscuridad, con la mezcla de estos colores obtenía todos los demás. Finalmente fue Isaac Newton (1642-1519) quien estableció un principio hasta hoy aceptado “**la luz es color**”. En 1665 Newton descubrió que del sol al pasar a través de un prisma, se dividía en varias colores conformando un espectro. Estos colores son: violeta, azul, verde, amarillo, anaranjado y rojo [12].

2.8.1 Teoría del color

El color es una percepción visual. La luz es una porción del espectro de radiaciones electromagnéticas, perceptible por el sentido de la vista, solo son visibles ciertos rangos de valores de la longitud de onda. La luz blanca o diurna es una radiación compleja que se puede descomponer, al incidir sobre un prisma óptico, en otras más simples, correspondientes a distintos rangos de longitud de onda, es decir, a distintos colores: rojo, naranja, amarillo, verde, azul y violeta [23].

Los colores rojo, amarillo y azul son colores monocromáticos o *primarios*, pues no se obtienen por combinación de otros. El naranja, verde y violeta, se obtienen por mezcla

de dos primarios, por tanto son *secundarios*. La mezcla de primarios y secundarios dará colores intermedios y la mezcla de secundarios entre sí origina los colores *terciarios*. Son complementarios los que, mezclados entre sí, a partes iguales, dan color gris. La mezcla de todos los colores es el blanco y la ausencia de color negro [23].

Por lo que, cuando incide sobre un cuerpo algunos de estos son absorbidos y otros reflejados; por lo tanto cuando vemos una superficie roja, realmente estamos viendo una superficie de un material que contiene un pigmento que absorbe todas las ondas electromagnéticas que contienen la luz blanca con excepción de la roja, la cual al ser reflejada, es captada por el ojo humano y decodificada por el cerebro como el color denominado rojo. Esto significa que nuestros ojos reaccionan a la incidencia de la energía y no a la materia en sí. Los objetos devuelven la luz que no absorben, hacia su entorno. Nuestro campo visual, interpreta estas radiaciones electromagnéticas que el entorno emite o refleja, como “*color*”.

El color no es una característica intrínseca de los cuerpos, pues aunque está condicionada por la estructura íntima de estos, que refleja una porción de la radiación y absorbe otra, depende sobre todo de la naturaleza de la fuente de la luz: blanca o monocromática. En realidad la percepción visual corresponde solamente a la porción de radiación reflejada por el cuerpo.

El efecto mate o brillante depende de la naturaleza de la superficie del objeto sobre la que incide la luz, áspera o rugosa en el primer caso, lisa o pulida en el segundo. El entorno también puede influir en la sensación; así un color gris se apreciará gris oscuro sobre fondo blanco, y gris claro sobre fondo negro.

La percepción del color depende de tres magnitudes:

- La *luminosidad*, o sea, la naturaleza y la cantidad de luz que recibe el ojo.
- La *tonalidad*, que depende de la longitud de onda o combinación de longitudes de onda. El ojo humano percibe hasta 150 tonalidades del espectro, y 20 más combinado el rojo y violeta de los extremos.
- *Saturación* o tinte, que es la proporción en que la tonalidad está diluida con blanco [12].

El espectro electromagnético se divide en distintos tipos de radiación de acuerdo a su longitud de onda, estos son: gamma, rayos X, ultravioleta, luz visible, infrarrojo, microondas y radio. La luz visible está comprendida entre los 380 y 770 nm. Un cuerpo opaco, es decir, no transparente absorbe gran parte de la luz que lo ilumina y refleja una parte más o menos pequeña; cuando este cuerpo absorbe todos los colores contenidos en la luz blanca, el objeto parece blanco[12].

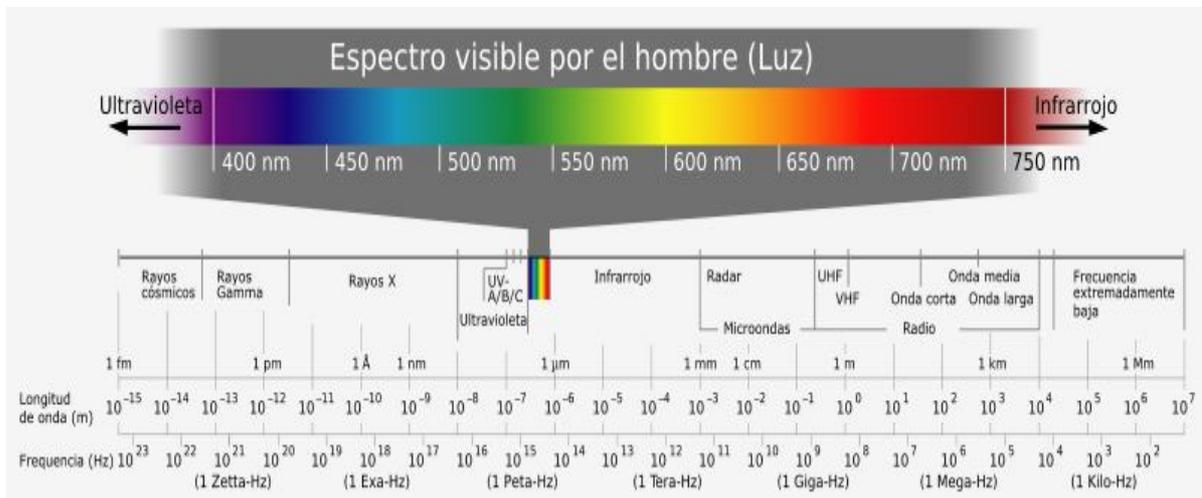


Figura 2.8 Espectro visible

2.8.2 El color en los pigmentos

Los compuestos químicos conocidos se nos presentan bajo una gran variedad o diversidad de colores que varían desde el blanco al negro y a través de toda la gama de tonalidades posibles en el espectro. Algunas investigaciones sobre las estructuras moleculares, y las configuraciones atómicas de todos estos compuestos, han llevado a conocer las causas de la variación del color o de la ausencia del mismo como en el caso de los productos que se muestran en forma incolora. El color es una consecuencia de la absorción selectiva de una determinada longitud de onda del espectro visible, ésta absorción es consecuencia de ciertas distribuciones entre los átomos y electrones que forman la estructura de los compuestos químicos.

Por tanto, las diferencias existentes entre las superficies blancas, negras y coloreadas son consecuencia de la cantidad de luz y de los tipos de longitudes de onda reflejadas desde ellas. Cuando la superficie refleja prácticamente la totalidad de la luz que llega a ella, se nos aparece de color blanco, mientras que cuando la absorbe casi en su totalidad, la superficie resulta de color negro. Los cuerpos aparecen coloreados cuando su superficie absorbe una determinada longitud de onda de la luz normal, mientras que

refleja las restantes, por lo que, el color específico con que se nos aparece un objeto corresponde a la mezcla de longitudes de onda que refleja.

Lewis ha demostrado que cuando las frecuencias características de la vibración de ciertos electrones en las moléculas tenían el mismo orden de vibración que el de las longitudes de onda correspondientes a la región visible, estas ondas de luz eran absorbidas por las superficies de los compuestos en los que intervenían esas moléculas, con o que aquellas mostraban el color correspondiente a la suma de las longitudes de onda que sumaban. La teoría de Lewis está basada en el concepto de que los átomos y electrones dentro de la estructura de una molécula, o de un grupo molecular determinado, vibran con las frecuencias características que están determinadas por los tipos de átomos y número de electrones en los mismos, así como por su distribución en la molécula o grupo molecular. Si se toma en cuenta que la masa de un átomo es relativamente grande, podemos comprender que sus frecuencias características estén situadas en la zona más baja correspondiente a la región del infrarrojo. Similarmente, si se considera que la masa de un electrón es extraordinariamente pequeña, por lo que sus frecuencias características de cada vibración resultarán muy elevadas, correspondiendo a la región de ultravioleta, proporcionando la base adecuada para el análisis de absorción en la zona del ultravioleta [4].

Existen moléculas de determinados compuestos en las cuales, y por razón de su estructura, las fuerzas que actúan sobre los electrones se encuentran debilitadas. En estos casos la frecuencia característica de los electrones puede resultar disminuida de tal manera que su valor corresponda con los de la región visible del espectro. Cuando las frecuencias son disminuidas ligeramente, de tal forma que correspondan a las regiones del violeta y del azul, las longitudes de onda correspondientes a estos colores resultarán absorbidas por este tipo de compuestos que, como consecuencia de ello, presentarán color amarillo. Cuando las frecuencias de los electrones disminuyen en mayor cuantía, de tal forma que coinciden con la región verde del espectro visible, los compuestos presentan color rojo por ser éste el resultado de la mezcla de las longitudes reflejadas, y naturalmente, si su frecuencia es inferior todavía, de tal forma que coincidan con las longitudes de onda del rojo, entonces los productos aparecen de color verde [4].

Como ejemplos de este fenómeno se facilitan a continuación, en la figura 2.9, una serie de cambios en la naturaleza química de dos series de productos con los colores correspondientes para cada una de las variedades:

COMPUESTOS DE PLOMO	COLOR	OXIDOS METALICOS	COLOR
Carbonato de plomo	Blanco	ZnO	blanco
Cromato de plomo	Amarillo	PbO	Naranja
Oxido de plomo	Naranja	Fe ₃ O ₄	Negro
Sulfuro de plomo	Negro	Fe ₂ O ₃	Rojo
Acetato de plomo	Incoloro	Fe ₂ O ₃ · H ₂ O	Amarillo
		Cr ₂ O ₃	Verde
		Al ₂ O ₃	incoloro

Figura 2.9 Cambios naturaleza química de dos series de productos

2.9 Metales de transición

Los elementos de transición se pueden definir, como aquellos que como elementos, tienen capas *d* o *f* parcialmente llenas, en cualquiera de sus estados de oxidación comunes. Se tienen entonces 56 elementos de transición, contando con los elementos más pesados hasta llegar al número atómico 104. Todos estos electos de transición tienen en común ciertas propiedades generales:

- Todos son metales.
- Casi todos son metales duros, fuertes, de alto punto de fusión y ebullición.
- Todos forman aleaciones entre sí y con otros elementos.
- Muchos de ellos son lo suficientemente electropositivos para disolver en ácidos minerales, además tienen potenciales de electrodo tan positivos que no lo afectan los ácidos simples.
- Con pocas excepciones, presentan valencia variable y sus iones y compuestos están coloreados en alguno, si no en todos sus estados de oxidación.
- Debido a sus capas parcialmente llenas, forman al menos algunos compuestos paramagnéticos.

Este gran número de elementos de transición se subdivide en grupos principales; a) elementos de transición o elementos del bloque *d* (incluye solamente los elementos que tienen capas *d* parcialmente llenas); b) los lantánidos (elementos con propiedades físicas

y químicas prototípicas las del lantano); c) los actínidos (elementos que comienzan con el Ac).

Existe una diferencia importante, basada en las estructuras electrónicas, entre las tres clases de elementos de transición. En los elementos del bloque *d*, las capas parcialmente llenas son *d*, *3d*, *4d*, o *5d*. Estos orbitales *d* se proyectan hasta la periferia de los átomos y iones de manera que los electrones que los ocupan están fuertemente influidos por el medio ambiente que rodea al ion y a su vez son capaces de influir sobre los alrededores de una manera muy significativa. En consecuencia, muchas de las propiedades de un ion con una capa *d* parcialmente llena, son muy sensibles al número y la distribución de estos electrones *d* [24].

A pesar de algunas diferencias muy marcadas en su comportamiento, los elementos de transición tienen algunas características en común con varios otros. Primero, la mayoría tienen estados de oxidación múltiples. Con algunas pocas excepciones, los elementos de transición tienden a exhibir más de un estado de oxidación y en segundo lugar, muchos de sus compuestos son paramagnéticos. Debido a que los elementos de transición tienden a tener subcapas *d* parcialmente llenas tanto en su estado libre como en sus compuestos, los átomos e iones metálicos tienen con frecuencia electrones no apareados. Éstos imparten la propiedad del paramagnetismo.

Algunos de los saltos electrónicos en la periferia de los átomos, para desempeñar las diferentes valencias, emiten energía en el rango visible, con efecto de luz o color, mientras que otros lo hacen fuera del espectro visible y carecen de poder cromático. Ciertos elementos con poder cromático y valencia variable presentan distintos colores, dependiendo de la valencia con la que actúen.

Los elementos que aportan color en cerámica son elementos de transición, la mayoría situados en la cuarta fila del sistema periódico: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, aunque no son los únicos. Para colorear pastas cerámicas se utilizan los óxidos de dichos elementos o algunas sales que los contengan. El color resultante vendrá dado por:

- La estructura electrónica del elemento característico del pigmento;
- El grado de molienda y tamizado (granulometría);
- El tipo de composición cerámica en que se inserta;

- Temperatura alcanzada en la cocción;
- Velocidad de calentamiento
- Atmósfera de cocción: oxidante, reductora o neutra, que condicionará la aparición de las distintas valencias posibles;
- El porcentaje de óxido utilizado;
- La posible interferencia con otros pigmentos presentes;
- Volatilidad de algunos pigmentos que a ciertos niveles de temperatura se pierden;
- Posible condensación de vapores al enfriar, etc.

Son tantas las variables que pueden incidir, que el grado de incertidumbre al pronosticar el color final es alto, pues no se controlan todos los factores citados. Lo cierto es que el color en cerámica no es aditivo, pues las reacciones dan sustancias nuevas, con propiedades nuevas [24]. En cualquier caso, los colores que los pigmentos desarrollan en las pastas, son más tenues (tonos pastel), ya que no alcanzan el estado líquido, que facilita la dispersión molecular. Los pigmentos más usados son:

- **Cobre**, en forma de óxidos: CuO (negro), Cu₂O (rojo), o en forma de sulfatos o carbonatos. Produce una gama de verdes y en ciertas condiciones turquesa.
- **Hierro**, en forma de óxidos FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, en forma de dicromato o simplemente mezclando arcilla roja, permitiendo una gama de colores: rojo, pardo, verde, naranja, gris. Dependiendo sobre todo del %, interferencias y atmósfera del horno.
- **Cobalto**, como óxidos, sulfatos, carbonatos, nitratos, cloruros. Pigmento muy potente para toda la gama de azules, modificables por interferencia.
- **Manganeso**, como pirolusita; MnO₂, permanganato, carbonato, dando una gama de marrones desde beige *al testa di moro* casi negro.
- **Níquel** se utiliza como óxidos, carbonatos, cloruros, sulfatos entre otros, dando sobre todo verdes.
- **Cromo** como óxidos sobre todo el Cr₂O₃, así como cromatos y dicromatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, siendo el verde el color característico, con amplias variaciones.
- **Titanio** como rutilo o anatasa TiO₂, se utiliza sobre todo para diluir o aclarar otros colores, por ejemplo, el rojo de hierro, que vira a cuero [24].

2.10 Teoría del campo cristalino (TCC)

Se ha reconocido desde hace tiempo, que varias de las propiedades magnéticas y el color de los complejos de metales de transición, guardan relación con la presencia de electrones d en los orbitales del metal. En general, se trata de recurrir a modelos para tratar de explicar el comportamiento de la naturaleza, un modelo será más útil mientras mejor pueda explicar la realidad y sea simple. Tal es el caso de la aplicación de la teoría del campo cristalino a la química de coordinación, la aplicación *cuantitativa* de esta teoría permite explicar razonablemente algunas de las propiedades fundamentales de los compuestos de coordinación de una forma muy simple [25].

La teoría del campo cristalino, originalmente desarrollada por van Bleck para sólidos, aplicada a la química de coordinación establece que en el elemento central, obviamente un metal, los electrones de valencia están en orbitales d si el metal está aislado (sin ninguna especie que le rodee) los 5 orbitales d degenerados, es decir, tendrán la misma energía. Cuando los ligantes se acercan ejercerán una interacción con los orbitales de valencia debido al campo eléctrico del ligante (los ligantes son bases de Lewis que donan pares de electrones), esta interacción provocará que se rompa la degeneración en los orbitales. El desdoblamiento orbital dependerá de la geometría que adopten los ligantes alrededor del metal [26,27].

Si iniciamos, en primer lugar, el caso de un complejo octaédrico, como se observa en la figura 2.10. Los seis ligandos se consideran cargas puntuales que se sitúan en los ejes cartesianos cuyo origen es el ion metálico. Pero para llegar a esta situación final en la T.C.C. se consideran situaciones previas a ella. Si los ligandos se aproximaran al ion metálico creando un campo de simetría esférica los cinco orbitales d interaccionarían por igual con los ligandos aumentando la energía de los mismos por igual. Pero al considerar a los ligandos como cargas puntuales en un campo de simetría octaédrica la situación cambia. Los electrones de los orbitales d del metal que apuntan directamente hacia los ejes de coordenadas x , y , z (donde están los ligandos), esto es, los orbitales dx^2-y^2 y dz^2 son repelidos más intensamente por las cargas negativas de los ligandos que los electrones de los orbitales dxy , dxz y dyz , dirigidos entre los ligandos. En consecuencia, la energía de los orbitales dx^2-y^2 y dz^2 aumentará (como consecuencia de la fuerte interacción con los ligandos) y la de los orbitales dxy , dxz y dyz disminuirá respecto a la energía de los orbitales d en un campo de simetría esférica. Es decir, en un

campo de simetría octaédrica los cinco orbitales d del metal pierden parcialmente la degeneración originando 2 series degeneradas: una de mayor energía, e_g , doblemente degenerada y otra de menor energía, t_{2g} , triplemente degenerada. La separación o diferencia de energía entre las series de orbitales e_g y t_{2g} se denomina *parámetro de desdoblamiento del campo de los ligandos*, Δ_o (el subíndice o indica que el campo es octaédrico) [26,27].

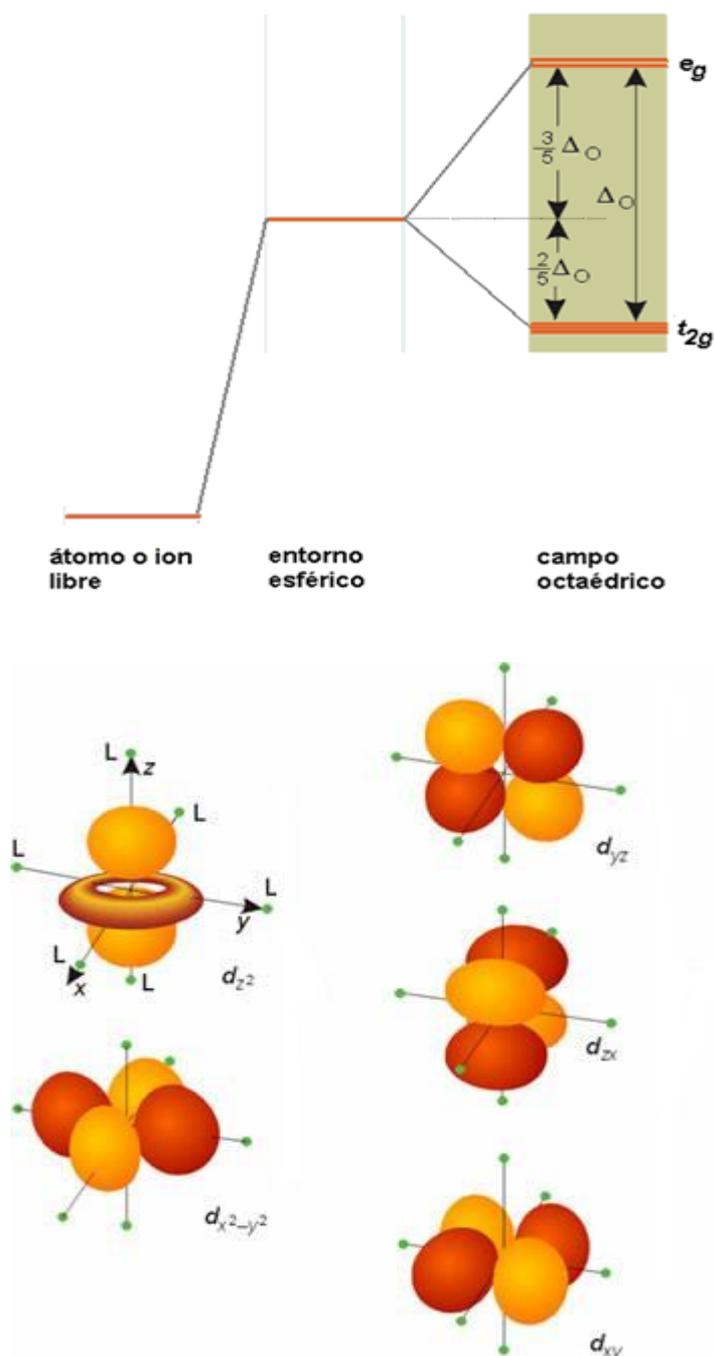


Figura 2.10 Desdoblamiento de orbitales d en un entorno octaédrico.

El parámetro de desdoblamiento Δ_O varía con la naturaleza de los ligandos y con la del ion metálico central. Así, a partir del valor de Δ_O obtenido para una serie de complejos del mismo ion metálico, los ligandos se clasifican en una secuencia denominada *serie espectroquímica* (Figura 2.11), la cual es una ordenación de los ligandos según el orden creciente de energía de las transiciones que se observan cuando el ligando se encuentra en el complejo:

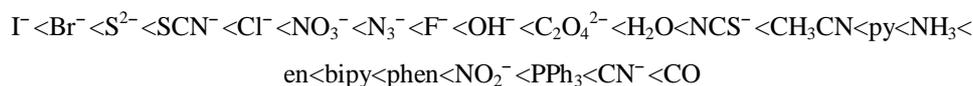


Figura 2.11 Serie espectroquímica

Los ligandos que aparecen al comienzo de la serie originan Δ_O más pequeños que los que originan aquellos que se encuentran al final de la serie. Los primeros se denominan *ligandos de campo débil* y los últimos *ligandos de campo fuerte*.

Los valores de Δ_O también dependen del ion metálico. En este sentido, las variaciones más importantes a tener en cuenta son:

- El *estado de oxidación del metal*: Δ_O aumenta con el estado de oxidación del centro metálico.
- La *naturaleza del ion metálico*. Este punto se refiere a la serie de transición a la que pertenece: Δ_O aumenta al descender en un grupo. Así el valor de Δ_O es grande para los metales de la segunda y tercera series de transición.

Para determinar la configuración electrónica del metal de transición en un complejo hay que aplicar el Principio de Construcción (Orden Aufbau). Si además hay más de un orbital degenerado disponible se aplicará la regla de máxima multiplicidad de Hund. Los electrones de los complejos de los tres primeros elementos de la serie $3d$ ocuparán separadamente los orbitales de menor energía t_{2g} , con sus espines paralelos. Por ejemplo, los iones Ti^{2+} y V^{2+} tienen las configuraciones electrónicas $3d^2$ y $3d^3$ respectivamente. Para el siguiente ion, Cr^{2+} , de configuración d^4 , el cuarto electrón puede ocupar un orbital t_{2g} mediante el apareamiento electrónico. En este caso, este electrón experimentará una fuerte repulsión coulombiana, denominada *energía de apareamiento*, P . Alternativamente, el cuarto electrón puede ocupar uno de los orbitales e_g ; en este caso, para evitar el apareamiento electrónico el electrón ocupa un orbital de

energía más alta. En el primer caso, la configuración del complejo sería t_{2g}^4 , mientras que en el segundo caso, la configuración sería $t_{2g}^3 e_g^1$. La configuración que se adopte dependerá de las magnitudes relativas de los valores de Δ_O y de P en cada caso [26,27].

1

Si $\Delta_O < P$, entonces la situación favorable es la ocupación del orbital de mayor energía e_g , ya que la repulsión electrónica será mínima. Este caso se conoce como *configuración de alto espín*, y la configuración posible $t_{2g}^3 e_g^1$ posee el mayor número de electrones desapareados. Si, por el contrario, $\Delta_O > P$ el apareamiento de los electrones es la situación energéticamente más favorable. Este caso se conoce como *configuración de bajo espín* porque la configuración que se obtiene, t_{2g}^4 , posee el menor número de electrones desapareados. Este tipo de situaciones sólo se presenta cuando el ion metálico posee entre 4 y 7 electrones d .

Los valores de Δ_O y de P dependen del tipo de metal y del ligando. Así, los complejos de *bajo espín*, normalmente, son frecuentes para aquellos ligandos que ocupan los últimos lugares de la serie espectroquímica (como el CN^- , CO, etc) cuando se combinan con metales de la serie $3d$. Los complejos de *alto espín* se presentan con ligandos que aparecen al comienzo de la serie espectroquímica (F^- , OH^- ...) en combinación con metales de la primera serie de transición. Por otra parte, en los complejos de los metales de las series $4d$ y $5d$ (segunda y tercera series de transición, respectivamente), los valores de Δ_O para estos metales son mayores que para los de la primera serie de transición y, en consecuencia, estos complejos presentan configuraciones electrónicas de bajo espín [26,27].

¹ Los nombres t_{2g} , para los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} , y e_g , para los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} proviene de la aplicación de una rama de las matemáticas llamada *teoría de grupo* a la teoría del campo cristalino.

2.10.1 Configuraciones electrónicas en complejos octaédricos

Como se sabe, los electrones ocupan siempre primero los orbitales desocupados de más baja energía y ocupan un conjunto de orbitales degenerados uno a la vez con sus espines paralelos (regla de Hund). Por tanto, si tenemos uno, dos o tres electrones por añadir a los orbitales d de un ion complejo octaédrico, los electrones ocuparán el conjunto de orbitales de más baja energía, con sus espines paralelos, como se muestra en la siguiente figura 2.11:

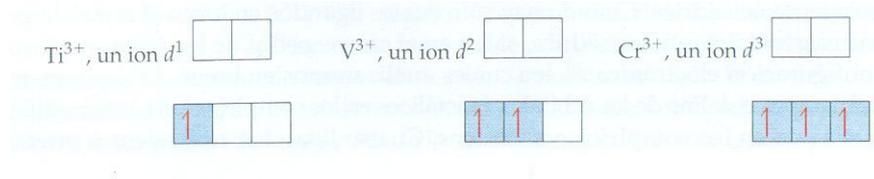


Figura 2.11 Forma esquemática de lo que ocurre con el desdoblamiento del campo cristalino al cambiar el ligando de una serie de complejos de cromo(III).

Cuando intentamos incorporar un cuarto electrón surge un problema. Si el electrón se adiciona al orbital de más baja energía, se obtiene una ganancia de energía de magnitud Δ , en comparación con la colocación del electrón en el orbital de más alta energía. Sin embargo, se paga un precio por hacerlo, porque ahora el electrón debe quedar apareado con el electrón que ya ocupa el orbital. La energía que se requiere para hacer esto, en comparación con su colocación en otro orbital con espín paralelo, se conoce como *energía de apareamiento de espines*. La energía de apareamiento de espines tiene su origen en la mayor repulsión electrostática de los dos electrones que comparten un orbital en comparación con dos que están en orbitales distintos.

Los ligandos que rodean el ion metálico, así como la carga del ion, suelen desempeñar papeles importantes en cuanto a determinar cuál de las dos disposiciones electrónicas se produce. Consideremos los iones $[CoF_6]^{3-}$ y $[Co(CN)_6]^{3-}$. En ambos casos los ligandos tienen carga de -1 . Sin embargo, el ion F^- , que está en el extremo inferior de la serie espectroquímica, es un ligando de campo débil. El ion CN^- , en el extremo alto de la serie espectroquímica, es un ligando de campo fuerte y produce una diferencia de energía más grande que el ion F^- . En la siguiente figura, 2.12, se compara el desdoblamiento de las energías de los orbitales d en estos complejos:

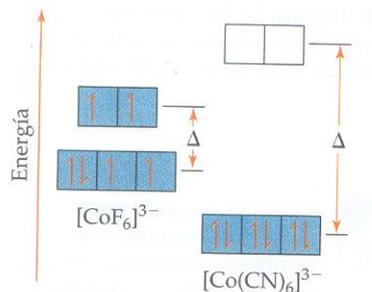


Figura 2.12 Llenado de orbitales d en el ion $[\text{CoF}_6]^{3-}$ de espín alto (Δ pequeño) y en el ion $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ de espín bajo (Δ grande)

Un recuento de electrones en el cobalto (III) nos dice que tenemos seis electrones por colocar en los orbitales 3d. Imaginemos que adicionamos estos electrones uno por uno a los orbitales d del ion CoF_6^{3-} . Los primeros tres ocupan los orbitales de más baja energía con espines paralelos. El cuarto electrón podría ocupar un orbital de más baja energía apareándose con uno de los que ya están presentes. Esto daría por resultado una ganancia de energía de Δ en comparación con su colocación en uno de los orbitales de más alta energía. Sin embargo, esto costaría una cantidad de energía igual a la energía de apareamiento de espines. Puesto que el F⁻ es un ligando de campo débil, Δ es pequeña y la disposición más estable es aquella en la cual el electrón se coloca en el orbital de mayor energía mayor. De manera similar, el quinto electrón que agregamos ocupa un orbital de más alta energía. Con todos los orbitales ocupados por al menos un electrón, el sexto se debe aparear y ocupa un orbital de más baja energía. En el caso del complejo $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, el desdoblamiento de campo cristalino es mucho mayor. La energía de apareamiento de espines es menor que Δ , de modo que los electrones se aparean en los orbitales de más baja energía [26,27].

2.10.2 Complejos tetraédricos y cuadrado-planos

Cuando sólo existen cuatro ligandos en torno al metal, la geometría es tetraédrica excepto en el caso especial de iones metálicos con configuración electrónica d^8 . El desdoblamiento de campo cristalino de los orbitales d metálicos en los complejos tetraédricos difiere del que se produce en los complejos octaédricos. Cuatro ligandos equivalentes pueden interactuar con ion metálico central de manera más efectiva aproximándose a lo largo de los vértices de un tetraedro. Sucede, que el desdoblamiento de los orbitales d del metal en un cristal tetraédrico es precisamente el opuesto al que se

produce en el caso octaédrico. Es decir, tres de los orbitales d metálicos tienen mayor energía que los otros dos, como se ilustra en la siguiente figura, 2.13:

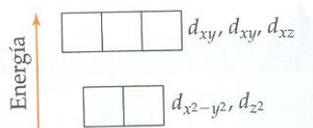


Figura 2.13 Energías de los orbitales d en un campo cristalino tetraédrico

Dado que hay sólo cuatro ligandos en vez de seis, como en el caso octaédrico, el desdoblamiento del campo cristalino es mucho menor para los complejos tetraédricos. Los cálculos muestran que para el mismo ion metálico e igual conjunto de ligandos, el desdoblamiento del campo cristalino para un complejo tetraédrico equivale a sólo cuatro novenos del correspondiente al complejo octaédrico. Por esta razón, todos los complejos tetraédricos son de alto espín; el campo cristalino nunca es lo suficientemente grande para superar las energías de apareamiento de espines.

Los complejos cuadrado-planos, en los cuales hay cuatro ligandos dispuestos en torno al ion metálico en un plano, representan una forma geométrica común. Podemos imaginar que el complejo cuadrado-plano se forma al quitar dos ligandos en el eje vertical z del complejo octaédrico. Cuando esto sucede, los cuatro ligandos que están en el plano son atraídos más cerca del centro. Los cambios que se producen en los niveles de energía de los orbitales d se ilustran en la siguiente figura, 2.14:

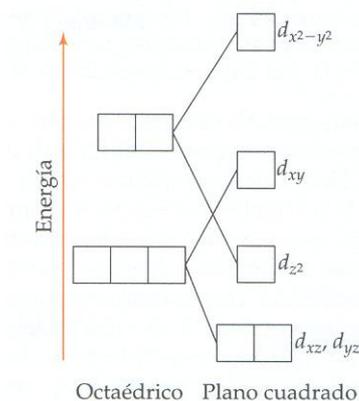


Figura 2.14 Efecto en las energías relativas de los orbitales d provocado por la supresión de las dos cargas negativas del eje z de un complejo octaédrico. Cuando se retiran totalmente las cargas, se tiene la geometría cuadrada plana.

Los complejos cuadrado-planos son característicos de los iones metálicos con una configuración electrónica d^8 . Estos complejos son casi siempre de bajo espín; es decir,

los ocho electrones d están apareados en cuanto a espín y forman un complejo diamagnético.

2.10.3 Explicación de los colores en los complejos de los metales de transición

Los colores notablemente diferentes de los compuestos de coordinación están determinados por la diferencia de energía (Δ) entre los conjuntos de orbitales e_g y t_{2g} en sus iones complejos. Cuando el ion absorbe luz en el intervalo visible, los electrones son excitados (saltan) del nivel de energía más bajo t_{2g} al más alto e_g . Puesto que la diferencia entre dos niveles electrónicos de energía en el ion es igual a la energía (e inversamente relacionada con la longitud de onda) del fotón absorbido:

$$\Delta E_{\text{electrón}} = E_{\text{fotón}} = hn = hc/\lambda$$

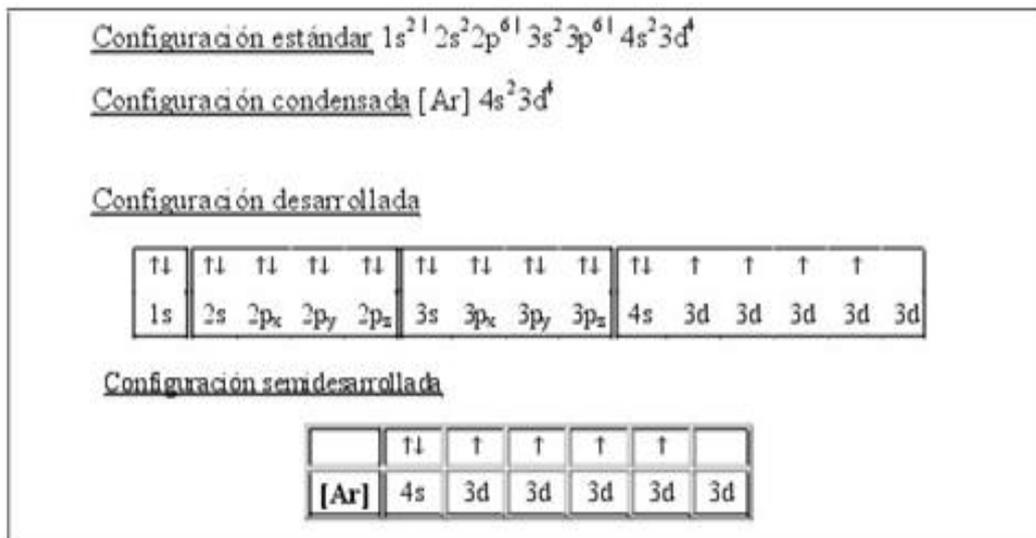
Debido a que sólo se absorben ciertas longitudes de ondas de luz blanca, la sustancia tiene color.

Considere al ion $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, el cual da lugar a disoluciones púrpuras en agua. El ion hidratado Ti^{3+} es un ion d^1 , con el electrón d en uno de los tres orbitales t_{2g} de menor energía. La diferencia de energía (Δ) entre los orbitales e_g y t_{2g} en este ion corresponde a la energía de los fotones que abarca el intervalo verde y amarillo. Cuando la luz blanca incide sobre la disolución, estos colores de la luz se absorben, y el electrón salta a uno de los orbitales e_g . Se transmite luz roja, azul y violeta, así que la disolución se ve púrpura.

Los espectros de absorción muestran las longitudes de onda absorbidas por un ion metálico con diferentes ligandos, y por iones metálicos diferentes con el mismo ligando. A partir de datos como estos, relacionamos la energía de la luz absorbida con los valores de Δ y surgen dos observaciones importantes:

- Para un ligando dado, el color depende del estado de oxidación del ion metálico. Una disolución del ion $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ es violeta, y una disolución del ion $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ es amarilla.
- Para un ion metálico dado, el color depende del ligando [25].
-

2.10.4 Configuración electrónica del catión Fe^{3+}



2.11 Nanotecnología

Los materiales utilizados para formar estas estructuras generalmente presentan macropropiedades que se pueden modificar cuando sus tamaños se reducen a escala nanométrica. Muchas propiedades de los sólidos dependen de la escala dimensional en la que se midan [28].

Las palabras nanopartícula y nanotecnología son relativamente nuevas. Las nanopartículas se pueden construir por ensamblaje de átomos individuales o mediante la subdivisión de materiales voluminosos. Lo que hace a las nanopartículas muy interesantes y las dota de propiedades únicas en su tamaño es menor que las longitudes críticas que caracterizan a muchos fenómenos físicos. Normalmente las propiedades físicas de los materiales se caracterizan por cierta longitud crítica, una longitud de difusión térmica o por una longitud de dispersión.

Generalmente la estructura cristalina de las nanopartículas grandes es la misma que la de la macroestructura, con algunas diferencias en los parámetros de red. Sin embargo, en algunos casos, pequeñas partículas con diámetros <5 nm, pueden presentar estructuras diferentes.

Para entender una nanoestructura, se tienen que aprender sobre su estructura, es decir, se debe determinar los tipos de átomos que constituyen sus *building blocks* y cómo estos átomos se ordenan relativamente entre sí. Las nanoestructuras son mayoritariamente cristalinas, lo que significa que sus miles de átomos presentan un ordenamiento regular en el espacio, en lo que se denomina red cristalina. Esta red se puede describir mediante la asignación de las posiciones de los átomos en una celda unitaria, de manera que desde la red en su conjunto surge una especie de replicación continua de esta celda unitaria a través del espacio.

2.11.1 Importancia de la nanotecnología

Durante la evolución y desarrollo de la Nanotecnología se ha podido evidenciar las respuestas al por qué esta nueva tecnología es importante. Estas respuestas se encuentran en las siguientes razones: Una de las primeras razones está dada en que creando estructuras a escala nanométrica es posible controlar propiedades fundamentales de los materiales; utilizando este potencial tendremos productos y tecnologías de altas prestaciones nunca antes alcanzadas. Esto se puede ejemplificar con propiedades tales como la magnetoresistencia gigante o la obtención de piezas a partir del mecanizado ultrapreciso. La Nanotecnología permitirá ubicar componentes y agrupaciones de componentes en el interior de células y obtener nuevos materiales usando el método de autoorganización propio de la Naturaleza. Esta potente combinación de la ciencia de materiales y la biotecnología permitirá procesos e industrias completamente novedosas. Otra razón por la cual la Nanotecnología es muy importante está dada en el hecho de que los sistemas nanoestructurados tales como nanopartículas y nanocapas tienen una altísima razón superficie/volumen, siendo esta razón ideal para el uso en materiales compuestos, reacciones químicas, liberación controlada de drogas y almacenamiento de energía.

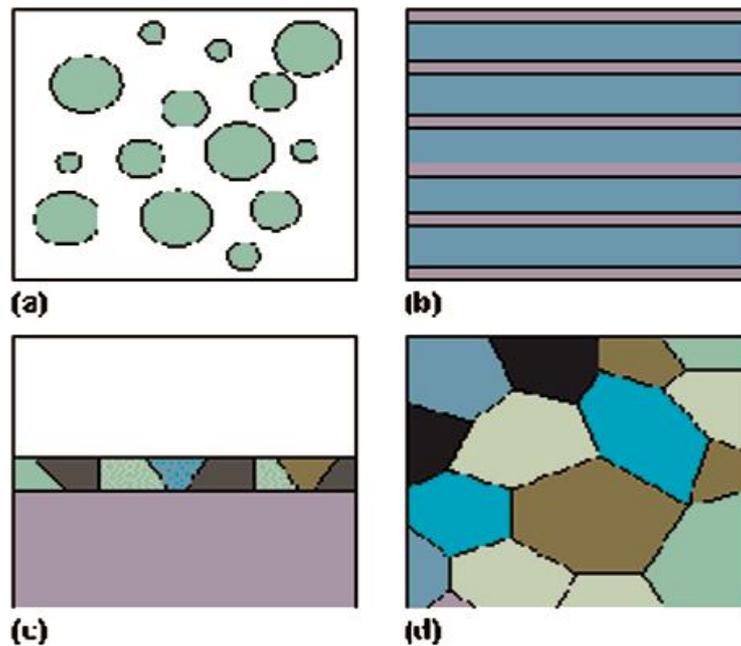


Figura 2.15 Estructuras nanométricas: a) nanopartículas, b) multicapas, c) nanofases de intercaras, d) nanofases en volumen

2.11.2 Métodos generales de la nanotecnología

Desde su surgimiento la Nanotecnología se caracterizó por ser desarrollada a través de dos métodos generales tanto experimental como teóricamente. Estos métodos generales están caracterizados por la forma en que se producen, se caracterizan y se modelan los nanomateriales. Estos métodos generales se conocen hoy en día como Nanotecnología de Arriba a Abajo y Nanotecnología de Abajo a Arriba.

Nanotecnología de arriba a abajo

A través de este método se puede acercar a la precisión necesaria gradualmente, sobre todo mediante refinamientos de diferentes tecnologías de fabricación. La capacidad de controlar la precisión de fabricación hasta esos extremos está proporcionando muchos beneficios, que van más allá de la capacidad de producir un objeto con una forma muy bien definida. Los procedimientos técnicos más utilizados para proceder de Arriba Abajo son: el mecanizado ultrapreciso, técnicas litográficas tales como: fotolitografía, litografía por haces de electrones, etc. Como elemento a destacar en este proceder está lo siguiente: en 1964, Gordon Moore, de la empresa estadounidense Fair-child Semiconductor Corporation, predijo que el número de transistores que se podrían fabricar en un chip se duplicaría cada año. Haciendo uso del procedimiento nanotecnológico de arriba abajo la última tecnología en chips comerciales, como el Pentium de Intel, ha logrado una anchura de línea de unos 300 nm, con

aproximadamente 1,5 millones de transistores en cada chip. Algunos dispositivos especializados, como los chips de memoria dinámica de acceso aleatorio (DRAM), que pueden almacenar hasta 64 millones de bits de información, tienen más de 64 millones de transistores.

Nanotecnología de abajo a arriba

Esta se planteó por primera vez en la ya citada conferencia de Feynman en 1959. A lo largo de los últimos 10 años, este método general ha sido popularizado por Eric Drexler, director del Foresight Institute de Palo Alto, California. Drexler ha descrito estructuras moleculares de escala nanométrica movilizadas en gran número, como robots programables para montar cualquier cosa. De esta forma se han sugerido múltiples aplicaciones para estas “nanomáquinas”, que incluso podrían introducirse en el cuerpo humano para detectar y reparar daños en las células.

Es altamente conocido que la tecnología de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) se emplea para obtener imágenes a escala atómica de variadas estructuras materiales. Sin embargo esta tecnología también puede emplearse para recoger y reemplazar átomos en una superficie, o empujarlos de un lado a otro, aplicando impulsos eléctricos. Otra área de trabajo, es la fabricación de materiales en los que algunos componentes se estructuran deliberadamente para que estén en la zona nanométrica. Estos materiales se denominan materiales de nanofase (*heteroestructuras semiconductoras nanométricas, la Deposición Química de Vapores Metalorgánicos (MOCVD), la Deposición de Vapores Químicos (CVD) y la Epitaxia por Haces Químicos (CBE)*). En las heteroestructuras semiconductoras la diferencia de la banda prohibida (“gap”) permite el confinamiento espacial de portadores inyectados por dopamiento; por otra parte la diferencia del índice de refracción entre las distintas regiones de la heteroestructura puede ser usada para formar guías de ondas ópticas. Los espesores de las capas semiconductoras que provocan nuevos y trascendentes efectos son de entre algunas decenas de nanómetros hasta cientos de ellos. El campo de los materiales de nanofase se ha ampliado hasta incluir el estudio de las propiedades electrónicas y ópticas de los polvos ultrafinos.

En la actualidad, científicos y tecnólogos estudian las propiedades ópticas de una amplia gama de materiales, especialmente semiconductores, en forma de polvos ultrafinos con fines bioinformáticos, de salud y en cosmetología [29, 30, 31].

2.11.3 Impacto económico y social de la nanotecnología

Los nuevos conceptos de la Nanotecnología son tan amplios y penetrantes que se espera que influyan en todas las áreas de la Ciencia y la Tecnología en formas que hoy aun son impredecibles. Hoy en día sólo se conoce una pequeña parte de todas las posibilidades que esta nueva Tecnología puede aportar, y es por ello que tanto esfuerzo hay que llevar adelante en la investigación, el desarrollo y las futuras innovaciones.

Desde el punto de vista económico se ve como hoy en día los materiales reforzados con nanopartículas están influyendo considerablemente en la Industria Automotriz y Aeronáutica; la fabricación de pozos cuánticos, superredes, alambres cuánticos y puntos cuánticos, así como nuevos dispositivos producidos a partir de estos objetos, están revolucionando la Electrónica y las Comunicaciones; la obtención de nuevas drogas nanoestructuradas, nuevos estudios genéticos y sistemas de liberación controlada de drogas dan lugar a nuevas concepciones en la obtención de productos farmacéuticos, en la salud humana y animal y en general en las ciencias de la vida. La confección de membranas selectivas, en forma de trampas nanométricas para eliminar contaminantes permitirá realizar una contribución, muy favorable, al cuidado y protección del Medio Ambiente. Y también nuevos detectores de agentes químicos y biológicos, recubrimientos nanoestructurados fuertes, y materiales de camuflaje obtenidos a partir de nanomateriales darán un vuelco a las concepciones de la Defensa [29, 30, 31].

Las metas de las investigaciones en Nanotecnología son tan fundamentales, tan interdisciplinarias y de tan alto riesgo para lograr un liderazgo industrial que ha conllevado a un marcado interés de Industriales y Empresarios a nivel internacional. Eso sí, sin descartar que muchas de ellas sólo se lograrán a largo plazo. El impacto socio económico de la Nanotecnología será mucho mayor que el de los circuitos integrados de silicio debido a que su influencia abarca un mayor número de campos. Existen dos aspectos de carácter social que permitirán la lógica continuidad y los éxitos propios de la Nanotecnología: 1) la labor de los científicos del área de las Ciencias Sociales y 2) la labor del sector Educativo.

La formación básica y especializada de recursos humanos es también de tremenda importancia para el futuro de la Ciencia y la Tecnología del campo de las nanoestructuras. La creación de recursos humanos multidisciplinarios que trabajen en este campo es una absoluta necesidad. Si se quiere obtener ventajas de este revolucionario y excitante campo, las personas deben comenzar a pensar en formas verdaderamente no convencionales. Pero aun más, el hecho real de que en un futuro no muy lejano nuevos equipos e instrumentos comercializados tengan sus bases en la Nanotecnología hace que sus usuarios deban conocer el principio de su funcionamiento y las bases de sus construcciones, lo que dará lugar a una cultura elemental generalizada en las grandes masas acerca de esta área de la Ciencia y la Tecnología contemporánea: como hoy es de conocimiento general el funcionamiento de una bujía eléctrica para el alumbrado, mañana deberá ser de conocimiento general el funcionamiento de un puntero láser construido gracias a los éxitos alcanzados en el campo de la optoelectrónica de las nanoestructuras semiconductores [29, 30, 31].

CAPÍTULO III

“MÉTODO DE PREPARACIÓN Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN”

La síntesis de los pigmentos que se estudian en el presente trabajo, se llevaron a cabo por medio del método sol-gel, el cual se describe a continuación.

3.1 Método sol-gel

El método de sol-gel es empleado para obtener nanopartículas de óxidos metálicos, el cual es un método económico y relativamente fácil. El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido, donde las partículas dispersas son lo suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por el movimiento browniano (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). Este método puede utilizar solventes acuosos y orgánicos y generalmente se usan como precursores sales metálicas. El solvente se extrae del gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual [32].

La ruta sol-gel representa una opción promisorio para la elaboración de nuevos materiales, debido a las ventajas en costos que presenta en relación con los métodos tradicionales de fabricación. El proceso de sol-gel se esquematiza en la figura 3.1.

La mayoría de los procesos de sol-gel se pueden categorizar en tres métodos [33]:

- a) Se prepara un sol coloidal en donde las partículas coloidales (polvo) se precipitan del sol (usualmente por un cambio de pH). Los polvos resultantes se secan y se procesan usando técnicas de procesamiento cerámico tradicionales.
- b) Se prepara un sol, al igual que en el primer método, las partículas se enlazan para formar un gel (en lugar de precipitarse), posteriormente, el gel se seca, para formar una cerámica porosa y se calcina para cristalizar o densificar el material.
- c) En este método, el gel se forma por la polimerización de unidades oligoméricas (en lugar de partículas coloidales).

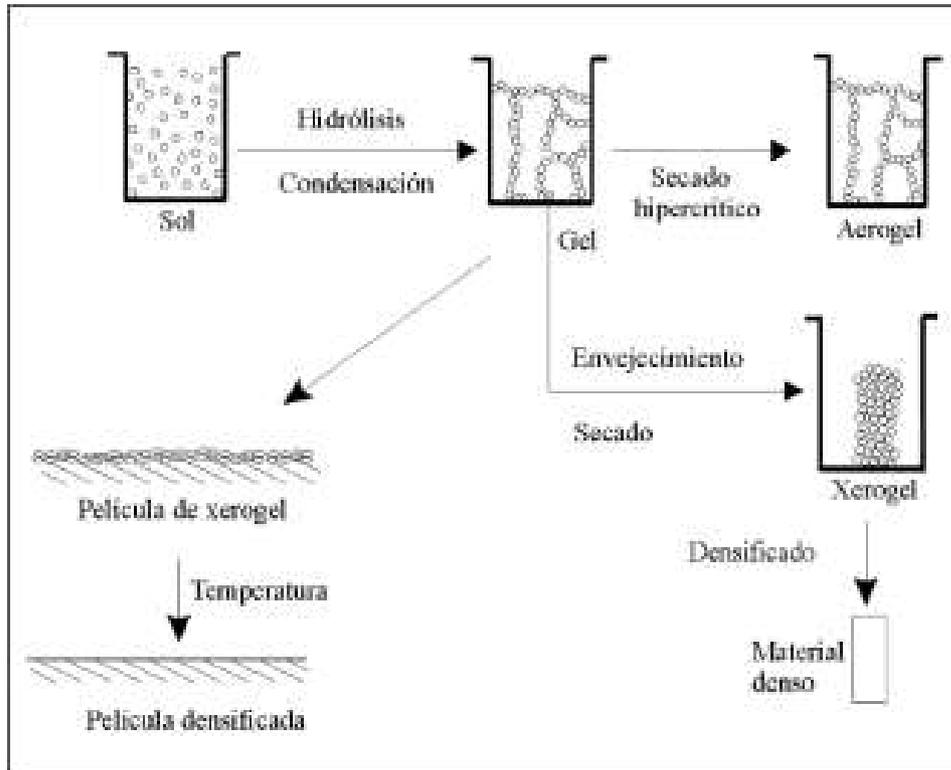


Figura 3.1. Proceso sol-gel

En procesos antes mencionados, el gel se seca a temperatura ambiente y posteriormente calcinado hasta formar la fase esperada. Desde que el proceso comienza con unidad en nanoescala, y pasa por reacciones sobre la escala nanométrica, dan como resultado materiales dentro de la escala nanométrica.

3.2 Técnicas de caracterización

La caracterización de un material, es la medición experimental de los parámetros físicos asociados al mismo. De esta medición se deducen tanto posibles aplicaciones, como mejoras en la secuencia de fabricación. Dos son los tipos o clases de caracterización importantes en este caso: estructurales y ópticas, aunque unas y otras son fuertemente dependientes. En los párrafos siguientes se describen las principales técnicas de caracterización empleadas en este trabajo.

3.2.1 Difracción de rayos X

En las postrimerías del siglo XIX los rayos X fueron descubiertos por Wilhelm Roentgen. Sus longitudes de onda fueron medidas a principios del siglo XX con cierto grado de precisión, estimando que éstas deberían de ser del orden de 10^{-8} cm distancia

similar a los espacios interplanares en un cristal. La ley de Bragg establece una relación entre el ángulo de difracción y las distancias interplanares en un cristal [33]:

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

En donde n es un entero, y λ es la longitud de onda de los rayos X. De acuerdo con esta expresión, para tener una interferencia constructiva en el haz difractado por toda la familia de planos en la dirección θ , los rayos que provienen de los diversos planos deben estar en fase.

Fue el físico alemán Max Von Laue a quien se le ocurrió primero, en 1912 [33], que un sólido cristalino, formado por una estructura regular de átomos, bien podría formar una red de difracción tridimensional natural para rayos X [34]. El experimento lo realizó Friederich Knipping, comprobando al mismo tiempo la hipótesis de que los rayos X eran ondas o que se comportaban como tales en algunas de sus propiedades y que los átomos de un cristal están dispuestos de un modo regular. Esto marcó la pauta para que desde entonces, el fenómeno de la difracción de los rayos X por un cristal se haya convertido en un instrumento de valor inapreciable tanto para medir las longitudes de onda de los rayos X como para estudiar la estructura de los cristales.

Entonces, la difracción de rayos X es una técnica de análisis físico que proporciona información a partir de la estructura cristalina de la muestra. El fenómeno de la difracción se produce cuando un haz de rayos X incide sobre una muestra que se mueve de tal manera que se obtienen las diferentes posiciones en las que hay un máximo, de acuerdo con la Ley de Bragg. Si la radiación difractada y detectada se recoge en un registro, y la vez se muestra en el detector, podemos obtener un análisis angular suficientemente amplio que da un espectro de difracción característico de la composición cristalina de la muestra. Teniendo en cuenta además, que la intensidad difractada es proporcional a la cantidad presente para una determinada especie, es evidente que también se puede abordar el análisis cuantitativo.

Para determinar una estructura por medio de la difracción de rayos X, generalmente se requiere de un cristal único. Los rayos X se difractan por los electrones y así, los que se localizan son los centros de las nubes electrónicas, fundamentalmente los electrones de

las capas internas. Esto tiene dos consecuencias importantes. Primero, si existe una gran diferencia en los números atómicos entre los átomos pesados y ligeros de una molécula, puede no ser posible localizar el átomo ligero (especialmente si este es hidrógeno) o al menos no es posible localizarlo con tanta exactitud como al átomo más pesado. Segundo, existe una tendencia pequeña pero sistemática de que el átomo de hidrógeno parezca como si estuviera desplazado.

3.2.1.1 Método de polvos

Dentro de las técnicas que emplean el fenómeno de la difracción para la caracterización de materiales destaca en el caso de los materiales cerámicos la difracción de rayos X y más concretamente el método de polvo. Basada en el fenómeno de difracción que tienen lugar al hacer incidir un haz de rayos X, generado en un tubo de Coolidge, sobre una muestra cristalina. La importancia de rayos X en las experiencias de difracción realizadas con cristales radica en que las longitudes de ondas de estas radiaciones tienen el mismo orden de magnitud que las dimensiones interatómicas en los cristales, de modo que pueden portar información relevante de la ordenación periódica de motivos existente en la materia cristalina [35,36].

Para el tratamiento geométrico de la difracción es permisible la simplificación de que al incidir sobre un cristal un haz de rayos X, cada átomo se comporta como un radiador puntual que dispersa coherentemente la radiación en todas las direcciones del espacio, con simetría esférica. Son las nubes electrónicas del átomo las que producen la dispersión. Consiste básicamente en un proceso de interferencias constructivas de ondas electromagnéticas, producido en muy estrictas y bien definidas direcciones del espacio. La condición de difracción en su sentido más estricto exige que las ondas dispersas por un conjunto de átomos del cristal presenten interferencias completamente constructivas, esto es que estén completamente en fase, condición que solo se da en determinadas direcciones concretas del espacio. Cabe indicar que el tratamiento matemático del fenómeno de la difracción escapa de los objetivos de este capítulo y por ello prescindiremos de su desarrollo.

A nivel práctico, para la explicación de la difracción se puede realizar un tratamiento simplificado, asimilando conceptos propios de la reflexión. Así, pues si verificamos las leyes de la reflexión.

- El ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión.
- El haz incidente, el haz reflejado y la normal a la superficie están contenidas en un mismo plano.

Se impone implícitamente la condición para que las ondas dispersas por todos los átomos de un mismo plano reticular, estén unas en fase con otras, verificándose la condición de difracción. No obstante, en general, las ondas dispersas por los sucesivos planos paralelos no estarán en fase entre sí, a excepción de los casos en los que las diferencias de camino recorrido por éstas sean múltiplos enteros de la longitud de onda, λ , representado esquemáticamente en la siguiente figura [37].

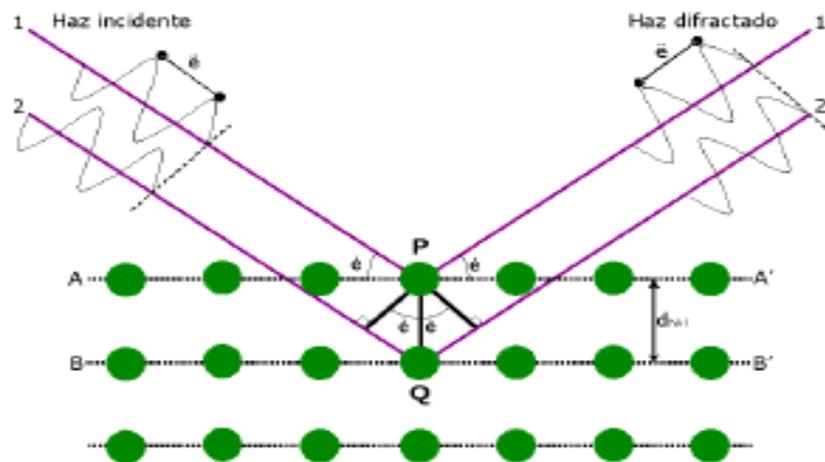


Figura 3.2. Haces difractados

La diferencia de caminos recorrido por el haz 2 en relación al haz 1 en su recorrido por el material, matemáticamente será $2dsen\theta$. Para que se cumpla la condición de difracción esta debe ser múltiplo entero de la longitud de onda, por tanto:

$$n\lambda = 2dsen\theta$$

donde:

n : es el orden de reflexión ($n = 1, 2, 3, \dots$)

λ = longitud de onda de la radiación incidente.

d = distancia interplanar

θ = ángulo de Bragg

La ecuación anterior se conoce como Ley de Bragg.

No obstante, el fenómeno de difracción debe estudiarse desde dos aspectos diferenciados:

- a) ***Las direcciones de los rayos difractados.*** Determinadas por el tamaño y la forma de la red cristalina. Por tanto, aportan información acerca de la geometría de la celda unidad.
- b) ***Las intensidades de los rayos difractados,*** relacionados con los átomos y las posiciones que ocupan dentro del retículo cristalino. Basta decir que existen técnicas basadas en la difracción, entre ellas las de rayos X, en las que se obtiene información, no solo de la geometría de la red cristalina, sino que la combinación de la información contenida en las intensidades y las direcciones de difracción permite la resolución de estructuras moleculares de notable complejidad.

En el método de polvo cristalino, se parte de dos supuestos. Por un lado se emplea radiación monocromática y de otro la muestra debe estar formada por un número elevado de fragmentos cristalinos finamente pulverizados. Además de las condiciones de preparación de la muestra en polvo deben garantizar que está formada por un número elevado de fragmentos distribuidos idealmente al azar, no existiendo ninguna orientación relativa de alguno de los planos cristalográficos. Por tanto, algunos aspectos hay que tomar en cuenta en los experimentos de difracción de rayos X mediante el método de polvos, más que nada con las condiciones al preparar la muestra. En lo que respecta al tamaño de partícula, moldurándola si es preciso con las precauciones debidas para no alterar la estructura cristalina de ésta [37].

Las aplicaciones de la difracción de rayos X, por el método de polvos, son muy variadas, de entre las cuales destacan las más importantes a nivel de aplicación en cerámica y a continuación se enlistan estas:

- Identificación de fases cristalinas. Parte de la interpretación de las diferentes reflexiones halladas y de las intensidades de éstas.
- Cuantificación de fases cristalinas. La intensidad de las reflexiones de una determinada fase cristalina depende de la concentración de ésta.
- Asignación de índices de Miller y obtención de los parámetros reticulares. Las posiciones angulares en las que se registran las reflexiones están relacionadas con la estructura y simetría de la red cristalina. La información cristalográfica está implícita en las reflexiones.
- Estudios de disoluciones sólidas. Todas aquellas transformaciones que conlleven modificación en la estructura cristalina pueden estudiarse mediante las reflexiones.
- Tamaño de cristales. La anchura de las reflexiones pueden aportar la información a cerca de éstos.
- Estudio de transformaciones cristalina. Como por ejemplo, por efecto de la temperatura o atmósfera [38].

3.2.1.2 Ecuación de Scherrer

Existen varias metodologías para estimar el tamaño de las partículas. En este trabajo nos basamos con respecto a Scherrer, donde se apoya sobre el hecho de ensanchamiento de los máximos de intensidad de difracción de rayos X. En él se observa, como supuesto básico, que la presencia de esfuerzos u otras imperfecciones es despreciable o inexistente y que el ensanchamiento de los perfiles de difracción se debe exclusivamente al tamaño de partículas. Para derivar esta expresión se debe asumir una muestra de polvo con cristales cúbicos de igual tamaño.

La cristalinidad de la muestra se puede estudiar gracias a que la anchura del pico a la altura media disminuye al aumentar la cristalinidad, es decir, al aumentar el tamaño de cristal. La ecuación que da este valor es la ecuación de Scherrer:

$$\tau = k\lambda / \beta \cos\theta$$

donde, τ es el diámetro de partícula, λ es la longitud de onda de la radiación, θ es el ángulo de difracción, k es la constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0,9 y β es la anchura del pico a altura media expresada en radianes [39,40].

3.2.2 Espectroscopia de UV-visible

El fundamento de la espectroscopía se debe a la capacidad de las moléculas para absorber radiaciones, entre ellas las radiaciones dentro del espectro UV-visible. Las longitudes de onda de las radiaciones que una molécula puede absorber y la eficiencia con la que se absorben dependen de la estructura atómica y de las condiciones del medio (pH, temperatura, fuerza iónica, constante dieléctrica), por lo que dicha técnica constituye un valioso instrumento para la determinación y caracterización de biomoléculas.

Cuando la luz (considerada como energía) es absorbida por una molécula se origina un salto desde un estado energético basal o fundamental, E_1 , a un estado de mayor energía (estado excitado), E_2 . Y sólo se absorberá la energía que permita el salto al estado excitado, como se observa en la figura 3.3. Cada molécula tiene una serie de estados excitados (o bandas) que la distingue del resto de moléculas. Como consecuencia, la absorción que a distintas longitudes de onda presenta una molécula esto es, su espectro de absorción constituye una señal de identidad de la misma. Por último, la molécula en forma excitada libera la energía absorbida hasta el estado energético fundamental [41].

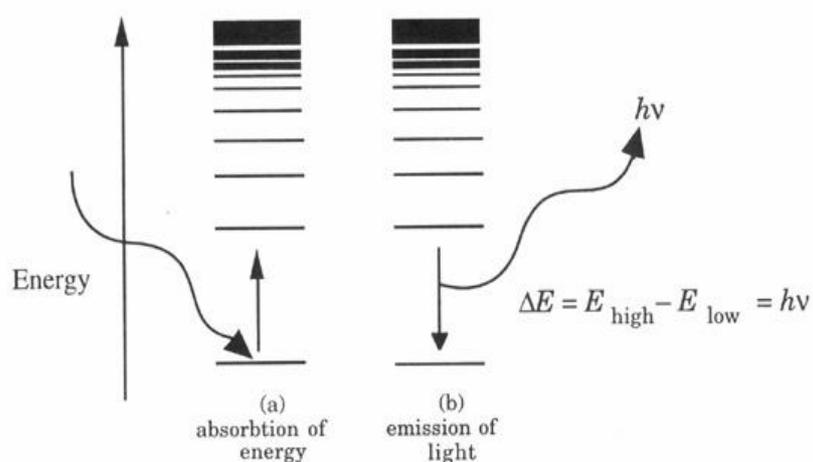


Figura 3.3 Diagrama de niveles de energía en una molécula. La absorción de energía luminosa hace que la molécula pase desde un estado fundamental (E_1) a otro excitado (E_2).

La absorción de radiación UV o visible corresponde a la excitación de los electrones externos. Hay tres tipos de transiciones electrónicas a considerar:

- a) Transiciones que involucran electrones π , σ y n .
- b) Transiciones que involucran electrones de transferencia de carga.
- c) Transiciones que involucran electrones d y f [42].

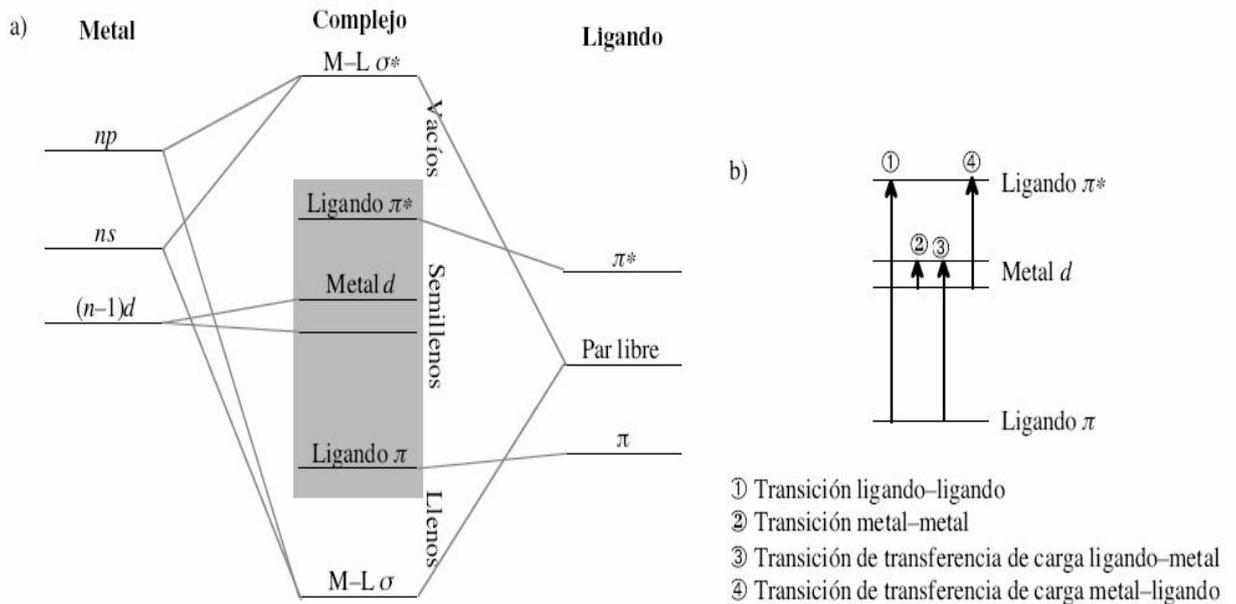


Figura 3.3. (a) Diagrama de Orbitales Moleculares típico de un complejo de metal de transición. Recuadrada está la zona en la que la diferencia de energía entre orbitales llenos y vacíos entra habitualmente dentro del V-UV. (b) Tipos principales de transiciones observables en V-UV para un complejo de metal de transición. El paso de un electrón desde un orbital del ligando a un orbital del metal o viceversa supone una transferencia de carga.

Figura 3.4 [43] Esquema de los diferentes tipos de transiciones

Por tanto, el *rango de energía* empleado para producir tales saltos abarca tres zonas del espectro, como se ve en la tabla 3.1:

REGIÓN ULTRAVIOLETA (UV)	200-400 nm.
REGIÓN VISIBLE (VIS)	400-800 nm.
REGIÓN INFRARROJO CERCANO (NIR)	800-1200 nm.

La medición de absorbancia de la luz por las moléculas se realiza en unos aparatos llamados espectrofotómetros. Aunque pueden variar en diseño, en especial con la incorporación de ordenadores para el análisis de datos, todos los espectrofotómetros constan, según se indica en la figura 3.5, de:

1. Una fuente de energía radiante: lámpara de deuterio y tungsteno.
2. Un monocromador para la selección de radiaciones de una determinada longitud de onda: filtros, prismas, redes de difracción.
3. Un compartimento donde se aloja un recipiente transparente (cubetas o tubos) que contenga la muestra Pueden ser de vidrio, cuarzo o plástico transparente. Para medir en UV se deben usar las de cuarzo o sílice fundido, porque el vidrio no transmite la radiación UV.
4. Un detector de luz y un amplificador convertidor de las señales luminosas en señales eléctricas.
5. Un registrador o sistema de lectura de datos.

Desde el punto de vista operativo, el primer paso es seleccionar la fuente de luz y longitud de onda a la que se va a realizar la medida. Hay espectrofotómetros de un solo haz (con una sola celdilla para alojar la cubeta con la muestra) y de doble haz (con dos celdillas para dos cubetas); en nuestro caso se trabajará con los de un solo haz.

Se mide primero la absorbancia del disolvente (conocido como blanco) y al que se le asigna el valor de cero mediante el ajuste del mando, de forma que la intensidad incidente y transmitida sean iguales ($I_0 = I_t$), y por tanto la absorbancia es cero. A continuación se pone en la celdilla la cubeta con la muestra y se lee la absorbancia de ésta [41].

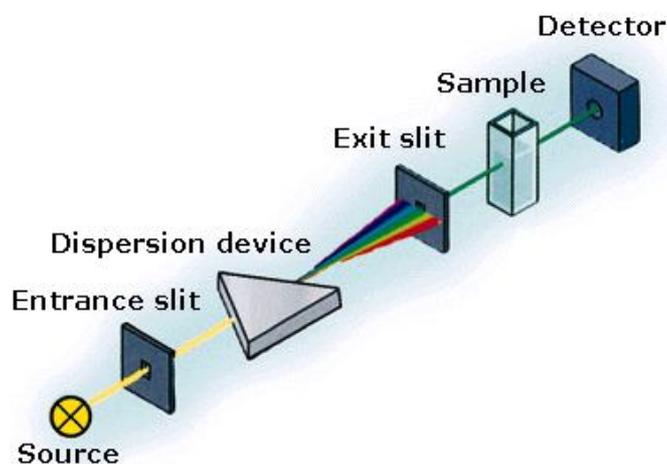


Figura 3.5 Elementos de un espectrofotómetro

Las técnicas analíticas UV-Visible han recibido gran aceptación debido, entre otras a las siguientes razones:

1. *Amplio campo de aplicación:* Son ampliamente empleadas ya que son muchas las especies que son activas en el Visible, y muchas más las que con un tratamiento adecuado son capaces de formar especies coloridas.

2. *Selectividad adecuada:* Aunque no es muy común si es posible tener interferencias en UV-Visible. Cuando esto ocurre, es posible emplear los métodos para análisis de multicomponentes. Otra alternativa es aislar el analito de la interferencia, o separa la interferencia misma.

3. *Buena Exactitud y Precisión:* En estas técnicas espectroscópicas es normal tener errores relativos del 1 al 3 %, por lo cual se puede considerar que se tendrán resultados analíticos con un mínimo de incertidumbre si se procede en la forma correcta [44].

3.2.2.1 Reflectancia difusa

La espectroscopia de reflectancia estudia la radiación reflejada por la muestra, la cual puede ser especular o difusa.

La reflectancia especular viene descrita por las leyes de Fresnel y predomina cuando el material sobre el que se produce la reflexión tiene valores altos de los coeficientes de absorción para la longitud de onda incidente; cuando la penetración de la radiación es muy pequeña en comparación con la longitud de onda y cuando las dimensiones de la superficie reflectante son mucho mayores que la longitud de onda.

La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión. (figura 3.6), y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débilmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda.

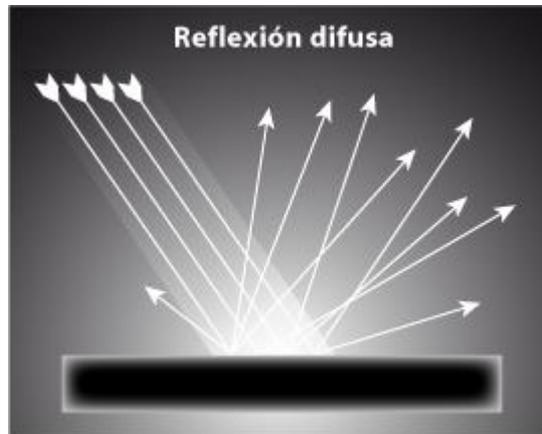


Figura 3.6 Reflectancia difusa

Las medidas de reflectancia, en condiciones normales, contienen las dos componentes de la reflexión. La componente especular contiene muy escasa información sobre la composición, por lo que su contribución a las medidas se minimiza con la posición del detector respecto a la muestra, mientras que la componente difusa es la que aporta información útil acerca de la muestra, por lo que es la base de las medidas que se realizan con esta técnica. La reflectancia difusa se explica por la teoría de Kubelka-Munk [45]. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción k y de dispersión.

3.2.3 Microscopía electrónica de transmisión

Un microscopio electrónico de transmisión, es un instrumento que utiliza un haz de electrones acelerados para irradiar una muestra delgada por una de sus caras, dando una imagen formada por los electrones que emergen en la cara contraria. Las principales partes que lo constituyen son: a) la óptica electrónica, generalmente llamada “columna” por ser habitualmente cilíndrica y vertical; b) el sistema vacío que mantiene una presión muy baja en el interior de la columna; c) sistemas de enfriamiento; d) corrientes de alimentación y sus controles, y e) dispositivos de registro de la imagen.

Estos permiten ver objetos mucho más pequeños y texturas más finas que los microscopios ópticos, ya que tienen mayor poder de resolución. El poder de resolución es una característica numérica o parámetro de un sistema óptico (de luz o de electrones) que define su capacidad de dar imagen de detalles muy pequeños del objeto. En efecto,

es la distancia mínima que separa dos puntos del objeto, para que en la imagen aparezcan como dos.

Cuanto más pequeña es R , que es la distancia mínima entre dos puntos del objeto que se vean en la imagen como dos, mayor es el poder de resolución del sistema óptico, pues es capaz de mostrar detalles más finos.

El medio para aumentar la resolución, consiste en cambiar totalmente la radiación que se utiliza para formar la imagen por otra con menor longitud de onda. En efecto, el MET utiliza un haz de electrones acelerados para formar las imágenes. Cuanto mayor es el voltaje de aceleración, mayor es la velocidad de los electrones.

Podemos deducir que el MET utiliza una radiación con una longitud de onda 100 000 veces menor que la de la luz. Sin embargo, en el MET el ángulo de apertura (α), es mucho menor que el de microscopio de luz, pues las lentes electrónicas tienen aberraciones, como la cromática y la de esfericidad, que no se han podido corregir hasta ahora. Para contrarrestar la pérdida de nitidez debida a esas aberraciones, se disminuye el ángulo de apertura de las lentes estableciendo un compromiso que baja el poder de resolución teórico, pero aumenta en cierta medida el real, haciendo más pequeña la pérdida de nitidez debida a las aberraciones. En la práctica, los MET actuales tienen un poder de resolución de entre 0.15 y 0.25 nm, que es 1 000 veces mayor que el del microscopio de luz.

El aumento (A) de un sistema óptico no es una característica o parámetro del sistema, pues es simplemente la relación entre el tamaño de la imagen (T_i) y el tamaño del objeto (T_o):

$$A = T_i / T_o$$

Las imágenes de los MET se pueden aumentar por medio del sistema de óptica electrónica o amplificando fotográficamente el negativo. Por consiguiente la forma más habitual de obtener un registro de la imagen que se ve en la pantalla fluorescente es la fotografía, en donde todos los MET están provistos de dispositivos destinados a exponer película fotográfica, ésta es expuesta a los electrones del haz directamente, por lo que tiene que estar en el vacío de la columna de óptica electrónica. Los electrones del haz interaccionan con el bromuro de plata creando la imagen virtual. La placa de microscopía electrónica se revela y se fija como cualquier película fotográfica de

blanco y negro, para su estudio, los negativos así obtenidos se copian sobre papel, amplificados o, más raramente por contacto.

La visualización y registro de la imagen puede realizarse por medios electrónicos, como una cámara de televisión situada en la columna óptica electrónica cerca de la pantalla donde se ve la imagen final, ésta cámara está provista de un sistema óptico enfocado sobre una pequeña pantalla que traduce la imagen electrónica en imagen luminosa. Además la cámara proporciona imágenes con intensidades de haz más pequeñas que la necesaria para verlas cómodamente en la pantalla fluorescente. Existen varios tipos de cámaras de televisión especiales que se adaptan a las condiciones de baja intensidad de luz y a las longitudes de emisión de la pantalla fluorescente.

Una vez digitalizada la imagen pueden hacerse muchas cosas con ella: 1) puede almacenarse en discos magnéticos u ópticos, y pueden observarse en un monitor; 2) puede imprimirse mediante la fotografía de un monitor; 3) puede calcularse los más diversos parámetros de la imagen total, de partes de la imagen o aun de conjuntos de imágenes e 4) incluso puede editarse. En la figura 3.7, se muestra una fotografía de un MET, señalando cada uno de sus componentes,

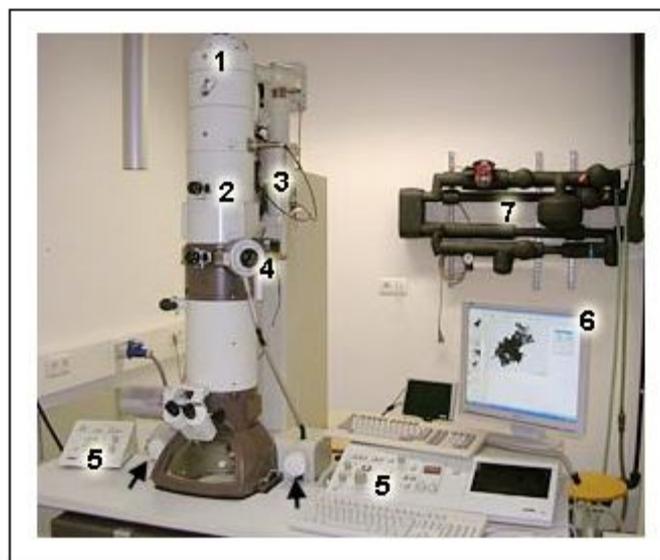


Figura 3.7. Esquema de un MET

Fotografía de un equipo TEM, mostrando: 1.-el cañón de electrones en la parte alta de la columna; 2.-lentes electromagnéticas que dirigen y enfocan el flujo de electrones; 3.Bombas de vacío del sistema; 4.-Abertura para insertar las muestras; 5.- Paneles de operación (para alineación y enfoque); 6.-Pantalla; 7.-Bomba de agua para enfriamiento

3.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido

El MEB proporciona imágenes y datos fisicoquímicos de la superficie de cuerpos generalmente opacos a los electrones, por medio de un delgadísimo haz de electrones que recorre dicha superficie y de detectores que translucen las señales que de ella emanan, transformándolas en corrientes eléctricas que se emplean en formar una imagen en un monitor de televisión. Para realizar estas funciones los MEB cuentan con las siguientes partes: a) óptica electrónica, b) cámara de espécimen, c) circuitos de alimentación de la óptica electrónica, de generación de alto voltaje y de producción de barrido, d) detectores de electrones secundarios emitidos por las muestra, de electrones retrodispersos y otros tipos de detectores, e) dispositivos para observación y registro de las imágenes.

Todo microscopio electrónico basa su funcionamiento en tres ejes fundamentales:

- Fuente de electrones que *ilumina* la muestra.
- Lentes electromagnéticas que dirigen el haz de electrones hacía la muestra de la manera más conveniente.
- Sistema que capta los efectos de dicho haz al incidir sobre el espécimen y los visualiza.

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) consiste fundamentalmente de un cañón de electrones (su fuente de iluminación), lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio electrónico. Se muestra un esquema de un MEB en la figura 3.8.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X, característicos.. Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos de este modo obtener una imagen topográfica de ella. Estos electrones son la fuente de información para la microscopía de barrido. Los electrones absorbidos, con el detector adecuado, nos dan información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiendo hacer un

análisis químico de ella. Los electrones que atraviesan la muestra se pueden clasificar en dos: *transmitidos*, es decir, aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente; y *difractados*, que son aquellos que sí son desviados de su dirección de incidencia. Por tanto, los haces transmitidos y difractados son lo que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra de un microscopio electrónico de transmisión, como ellos pasan a través de la muestra, portan información sobre las características estructurales de ésta. Si en lugar de enfocar el plano-imagen de la lente objetiva para observar la imagen de la muestra, enfocamos el plano focal de ésta, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos que no son más que el arreglo de los haces difractados y transmitidos.

Microscopio electrónico de barrido (MEB)

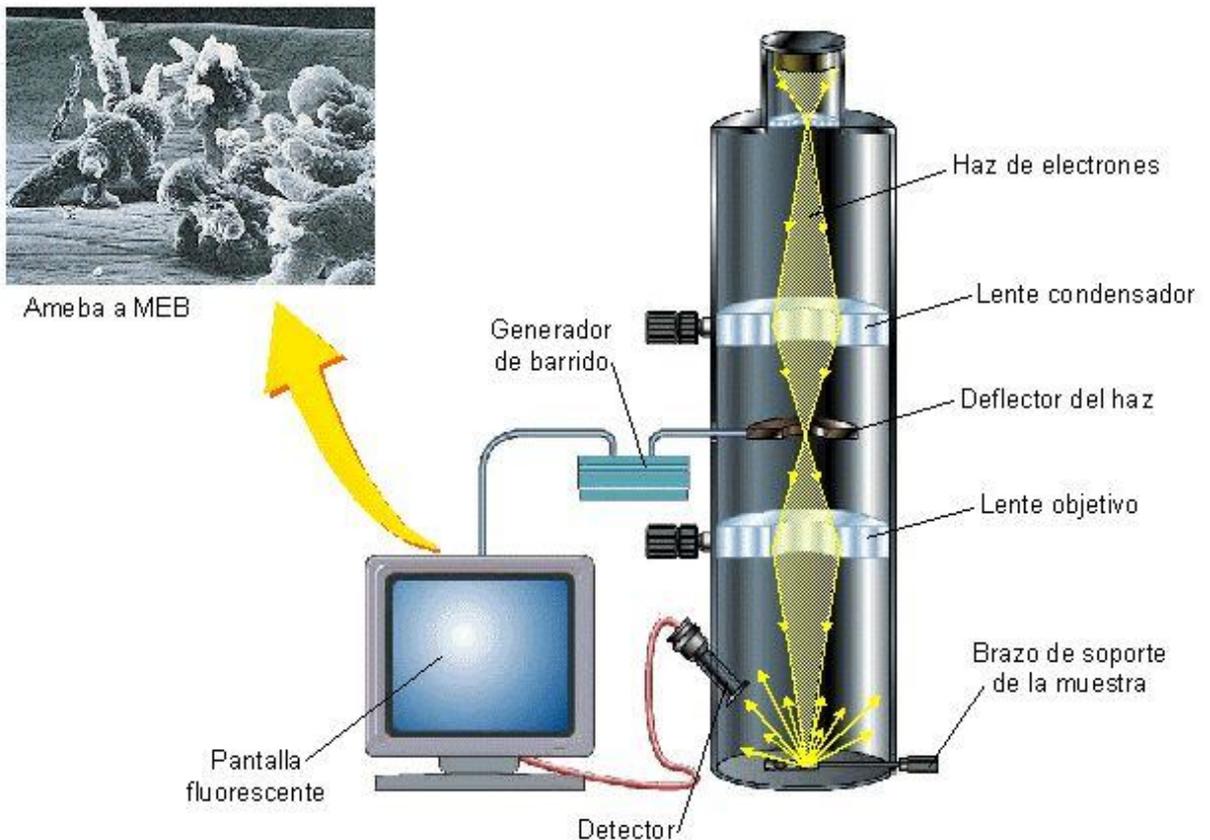


Figura 3.8. Esquema de un MEB

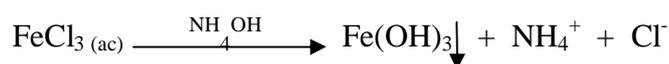
CAPITULO IV

“TRABAJO EXPERIMENTAL”

Preparación de nanopartículas

4.1 Síntesis de Hematita

Se pesó 1.4678 gramos² de $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, y se disolvieron en 20 ml de agua destilada, posteriormente se adicionaron 3 ml de hidróxido de amonio, actuando como modificador de pH, precipitando en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que formó un gel de color amarillo, se decantó, se secó a temperatura ambiente por cinco días, obteniendo un polvo, al que posteriormente se le aplicó un tratamiento térmico de 600°C por 2 horas. La reacción química propuesta es la siguiente:



El método utilizado se describe en el siguiente diagrama de bloques de la figura 4.1. *

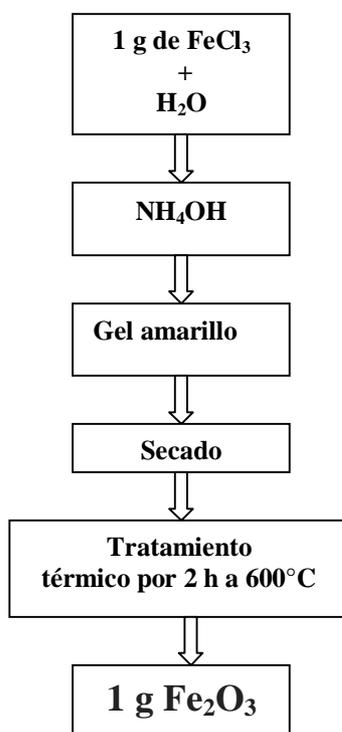
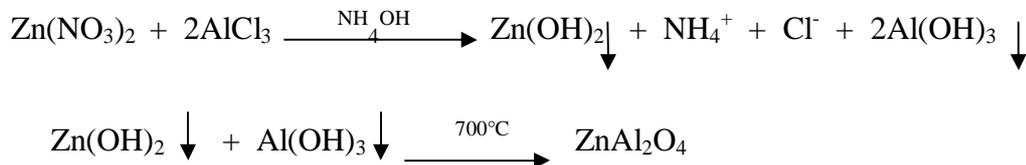


Figura 4.1 diagrama de bloques para la obtención de la Hematita

4.2 Síntesis de ZnAl_2O_4

² La memoria de cálculo para la preparación de la solución del de la Fe_2O_3 , se encuentra en el apéndice A.

Se pesaron 1.6227 g de Nitrato de Zinc³ y se disolvieron en 5 ml de agua destilada. En otro vaso de precipitado se pesó 2.6341 g de cloruro de aluminio y se disuelven en 5 ml de agua destilada. Ambas soluciones se mezclan, teniendo un pH aproximadamente de 3, posteriormente se le adiciona 2.5 ml de hidróxido de amonio, hasta obtener un gel blanco, teniendo un pH aproximado de 8. Después se secó el gel a temperatura ambiente obteniendo un polvo, al que se le aplicaron tratamientos térmicos a 400, 500, 550, 600 y 700°C por 2 horas cada temperatura, ésto para determinar la temperatura de síntesis de la espinela ZnAl₂O₄. Como se indicó anteriormente la síntesis ZnAl₂O₄ se preparó mediante el método sol-gel, con base en la siguiente reacción química:



El método utilizado se describe en el diagrama de bloques de la figura 4.2.* *

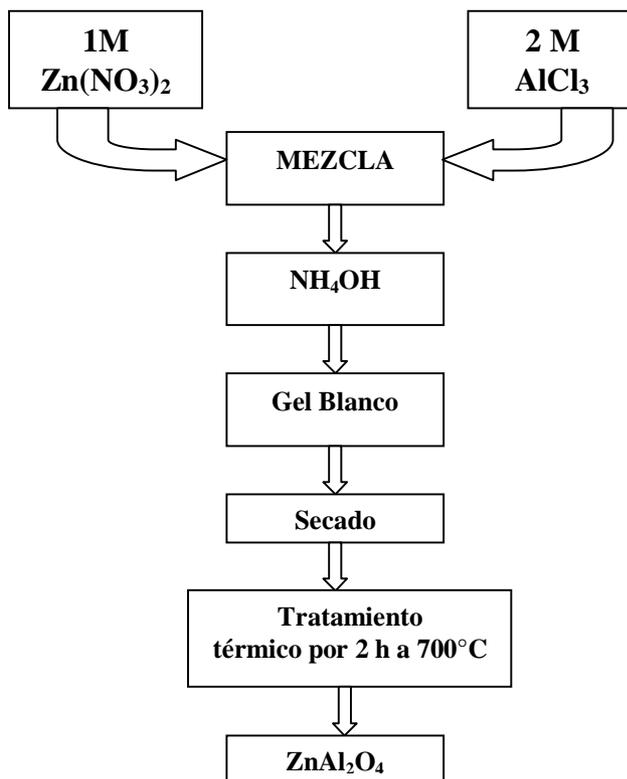
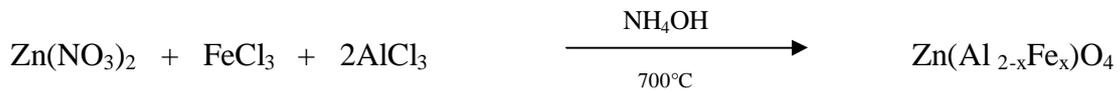


Figura 4.2 Diagrama de bloques de método de obtención de la espinela ZnAl₂O₄

³ La memoria de cálculo para la preparación de la solución gel de ZnAl₂O₄ se encuentra en el apéndice B.

4.2.1 Preparación de la solución sólida $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$ $0 \leq x \leq 2$

La reacción química para la dopación⁴ de la espinela ZnAl_2O_4 con iones Fe^{+3} es:



Mediante el método de sol gel se obtuvo la nueva espinela $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$, utilizando como reactivos: nitrato de zinc, cloruro de aluminio, cloruro férrico e hidróxido de amonio, para la obtención de los hidróxidos metálicos. Se secó el gel y se le aplicó un tratamiento térmico de 700°C por 2 horas.

El método utilizado se describe en el diagrama de bloques de la figura 4.3.

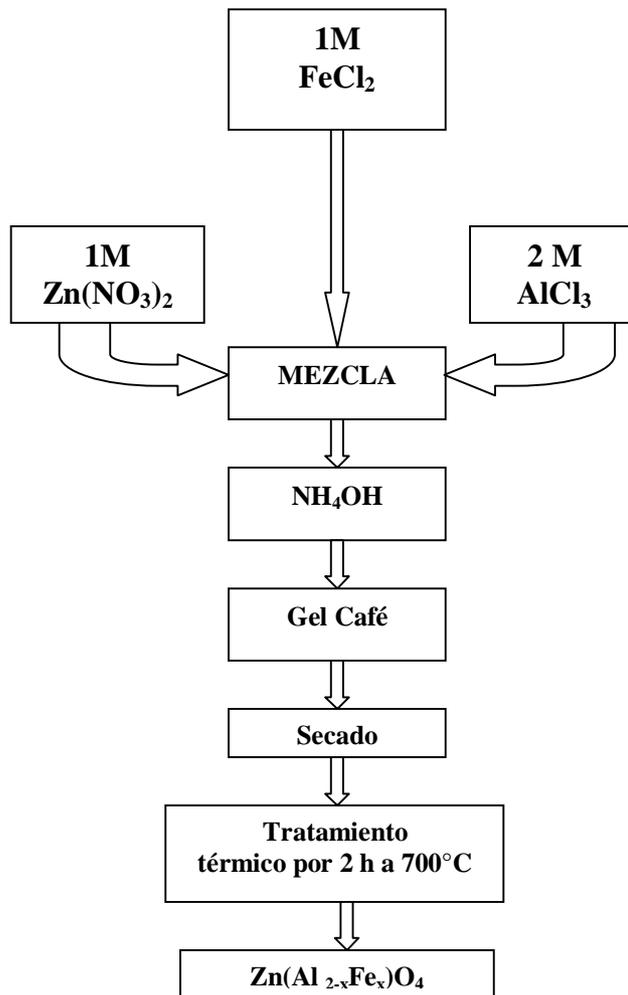


Figura 4.3 Diagrama de bloques de método de obtención de la espinela $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$

⁴ Los cálculos para la obtención de la espinela $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$ se muestra en el apéndice C.

Los sistemas de Fe^{3+} utilizando como precursores FeCl_3 se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Sistemas Fe^{3+}

CONCENTRACION	SISTEMAS					
	$\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$					
(X)	0	1	2	3	4	5
XAl^{3+}	2.0	1.6	1.2	0.8	0.4	0
XFe^{3+}	0	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0

4.3 Equipos

4.3.1 Difracción de rayos X

Las estructuras cristalinas de todas las muestras obtenidas se identificaron mediante difracción de rayos X. Con estos datos de difracción se obtuvieron tamaños de partículas mediante la ecuación de Scherrer. Todos los difractogramas presentados en este trabajo se obtuvieron de un Difractómetro D5000 de marca Siemens, con radiación $\text{CuK}\alpha$, longitud de onda de 1.5406 Å, y una velocidad de 0.040 grados en 0.4 segundos y condiciones de operación de 30 kV y 20mA.

Generalmente para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Sources*) de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

4.3.2 Espectroscopia de UV-visible

Se obtuvieron los espectros de absorción electrónica de UV-visible de todas las muestras obtenidas, por medio de un espectrómetro HR4000 de Ocean Optics con fibra óptica, ubicado en la FES Cuautitlán Campo 1.

4.3.3 Microscopia electrónica de transmisión

Se obtuvieron imágenes de Microscopía electrónica de transmisión, por medio de un microscopio de transmisión de alta resolución de marca JEOL modelo FASTEN 2210, ubicado en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM.

4.3.4 Microscopia electrónica de barrido

Las imágenes de microscopía de barrido se obtuvieron de un microscopio JEOL modelo JEN 5600 LB Operado a 20kV, ubicado en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM.

CAPITULO V

“DISCUSIÓN Y RESULTADOS”

5.1 Identificación de estructuras cristalinas

5.1.1 Síntesis e identificación de la Hematita

La figura 5.1 muestra el difractograma de la Hematita a 600°C. Se identifica que es una sola fase perteneciente al grupo corundum del tipo Al_2O_3 , con número de tarjeta 33-664 del JPDS [46], la cual describe un sistema romboédrico (Hex), con grupo espacial R-3c y parámetro de red $a = 5.0356 \text{ \AA}$ y $c = 13.7489 \text{ \AA}$.

Este polvo obtenido es de color rojo ladrillo y presenta un tamaño de partícula de $15.89 \pm 2.5 \text{ nm}$.

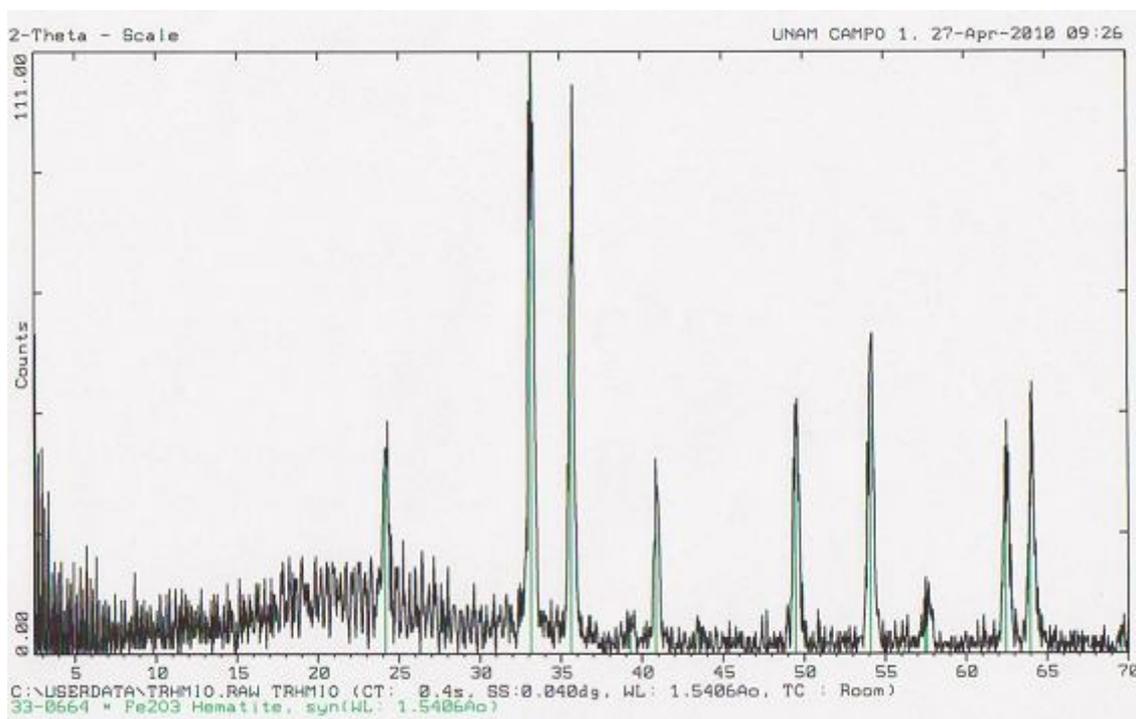


Figura 5.1 Difractograma de Hematita

5.1.2 Síntesis e identificación de ZnAl_2O_4

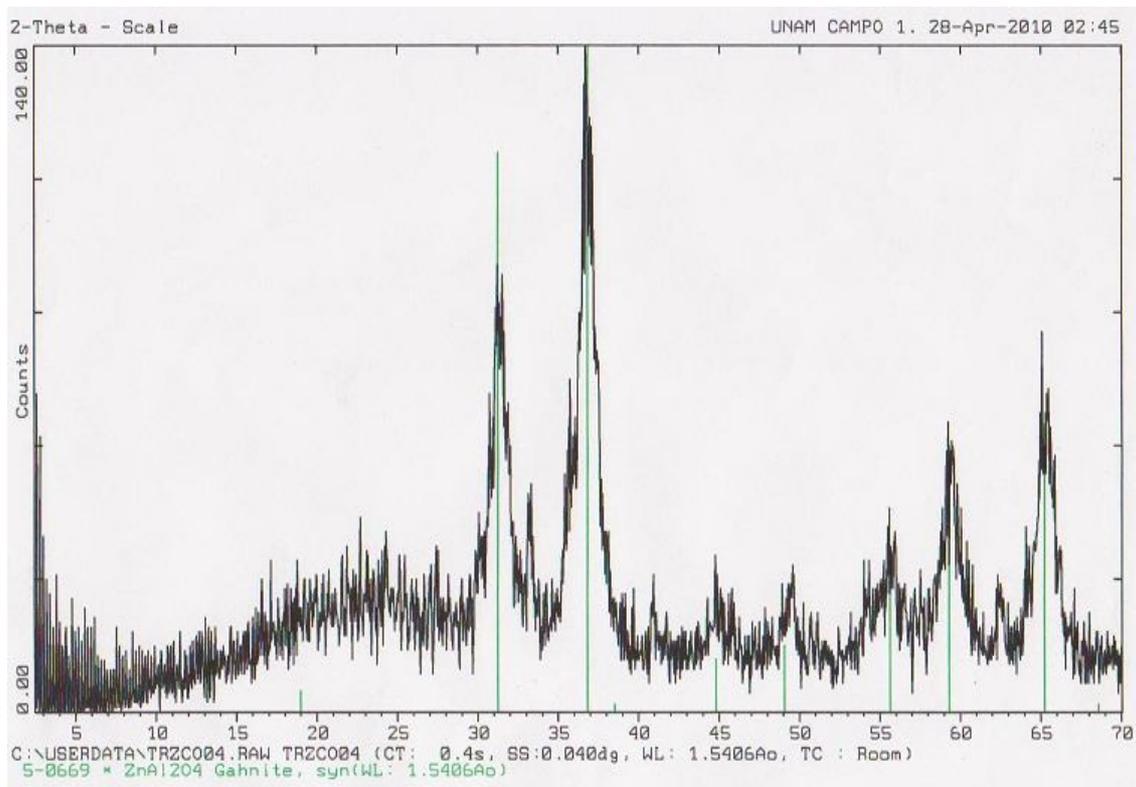


Figura 5.2 Difractograma de ZnAl_2O_4 a 700C por 2h

La figura 5.2 muestra el difractograma de ZnAl_2O_4 obtenida a 700° C por 2 h.

Se puede observar que se obtuvo un compuesto en fase única que se identificó con el número de tarjeta 5-669 que corresponde a una estructura cristalina de tipo espinela, en la que describe un sistema cúbico centrado en caras, con grupo espacial $Fd\bar{3}m$ y parámetro de red $a = 8.0848 \text{ \AA}$.

Este polvo obtenido es de color blanco y se calculó su tamaño de partícula de acuerdo a la ecuación de Scherrer para todos los picos de difracción y se obtuvo un tamaño de $12.71 \pm 2.5 \text{ nm}$.

5.1.3 Síntesis e identificación de la solución sólida de $\text{Zn}(\text{Al}_2\text{Fe}_{2-x})\text{O}_4$, para $x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$ y 2.0

La figura 5.3 muestra el difractograma de la solución sólida $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}_4$.

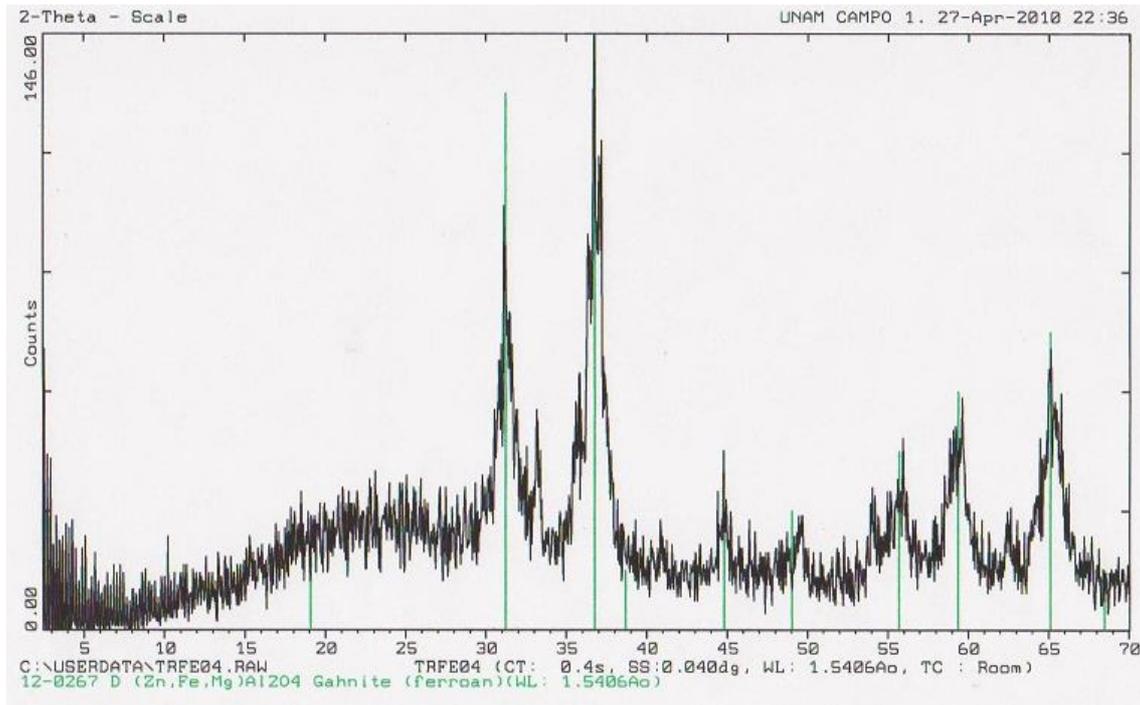


Figura 5.3 Difractograma del sistema $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}_4$ a 700°C .

En esta figura se identifica una sola fase que es la espinela de Zinc-aluminato (ZnAl_2O_4).

Este polvo es de color café claro y presenta un tamaño de partícula de 14.09 ± 2.5 nm.

La figura 5.4 muestra el difractograma de la solución sólida $\text{Zn}(\text{Al}_{1.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_4$.

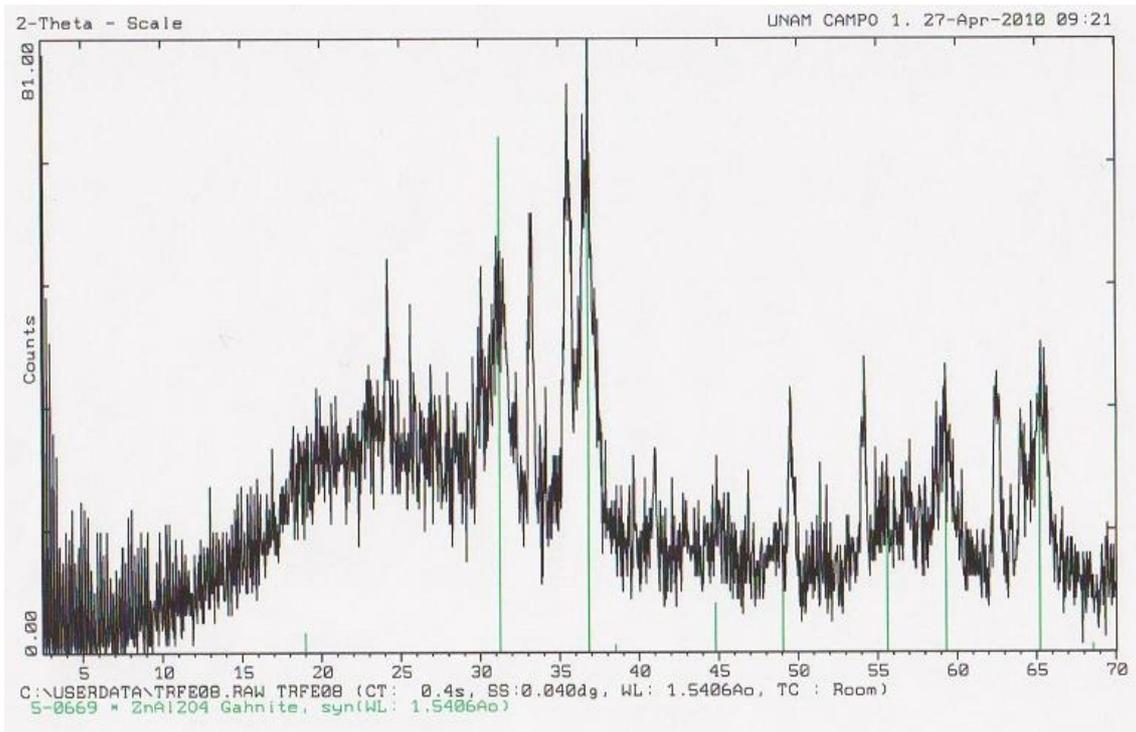


Figura 5.4 Difractograma del sistema $\text{Zn}(\text{Al}_{1.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_4$ a 700°C .

En esta figura se identifica una sola fase que es la espinela de Zinc-aluminato (ZnAl_2O_4), con el número de tarjeta 5-669 que corresponde a una estructura cristalina de tipo espinela, en la que describe un sistema cúbico centrado en caras, con grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ y parámetro de red $a = 8.0848 \text{ \AA}$.

Este polvo es de color café claro y presenta un tamaño de partícula de $16.55 \pm 2.5 \text{ nm}$.

La figura 5.5 muestra el difractograma de la solución sólida $\text{Zn}(\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{1.2})\text{O}_4$.

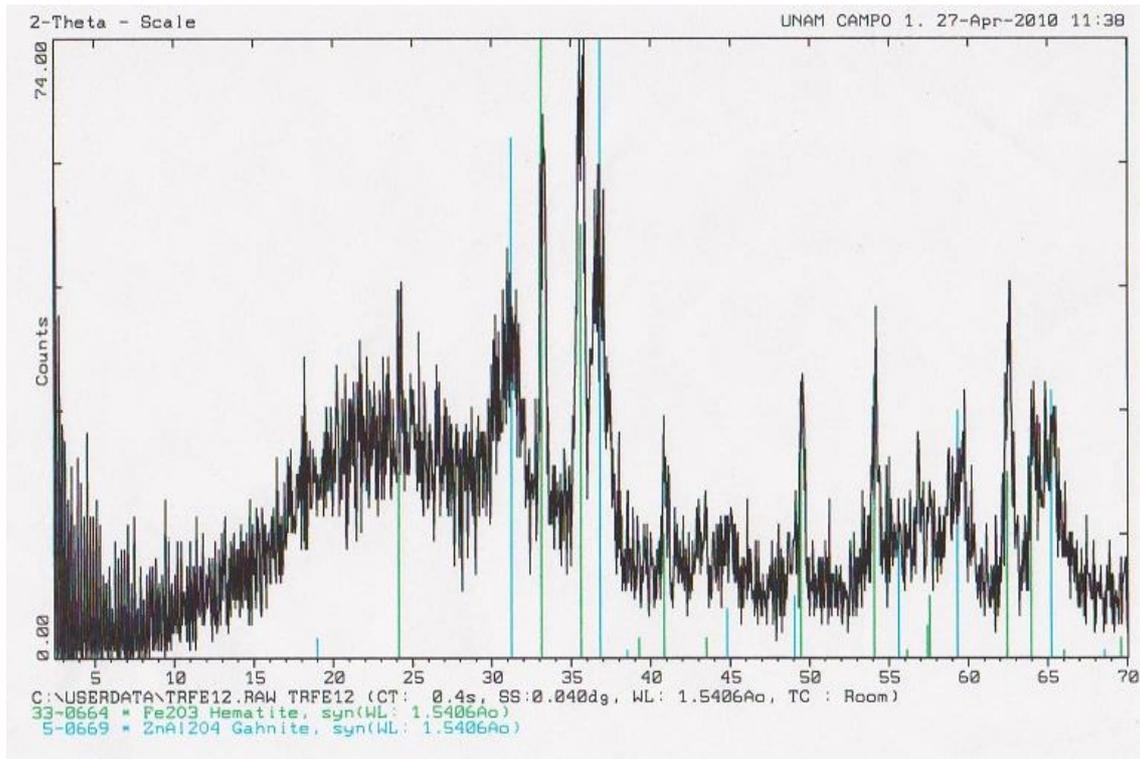


Figura 5.5 Difractograma del sistema $\text{Zn}(\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{1.2})\text{O}_4$ a 700°C .

En esta figura se identifican dos fases cristalinas, la espinela de Zinc-aluminato (ZnAl_2O_4), con el número de tarjeta 5-669 que corresponde a una estructura cristalina de tipo espinela, en la que describe un sistema cúbico centrado en caras, con grupo espacial $Fd\bar{3}m$ y parámetro de red $a = 8.0848 \text{ \AA}$, además de la Hematita, perteneciente al grupo corundum del tipo Al_2O_3 , con número de tarjeta 33-664 del JPDS [46], la cual describe un sistema romboédrico (Hex), con grupo espacial $R\bar{3}c$ y parámetro de red $a = 5.0356 \text{ \AA}$ y $c = 13.7489 \text{ \AA}$.

Este polvo obtenido es de color café rojizo, con tamaño de partícula 13.90715 nm para el Zinc aluminato y $15.8902 \pm 2.5 \text{ nm}$ para la Hematita.

La figura 5.6 muestra el difractograma de la solución sólida $\text{Zn}(\text{Al}_{0.4}\text{Fe}_{1.6})\text{O}_4$.

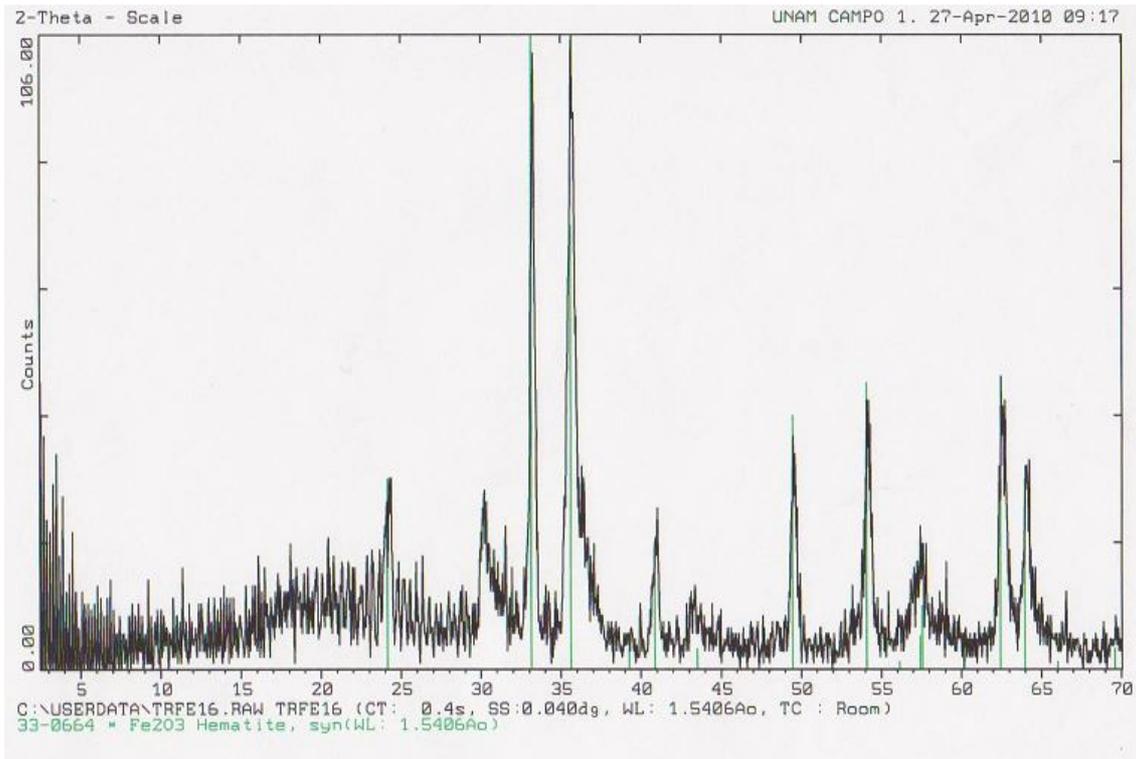


Figura 5.6 Difractograma del sistema $\text{Zn}(\text{Al}_{0.4}\text{Fe}_{1.6})\text{O}_4$ a 700°C .

En este difractograma se observa que no hay formación de la espinela y solo se identifica una sola fase que corresponde a la Hematita (Fe_2O_3), perteneciente al grupo corundum del tipo Al_2O_3 , con número de tarjeta 33-664 del JPDS [46], la cual describe un sistema romboédrico (Hex), con grupo espacial R-3c y parámetro de red $a = 5.0356 \text{ \AA}$ y $c = 13.7489 \text{ \AA}$.

Este polvo es de color rojo ladrillo y presenta un tamaño de partícula $15.89 \pm 2.5 \text{ nm}$.

La figura 5.7 muestra el difractograma de la solución sólida ZnFe_2O_4

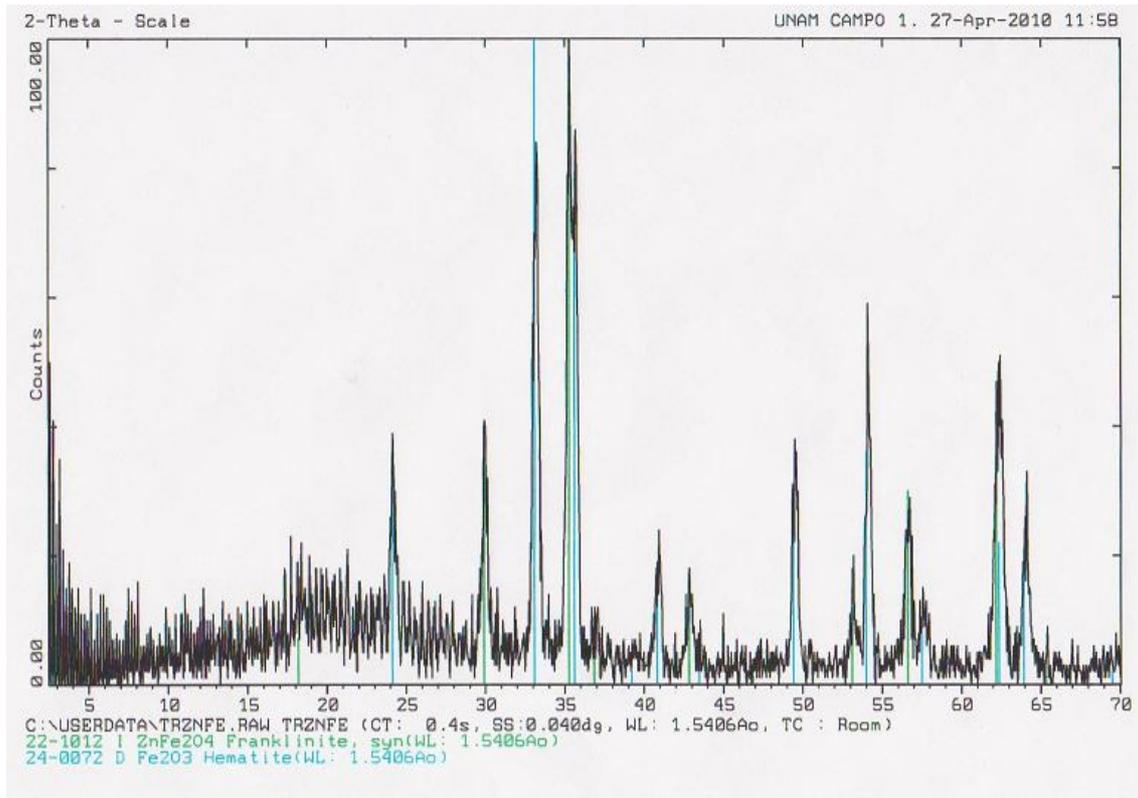


Figura 5.7 Difractograma del sistema ZnFe_2O_4 a 700°C .

En este difractograma se observan dos fases cristalinas: la espinela ZnFe_2O_4 con número de tarjeta 22-1012 y la Hematita (Fe_2O_3), perteneciente al grupo corundum del tipo Al_2O_3 , con número de tarjeta 33-664 del JPDS [46], la cual describe un sistema romboédrico (Hex), con grupo espacial R-3c y parámetro de red $a = 5.0356 \text{ \AA}$ y $c = 13.7489 \text{ \AA}$.

Este polvo obtenido es de color rojo ladrillo con un tamaño de partícula de 15.247 nm para ZnFe_2O_4 y $18.6268 \pm 2.5 \text{ nm}$ para Hematita.

Como se puede observar en los difractogramas antes mostrados, la presencia de Fe^{3+} dentro de la estructura ZnAl_2O_4 no es posible detectarla con la técnica de difracción de rayos X, debido a las bajas concentraciones que esta presenta, sin embargo se observan cambios en el color, el Zinc aluminato es de color blanco, y los compuestos para las diferentes concentraciones, van del café rojizo al rojo ladrillo.

La solución sólida identificada como la fase ZnAl_2O_4 , se comporta como una estructura cristalina anfitriona donde en ella se pueden alojar cationes de metales de transición, que imparten color, tal es el caso del Fe^{3+} , este catión, presenta un radio iónico de 0.64 Å, el cual es muy similar al radio iónico que presenta el Al^{3+} que es de 0.50 Å, en base a esto podemos suponer que se pueden formar soluciones sólidas sustitucionales.

Por lo que es necesario introducir otra técnica de análisis que en este caso es la espectroscopia de UV-Vis.

5.2 Espectroscopía de UV-Visible

La región del espectro electromagnético que corresponde a las transiciones que involucran a electrones de la capa de valencia en la región visible se extiende por longitudes de onda de 400 a 700 nm aproximadamente. Todos los compuestos coloreados absorben selectivamente en esta región.

La figura 5.8 muestra el espectro para la Hematita, la cual es un polvo de color rojo ladrillo.

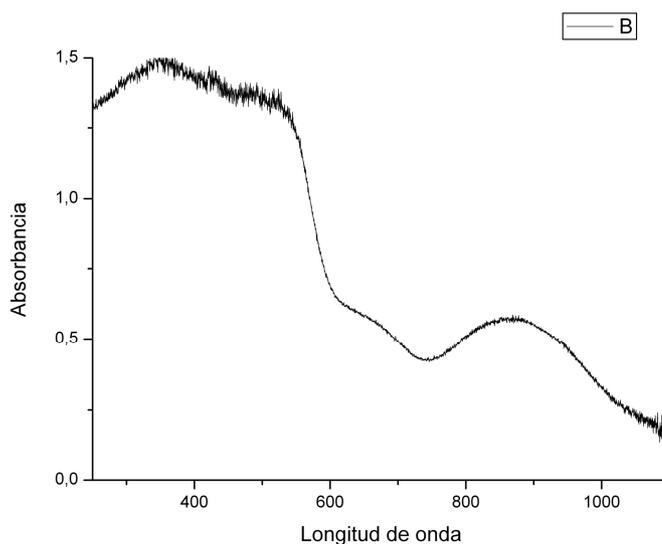


Figura 5.8 Espectro de UV-visible para Hematita

El espectro UV-visible de la muestra de Fe presenta una absorción principal a 352 nm con hombros adicionales próximos a 252, 450 y 515 nm. Otras características más débiles se encuentran a más altas longitudes de ondas, próximas a 641 y 869 nm. De acuerdo con previos estudios [47], las bandas de absorción a 252 y 515 nm pueden

relacionarse razonablemente con las transferencias de carga $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ y $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ de Fe^{3+} en ambiente octaédrico, respectivamente.

La figura 5.9 muestra la estructura huésped $ZnAl_2O_4$, que es una solución de color blanco, y por lo que se observa que toda la luz es reflejada.

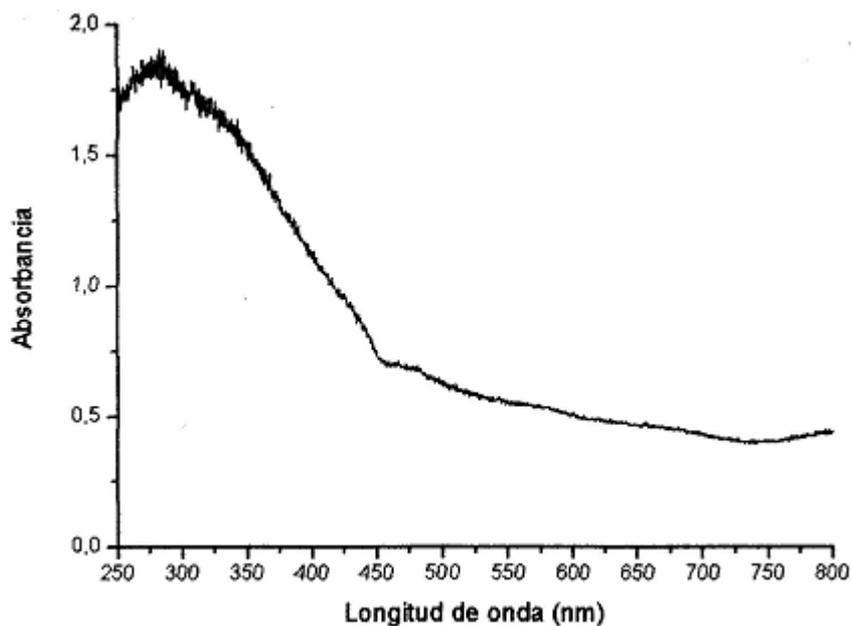
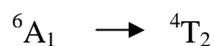
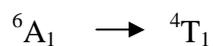
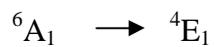


Figura 5.9 Espectro de UV-visible del sistema $ZnAl_2O_4$.

Las transiciones electrónicas que presentan el Fe^{3+} en coordinación octaédrica son [46]:



Para los sistemas dopados con hierro se obtuvieron los siguientes espectros:

La figura 5.10 muestra el espectro UV-visible de la solución sólida $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}_4$.

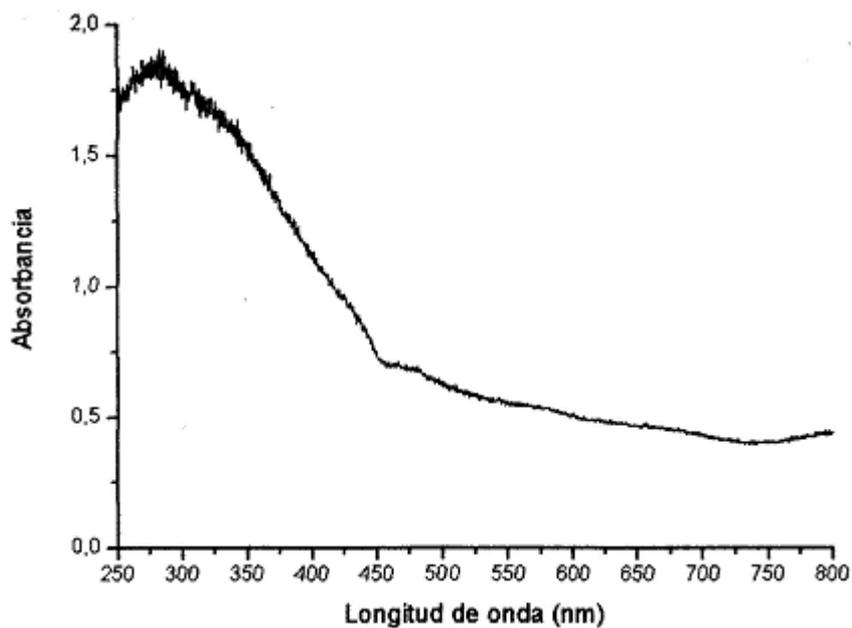


Figura 5.10 Espectro de UV-visible del sistema $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}_4$

Este compuesto se identificó como ZnAl_2O_4 .

En la región visible del espectro electromagnético, las transiciones electrónicas que presenta el Fe^{3+} en coordinación octaédrica para la banda de absorción máxima en 481 nm corresponde a ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}_1$.

La figura 5.11 muestra el espectro UV-visible de la solución sólida $\text{Zn}(\text{Al}_{1.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_4$

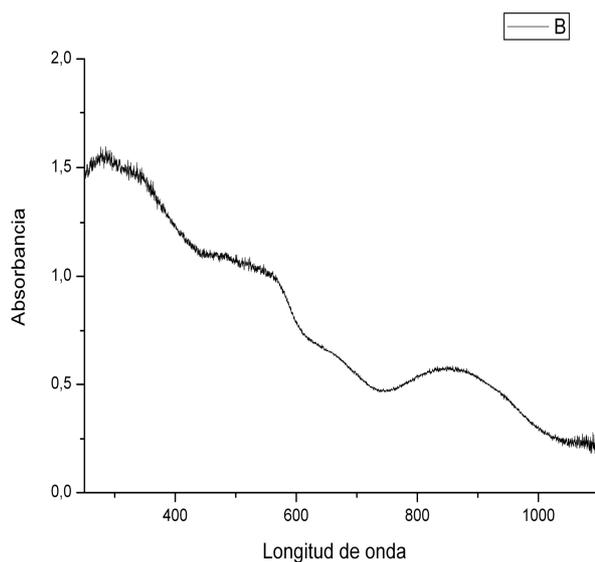


Figura 5.11 Espectro UV-visible del sistema sólida $\text{Zn}(\text{Al}_{1.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_4$

Este compuesto se identificó como ZnAl_2O_4 .

En la región visible del espectro electromagnético, las transiciones electrónicas que presenta el Fe^{3+} en coordinación octaédrica para la banda de absorción máxima en 538 nm corresponde a ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}_1$.

La figura 5.12 muestra el espectro UV-visible de la solución sólida $\text{Zn}(\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{1.2})\text{O}_4$.

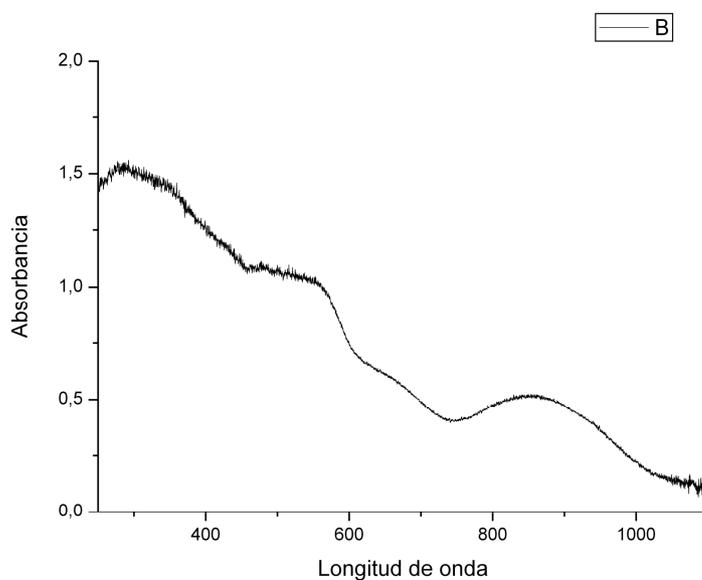


Figura 5.12 Espectro UV-visible del sistema $\text{Zn}(\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{1.2})\text{O}_4$

Este compuesto se identificó como ZnAl_2O_4 y Fe_2O_3 .

En la región visible del espectro electromagnético, las transiciones electrónicas que presenta el Fe^{3+} en coordinación octaédrica para la banda de absorción máxima en 532 nm corresponde a ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_1$.

La Figura 5.13 muestra el espectro UV-visible de la solución sólida $\text{Zn}(\text{Al}_{0.4}\text{Fe}_{1.6})\text{O}_4$.

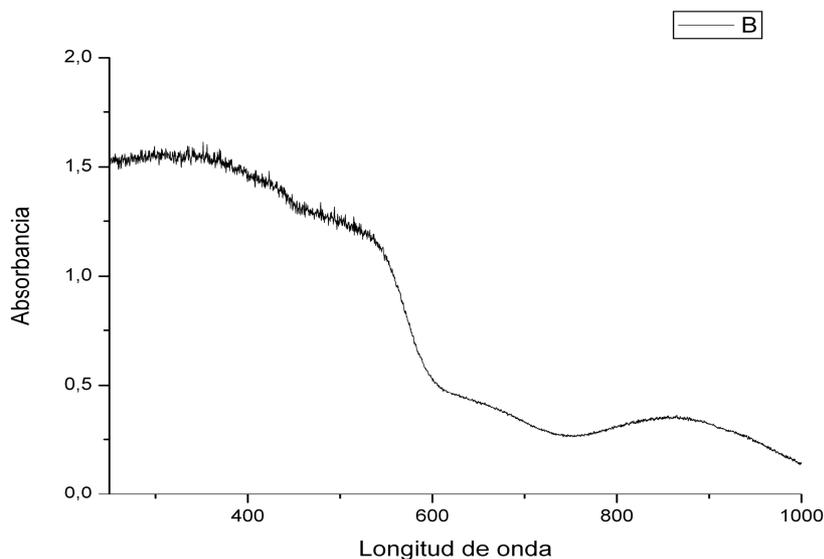


Figura 5.13 Espectro UV-visible del sistema $\text{Zn}(\text{Al}_{0.4}\text{Fe}_{1.6})\text{O}_4$.

Este compuesto se identificó como Fe_2O_3 .

En la región visible del espectro electromagnético, las transiciones electrónicas que presenta el Fe^{3+} en coordinación octaédrica para la banda de absorción máxima en 427 nm corresponde a ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_1$, y para la segunda banda de absorción en 528 nm corresponde a ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$.

La Figura 5.14 muestra el espectro UV-visible de la solución sólida ZnFe_2O_4 .

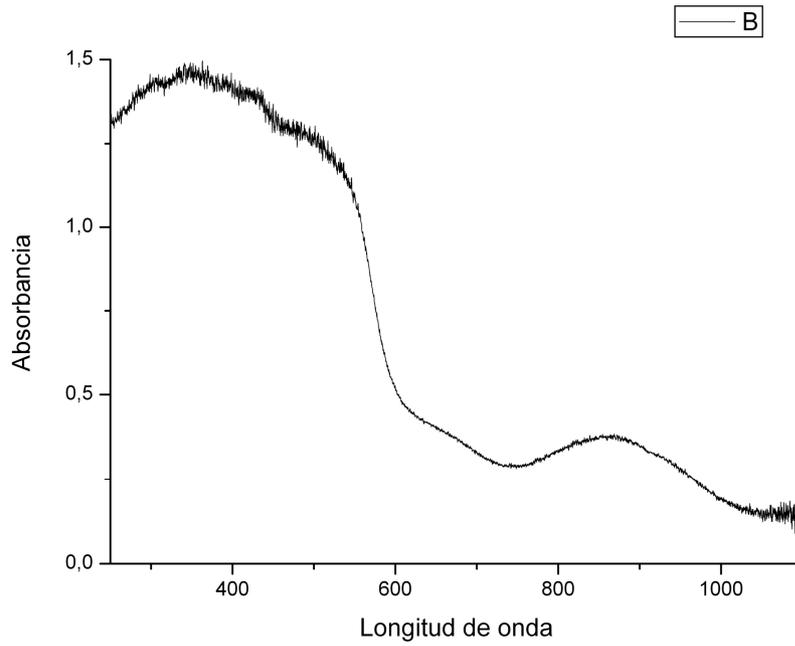


Figura 5.14 Espectro UV-visible del sistema ZnFe_2O_4 .

Este compuesto se identificó como Fe_2O_3 .

En la región visible del espectro electromagnético, las transiciones electrónicas que presenta el Fe^{3+} en coordinación octaédrica para la banda de absorción máxima en 443 nm corresponde a ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_1$, y para la segunda banda de absorción en 540 nm corresponde a ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ características del Fe^{3+} .

5.3 Imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución

Para observar la morfología de las soluciones sólidas se tomaron fotos con dos tipos de microscopios electrónicos, el de barrido y transmisión, las cuales se muestran a continuación.

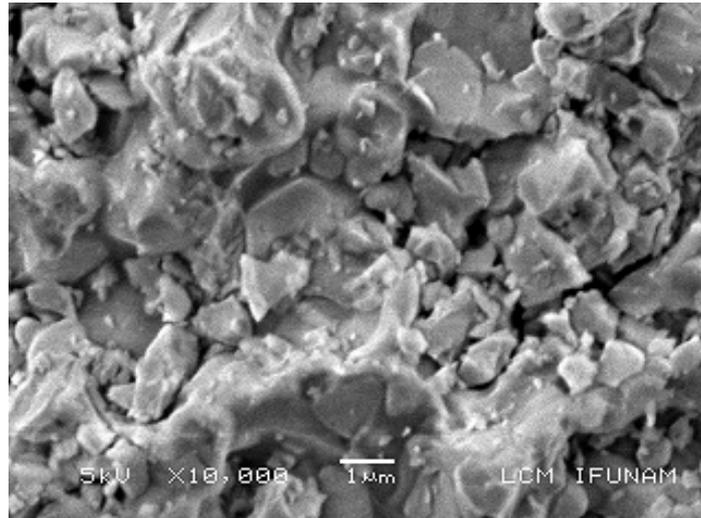


Figura 5.15 Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido para Hematita.

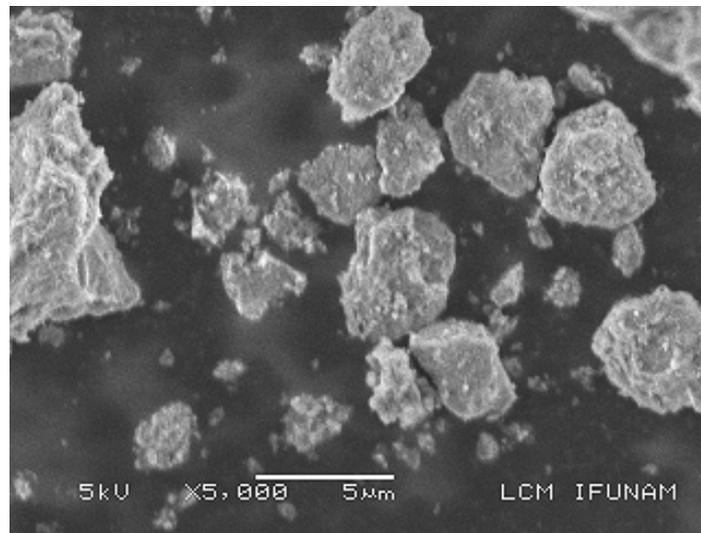


Figura 5.16 Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido para ZnAl₂O₄

5.4 Resultados experimentales

SISTEMA	FASES	COLOR	COLOR	TEMPERATURA	λ max	τ (nm)	No.DE FIGURA
Hematita	Fe ₂ O ₃ .		Rojo ladrillo	600°C	352	15.89	1
ZnAl ₂ O ₄	ZnAl ₂ O ₄		blanco	700°C	sin	12.71	
Zn(Al _{1.6} Fe _{0.4})O ₄	ZnAl ₂ O ₄		Café claro	700°C	481	14.09	2
Zn(Al _{1.2} Fe _{0.8})O ₄ .	ZnAl ₂ O ₄		Café rojizo	700°C	538	16.55	3
Zn(Al _{0.8} Fe _{1.2})O ₄ .	Fe ₂ O ₃ . ZnAl ₂ O ₄		Café rojizo	700°C	532	13.90 15.89	4
Zn(Al _{0.4} Fe _{1.6})O ₄	Fe ₂ O ₃ .		Rojo ladrillo	700°C	528	15.89	5
ZnFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃ .		Rojo ladrillo	700°C	540	15.24 18.62	6

5.5 PIGMENTOS OBTENIDOS



Figura 1
Fe₂O₃



Figura 2
Zn(Al_{1.6}Fe_{0.4})O₄



Figura 3
Zn(Al_{1.2}Fe_{0.8})O₄



Figura 4
Zn(Al_{0.8}Fe_{1.2})O₄



Figura 5
Zn(Al_{0.4}Fe_{1.6})O₄



Figura 6
ZnFe₂O₄

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar hematita, así como cinco soluciones sólidas sustitucionales a partir de zinc aluminato, por medio de técnicas económicas y no tóxicas a altas temperaturas de reacción.

Para obtener dichas soluciones, se debe considerar que los cationes de transición a sustituir en la estructura huésped deben presentar el mismo estado de oxidación y radios iónicos similares al que van a sustituir.

El método sol-gel resultó un buen método tanto en la síntesis de la hematita y las soluciones sólidas. En el caso de la hematita se sintetizó a una temperatura de 600°C obteniendo un tamaño de partícula de 15.89 ± 2.5 nm, y para las soluciones sólidas, se sintetizaron a 700°C, obteniendo tamaños de partícula que oscilan entre $12.71-16.55 \pm 2.5$ nm.

Con este método de síntesis se obtuvieron fases únicas en: hematita, zinc aluminato; así como en los sistemas: $Zn(Al_{1.6}Fe_{0.4})O_4$, $Zn(Al_{1.2}Fe_{0.8})O_4$ y $Zn(Al_{0.4}Fe_{1.6})O_4$.

Y se obtuvieron dos fases en los sistemas: $Zn(Al_{0.8}Fe_{1.2})O_4$ y $ZnFe_2O_4$.

Generalmente para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Sources*) de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

En los pigmentos en donde se obtuvieron dos fases no podemos asegurar que se haya formado la solución sólida, puesto que la técnica de difracción de rayos X detecta sólo la espinela $ZnAl_2O_4$ que es de color blanco, por lo que el color obtenido se debe al color que imparte Fe_2O_3 .

Los espectros de UV-visible nos indican la presencia de los diferentes cationes de transición presentes en la estructura huésped.

La gama de colores que presenta la solución sólida de $\text{Zn}(\text{Al}_2\text{Fe}_{2-x})\text{O}_4$ va de café claro a rojo ladrillo. En el caso de la hematita, presenta color rojo ladrillo. Los cambios en el matiz del color rojo del pigmento están relacionados con el orden (o desorden) del sistema, así como el tamaño medio de las partículas.

Estos nanopigmentos no han sido reportados en la literatura, el trabajo que faltaría son las aplicaciones en cerámica.

APÉNDICE A

CÁLCULOS PARA LA PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN GEL DE LA HEMATITA Fe₂O₃

De los reactivos utilizados en laboratorio se obtiene la masa molecular siguiente:

$$\text{masa molecular FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 234.37 \text{ g/mol}$$

Y para obtener el peso molecular para la hematita Fe₂O₃, se recurrió a la tabla periódica, tomando en cuenta la estequiometría de la molécula.

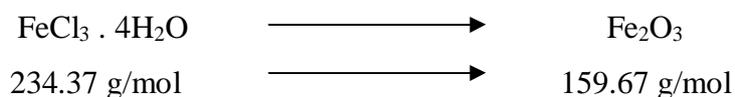
Masa molecular Fe₂O₃

$$\text{Fe} = 2(55.85) = 111.7 \text{ g/mol}$$

$$\text{O} = 3(15.99) = 47.97 \text{ g/mol}$$

$$\text{Total} = 159.67 \text{ g/mol}$$

Teniendo la cantidad de reactivo para que se lleve a cabo la reacción:



Se realizan los cálculos para determinar la masa necesaria de FeCl₃ · 4H₂O para producir 1.0 gramos de la hematita Fe₂O₃.

Para FeCl₃ · 4H₂O:

$$\begin{array}{ccc} 234.37 \text{ g FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} & \longrightarrow & 159.67 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \\ X & \longrightarrow & 1 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \\ X = 1.4678 \text{ g FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} & & \end{array}$$

APÉNDICE B

CÁLCULOS PARA LA PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN GEL DE LA ESPINELA $ZnAl_2O_4$

De los reactivos utilizados en laboratorio se obtienen las masas moleculares siguientes:

$$\text{Masa molecular } Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = 297.49 \text{ g/mol}$$

$$\text{Masa molecular } AlCl_3 \cdot 6H_2O = 241.43 \text{ g/mol}$$

Pero como en la reacción para la síntesis de $ZnAl_2O_4$, se tienen dos moléculas de Al, entonces el peso moléculas lo multiplicamos por dos.

$$2(\text{masa molecular}) AlCl_3 \cdot 6H_2O = 2(241.43) = 482.86 \text{ g/mol}$$

Y para obtener el peso molecular para la espinela $ZnAl_2O_4$, se recurrió a la tabla periódica a la tabla periódica, tomando en cuenta la estequiometría de la molécula.

Masa molecular $ZnAl_2O_4$

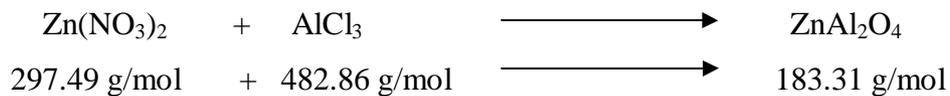
$$Zn = 1(63.39) = 35.39 \text{ g/mol}$$

$$Al = 2(26.98) = 53.96 \text{ g/mol}$$

$$O = 4(15.99) = 63.96 \text{ g/mol}$$

$$\text{Total} = 183.31 \text{ g/mol}$$

Teniendo la cantidad de reactivo para que se lleve a cabo la reacción:



Se realizan los cálculos para determinar la masa necesaria de $Zn(NO_3)_2$, para producir 1.0 gramos de la espinela $ZnAl_2O_4$.

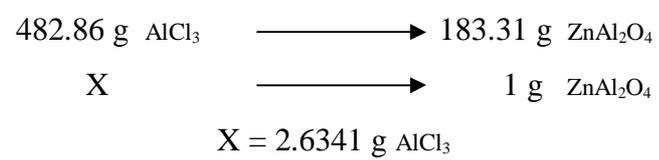
Para $Zn(NO_3)_2$:

$$297.47 \text{ g } Zn(NO_3)_2 \longrightarrow 183.31 \text{ g } ZnAl_2O_4$$

$$X \longrightarrow 1 \text{ g } ZnAl_2O_4$$

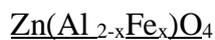
$$X = 1.6227 \text{ g } Zn(NO_3)_2$$

Para AlCl_3 :



APÉNDICE C

CÁLCULOS DE CONCENTRACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE LA ESPINELA



Como ya se tiene la cantidad de AlCl_3 , se realizan los cálculos pertinentes para determinar los gramos de FeCl_3 que se requieren para las diferentes concentraciones establecidas en los siguientes sistemas:

CONCENTRACION	SISTEMAS					
(X)	$\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$					
XAl^{+3}	0	1	2	3	4	5
XFe^{+3}	2.0	1.6	1.2	0.8	0.4	0
XFe^{+3}	0	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0

Se procede con reglas de tres para obtener los gramos para los cálculos de concentración de los distintos sistemas:

SISTEMA 0



$$C_{\text{Al}^{+3}} = 2.0$$

$$2.6341 \text{ g AlCl}_3 \longrightarrow 2 \text{ moles AlCl}_3$$

$$X \longrightarrow 2 \text{ moles AlCl}_3$$

$$X = 2.6341 \text{ g AlCl}_3$$

$$C_{\text{Fe}^{+3}} = 0$$

$$2.6341 \text{ g AlCl}_3$$

$$-2.6341 \text{ g AlCl}_3$$

$$0 \text{ g FeCl}_3$$

SISTEMA 1



$$C_{\text{Al}^{+3}} = 1.6$$

$$2.6341 \text{ g AlCl}_3 \longrightarrow 2 \text{ moles AlCl}_3$$

$$X \longrightarrow 1.6 \text{ moles AlCl}_3$$

$$X = 2.1072 \text{ g AlCl}_3$$

$$C_{\text{Fe}^{+3}} = 0.4$$

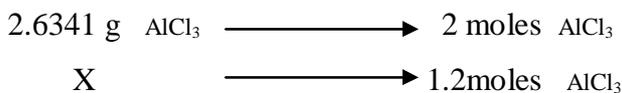
$$2.6341 \text{ g AlCl}_3$$

$$-2.1072 \text{ g AlCl}_3$$

$$0.5269 \text{ g FeCl}_3$$

SISTEMA 2

$C_{Al}^{+3} = 1.2$



$X = 1.5804 \text{ g AlCl}_3$

SISTEMA 3

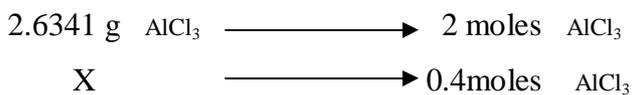
$C_{Al}^{+3} = 0.8$



$X = 1.0536 \text{ g AlCl}_3$

SISTEMA 4

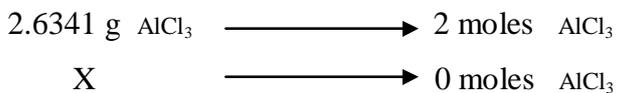
$C_{Al}^{+3} = 0.4$



$X = 0.5268 \text{ g AlCl}_3$

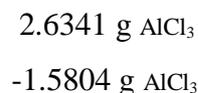
SISTEMA 5

$C_{Al}^{+3} = 0$

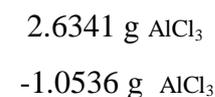


$X = 0 \text{ g AlCl}_3$

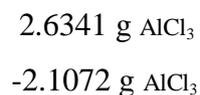
$C_{Fe}^{+3} = 0.8$



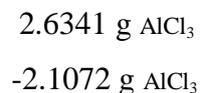
$C_{Fe}^{+3} = 1.2$



$C_{Fe}^{+3} = 1.6$



$C_{Fe}^{+3} = 2.0$



APÉNDICE D

TARJETAS DE IDENTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS DE LOS DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X

33-664 Óxido férrico (Fe₂O₃), Hematita

33-664		JCPDS-ICDD Copyright (c) 1989		Quality: i	
Fe ₂ O ₃		d Å	Int.	h k l	
2 3		3.684	30	0 1 2	
Iron Oxide		2.700	100	1 0 4	
Hematite, syn		2.519	70	1 1 0	
		2.292	3	0 0 6	
		2.207	20	1 1 3	
Rad: CuKα1	Lambda: 1.540598	Filter: Mono.	d-sp: Diff.		
Cutoff:	Int: Diffractometer	1/ICor: 2.4			
Ref: Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 18 37 (1981)					
Sys: Rhombohedral (Hex)	S.G.: R-3c (167)				
a: 5.0356(1)	b:	c: 13.7489(7)	A:	C: 2.7303	
A:	B:	C:	Z: 6	mp: 1350-1360*	
Ref: Ibid.					
Dx: 5.27	Dm: 5.26	SS/POM: F30=23(.034,39)			
ea: 2.94,	mwB: 3.22,	ey:	Sign: -	2V:	
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1 529 (1944)					
Color: Dark reddish brown					
Pattern at 25 C. Sample from Pfizer, Inc., New York, New York, USA, heated at 800 C for 3 days. CAS no.: 1309-37-1. Validated by calculated pattern 24-72. Opaque mineral optical data on specimen from Elba, R1R0=30.2, RR2Re=26.1, Disp.=16, VHN=1038 (mean at 100, 200, 300), Color values=1 .299, .309, 29.8, 2 .299, .309, 25.7. Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Pattern reviewed by Svyinskii, W., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, JCPDS Grant-in-Aid Report (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflection [indicated by brackets] was observed. Al2O3 type. Corundum group, corundum subgroup. Silver used as internal standard. PSC: hR10. To replace 13-534 and 24-72. Mwt: 159.69.					
		2.0779	3	2 0 2	
		1.8406	40	0 2 4	
		1.6941	45	1 1 6	
		1.6367	1	2 1 1	
		1.6033	5	1 2 2	
		1.5992	10	0 1 8	
		1.4859	30	2 1 4	
		1.4538	30	3 0 0	
		[1.4138]	<1	[1 2 5]	
		1.3497	3	2 0 8	
		1.3115	10	1 0 10	
		1.3064	6	1 1 9	
		1.2592	8	[2 2 0, 2 1 7]	
		1.2276	4	3 0 6	
		1.2141	2	2 2 3	
		1.1896	5	[1 2 8, 3 1 2]	
		1.1632	5	0 2 10	
		1.1411	7	[1 3 4, 0 0 12]	
		1.1035	7	2 2 6	
		1.0768	2	0 4 2	

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.0557	7	2 1 10	0.9081	5	1 3 10			
1.0428	<1	1 1 12	0.8998	1	3 0 12			
1.0393	3	4 0 4	0.8954	3	2 0 14			
0.9892	4	3 1 8	0.8789	6	4 1 6			
0.9715	<1	2 2 9	0.8648	1	2 3 8			
0.9606	5	3 2 4	0.8543	3	4 0 10			
0.9581	4	0 1 14	0.8436	5	1 2 14			
0.9516	5	4 1 0	0.8392	3	3 1 0			
0.9318	2	4 1 3	0.8089	4	3 2 10			
0.9206	2	0 4 8	0.8014	4	2 4 4			

Strong lines: 2.70/100 2.52/70 1.69/45 1.84/40 3.68/30 1.49/30 1.45/30 2.21/20

5-669 Aluminato de Zinc (ZnAl₂O₄)

5- 669		JCPDS-ICDD Copyright (c) 1989		Quality: *	
d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
ZnAl ₂ O ₄			ZnO·Al ₂ O ₃		
2 4			2 3		
Zinc Aluminum Oxide					
Gahnite, syn					
Rad: CuKα	Lambda: 1.5405		Filter: Ni	d-sp:	
Cutoff:	Int: Diffractometer		I/Icor:		
Ref: Swanson, Puyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 2 38 (1953)					
Sys: Cubic	S.G.: Fd3m (227)				
a: 8.0848	b:	c:	A:	C:	
A:	B:	C:	Z: 8	mp:	
Ref: Ibid.					
Dx: 4.61	Dm: 4.62	SS/POM: F28=67(.013,31)			
ea:	nwb: 1.790(2)	ey:	Sign: -	2V:	
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1 690					
Color: Dark blue-green sometimes yellow or brown					
X-ray pattern at 2θ C. Prepared at 1600 C by RCA Laboratory. Spectroscopic analysis: <1% Si; <0.1% As, B, Fe, Mg, Ni; <0.01% Ca, Cu, Ge, In, Pt, Ti; <0.001% Mn, Pb, Sn. Spinel group, spinel subgroup. PSC: cF56. To replace 12-267. Mwt: 183.34. Volume[CD]: 528.45.					
4.67	3	1 1 1	1.855	10	3 3 1
2.861	84	2 2 0	1.650	24	4 2 2
2.438	100	3 1 1	1.556	40	5 1 1
2.335	1	2 2 2	1.429	43	4 4 0
2.021	8	4 0 0	1.367	1	5 3 1
			1.278	6	6 2 0
			1.233	9	5 3 3
			1.219	1	6 2 2
			1.167	<1	4 4 4
			1.1322	1	5 5 1
			1.0803	9	6 4 2
			1.0525	12	7 3 1
			1.0104	4	8 0 0
			0.9875	1	7 3 3
			0.9527	5	6 6 0
			0.9334	9	7 5 1
			0.9273	1	6 6 2
			0.9039	<1	8 4 0
			0.8874	<1	9 1 1
			0.8619	2	6 6 4
0.8475	7	9 3 1			
0.8251	13	8 4 4			
0.8126	1	7 7 1			
Strong lines: 2.44/X 2.86/8 1.43/4 1.56/4 1.65/2 0.83/1 1.05/1 1.86/1					

APÉNDICE E
CÁLCULOS DE TAMAÑOS DE PARTICULAS PARA LOS DIFRACTOGRAMAS
DE LA HEMATITA, LA ESPINELA ZINC ALUMINATO, ASI COMO SU
DOPACIÓN DE ESTA ÚLTIMA CON Fe³⁺

Para determinar el tamaño de partícula se uso la fórmula de scherrer:

$$\tau = k\lambda / \beta \cos\theta \quad \text{donde: } \beta = \frac{1}{2}(2\theta_2 - 2\theta_1)$$

teniendo como constante k y λ , ya que son condiciones de operación establecidas por el equipo de Rayos X.

$$k = 0.9$$

$$\lambda = 1.5406$$

Primero se toman los picos más altos y los más definidos de los difractogramas, a los cuales se les va a medir el ancho de pico y se van a obtener los valores de 2θ , $2\theta_1$ y $2\theta_2$, respectivamente a cada pico. Del valor de 2θ , se obtienen los valores de θ , y se realiza la conversión a radianes. Posteriormente se obtiene el valor de β , aplicando la conversión a radianes del resultado.

Finalmente como ya se conocen los valores de la ecuación de Scherrer, se sustituyen los valores, realizando la conversión a nanómetros y sacamos un promedio de los tamaños de partícula obtenidos, para conocer el valor real de la partícula.

A continuación se muestran los valores para los distintos difractogramas.

HEMATITA

Para la Hematita se observa una sola fase, donde se observan 5 picos definidos.

ángulo	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5
2θ	24.5	33	54.1	64.1	35.7
2θ₁	24	32.5	53.6	63.6	35.2
2θ₂	25	35	54.6	64.6	36.2
θ	12.5°	16.5°	27.05°	32.05°	17.85°
radianes	0.2138	0.28796	0.47208	0.559337	0.31152
β	0.5Å	0.5Å	0.5Å	0.5Å	0.5Å
radianes	0.008726	0.008726	0.008726	0.008726	0.008726
τ	158.899Å	158.899Å	158.9029Å	158.9051Å	158.8999Å
τ en nm	15.8899	15.8899	15.89029	15.89051	15.8899

Donde: $\sum \tau / \eta = 15.890118 \text{ nm}$

ZINC ALUMINATO

En este difractograma se observa una sola fase, del cual se observan 5 picos definidos:

ángulo	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5
2θ	32	37	55.5	59.5	65
2θ₁	31	36	55	59	64
2θ₂	32	38	56	60	66
θ	16°	18.5°	27.75°	29.75°	32.5°
radianes	0.279232	0.3228622	0.484293	0.519198	0.565218
β	0.5Å	1Å	0.5Å	0.5Å	1Å
radianes	0.008726	0.0174521	0.008726	0.008726	0.0174521
τ	158.8994Å	79.4500Å	158.9032Å	158.9041Å	79.4526Å
τ en nm	15.88994	7.94500	15.89032	15.89041	7.94526

Donde: $\sum \tau / \eta = 12.7122 \text{ nm}$

DOPACIÓN CON Fe³⁺ Sistema Zn(Al_{1.6}Fe_{0.4})O₄

En este difractograma se observa una sola fase y se observan 4 picos definidos.

ángulo	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
2θ	31.2	36.8	59.5	65.2
2θ₁	30.2	36.5	59	64.4
2θ₂	31.4	37.2	60	65.8
θ	15.6°	18.4°	29.75°	32.6°
radianes	0.272251308	0.321116928	0.519197207	0.568935427
β	0.6Å	0.5Å	0.5Å	0.7Å
radianes	0.010471204	0.008726	0.008726	0.01226404
τ	132.4161Å	158.9000Å	158.9041Å	113.5038Å
τ en nm	13.24161	15.89000	15.89041	11.35038

Donde: $\sum \tau / \eta = 14.0931 \text{ nm}$

Sistema Zn(Al_{1.2}Fe_{0.8})O₄

En este difractograma se observa una sola fase y se observan 4 picos definidos.

ángulo	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
2θ	31.2	35.4	59.2	65.2
2θ₁	30.	36	59	65
2θ₂	32	37.5	60	65.5
θ	15.6°	17.7°	29.6°	32.6°
radianes	0.272251308	0.308900523	0.516579406	0.568935427
β	1Å	0.75Å	0.5Å	0.25Å
radianes	0.017452006	0.013089005	0.008726	4.363001745x 10 ⁻³
τ	79.4497Å	105.9332Å	158.904006Å	317.8106Å
τ en nm	7.94497	10.59332	15.8904006	31.78106

Donde: $\sum \tau / \eta = 16.5524375$ nm

Sistema Zn(Al_{0.8}Fe_{1.2})O₄

En este difractogramas a se observan dos fases correspondientes a la espinela de Zinc aluminato y Hematita, en donde la espinela se observan 2 picos definidos y en la Hematita 3 picos definidos

ángulo	Pico 1 Zn	Pico 2 Zn	Pico 1 H	Pico 2 H	Pico 3 H
2θ	35.5	54	31.2	36	65.2
2θ₁	35	53.8	31	35.5	65
2θ₂	36	54.2	31.4	36.5	65.4
θ	17.75°	28.5°	15.6°	18°	32.6°
radianes	0.309773123	0.497382199	0.272251308	0.314136125	0.568935427
β	1Å	0.4Å	0.4Å	1Å	0.4Å
radianes	0.017452006	6.980802792 x 10 ⁻³	6.980802792 x 10 ⁻³	0.017452006	6.980802792 x 10 ⁻³
τ	79.45Å	198.6293Å	198.6241Å	79.4499Å	198.6316Å
τ en nm	7.945	19.86293	19.86241	7.94499	19.86316

Donde: $\sum \tau / \eta = 13.90715$ nm para el Zinc aluminato

Donde: $\sum \tau / \eta = 15.8902$ nm para la Hematita

Sistema Zn(Al_{0.4}Fe_{1.6})O₄

En este difractograma se observa una sola fase de la cual se distinguen 5 picos definidos.

ángulo	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5
2θ	33	35.5	49.5	54	62.5
2θ₁	32.5	35	49	53.5	62
2θ₂	33.5	36	50	54.5	63
θ	16.5°	17.75°	24.75°	27°	31.25°
radianes	0.28796	0.30977	0.43194	0.47120	0.54538
β	0.5Å	0.5Å	0.5Å	0.5Å	0.5Å
radianes	0.008726	0.008726	0.008726	0.008726	0.008726
τ	158.8996Å	158.8999Å	158.9021Å	158.9029Å	158.9051Å
τ en nm	15.88996	15.88999	15.89021	15.89029	15.8905

Donde: $\sum \tau / \eta = 15.89019$ nm

Sistema ZnFe₂O₄

En este difractograma se aprecian dos fases correspondientes a la espinela ZnFe₂O₄, y Hematita, y en ambas fases se observan 5 picos definidos.

ángulo	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5
2θ	18.3	29.9	35.4	56.6	62.3
2θ₁	17.8	29.2	34.8	56.2	61.8
2θ₂	18.8	30.6	36	57	62.8
θ	9.15°	14.95°	17.7°	28.3°	31.15°
radianes	0.159686	0.260907	0.308900	0.493892	0.5436300
β	0.5Å	0.7Å	0.6Å	0.4Å	0.5Å
radianes	0.008726	0.012216404	0.010471204	6.980802792 x 10 ⁻³	0.008726
τ	158.898Å	113.4994Å	132.4165Å	198.629234Å	158.9034Å
τ en nm	15.8898	11.34994	13.24165	19.8625	15.89034

Donde: $\sum \tau / \eta = 15.247$ nm para ZnFe₂O₄.

ángulo	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5
2θ	24.2	33.05	40.8	49.5	62.3
2θ₁	23.8	32.6	40.4	49.2	61.8
2θ₂	24.6	33.5	41.2	49.8	62.8
θ	12.1°	16.525°	20.4°	24.75°	31.15°
radianes	0.21117	0.288394	0.356021	0.431937	0.54536300
β	0.4Å	0.45Å	0.4Å	0.3Å	0.5Å
radianes	6.980802792 x 10 ⁻³	7.853403141 x 10 ⁻³	6.980802792 x 10 ⁻³	5.235602094 x 10 ⁻³	0.008726
τ	198.623204Å	198.6257Å	176.5550Å	198.63316391Å	158.9034Å
τ en nm	19.8623204	19.86257	17.65550	19.863316391	15.89034

Donde: $\sum \tau / \eta = 18.6268$ nm para Hematita

REFERENCIAS DOCUMENTALES

- [1]. Gunter Buxbaum., *Industrial inorganic pigments*, Alemania, Wiley, 1998.
- [2]. M. Christie Robert, *La química del color*, España, Editorial Acibria, S. A., Zaragoza, 2001.
- [3]. Palet Antoni, *Tratado de pintura: color, pigmentos y ensayos*, España, Ediciones de la Universitat de Barcelona, 2002.
- [4]. Fleming Payne Henry, *Tecnología de pinturas*, Madrid, Editorial Blume, Tomo II, 1973.
- [5]. Doerner Max, *Los materiales de pintura y su empleo en el arte*, 6ª, Editorial Reverté, S. A., España, 2005.
- [6]. Monrós Tomas Guillermo, *El color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados en la industria cerámica*, Barcelona, Editorial Universitat Jaume I., 2003.
- [7]. Ilusar Vicent Mario, *Optimización medioambiental de la síntesis de pigmentos cerámicos: aplicación de métodos sol-gel*, Tesis Doctoral Universitat Jaume I., 1998.
- [8]. Evans W. D. J., *Ceramics pigments: a structural approach*, Trans. Brit. Ceram. Soc., 1968.
- [9]. DCMA Classification and chemical description of the mixed metal oxide inorganic colored pigments, 2ª edición, *Metal oxides and ceramics colors subcommittee*. Dry Color Manufacturer's Assn., Washington DC, 1982.
- [10]. Tcheichvili, W. A. Weyl, et al, *Síntesis de pigmentos cerámicos a la luz moderna cristalografía de alta temperatura*, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 1965.
- [11].http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UJI/AVAILABLE/TDX-0908108-111752//CALBO.pdf ,consultada 12 julio de 2009.
- [12].http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/leip/rodriguez_r_al/capitulo4.pdf Consultada 29 de julio 2009, "Teoría del color e historia del color"..
- [13].http://www.tecnologiaslimpias.org/html/central/352101/352101_mp4_6.htm Consultada 29 de julio 2009, "Pigmentos rojos y marrones".

- [14]. <http://www.frlp.utn.edu.ar/materias/protecmat/pigmentos.pdf> , Consultada 9 de agosto de 2009, "Protección de materiales".
- [15]. <http://cybertesis.uach.cl/tesis/uach/2005/bmfic355h/doc/bmfic355h.pdf> , Consultada 20 de agosto 2009, "Hormigón con pigmentos de color".
- [16]. <http://repositorio.utpl.edu.ec/bitstream/123456789/3398/1/620X1857.pdf> , Consultada 24 de agosto 2009, "Estudio de propiedades electrónicas de hematita con defectos puntuales".
- [17]. http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UJI/AVAILABLE/TDX-0121111-092532//nebot2.pdf , Consultada 05 de septiembre 2009.
- [18]. <http://www.fq.uh.cu/dpto/qi/pag/ino2/complejos/espinaela.htm> , Consultada 10 de septiembre 2009, "Espinela".
- [19]. http://www.fq.uh.cu/dpto/qi/pag/ino2/Grupo_4/espinaela.htm , Consultada 21 de septiembre 2009, "Espinela normal e inversa".
- [20]. <http://conocimientosdefectosinsolids.blogspot.com/2010/05/defectos-estequiometricos-blog-10.html> , Consultada 10 de octubre 2009, "Defectos estequiométricos".
- [21]. González Viñas Wenceslao, *Ciencia de los materiales*, Ariel Ciencia y Tecnología, 2003.
- [22]. Saln Ballesteros María Nuria, *Tecnología de proceso y transformación de materiales*, Barcelona , Aula Politécnica 82, 2005.
- [23]. Morales Güeto Juan, *Tecnología de los materiales cerámicos*, España, Ediciones Díaz de Santos, 2005.
- [24]. Douglas B, E., *Conceptos y modelos de química inorgánica*, 2ª, Barcelona, Editorial Reverte, 1994.
- [25]. Brown Theodore., y cols, *Química. La ciencia Central*, 9ª, México, Pearson, 2004.
- [26]. Huheey J. E., *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*, 4ª, Harper Collins College Publishers, 1993.
- [27]. Ribas Gispert J., *Química de coordinación*,. Ediciones Omega, S. A., 2000.
- [28]. Poole P. Charles, *Introducción a la nanotecnología*, Barcelona, Editorial Reverte, 2003.

- [29]. Tutor J., Velasco V., et al, *Nanoestructuras semiconductoras: un futuro estratégico para Iberoamérica. Revista Española de Física* V. 16, Nº 4, 2002.
- [30]. Sims Bainbridge Rocco and William, *Societal implications of nanoscience and nanotechnology*, NSET Workshop Report. Edited by M.C., National Science Foundation (USA). March 2001. Arlington, Virginia.
- [31]. Rodríguez Velasco V., Sánchez, et al., *Nanociencia y nanotecnología: la tecnología fundamental del siglo XXI*, Dpto. Física Aplicada. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid, Dpto. de Teoría de la Materia Condensada. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. CSIC.
- [32]. Brinker C. J. and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, Boston USA. 1990.
- [33]. Barren. E. B., *X-ray diffraction*, Dover Publications Inc., 1990.
- [34]. Bermúdez Polonio Joaquín, *Métodos de difracción de rayos X, principios y aplicaciones*, Madrid, Ediciones Pirámide, S.A. ,1981.
- [35]. Polonio J. B., *Métodos de difracción de rayos X; principios y aplicaciones*, Madrid, Pirámide, 1981.
- [36]. Jenkins R., and Zinder R. L., *Introduction to X-ray powder diffractometry*, John Wiley & Sons, Nueva York, 1996.
- [37]. Cullity B.D., *Elements of X-ray diffraction*, 2ª, Reading, EE. UU., Addison-Wesley publishing Co. Inc., 1978.
- [38]. http://tede.ibict.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=125 , Consultada 20 enero 2010, “Colorantes cerámicos”.
- [39]. Barret C. , *Structure of metals*, New York , McGraw-Hill, Book Company, Inc. 1957.
- [40]. http://www.tdr.cesca.es/TESIS_URV/AVAILABLE/TDX-1022102-084335//7partexpe.pdf, Consultada 12 febrero 2010.
- [41]. http://www.uco.es/organiza/departamentos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETR%C3%8DA.pdf, Consultada 13 de marzo 2010, “Espectofotometría”.
- [42]. <http://quimica.ugto.mx/revista/TallerBasicoUvVis.pdf>, Consultada 20 de marzo 2010, “UV-visible”.

[43]. <http://repositori.uji.es/xmlui/bitstream/handle/10234/6953/6Tema6%20-Espectroscopia%20electronica.pdf?sequence=105> , Consultada 28 de marzo 2010, "Espectroscopía electrónica".

[44]. Skoog, D.A., Leary J.J., Holler F. James, *Principios de análisis instrumental*, 5ª, Ed. McGraw-Hill, 1998.

[45]. <http://www.erim.org/on-line-doca/GUIDE/guide.frm.html>, Consultada 9 junio 2010, "Reflectance Phenomenology and Modeling Tutorial".

[46]. Lever Elsevier A. B. P., *Inorganic electronic spectroscopy*, 1983.

[47]. Manning P.G. , *Charge-transfer interactions and the origin of color in brown Vesuvianite*, Canadian Mineral, Vol. **15**, 1977.