



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

PIGMENTOS CERÁMICOS DE FERRITAS DE PrFeO_3 Y SmFeO_3

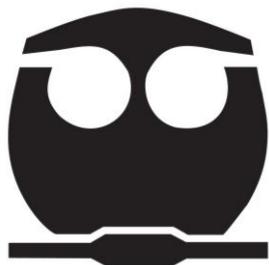
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

ANGELA ODET ORTEGA MURILLO



MÉXICO, D.F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: CIRA PIÑA PÉREZ

VOCAL: Profesor: MARÍA DE LAS MERCEDES MARGARITA MEIJUEIRO MOROSINI

SECRETARIO: Profesor: JOSÉ ALBERTO ALARCÓN DÍAZ

1er. SUPLENTE: Profesor: JULIO CÉSAR AGUILAR CORDERO

2° SUPLENTE: Profesor: PAULA XIMENA GARCÍA REYNALDOS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**DIV. DE ESTUDIOS DE POSTG., EDIFICIO B DEPTO. DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR,
LAB. 215.**

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Cira Piña Pérez

SUSTENTANTE:

Angela Odet Ortega Murillo

DEDICATORIA

Este trabajo es dedicado en especial a dos personas, mis padres, quienes con esfuerzos me enseñaron a ver el sentido de la vida, los amo y admiro cada uno de los sacrificios realizados para formarnos como profesionales. Siempre les estaré agradecida.

A mi abuelita Soledad por ser gran ejemplo de bondad y fortaleza, por cuidar y velar por nosotras siempre.

A Fabiola por hacerme reír, enojar, llorar, por motivarme a seguir adelante.

A Eunice por su cariño y todos los momentos que hemos tenido.

A mis tíos, Gabriel, Rosario, Norma, Silvia y Delia por motivarnos en seguir cada uno de nuestras metas.

A Rafael, por acompañarme en esta larga y difícil travesía, por apoyarme, ayudarme, comprenderme y ser mi amigo. Te amo.

A los "Nopales" (Mabel, Paco, Humberto, Fernando), Tania, Claudia por ser los mejores amigos que he tenido, gracias por hacerme pasar excelentes momentos.

A María y Citlalli por convertirse en personas especiales, por sus largas charlas y días de estudio.

A la Dra. Cira y Mary Chuy, por el apoyo para la realización de este trabajo, por su paciencia y por su amistad.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por otorgarme formación académica.

A la Dra. Cira Piña Pérez por contribuir directamente a la realización de este proyecto.

A todos los profesores.

OBJETIVOS

1. Introducción	1
2. Antecedentes	2
2.1 Perovskitas	2
2.2 Cristalografía y estructura de las perovskitas	2
2.3 Pigmentos	3
2.3.1 Clasificación de pigmentos cerámicos	4
2.3.1.1 Pigmentos inorgánicos	5
2.3.1.2 Pigmentos cerámicos	6
2.4 Espectro electromagnético	8
2.5 Color	9
2.6 Lantánidos	10
2.6.1 Praseodimio, Pr	14
2.6.2 Samario, Sm	15
3. Métodos de Síntesis de Pigmentos Cerámicos	
3.1 Método Cerámico	16
3.2 Método de Precursor	17
4. Técnicas Analíticas de Caracterización	
4.1 Difracción de Rayos -X	17
4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	21
4.3 Análisis Elemental por Energía Dispersiva de Rayos-X	22
4.4 Espectroscopía Ultravioleta-Visible	25
4.5 Momento Magnético	30
4.6 Espectroscopía Mössbauer	36
5. Desarrollo Experimental	
5.1 Síntesis	
5.1.1 Síntesis de PrFeO_3 empleando método cerámico	41
5.1.2 Síntesis de Sm FeO_3 empleando método de precursor	41
5.2 Caracterización	
5.2.1 Difracción de Rayos-X (DR-X)	42
5.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido y dispersión de energía de rayos-X	42
5.2.3 Espectroscopía UV-VIS	43
5.2.4 Espectroscopía Mössbauer	43
5.2.5 Magnetismo	43
6. Resultados y Discusión	44
7. Conclusiones	52
8. Bibliografía	53

Objetivos

- Sintetizar pigmentos cerámicos con estructura perovskita tipo ferrita, de PrFeO_3 y Sm FeO_3 .
- Caracterizar la estructura por Difracción de Rayos X por el método de polvos, la composición elemental empleando la técnica de energía dispersiva de rayos X (EDR-X), el tamaño y forma de partícula por microscopía Electrónica de Barrido (SEM), las propiedades ópticas por espectroscopía de UV-Vis y empleando espectroscopía Mössbauer determinación de estado de oxidación del Fe.

1. Introducción

En los últimos años en nuestro país, México, se ha desarrollado la investigación de pigmentos artísticos o cerámicos, debido a que la mayor parte de los pigmentos empleados son de importación.

Actualmente se ha destacado el estudio de las ferritas de lantánidos con estructura perovskita (ABO_3), por un sinnúmero de interesantes propiedades magnéticas, eléctricas, superconductoras y ópticas, entre las que destacan su uso como pigmento cerámico [1, 2, 3, 4] con tonalidades de color rojo, a pesar de que la estructura no está incluida en la clasificación del sistema DCMA (Dry Colours Manufactures Association) [5]. Por lo tanto es importante obtener ferritas de lantánidos que se puedan emplear como pigmentos cerámicos y con ello abrir brecha al campo laboral, erradicando la importación para ganar terreno exportando este desarrollo de alta demanda industrial.

En el presente trabajo se sintetizaron dos pigmentos cerámicos rojizos con estructura de perovskita, ferrita de praseodimio y ferrita de samario, empleando los métodos de síntesis estado sólido y método de precursor, respectivamente. Ambos pigmentos fueron caracterizados por Difracción de Rayos X por el método de polvos, microscopía Electrónica de Barrido (SEM), energía dispersiva de rayos X (EDR-X), espectroscopía de UV-Vis, y espectroscopía Mössbauer, esta última técnica de caracterización confirma el estado de oxidación del hierro.

2. Antecedentes

2.1 Perovskita

El mineral CaTiO_3 , fue descubierto por Gustav Rose en 1839 y fue nombrado por el mineralógolo ruso Lev Alexeievich Perovsky. Desde entonces el nombre perovskita ha sido aplicado a un gran número de compuestos sintéticos y naturales de estructura y estequiometría similar [6].

Las perovskitas son compuestos cuya estequiometría sigue la relación ABX_3 , donde A y B son cationes y X es el anión, generalmente oxígeno o un halógeno.

2.2 Cristalografía y estructura de las perovskitas

La estructura de la perovskita ideal es cúbica con grupo espacial Pm-3m . Se describe como una celda primitiva con planos especulares en los ejes a y c y que posee un eje ternario de inversión en el eje b . Su representación tridimensional es concebida como una red de octaedros, BX_6 , unidos por los vértices, los cationes B se encuentran en el centro de estos octaedros, y los cationes A se hayan en el centro de los espacios formados entre ocho octaedros, Figura 1a [7].

Una segunda manera de visualizar la estructura perovskita es a través de un arreglo cúbico con empaquetamiento compacto de aniones X , de estos se reemplaza uno de cada cuatro por un catión A , de tal forma que se obtiene la misma estructura con un arreglo AX_3 , Figura 1b. Finalmente, todos los huecos octaédricos en el arreglo AX_3 que no rodean al catión A están ocupados por cationes B , esto es, sólo un 25% de los huecos octaédricos están ocupados por cationes B [8].

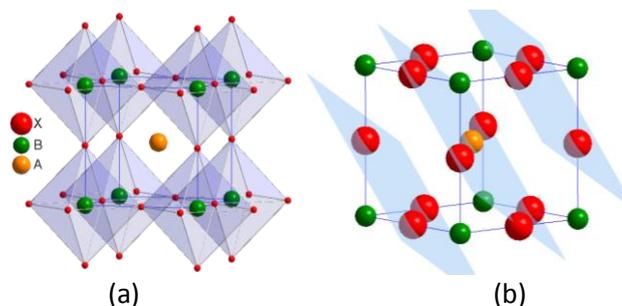


Figura 1a. Estructura tipo perovskita arreglo de octaedros BX_6 . **1b.** Planos de empaquetamiento compacto AX_3 .

Sin embargo, la estructura ideal es raramente encontrada a temperatura ambiente, debido a los valores bien definidos de las longitudes de enlace entre las especies $A-X$ y $B-X$, los cuales deben de seguir la relación de $\sqrt{2}:1$. Dado que muchas perovskitas no cumplen con esta relación, es común que presenten distorsiones de la fase ideal [9]. Estas distorsiones pueden clasificarse en tres tipos: rotación del octaedro BX_6 , desplazamiento de cationes y distorsiones del octaedro BX_6 [10] la primera se atribuye a que el tamaño del catión A es menor al hueco formado por los octaedros BX_6 ; las últimas dos, son el resultado de inestabilidades electrónicas del catión B ; un ejemplo de ello es la distorsión de Jahn-Teller en $KCuF_3$ [8]. En general, las distorsiones que se presentan en las perovskitas pueden verse como el resultado de la optimización de la coordinación del catión A .

Si la combinación de iones es adecuada de tal forma que se favorezca un empaquetamiento compacto, como el descrito anteriormente, entonces la distancia de enlace $X-B-X$ es igual al parámetro de red de la celda y la distancia de enlace $X-A-X$ es igual a la longitud de la diagonal de la cara de la celda. El primero que reconoció estas relaciones geométricas fue Goldschmidt, quien, además, aportó un criterio para predecir la estabilidad de la estructura perovskita a partir de los radios iónicos de las especies involucradas: R_A , R_B , R_X , radio de catión A , del catión B y del anión X . Este criterio se basa en la determinación del factor de tolerancia (t) de Goldschmidt (t) ecuación.

$$t = \frac{(R_A + R_X)}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (1)$$

Los compuestos con posible estructura de perovskita cumplen con el siguiente criterio $1.05 > t > 0.78$ [11]. Para $SmFeO_3$ el factor de tolerancia es 0.8457 y para $PrFeO_3$ el valor factor de tolerancia es 0.8646, para ambas estructuras la distorsión es ortorrómbica centrada.

2.3 Pigmentos

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, aunque se aplican en parte a un rango mucho más amplio de sustratos, que incluyen papel, tejidos, caucho, vidrios, cerámicos, cosméticos, tizas, y algunos materiales de construcción tales como el cemento y el hormigón.

2.3.1. Clasificación de pigmentos

En términos químicos, los pigmentos se clasifican adecuadamente en inorgánicos y orgánicos. 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. Los pigmentos inorgánicos son, en general, materiales con un índice de refracción alto, capaces de dar una elevada opacidad, mientras que los pigmentos orgánicos poseen un índice de refracción bajo y, por consiguiente, son transparentes. Los pigmentos orgánicos se caracterizan por una intensidad y una viveza de color altas, aunque ofrecen una propiedades de solidez algo variables. Para fines que convienen a este trabajo, sólo se consideraron pigmentos inorgánicos.

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

1. Los pigmentos idiocrómicos poseen color propio, son los que contienen iones de metales de transición, los cuales son una parte esencial en la estructura del pigmento.
2. En el caso de pigmentos aloocrómicos la inserción de especies metálicas distintas a los iones reticulares en polvos de óxidos, es una de las prácticas más utilizadas para provocar modificaciones tanto en las propiedades del material como en la composición y reactividad de su superficie, los pigmentos aloocrómicos se pueden subdividir en dos grupos de acuerdo al tipo de inserción:
 - i) Por sustitución (solución sólida por sustitución): en los cuales iones de lantánidos o metales de transición están presentes en la estructura de la red del anfitrión.

- ii) Por inclusión (por encapsulamiento): los óxidos son atrapados o encapsulados en espacios inertes del anfitrión y puede ser considerado como un sólido dentro de un sólido [12].

TABLA 1. CLASIFICACIÓN EN BASE A LA ESTRUCTURA DE LOS PIGMENTOS CERÁMICOS.[13]

ESTRUCTURA	COMPOSICIONES Y EJEMPLOS
Soluciones	Óxidos: de Cr-Al (rosas)
Sólidas	No óxidos: Sulfuros y seleniuros de Cd (rojos)
Mordientes	Óxidos de Sn-V (amarillos)
Ortosilicatos	Óxidos: $ZrSiO_4$
Perovskitas	Óxidos: $CaSnO_3$
Espinelas	Óxidos: $CoAl_2O_4$
Coloides	Elementos: Au; Ag; Cu

2.3.1.1. Pigmentos inorgánicos

Los pigmentos inorgánicos naturales, obtenidos principalmente de fuentes minerales, se han utilizado como colorantes desde los tiempos prehistóricos y unos pocos, especialmente 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 colorantes 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, con mucho, el más importante es el óxido de titanio, TiO_2 , 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.

El color de los pigmentos inorgánicos procede de transiciones electrónicas que son muy variadas en su naturaleza y diferentes por ejemplo, pueden incluir transiciones de transferencia de carga, bien sean ligando-metal o bien entre

dos metales en estados de oxidación diferentes o a la presencia de radicales aniónicos o electrones 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. En la fabricación de los pigmentos inorgánicos se emplean varios métodos sintéticos. Con frecuencia, los procesos químicos se llevan a cabo en disolución acuosa, de la cual se pueden precipitar directamente los pigmentos en un estado de agregación adecuado. En algunos casos, se hace uso de reacciones en estado sólido a temperaturas elevadas [14].

2.3.1.2 Pigmentos Cerámicos

En el campo de desarrollo de los pigmentos cerámicos son posibles dos enfoques: desarrollar nuevos sistemas pigmentantes o ampliar el conocimiento de los ya existentes. La historia muestra que el enfoque innovador no es muy fructífero, ya que la introducción de un nuevo pigmento no se ha realizado en forma regular y frecuente. La frecuencia de descubrimiento es de uno a cada veinte años, lo cual no es un buen resultado desde el punto de vista industrial; por lo que no hay ninguna duda que la línea más fructífera de investigación, en pigmentos cerámicos, es la profundización en el conocimiento de las sistemas ya existentes con el propósito de mejorar sus intervalos de estabilidad y color.

Un pigmento cerámico debe tener tres propiedades importantes: estabilidad a altas temperaturas, resistencia a la disolución en medios corrosivos y tener fuerza tintorial. Estos requerimientos limitan a los pigmentos cerámicos a un número muy pequeño de sistemas refractarios [15,16].

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

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

Históricamente, los pigmentos que son utilizados a temperaturas mayores a los 700°C, son conocidos como pigmentos cerámicos; estos materiales son altamente estables.

Los pigmentos cerámicos son compuestos inorgánicos; en su mayoría óxidos de dos o más metales, en los que se encuentra por lo menos un metal de transición del bloque *d* o *f* responsable de la coloración del pigmento, esto se basa en el hecho de que sus electrones de valencia dan lugar a términos espectrales cuya diferencia energética está comprendida en el intervalo del espectro visible.

Compuestos de: Fe, Cu, Cr, Co, Hg, etc. Son conocidos desde la antigüedad y siguen utilizándose actualmente. Sin embargo, la fabricación de pigmentos cerámicos se basa todavía en conocimientos empíricos y en el aspecto científico los avances se consideran excepcionales.

Para la elaboración de los pigmentos existe en la literatura una gran diversidad de formulaciones patentadas, la mayoría a base de óxidos metálicos, los constituyen el mayor porcentaje (95-99%) y el resto lo constituye un mineralizador con el propósito de bajar la temperatura de reacción de los componentes. El mineralizador generalmente es un compuesto de metales alcalinos o alcalino-térreos.

Generalmente los pigmentos se elaboran por separado, posteriormente se utilizan sobre o bajo vidriado o bien mezclándolos con las pastas cerámicas (feldespatos, caolines, arcillas, etc.).

2.4 Espectro electromagnético

En el espectro electromagnético, la luz visible barre una zona muy estrecha de energía que va de 400 a 800 nm y dentro de ella podemos colocar los colores del arco iris: violeta alrededor de los 400nm, azul a 450 nm, verde 500 nm, amarillo 550 nm y rojo 600 nm, Figura 2.

La luz blanca contiene todos los colores o longitudes de onda y es la que ilumina los

cuerpos, ya que tanto el sol como las lámparas de iluminación nos ofrecen esta luz, con mayor o menor intensidad. En general el color de una sustancia viene dado por las radiaciones que se transmiten por el visible y por lo tanto hay que considerar que las radiaciones absorbidas son las que interaccionan con los electrones de la materia, que al ser emitidas generan color. Se debe aclarar que el color no solo se debe a fenómenos químicos (por la presencia de átomos, iones o moléculas que absorben determinadas radiaciones) sino también por principios físicos como el fenómeno de difusión y difracción (que explican como ciertos sistemas en apariencia transparentes presentan color).

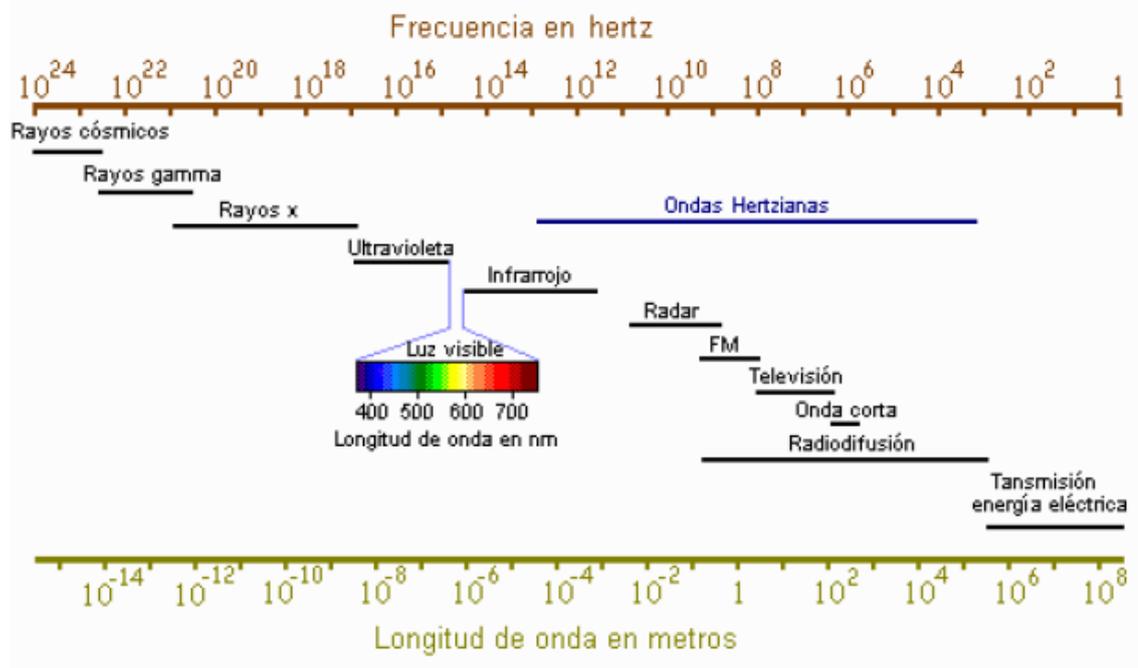


Figura 2. Espectro electromagnético.

La mayoría de los metales de transición crean disoluciones acuosas coloreadas, en general, pálidas y se relacionan con la presencia de electrones

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

En el caso de los colores de materiales sólidos, los colores que presentan pueden depender no solo de las transiciones electrónicas *d-d*, sino también los entornos de coordinación para el ion, los diferentes espacios geométricos o huecos en los cuales el catión pueda introducirse en la estructura, a la transferencia de carga en el cual un electrón es transferido entre un anión y un catión lo cual origina una intensidad de color.

La ventaja de los pigmentos inorgánicos sobre los orgánicos se halla en su estabilidad térmica a temperaturas moderadas y altas. Por ello son fundamentales para la fabricación de cerámicas y vidrios coloreados. [17].

2.5 Color

El color es una sensación de tipo individual y es una respuesta mental a un estímulo compuesto de luz variada en sus caracteres espectrales por medios químicos y físicos. La palabra color es utilizada comúnmente en distintas acepciones así, el psicólogo emplea esta palabra al referirse a la sensación producida en el observador humano cuando su retina es estimulada por la energía radiante. El comité de colorimetría de la Optical Society of America tiene la siguiente definición: *“El color se compone de aquellas características de la luz, distintas de las del espacio y tiempo, siendo la luz aquel aspecto de la energía radiante que el hombre percibe a través de sensaciones visuales que se producen por el estímulo de la retina”* [13].

Así, el color de un cuerpo se percibe como resultado de la absorción que este realiza de una parte de la región visible del espectro electromagnético, lo cual produce la transición de un determinado nivel energético a otro superior.

La absorción se da para un determinado intervalo de longitudes de onda de luz visible la cual, al ser detectada por la vista, produce en el cerebro el efecto de coloración del material. Por lo tanto, el color que se percibe corresponde a la luz visible que no fue absorbida sino emitida por el objeto. Cada color corresponde una determinada longitud de onda. El ojo solo capta la luz reflejada cuya longitud de onda cae dentro del intervalo del espectro visible [17].

2.6 Lantánidos

Los elementos del grupo IIIB, incluyendo el escandio (Sc 21) y al Itrio (Y 39), son también conocidos como tierras raras, porque fueron originalmente descubiertas juntas en minerales raros e insolados como óxidos o "tierras" [18]. En comparación con muchos otros elementos, las tierras raras no son realmente "raras", a excepción del prometio, que sólo tiene isótopos radioactivos. En el periodo 6, a partir del lantano (La) se encuentran la denominada Serie de los Lantánidos constituida además del La por 14 elementos que van del Cerio (Ce) al Lutecio (Lu)

Los lantánidos se encuentran en muchos minerales, principalmente en la monazitas. En rocas ígneas sobre la superficie de la tierra. El cerio es el elemento más abundante de ellos. Los lantánidos puros son metales plateados con altos puntos de fusión. Reaccionan lentamente con el oxígeno del aire, excepto el Samario, el Europio, y el Iterbio, que son mucho más reactivos [18]. Los metales son preparados de fluoruros u óxidos por tratamiento con un fuerte reductor de metales, como el calcio, o por electrólisis de cloruros y fluoruros a altas temperaturas. Los lantánidos son típicamente aislados en grupo precipitando como hidróxidos insolubles, oxalatos o fosfatos. Luego, son separados por intercambio iónico.

En un tiempo, el único uso comercial de las tierras raras era como mezcla de metales, por ejemplo, una de ellas consistía de cerio, lantano y neodimio,

usada para hacer encendedores. La producción comercial de estas tierras raras ha aumentado en la actualidad. Son usadas en metalurgia (para remover azufre y oxígeno) y para producir fuertes magnetos permanentes como SmCo (s).

En los lantánidos, a los catorce elementos que siguen al lantano en la tabla periódica, se añaden sucesivamente los electrones hasta completar configuración 4f.

Como estos electrones 4f intervienen *relativamente* poco en los enlaces, resulta que estos elementos altamente electropositivos tienen el ion M^{3+} como su estado de oxidación principal. El radio de este ión disminuye con el aumento de la carga nuclear efectiva (Z) a partir del lantano, esto constituye la denominada “*Contracción Lantánida*”.

Puesto que el término “Lantánido” se usa para indicar que estos elementos forman un grupo estrechamente relacionado, para cuya química el Lantano es el prototipo. No se conocen con toda certeza las configuraciones electrónicas debido a la gran complejidad de los espectros electrónicos de los átomos e iones y a la consecuente dificultad de análisis.

Los elementos Itrio y Escandio que se encuentran por encima del lantano en el grupo III de transición, poseen características similares a los lantánidos, y se los encuentra generalmente juntos en la naturaleza [18].

El término “Contracción Lantánida” se empleó al hablar de los elementos de la tercera serie de transición, ya que tiene ciertos efectos importantes sobre sus propiedades. Consta de una significativa y uniforme disminución en el tamaño de los átomos e iones con el aumento del número atómico; es decir, el Lantano tiene el mayor y el Lutecio el menor radio.

Esta contracción tiene la misma causa que las contracciones menos espectaculares que tienen lugar en la serie de transición en el bloque d, o sea, el poco efecto pantalla de un electrón hacia otro en la misma subcapa. A medida que se avanza del Lantano al Lutecio, la carga nuclear efectiva y el

número de electrones 4f se incrementa en uno en cada etapa. El efecto de pantalla de un electrón 4f por otro es muy poco efectivo, debido a la forma de los orbitales f, de tal manera que a cada aumento, la carga nuclear efectiva experimentada por cada electrón 4f aumenta, por lo que se produce una reducción de tamaño en toda la capa 4fⁿ. La acumulación de estas contracciones sucesivas constituye la contracción Lantánida.

Varios de los aspectos del comportamiento magnético y espectral de los lantánidos difieren fundamentalmente de los del bloque d correspondiente a los elementos de transición. La razón básica de estas diferencias reside en que los electrones que son responsables de las propiedades de los iones lantánidos son electrones 4f, y que los orbitales 4f están protegidos muy efectivamente de la influencia de fuerzas externas en las capas externas 5s² y 5p⁶. Es por ello que los estados que se originan desde las diversas configuraciones 4fⁿ sólo son ligeramente afectados por el medio que rodea a los iones y permanecen prácticamente invariables para determinado ión en todos sus compuestos.

Las constantes de acoplamiento de spin -órbita son bastante grandes. Esto tiene por consecuencia que, salvo unas cuantas excepciones, los iones lantánidos posean estados fundamentales con un sólo y bien definido valor del momento angular total J , con el siguiente estado inferior de J , y con energías muchas veces mayores que el valor de KT , y por consiguiente el estado superior está virtualmente no poblado.

Los colores y estados electrónicos fundamentales de los iones M^{3+} se dan en la tabla que se encuentra a continuación; la consecuencia de los colores en la serie del lantano al Gadolinio se repite accidentalmente en la serie del Lutecio al Gadolinio. Como ha quedado implícito en las explicaciones anteriores, los colores se deben a transiciones $f-f$, las cuales están virtualmente independientes del entorno exterior de iones.

TABLA 2. CARACTERÍSTICAS DE LA SERIE LANTÁNIDA[18]

Ion	Estado fundamental	Color	Ion	Estado fundamental
La	1S_0	Incoloro	Lu	1S_0
Ce	$^2F_{5/2}$	Incoloro	Yb	$^2F_{7/2}$
Pr	3H_4	Verde	Tm	3H_6
Nd	$^4I_{9/2}$	Lila	Er	$^4I_{15/2}$
Pm	5I_4	Rosa; Amarillo	Ho	5I_8
Sm	$^6H_{5/2}$	Amarillo	Dy	$^6H_{15/2}$
Eu	7F_0	Rosa pálido	Tb	7F_6
Gd	$^3S_{7/2}$	Incoloro	Gd	$^3S_{7/2}$

Una importante característica del comportamiento espectroscópico, es la fluorescencia o luminiscencia de ciertos iones lantánidos, en especial los de europio, cuando se usan como activadores en las redes cristalinas de los óxidos lantánidos, silicatos u óxidos de los metales de transición.

El isótopo ^{151}Eu proporciona espectros de Mössbauer. Debido a éstas y otras características tales como largo tiempo de relajación del Gadolinio y del Europio en la resonancia del spin electrón, y a las propiedades fluorescentes de los iones lantánidos, se pueden usar como sondas por sistemas biológicos.

Los elementos lantánidos se conocían originalmente como las tierras raras debido a su presencia en las mezclas de óxidos. No son elementos raros y su abundancia absoluta en la litosfera es relativamente alta.

Aun el más escaso, el Tulio, es tan común como el Bismuto y mas ordinario que el As, Se, Hg y Cd, a los que en general no se los considera como raros. Existen depósitos cuantiosos en Escandinavia, India, Rusia y E. U. A. Los depósitos de menor tamaño están distribuidos en muchos otros lugares. Dichos depósitos están constituidos por muchos minerales, siendo la monazita, uno de los más importantes y se presenta casi siempre como una arena pesada y oscura de composición variable. La monazita es en esencia un ortofosfato de lantánidos, pero se encuentran cantidades significativas de torio (actínido), arriba de un 30% en la mayoría de las arenas de monazita. La distribución individual de los lantánidos en los minerales es tal, que general el La, Ce, Pr y

Nd constituyen aproximadamente el 90 %, el resto formado por el Y junto con los elementos más pesados. La monazita y otros minerales que contienen lantánidos en el estado de oxidación +3 son por lo general pobres en Eu, el que debido a su tendencia relativamente fuerte de dar el estado +2, se encuentra con frecuencia en los minerales del grupo All.

En la naturaleza solo se encuentran trazos de Prometio (Pm) en los minerales de Uranio como un fragmento resultante de la fisión espontánea ^{238}U . Por métodos de intercambio iónico se pueden separar cantidades en miligramos de sales del $^{147}\text{Pm}^+$, a partir de los productos de fisión de los reactores donde se forma el ^{147}Pm (b $\bar{}$,2,64 años).

Los lantánidos se separan de la mayoría de los otros elementos por precipitación de oxalatos o fluoruros de soluciones en ácido nítrico. Los elementos se separan entre si por intercambio iónico, el cual para fines comerciales se efectúa en gran escala. Por lo común, se separan inicialmente el Ce y Eu, el primero por oxidación a Ce^{+4} y por precipitación del IO_3^- que es insoluble en HNO_3 6N o bien por extracción con solventes. El Eu se separa por reducción a Eu^{+2} precipitándolo como EuSO_4 .

El comportamiento en el proceso de intercambio iónico depende principalmente del radio iónico hidratado, y el lantano deberá estar enlazado de manera más estrecha que el Lu. Por tanto, el orden de elusión es de Lu ® La.

A pesar de que el Ce^{+4} , el Th^{+4} , y el Pu^{+4} , se extraen fácilmente de soluciones de HNO_3 con fosfato de tributilo en querosina, los nitratos trivalentes de lantánidos también se pueden extraer en condiciones apropiadas, usando diversos esteres de fosfatos ácidos. La facilidad de extracción en determinadas condiciones se incrementa con el aumento del número atómico Z siendo mayor en ácidos fuertes o en altas concentraciones de nitratos.

2.6.1 Praseodimio, Pr

El praseodimio es un metal amarillento que se empaña fácilmente, soluble en ácidos diluidos. En la naturaleza solo existe un isótopo de este elemento, de

número másico 141, además 14 radioisótopos, de números másicos entre 134 y 148. Se emplea su óxido en la fabricación de arcos de incandescencia de carbón utilizado en focos y proyectores. Sus sales se emplean en como colorantes de vidrios y esmaltes y también en la fabricación de piedras para encendedores.

Constantes físicas y químicas del praseodimio

Masa atómica: 140.9077uma etc, etc

Configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^3 5s^2 5p^6$
 $[Xe]4f^3 5d^0 6s^2$

Punto de fusión: 930° C

Punto de ebullición: 3020° C

Densidad: 6.78 g/cm³

Electronegatividad (Pauling): 1.1

Estados de oxidación más estables: +3, +4

Radio iónico: 1.09 Å

2.6.2 Samario, Sm

El samario es un metal duro y quebradizo, de dureza similar a la del hierro y gran capacidad de absorción de neutrones. Se obtiene por reducción del óxido con bario y lantano. Se emplea como absorbente de neutrones, como contaminante de cristales láser y en la fabricación de magnetos permanentes [18].

Constantes físicas y químicas del samario

Masa atómica (uma): 150.4

Configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^6 5s^2 5p^6 6s^2$
[Xe]4f⁶5d⁰6s²

Punto de fusión (°C): 1072

Punto de ebullición (°C): 1900

Densidad (g/cm³): 7.54

Electronegatividad (Pauling): 1.2

Estados de oxidación más estables: +2, +3

Radio iónico: 1.04 Å

3. Métodos de Síntesis de Pigmentos Cerámicos

3.1. Método Cerámico

Este método también se conoce el método clásico de estado sólido. Es la técnica tradicional de preparación de sólidos que produce compuestos estables termodinámicamente.

Es un método de síntesis a altas temperaturas (de 900 a 1400°C), en el cual se ponen en contacto los reactivos sólidos que previamente se mezclan en un mortero y luego se calientan a temperaturas suficientemente altas para permitir interdifusión de iones en las reacciones de estado sólido. El método tiene la ventaja de su extrema simplicidad, y su uso es esencial para preparar óxidos mixtos como es el caso de las perovskitas con morfologías especiales tales como monocristales o capas delgadas. Entre los defectos del método cerámico están la falta de homogeneidad de los materiales preparados, ya que las reacciones de estado sólido entre los óxidos ocurren con muy baja velocidad y se requieren tiempos largos y temperaturas muy elevadas, ocasionando un gran consumo de energía.

A pesar de las limitaciones de este método, no hay duda de que siempre quedarán reacciones y procesos en estado sólido muy importantes y útiles a altas temperaturas, un ejemplo de esto es la fabricación de AlN (Nitruro de Aluminio) un material importante tecnológicamente, ya que es muy demandado por la industria electrónica debido a sus propiedades de aislante eléctrico y conductor térmico.

3.2 Método de Precursor

El objetivo es mezclar los componentes a nivel atómico formando un sólido precursor en el que los metales se encuentran ya en la estequiometría del sólido que se pretende obtener.

El método consiste básicamente en mezclar los reactivos de partida en una solución, luego se remueve el solvente, quedando una mezcla amorfa o nanocristalina de cationes y uno o más de los siguientes aniones: nitratos, acetato, citrato, hidróxido, oxalato, etc. Finalmente, se calienta la mezcla resultante para inducir la reacción al producto deseado.

Entre las ventajas del método se encuentra la eliminación de problemas de difusión y falta de homogeneidad del producto, la obtención de productos a menor temperatura que las del método cerámico, posibilidad de obtención de fases metaestables, eliminación de fases intermedias impuras, producción de compuestos con pequeños cristalitas (alta área superficial).

Las desventajas del método consisten en la dificultad, en ciertos casos, de controlar la estequiometría exacta, ya que algunas veces no es posible hallar reactivos compatibles (por ejemplo, existen iones que inmediatamente hidrolizan y precipitan en solución acuosa) [19].

4. Técnicas Analíticas de Caracterización

4.1 Difracción de rayos-X

La denominación rayos X designa a una radiación descubierta por Wilhelm Röntgen a finales del s. XIX. Su energía se encuentra entre la radiación ultravioleta y los rayos gama. Esta radiación ha proporcionado más información

sobre la estructura de los compuestos iónicos comparada con cualquier otra técnica. Permite la determinación precisa de los ángulos y de las longitudes de enlace entre otras aplicaciones. El principio de la técnica se basa en la interacción del haz de rayos X y las nubes electrónicas de los átomos en el sólido cristalino [20].

Los rayos X se generan cada vez que se acelera o desacelera una carga eléctrica. Las longitudes de onda de los rayos X están dentro del intervalo: $\sim 0.1 < \lambda < \sim 100 \text{ \AA}$. En cristalografía las longitudes de onda que se usan son de entre 0.5 y 2.5 Å [20].

La existencia de una periodicidad en la red cristalina permite llevar a cabo la difracción de rayos X. El resultado es un patrón de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación electromagnética. Así cada familia de planos difractará la radiación hacia una dirección del espacio, a este haz difractado se le asignaran los índices $(h k l)$ del plano que lo produce.

La interferencia es la combinación de dos o más frentes de onda que se encuentran en un punto en el espacio. Cuando se combinan dos ondas armónicas de la misma frecuencia y longitud, pero diferente fase, la onda resultante tiene una amplitud que depende de la diferencia de fase.

Si la diferencia de fases es cero o un múltiplo de 2π , las ondas están en fase y se produce una interferencia constructiva, la amplitud resultante es la suma de las amplitudes individuales. Si la diferencia de fase es 180° o un número entero impar de 180° veces las ondas están desfasadas y la interferencia es destructiva, la amplitud resultante es la diferencia de las amplitudes individuales.

El fenómeno de difracción puede explicarse como la desviación que sufren las ondas cuando un frente de onda es obstruido por algún obstáculo. La difracción está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación; por esta razón la longitud de onda usada en cristalografía es comparable con las distancias interatómicas.

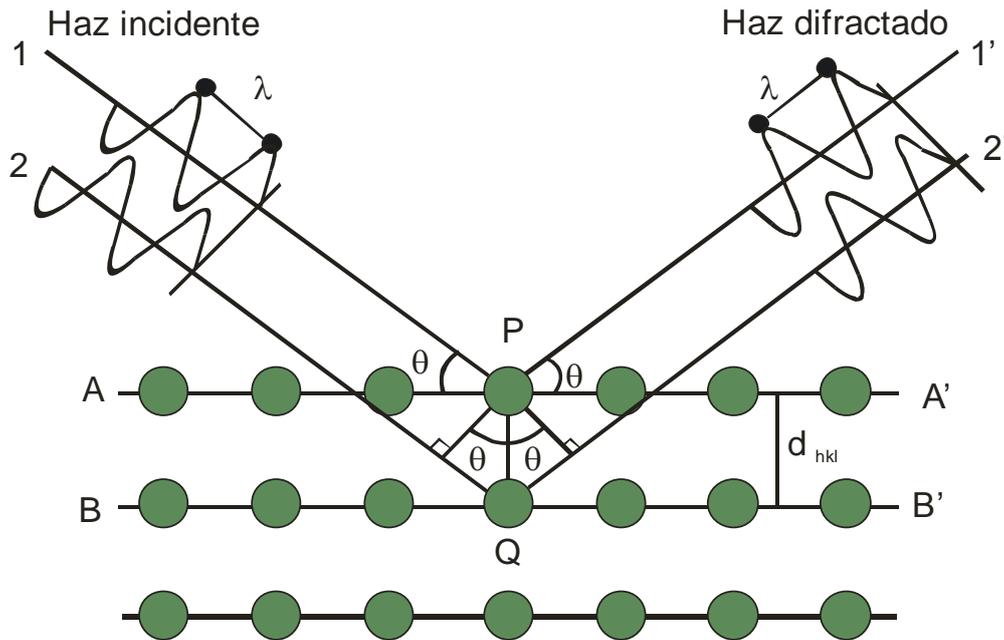


Figura 3. Representación de la difracción de un haz de rayos X en una familia de planos.

Cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre un cristal que posee una familia de planos atómicos paralelos definidos por sus índices de Miller ($h k l$) y separados una distancia d_{hkl} cada plano refleja una porción de la radiación. El haz incidente forma un ángulo θ sobre la familia de planos, entonces, únicamente se obtienen haces difractados cuando las reflexiones en los sucesivos planos atómicos paralelos interfieran de manera constructiva. Esto sucede cuando la diferencia de trayectoria entre los rayos reflejados por dos planos adyacentes sea un múltiplo entero de su longitud de onda λ , es decir:

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

Método de polvos

Es un método sencillo para determinar distancias interplanares y estructuras cristalinas. Consiste en reducir un cristal a polvo, luego se coloca en una platina giratoria mientras un haz de rayos X incide en la muestra.

En estas condiciones la muestra es policristalina y cada cristal está orientado hacia diferentes direcciones. Cuando la orientación del cristal y del haz **coincide** y satisfacen la ley de Bragg (ecuación 2) entonces se produce una señal. Como la muestra está girando, en lugar de producirse un punto se genera un cono localizado a un ángulo 2θ . Al patrón resultante se le conoce como difractograma de rayos X.

Difractómetro de polvos

El difractómetro de polvos está constituido por un goniómetro para medir los ángulos de difracción que está acoplado a un sistema de conteo para determinar la intensidad de la difracción a cualquier ángulo. La radiación difractada recibida en el contador se transforma a pulsos electrónicos que son amplificados para su medición (cuentas por segundo o en una gráfica de intensidad contra ángulo de difracción). Todos los rayos difractados en el ángulo de Bragg (por los cristalitas de la muestra) con la orientación adecuada convergen en una rejilla receptora en el conjunto de placas paralelas, en la rejilla de dispersión y en el detector [22].

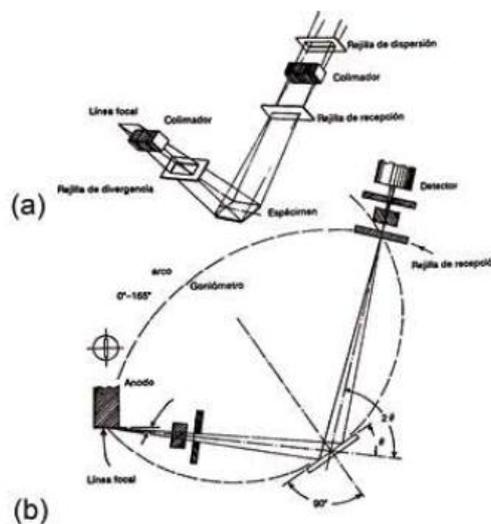


Figura 4. Geometría de un difractómetro de polvos. a) Perspectiva, b) transversal

4.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

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

La calidad de un microscopio electrónico de barrido depende de ciertos parámetros:

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

$$F = d/\alpha \quad (3)$$

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

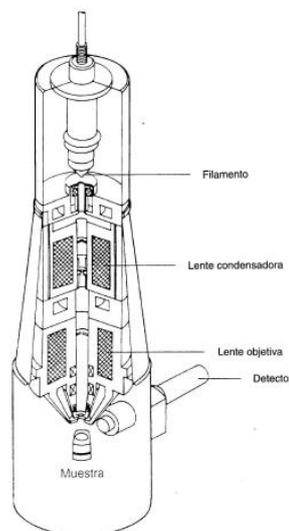


Figura 5. Columna del microscopio electrónico de barrido

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

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

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

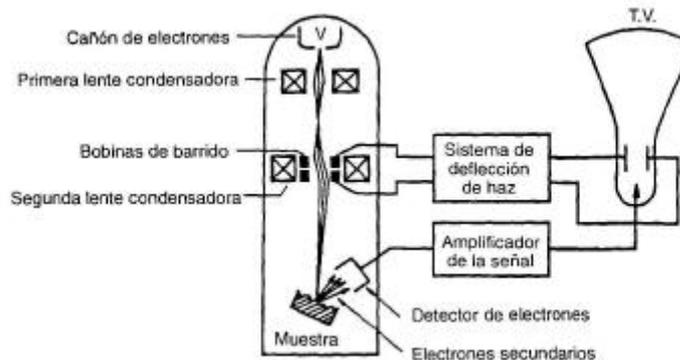


Figura 6. Modo de formación de imagen en un microscopio electrónico de barrido.

4.3 Análisis Elemental por Energía Dispersiva de Rayos-X

La técnica de espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDX) se basa la adquisición, identificación y cuantificación de rayos X emitidos desde una zona microscópica en un espécimen que es bombardeado por un haz de electrones.

Esta técnica se basa en que la estructura química de cada elemento químico es diferente y al excitarlos emiten un patrón característico de rayos X. Cada

elemento emite un rayo X con determinada energía, longitud de onda, patrón que es como una huella digital. Esta técnica mide en Kilo electrón voltio las energías emitidas por los rayos X. La ventaja de éste análisis es que permite identificar los elementos químicos de la muestra que estamos analizando mostrando el porcentaje en que aparecen.

Los Análisis con Energía Dispersiva de Rayos-X o Microanálisis de Rayos-X es una modalidad de análisis que utiliza la Sonda Electrónica Micro Analizadora (EDX) y el sistema de análisis EDAX, para identificar, cualificar y cuantificar la composición química elemental de materiales sólidos, incluidas las partículas microscópicas, mediante imágenes adquiridas en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). Si se mide la intensidad de los Rayos-X a diferentes longitudes de onda se obtiene un espectro con dos componentes principales.

La técnica se aplica en:

- Estudio de la composición química de inclusiones o pequeñas partículas de material desconocido.
- En el análisis de la distribución de la concentración de los elementos químicos en una muestra heterogénea, ya sea en un punto, a lo largo de una línea o en un área (mapeo).
- En la composición química de películas delgadas depositadas sobre un sustrato.

Esta técnica analiza todos los elementos de la tabla periódica con número atómico $Z < 5$ (Boro), la concentración mínima detectada varía desde 0.1% a 1% en peso.

El EDX está compuesto por un detector, compuesto de un cristal de Si-Li conectado a un dedo frío acoplado a un tanque de nitrógeno líquido, un preamplificador, procesador de pulsos, convertidos de energía digital, un multicanal analizador y una computadora.

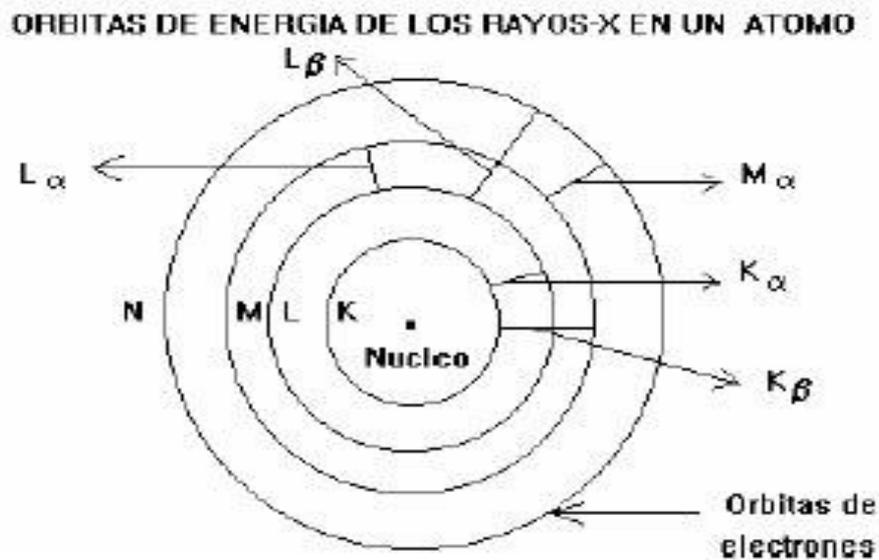


Figura 7. Órbitas de energía de los Rayos-X en un átomo.

Finalmente, los Rayos X que se generan en una muestra sometida a bombardeo electrónico permiten identificar los elementos presentes y establecer su concentración. Cuando una haz electrónico suficientemente acelerado incide sobre la superficie de un sólido, se produce la ionización de los átomos presentes, esto es, la pérdida de electrones internos. En este estado un electrón de una capa más externa salta inmediatamente a la capa deficitaria, y rellena el hueco producido. Este salto implica una liberación de energía, cuyo valor es igual a la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su orbital correspondiente atómico del elemento. Por ejemplo K para el Fe (hierro) tiene una energía de 6.40 keV mientras K para el As (arsénico) es de 10.53 keV. Si la energía del haz de electrones primarios es de 10 keV entonces la radiación FeK aparecerá en el espectro mientras que la del AsK no.

La modalidad de análisis por energía dispersiva de Rayos-X, puede identificar, medir y cuantificar estos picos característicos de acuerdo con la proporción de los diferentes elementos presentes en una muestra. Los análisis por energía dispersiva de Rayos-X, puede identificar, medir y cuantificar estos picos característicos de acuerdo con la proporción de los diferentes elementos presentes en una muestra [23].

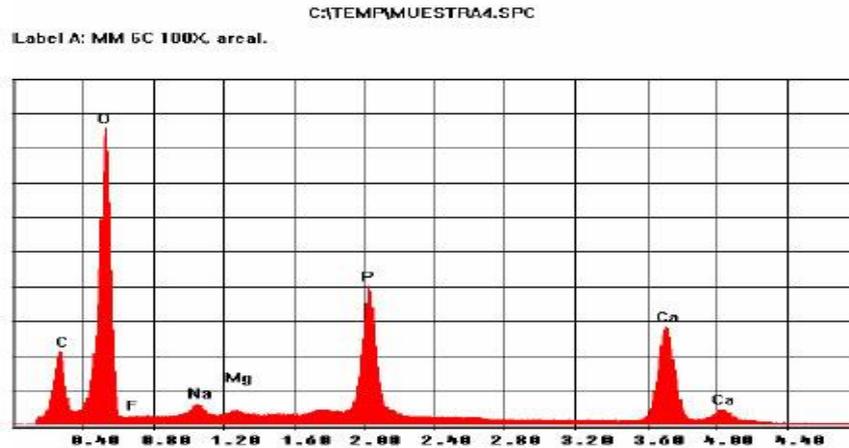


Figura 8. Análisis por energía dispersiva de Rayos-X.

4.4 Espectroscopía Ultravioleta-Visible

Aunque el descubrimiento de la dispersión de la luz por Newton data de 1704 el desarrollo de las técnicas experimentales en este campo fue muy lento. Sólo más de un siglo después Fraunhofer creó un sistema óptico, que mediante uso de prismas y rendija (slit), permitió detectar en el espectro de la luz solar las líneas de absorción que llevan su nombre. El conocimiento de que cada elemento químico posee un espectro de emisión de líneas características se debe a Bunsen y Kirchhoff (1859), que pueden considerarse los fundadores del análisis espectral y los primeros que construyeron un equipo capaz de ser utilizado prácticamente. Mientrá que la Espectroscopía de Emisión Atómica poseía ya a fines del siglo XIX aplicaciones prácticas, en especial para la determinación de metales en minerales, la Espectroscopía de Absorción Molecular en las regiones Ultravioleta y Visible sólo alcanzó desarrollo a partir de los años 30 del siglo XX. El desarrollo de sistemas de detección fotoeléctrica permitió en los años 40 la sustitución de los equipos de detección fotográfica, poco eficientes, y la generalización de esta técnica espectroscópica [24].

La radiación electromagnética se puede ordenar en un espectro que se extiende desde ondas de frecuencias muy elevadas (longitudes de onda pequeñas; rayos gamma) hasta frecuencias muy bajas (longitudes de onda altas; ondas de radio). La luz UV-Visible es sólo una pequeña parte del espectro electromagnética, visible (730-380 nm); UV (380-200 nm).

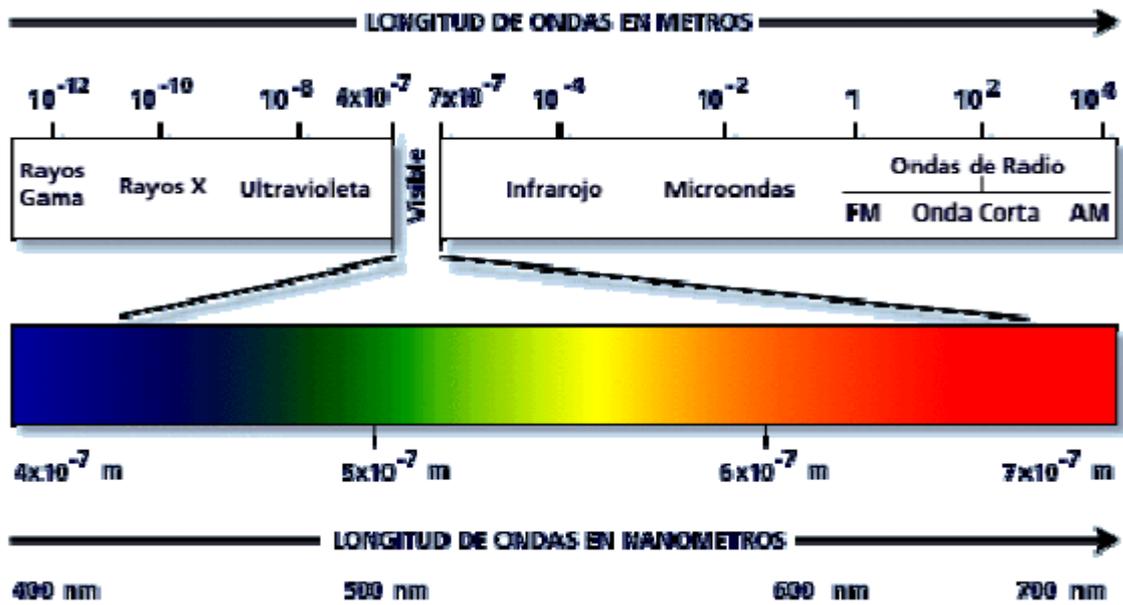


Figura 9. Región Ultravioleta-visible

Esta radiación puede ser emitida por sustancias bajo condiciones de gran excitación, como por ejemplo, altas temperaturas o descargas eléctricas. La radiación electromagnética al incidir sobre la materia puede sufrir los siguientes procesos:

1. Absorción
2. Transmisión
3. Reflexión
4. Refracción
5. Dispersión

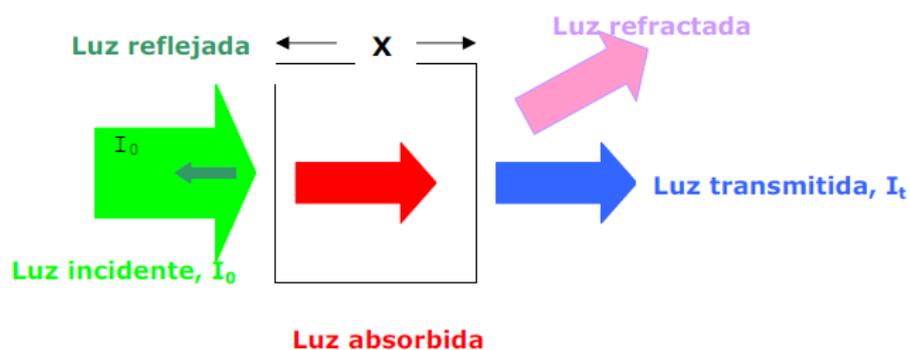


Figura 10. Procesos que sufre la materia al incidirles radiación electromagnética.

Para que la radiación electromagnética incidente, interactúe con la materia tiene que tener una λ del mismo tamaño o menor que las dimensiones del cuerpo irradiado. Es por ello que la radiación de la región del ultravioleta (1-400

nm) nos permite obtener información de las transiciones electrónicas de las moléculas.

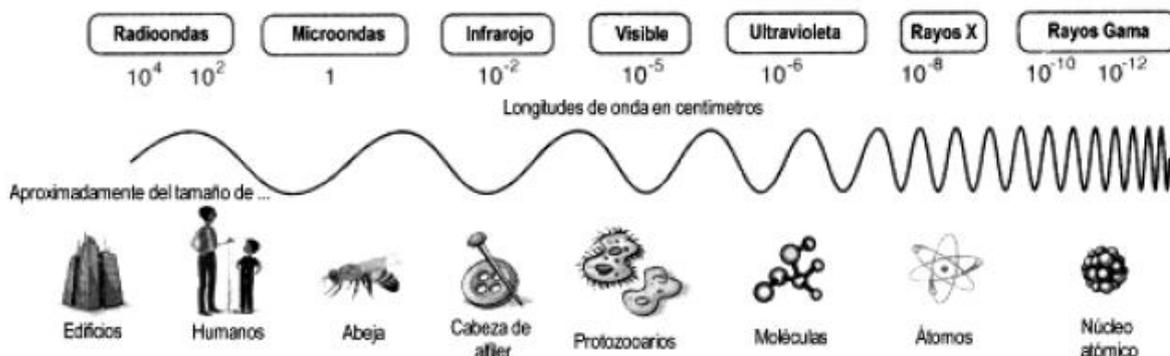


Figura 11. Espectro Electromagnético

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

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

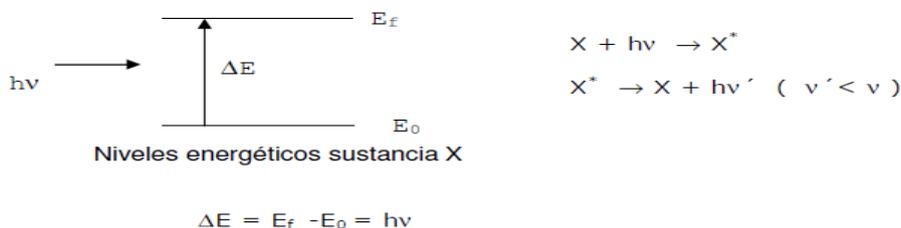


Figura 11. Representación de Transición Energética

ΔE es característico de cada sustancia, lo que nos proporciona un análisis cualitativo de un analito en una muestra. Además la cantidad de E absorbida o

transmitida es proporcional a la concentración de X con lo que también podemos hacer un análisis cuantitativo.

La proporcionalidad entre intensidad de la luz absorbida o transmitida y la concentración de analito viene definida por la ley de Lambert-Beer, la cual nos permite relacionar la fracción de radiación absorbida con la concentración del analito y el espesor del medio. Se cumple para cualquier proceso de absorción en cualquier zona del espectro y se basa en que cada unidad de longitud a través de la cual pasa la radiación absorbe la misma fracción de radiación.

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

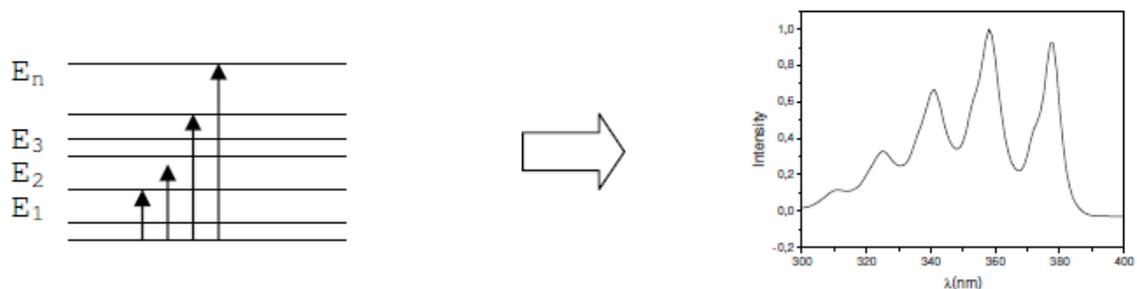


Figura 12. Espectro de Absorción

Cada sustancia tiene un espectro de absorción característico que dependerá de la configuración electrónica de la molécula, átomo o ión y de los posibles tránsitos electrónicos que se puedan producir con la radiación que incide sobre ella.

El espectrofotómetro es el equipo que utilizamos para medir la absorción o transmisión de luz por parte de una muestra. Consta de las siguientes partes:

- Fuente de Luz: suele ser una lámpara que emite una luz (por incandescencia de un filamento) policromática, es decir que contiene distintas longitudes de onda con distintas intensidades.
- Sistema óptico: a través de filtros, lentes y redes de difracción se focaliza el haz de luz y se selecciona una longitud de onda fija.
- Compartimiento muestra: es donde se coloca la muestra, con un espesor conocido, normalmente disuelta y en una cubeta de 1 cm de paso óptico, sobre la que se hace incidir el haz de luz monocromática.
- Sistema óptico: recibe la luz transmitida por la muestra, la focaliza y selecciona por longitudes de onda.
- Detector: recibe la señal de la intensidad de la luz transmitida a cada longitud de onda y la transforma en señal eléctrica que un ordenador pueda procesar.

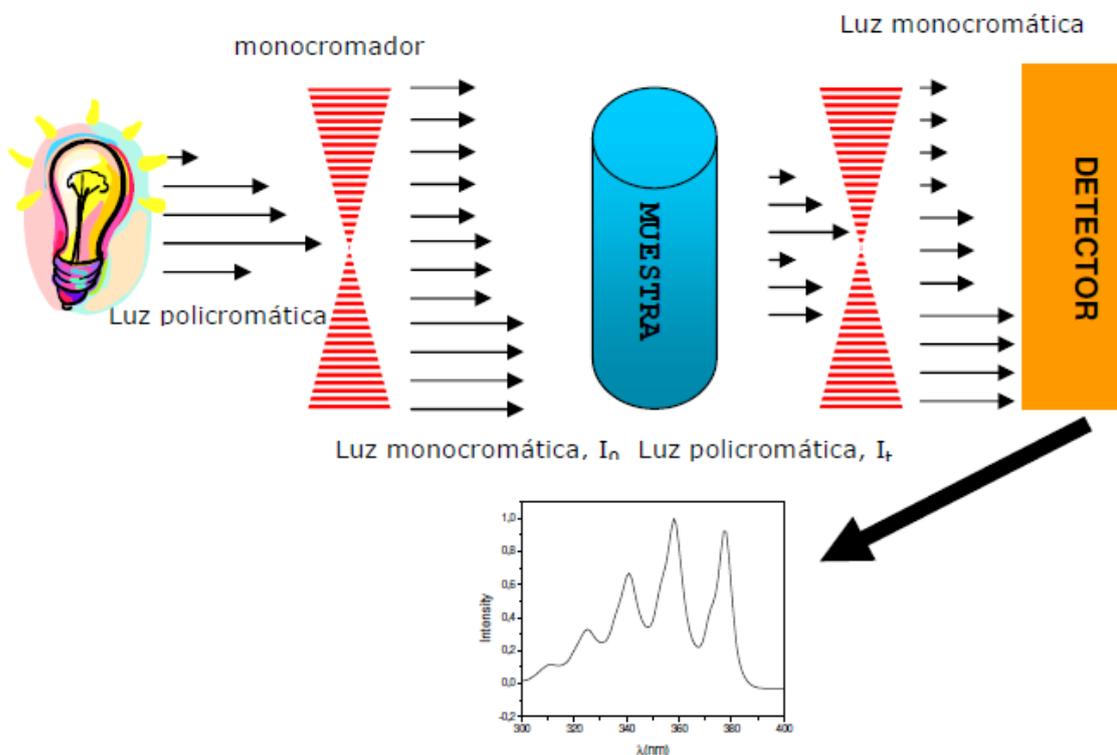


Figura 13. Modo de formación de imagen en un espectrofotómetro.

Para realizar un espectro de una muestra determinada se conecta la fuente de luz que emite luz policromática, a través del sistema óptico irradiando la muestra con luz en un intervalo de longitud de onda y detectando cuanta de esa luz incidente es transmitida por la muestra a cada longitud de onda. [25]

4.5 Momento Magnético

Un sistema clásico en equilibrio térmico puede no mostrar un momento magnético, aún cuando se aplique un campo magnético externo, así ese tipo de magnetismo no puede ser separado de la mecánica cuántica. El momento magnético de un átomo libre tiene tres principales fuentes: el giro implicado por el electrón; el momento angular orbital alrededor del núcleo; y la variación del momento orbital cuando un campo magnético es aplicado. Las primeras dos fuentes aportan a la magnetización contribuciones paramagnéticas, mientras la tercera aporta una contribución diamagnética. La magnetización es el momento magnético por unidad de volumen, de tal manera que la susceptibilidad magnética μ está dada por el ratio de la magnetización M a la intensidad B del campo macroscópico, $M = \mu B$. Así, la sustancia con una susceptibilidad magnética negativa son llamadas diamagnéticas, mientras la materia con una susceptibilidad magnética positiva es llamada paramagnética. Además, los arreglos ordenados de los momentos magnéticos pueden ser ferromagnéticos, antiferromagnéticos, helicoidal o de formas más complicadas.

El diamagnetismo está relacionado con las propiedades de las cargas eléctricas para proteger el interior de un cuerpo de un campo magnético aplicado. La magnetización y susceptibilidad inducidas son negativas, porque el momento magnético inducido se contrarresta con el campo original aplicado. Aunque el diamagnetismo es una propiedad general de la materia, no influyen sensiblemente las propiedades de los sólidos. Esto es porque la susceptibilidad diamagnética es uno o dos órdenes de magnitud más débil que las susceptibilidades paramagnéticas.

El paramagnetismo electrónico se encuentra en: átomos, moléculas y defectos de redes que poseen un número impar de electrones, átomos libres e iones con una capa interna parcialmente llena; unos cuantos compuestos con un número igual de electrones, y metales, debido a la conducción de electrones. Para un átomo libre o ion, la relación entre el momento angular y el momento magnético depende del factor g de desdoblamiento espectroscópico Landé, que contiene información sobre las proporciones relativas del momento angular giratorio y orbital. Así, el momento dipolo magnético μ es dado por $\mu = -g\beta\mathbf{J}$, donde β es el magnetón de Bohr, y el momento angular total \mathbf{J} es la suma de la orbital \mathbf{L} y el giro \mathbf{S} del momento angular. Cuando un dipolo magnético μ se coloca en un campo magnético \mathbf{B} , éste cambia de rumbo respecto a la dirección del campo (Figura 14), tal como la dirección del momento mantiene un ángulo constante con respecto al campo. La energía del dipolo en el campo es $-\mu\mathbf{B}$ y la precesión continuará indefinidamente a menos que haya un mecanismo de disipación de energía. Sin embargo, un ion magnético en un cristal interactúa con iones vecinos, así que la energía magnética se puede disipar por fotones.

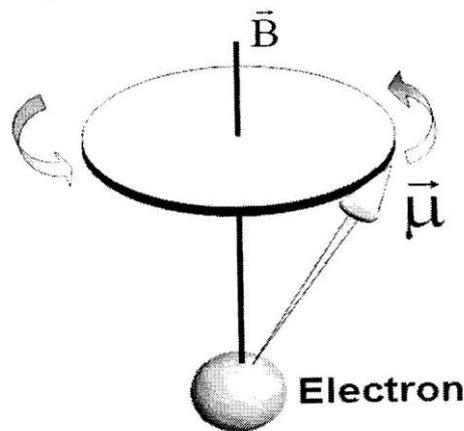


Figura 14. Precesión de un momento magnético.

En la escala atómica, la mecánica cuántica muestra que el momento magnético sólo tiene un número limitado $(2J+1)$ de orientaciones permitidas relativas al campo. Similarmente, la energía de un dipolo en el campo puede también tener sólo un limitado número de valores. Si el sistema de dipolo está en equilibrio térmico con la red del cristal, entonces el número relativo de dipolos con varias orientaciones y energías será dado por la distribución Maxwell-Boltzmann. A temperaturas elevadas, hay por lo menos tantos iones con el

momento magnético antiparalelo al campo como los paralelos a este. El momento magnético neto de los materiales será por consiguiente muy pequeño y tendrá una baja susceptibilidad. Sin embargo, cuando la temperatura es reducida a un campo constante, entonces muchos más iones tendrán sus momentos paralelos al campo, y de esta manera reduciendo su energía, para que se incremente el momento magnético resultante y la susceptibilidad. El incremento de la susceptibilidad mientras la temperatura se reduce es un comportamiento típico de un material paramagnético conocido como la ley Curie.

En esta discusión sobre paramagnetismo asumimos, cuando se usa la distribución de Maxwell-Boltzmann, que los iones son completamente independientes uno de otro y que no hay interacción entre ellos. Diferente al comportamiento de los paramagnetos, que necesitan tener sus dipolos elementales orientados por un campo externo antes de que exhiban cualquier momento magnético, los materiales que son ferro o ferromagnéticos pueden poseer un momento dipolo magnético aún con la ausencia de un campo magnético aplicado. Este fenómeno es debido a la interacción entre iones, que son lo suficientemente fuertes para producir una alineación mutua de momentos magnéticos. En particular, el ordenamiento de la interacción debe ser grande en comparación con la energía térmica vibratoria, que tenderá a desordenar cualquier alineación. La alineación paralela ocurre en ferromagnetos, mientras que el ordenamiento antiparalelo es típico de anti-ferromagnetos y ferrimagnetos [Figura 15-17].

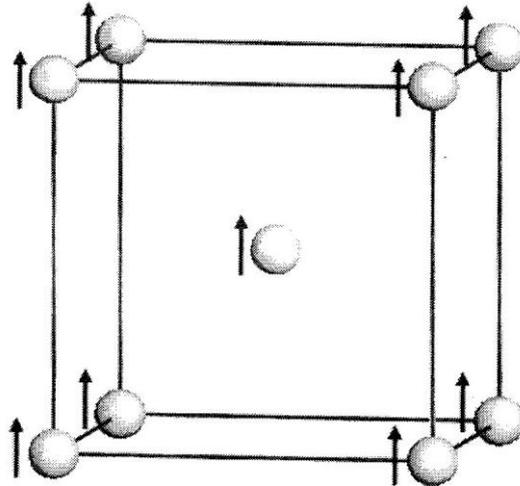


Figura 15. Hierro-ejemplo de un material ferromagnético.

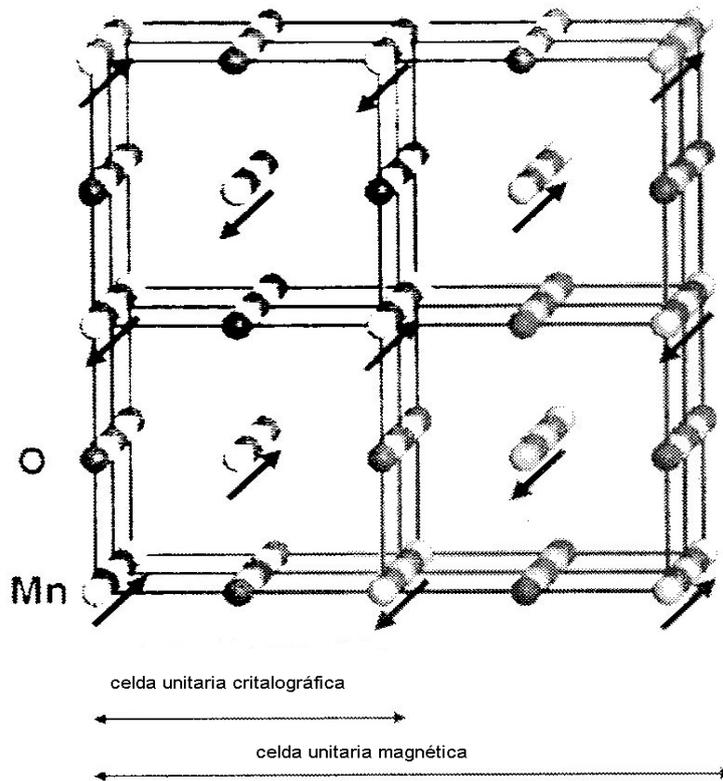


Figura 16. Óxido de manganeso- un ejemplo de un material anti—ferromagnético.

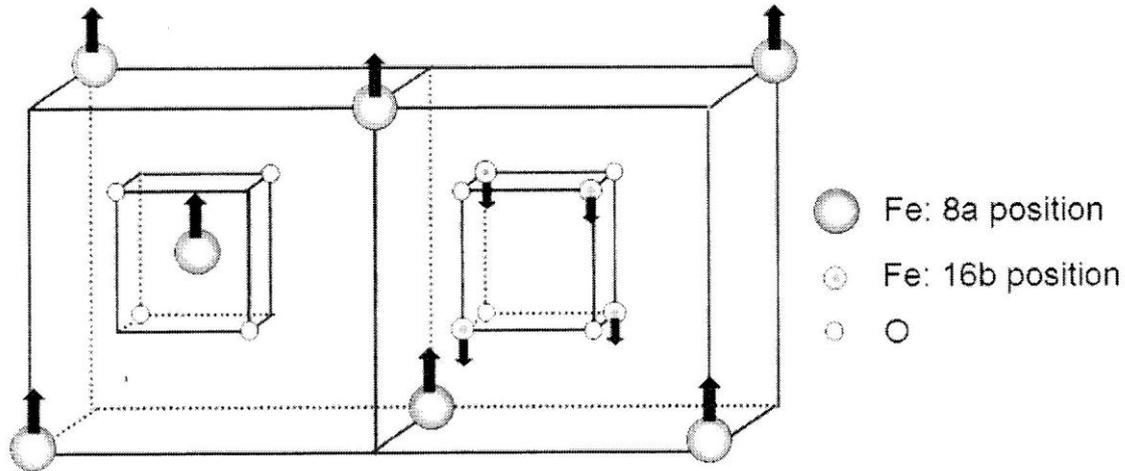


Figura 17. Magnetito-un ejemplo de un material ferromagnético.

El tipo más obvio de interacción entre iones magnéticos es el efecto del campo magnético de un dipolo sobre su semejante. Sin embargo, esta interacción de dipolo-dipolo es una interacción muy débil que no puede explicar la alineación mutua de momentos magnéticos, excepto a muy bajas temperaturas. Para dar cuenta del hecho de que el ordenamiento magnético en ferromagnetos puede ocurrir bien por encima de la temperatura ambiente, ha sido necesario postular un intercambio de interacción, la cual en esencia es similar a la utilizada para explicar enlaces.

Las interacciones de intercambio son una consecuencia de la naturaleza cuántica del sistema y no tienen un equivalente clásico. Si las funciones de onda de dos átomos se traslapan, entonces los electrones del átomo 1 se expanden incluso un poco asociados al átomo 2 y viceversa. Así, debe haber alguna interacción entre los dos grupos de electrones, ya que pueden intercambiar sus roles. En particular, hay una correlación entre sus giros y por consecuencia también en sus momentos dipolos. En la mayoría de los materiales, el sistema tiene una energía menos si estos momentos giratorios son anti-paralelos. Es solamente en los materiales ferromagnéticos que la orientación paralela es seleccionada, debido a su baja energía. La magnitud del intercambio de la interacción depende de la cantidad del traslape de las funciones de ondas del electrón. En los metales ferromagnéticos la interacción vía conducción de electrones es también un importante factor para producir una alineación mutua de espines.

Aunque consideramos que debajo de la temperatura de Curie todos los dipolos magnéticos están alineados espontáneamente, esto no puede ser estrictamente verdadero porque la vibración térmica siempre tenderá a producir alguna desorientación. Por ejemplo, a muy bajas temperaturas la magnetización de un ferro magneto se encuentra que guarda una dependencia de temperatura $T^{3/2}$, conocida como la Ley de Bloch. Este comportamiento ha sido satisfactoriamente explicado asumiendo que cada desalineación del espín que ocurra no será estática. Si a cualquier temperatura por encima de los 0 K pudiéramos ver la congregación de los dipolos, veríamos un patrón complicado, en el que los espines están continuamente cambiando su orientación. Esta representación se puede simplificar considerando el cambio de alineaciones como una superposición del conjunto de desorientaciones únicas, cada una las cuales está viajando de un ion al siguiente en la red. La propagación de una desorientación única se llama onda de espín. Por analogía con los fonones, las excitaciones asociadas con las ondulaciones del espín son incluso cuantizadas y sus excitaciones individuales o cuanta son llamadas magnones. Éstas obedecen a las estadísticas de Bose-Einstein y sus contribuciones tanto al calor específico como a la conductividad térmica se han detectado a bajas temperaturas. Un completo desarrollo de la teoría de onda-espín es capaz de responder a la dependencia $T^{3/2}$ de la magnetización de ferromagnetos a bajas temperaturas.

Además de las interacciones de intercambio, las interacciones entre el núcleo atómico y los electrones que lo rodean deben ser consideradas para obtener información de alta resolución espectroscópica de la estructura y sus propiedades de material magnético. Éstas son las así llamadas interacciones hiperfinas y su nombre obedece a la manera en que las interacciones fueron observadas inicialmente, por su efecto sobre el espectro en la región visible. Las interacciones hiperfinas pueden ser estudiadas haciendo observaciones de las propiedades nucleares, usando una variedad de técnicas experimentales tales como mediciones nucleares de calor específico, resonancia magnética nuclear y resonancia gamma nuclear (el efecto Mössbauer). A continuación, examinaremos brevemente los elementos seleccionados de la metodología del efecto de Mössbauer [26].

4.6 Espectroscopía Mössbauer

El efecto Mössbauer representa la ocurrencia de los procesos de emisión, absorción y dispersión de fotones gamma, los cuales tienen lugar sin la retirada del núcleo implícito en el proceso. Sin embargo, sólo el núcleo con apropiados niveles de energía, tal como ^{57}Fe , ^{119}Sn o ^{151}Eu se pueden emplear como fuentes, porque estos deben poseer un gran valor de fracción libre retirada. Esta propiedad especial de la emisión y absorción de rayos gamma por núcleo de átomos, que están enlazados en un sólido dirige esencialmente a una forma de espectroscopía, teniendo un poder de resolución intrínseco mucho más grande, que cualquier otra forma de espectroscopía, ya que el ancho de la línea asociada con las transiciones de salida libre son mucho más pequeñas que las energías características correspondiendo a las interacciones entre el núcleo y sus electrones de alrededor (las interacciones hiperfinas), el espectro Mössbauer presenta una estructura hiperfina. La observación y el análisis de la estructura hiperfina del espectro Mössbauer representan las bases para las aplicaciones del efecto Mössbauer.

El desplazamiento isomérico (desplazamiento químico) corresponde a la interacción eléctrica del monopolo entre la distribución de la carga nuclear y el potencial generado por la distribución de la carga electrónica penetrando el núcleo (Figura 18). La interacción eléctrica del monopolo se origina en el hecho de que un núcleo atómico ocupa un volumen finito y los electrones tienen la capacidad de penetrar el núcleo y pasar una fracción de su tiempo dentro de la región nuclear. Como resultado de esta interacción, el nivel de energía nuclear será desplazado en una muy pequeña cantidad, diferente para cada estado nuclear. En un experimento de Mössbauer; sin embargo, uno observa la diferencia de los cambios electrostáticos en la fuente y absorbedor. Consecuentemente, el desplazamiento isomérico puede ser fácilmente calculado de un espectro de Mössbauer, como distancia de la línea de resonancia desde una velocidad Doppler cero. La información de desplazamiento isomérico puede correlacionarse con el estado de oxidación del átomo Mössbauer en un ion complejo, electronegatividad de ligaduras,

número de coordinación, así como otros parámetros empíricos. Como ejemplo, el espectro de la Fig. 18 corresponde al cloruro de hierro (III) y es un singlete.

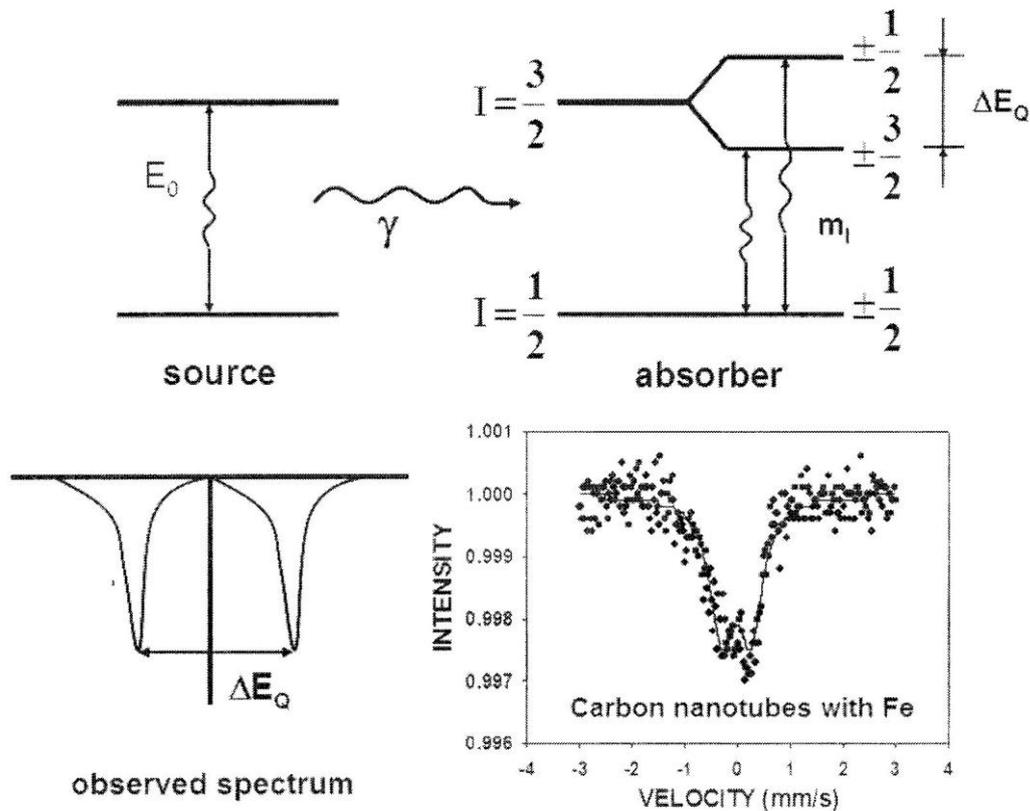


Figura 18. El cambio isomérico y el espectro sin valor de FeCl_3 .

La división cuadrupolar corresponde a la interacción entre el momento eléctrico cuadrupolo del núcleo y el campo eléctrico y el gradiente del campo eléctrico en el sitio nuclear. Como ejemplo, la Fig. 19 ilustra el efecto de la interacción eléctrica cuadrupolar en el caso de un núcleo Mössbauer con giro $I = \frac{1}{2}$ y en el estado base (como ^{57}Fe o ^{119}Sn).

La perturbación eléctrica cuadrupolar no remueve la degeneración del estado básico del núcleo Mössbauer, pero produce conversiones en los sub-niveles del estado superior. En un experimento de Mössbauer, son posibles las transiciones gamma entre el estado básico nuclear y ambos sub-niveles del estado superior. Usando una fuente de línea única, entonces uno podría observar dos resonancias en el espectro Mössbauer. La distancia entre las líneas del par de la división del cuadrupolo corresponde exactamente a la división de la energía de la interacción cuadrupolar ΔE_Q . La división del

cuadrupolo es un parámetro de Mössbauer de gran significado en las aplicaciones químicas del efecto Mössbauer. De acuerdo con los diferentes orígenes del gradiente de campo eléctrico (la contribución de red o la contribución de valencia electrónica), la división cuadrupolar refleja información sobre la estructura electrónica, propiedades de enlace, geometría molecular y permite distinguir entre sitios no equivalentes químicos o cristalográficos. El espectro en la Fig. 19 corresponde a nanotubos de carbono mezclados con hierro y su par de división cuadrupolar.

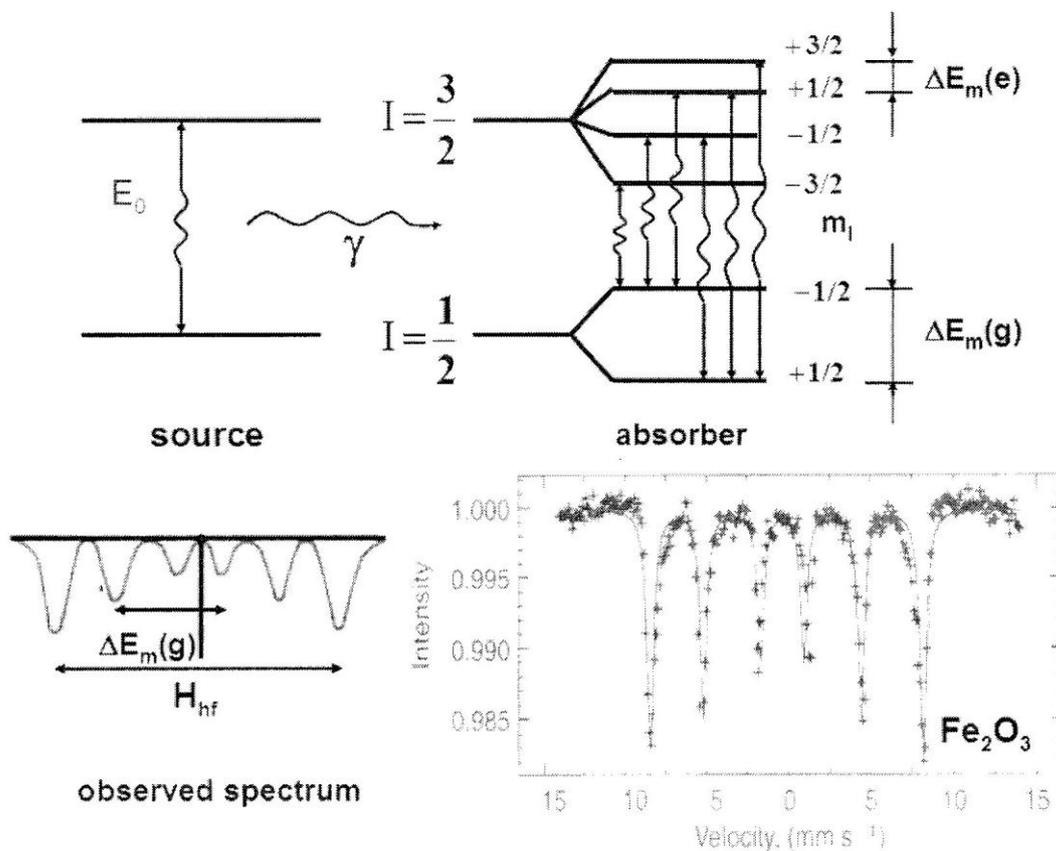


Figura 19. División magnética hiperfina y el espectro sexteta de hematita.

Finalmente, la interacción magnética hiperfina corresponde a la interacción entre el momento dipolo magnético del núcleo y el campo magnético hiperfino en el sitio nuclear. Se puede recordar a este campo hiperfino como el campo magnético efectivo que actúa en el sitio del núcleo. Debido al efecto nuclear Zeeman, la interacción magnética del dipolo divide un estado nuclear en $(2I+1)$ subniveles. La división magnética se muestra en la Fig. 20 para ^{57}Fe con $I=3/2$ en el estado excitado y $I=1/2$ en el estado base. Las transiciones Gamma entre

los sub niveles de la base y aquellos del estado excitado son temas de las reglas de la selección magnética del dipolo ($\Delta m = \pm 1, 0$), dando seis transiciones permitidas en ^{57}Fe . Usando una fuente de línea sencilla, entonces uno podría observar un sexteto de resonancia en el espectro Mössbauer, el centroide en el que se puede dividir de velocidad Doppler cero debido a la división isómera. El sexteto de la Fig. 19 corresponde a hematitas. La división magnética hiperfina contiene información en presencia de diferentes fases, subredes magnéticas y sitios equivalentes en la muestra incorporando el núcleo Mössbauer, así como en la presencia en la fase de transición magnética cuando es estudiada la dependencia de la temperatura del campo magnético hiperfino. Como en otras espectroscopias, el principal problema en el análisis del espectro Mössbauer es determinar los parámetros de la curva que mejor se acomode a los puntos de información experimental abarcando el espectro. Generalmente se puede describir un espectro Mössbauer como una superposición de diferentes picos (Lorentzian en forma) y una línea base parabólica. Hemos visto que el desplazamiento isomérico, el cuadrupolo eléctrico y la interacción magnética del dipolo son responsables para la formación de siguletes, dobletes y sextetos en el espectro Mössbauer. El tipo y número de tales patrones, así como la altura de los picos, ancho de los picos, distancias entre ciertos picos y centros de los componentes del sub espectro dependen de los parámetros hiperfinos. Son estos parámetros los que tienen que estar determinados por el ordenamiento de cuadrantes mínimos del espectro experimental. Por ejemplo, la Fig 20 muestra el espectro Mössbauer a temperatura ambiente, curva adaptada y el componente del sub espectro para una nanoforrita MnZn. El espectro ha sido resuelto considerando dos sextetos para las subredes magnéticas tetraédricas y octaédricas y un par de división tetrapolo, para la fracción súper paramagnética. Fue exactamente esta capacidad de espectroscopia Mössbauer para resolver sub celosías magnéticas y sitios equivalentes que marcaron una revolución en el estudio del fenómeno magnético [27].

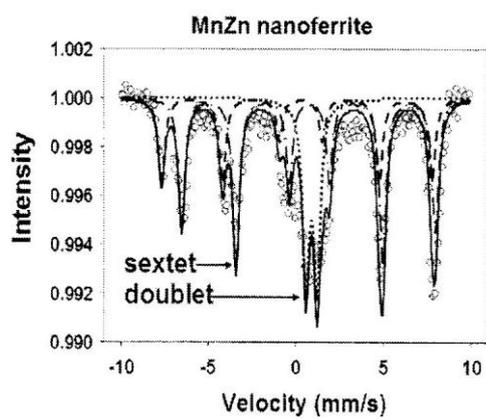


Figura 20. Espectro Mössbauer de una nanoferrita MnZn,

5. Desarrollo Experimental

5.1 Síntesis

5.1.1. Síntesis de PrFeO₃ empleando método cerámico.

La síntesis de este pigmento se llevó a cabo de acuerdo a la reacción:



Reactivos: Pr₂O₃ (Rhône-Poulenc Minérale Fine 96%), FeCl₃·6H₂O (J.T. Baker Analyzed 98.1%).

Los reactivos Pr₂O₃ y FeCl₃·6H₂O se mezclaron con acetona en un mortero de ágata hasta formar una pasta homogénea de color café oscuro, y reducir el tamaño de partícula y así aumentar el área superficial de contacto entre los componentes. La muestra seca se colocó en un crisol de platino, y se introdujo en una mufla eléctrica a 900°C durante 83 hrs. Terminado el proceso térmico se retiró de la mufla, y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se sometió a un segundo tratamiento térmico de 1000°C durante 48 hrs. Debido a que el difractograma de rayos-X no mostró la estructura perovskita. Se preparó la muestra para un último tratamiento térmico de 1300°C por 48 hrs con resultados positivos. Durante cada proceso térmico se realizaron moliendas intermitentes para favorecer la reacción.

Finalizado el proceso anterior, la muestra fue caracterizada por difracción de rayos X (DRX) en polvos, microscopía electrónica de barrido (SEM), energía dispersiva de rayos-X (EDR-X), espectroscopia UV-VIS, espectroscopia Mössbauer y momento magnético.

5.1.2. Síntesis de SmFeO₃ empleando método del precursor.

La síntesis de este compuesto se realizó con los siguientes reactivos: Sm(NO₃)₃ · nH₂O (Rhône Poulenc) y FeCl₃·6H₂O (J.T. Baker Analyzed 98.1%).

Reacción:



El $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ es delicuescente por lo que se encontraba en forma líquida. Se eliminó el agua en estufa a 110°C . El sólido se pesó en condiciones anhidras, se solubilizó y se vertió en un matraz aforado de 100 ml con agua desionizada. Se tomaron alícuotas de 25 ml y de acuerdo a la cantidad de nitrato de samario anhidro, se calculó la cantidad de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en relación estequiométrica de acuerdo a la reacción.

La mezcla de los reactivos se colocó en un crisol de platino, se llevó a sequedad en una parrilla, y después se sometió a un primer tratamiento térmico de 900°C por 24 h. Se realizó un segundo tratamiento térmico durante 48 h a 1000°C . En un tercer tratamiento térmico a 1300°C durante 120 h se obtuvo la perovskita de samario. Durante cada proceso térmico se relizaron moliendas intermitentes.

La muestra se caracterizó por difracción de rayos X (DRX) en polvos, microscopía electrónica de barrido (SEM), energía dispersiva de rayos-X (EDR-X), espectroscopia UV-VIS, espectroscopía Mössbauer y momento magnético.

5.2 Caracterización

5.2.1. Difracción de Rayos X (DR-X)

La caracterización estructural de los compuestos, se efectuó mediante difracción de rayos-X, utilizando el método de polvos. El equipo de medición corresponde a un difractómetro Siemens D-5000 con monocromador de grafito. Las condiciones de medición del generador de rayos-X, con radiación $\text{K}\alpha$ de Cu ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) y filtro de níquel. La ventana presenta una abertura de 0.2 mm, en un intervalo de 2Θ de 5° a 85° .

5.2.2. Microscopía electrónica de barrido y dispersión de energía de rayos-X.

El análisis se realizó en un microscopio electrónico de barrido de presión variable JEOL, modelo JSM-5900LV para determinar el tamaño y forma de partícula. Este equipo cuenta con un sistema de microanálisis elemental de energía dispersiva de rayos-X (EDX) OXFORD modelo ISIS.

Para realizar este estudio, es necesario colocar la muestra en una película adherente de carbón de 0.5mm de espesor que sirve como interfase conductora entre el portamuestras y el compuesto.

5.2.3. Espectroscopía UV-VIS.

Se obtuvieron espectros de absorción electrónica en la región UV-visible, mediante la técnica de reflectancia difusa utilizando un espectrofotómetro Cary5EUV. Para obtener los espectros, la muestra debe estar perfectamente molida. Se coloca sobre un portamuestras de porcelana y se coloca en el equipo, haciendo incidir a la muestra radiación de longitud de onda entre 1 nm y 2.5 nm.

5.2.4. Espectroscopía Mössbauer.

Los espectros de Mössbauer a temperatura ambiente fueron posibles empleando un espectrómetro de aceleración constante Mössbauer Austin Scientific Associates S-600 y una fuente 740 MBq (20 mCi) $^{57}\text{Co/Rh}$, la calibración del equipo fue posible empleando hierro natural y el programa NORMOS.

5.2.5. Magnetismo

La susceptibilidad magnética se realizó en una balanza Gouy. Para realizar este estudio se ajusta la balanza en cero o lo más cercano a él con el capilar vacío. Posteriormente se coloca la muestra dentro del capilar (aproximadamente 1.5cm de altura), y se observa la variación de la lectura en el display.

De acuerdo a la tabla 3, se generaliza el comportamiento magnético que pueden tener los compuestos cualitativamente.

Tabla 3. Características Generales de Comportamiento Magnético [27b]

Tipo	Valores de susceptibilidad, X_g	Origen
Diamagnetismo	Negativo	Campo inducido, circulaciones electrónicas de pares de electrones
Paramagnetismo	Positivo	Momento angular del electrón

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 21, se muestra el difractograma de rayos-X que corresponde a la ferrita de praseodimio con estructura ortorrómbica y Grupo Espacial Pbnm [JCPDS 15-134]. Esos resultados muestran que el método de síntesis es eficiente para la obtención de dicho compuesto ya que en el espectro obtenido se observa solamente la presencia de la fase que se buscaba sintetizar.

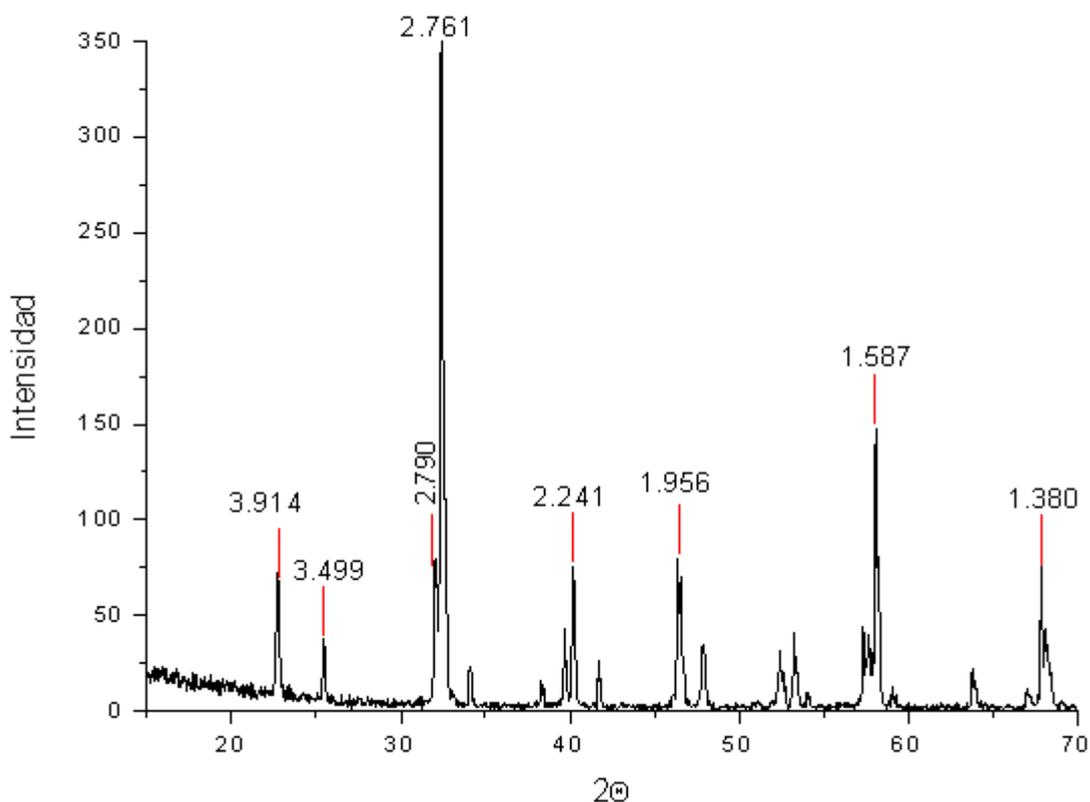


Figura 21. Difractograma de rayos-X de PrFeO_3

Los valores teóricos de: índices de Miller y distancias interplanares del compuesto PrFeO_3 teóricos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Índices de Miller, distancias interplanares teóricas [28] vs. distancias interplanares experimentales del compuesto PrFeO_3 .

d Å	(h k l)	d Å exp
3.896	1 1 0/0 0 2	3.914
3.485	1 1 1	3.499
2.790	0 2 0	2.790

2.755	1 1 2	2.761
2.244	2 0 2	2.241
1.956	2 2 0	1.956
1.589	2 0 4/3 1 2	1.587
1.382	2 2 4	1.380

En la figura 22, se muestra el difractograma de rayos-X que corresponde a la ferrita de samario, estructura ortorrómbica, Grupo Espacial Pbnm [JCPDS 39-1490] así como señales características de impurezas de óxido samario, Sm_2O_3 .

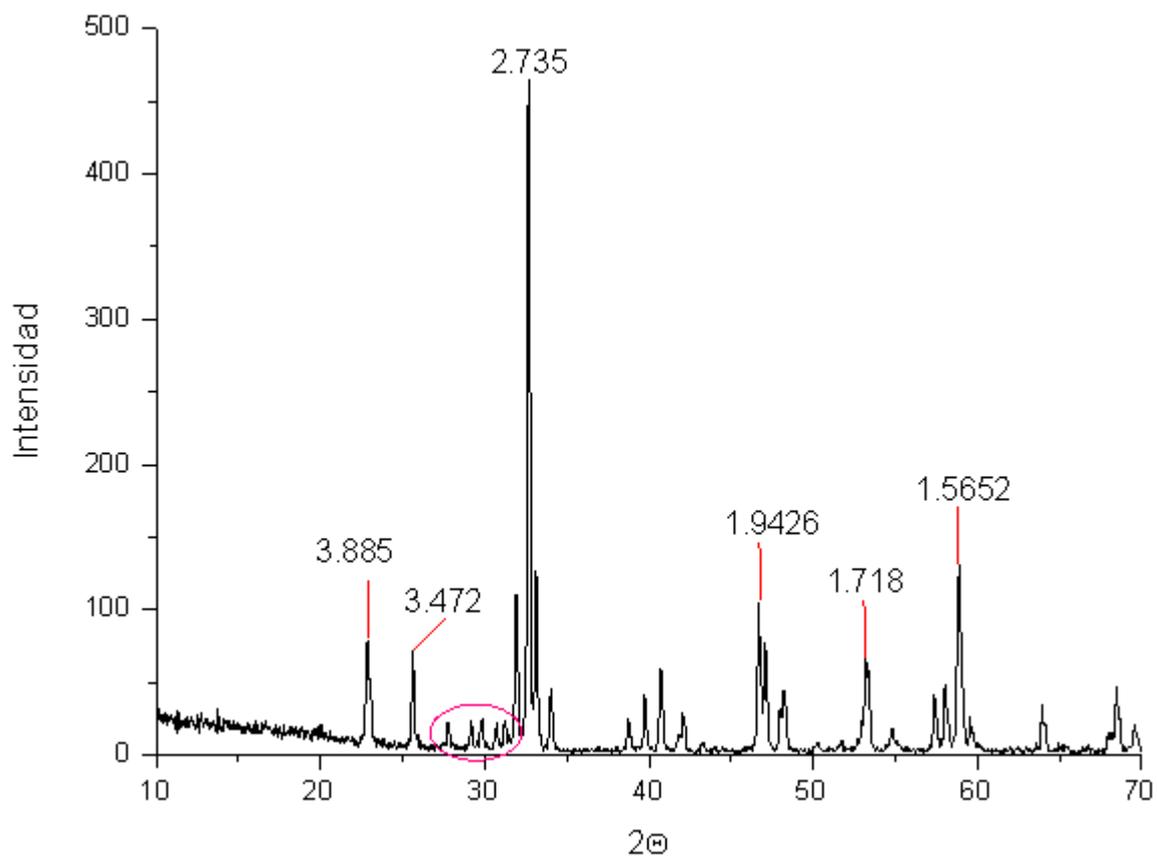


Figura 22. Difractograma de rayos-X de SmFeO_3

Los valores teórico de: índices de Miller, distancias interplanares e intensidades del compuesto SmFeO_3 teóricos se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Índices de Miller y distancias interplanares teóricas [29] vs. distancias interplanares experimentales del compuesto SmFeO_3 .

d Å	(h k l)	d Å exp
3.885	1 0 1	3.885
3.472	1 1 1	3.472
2.801	2 0 0	2.1
2.735	1 2 1	2.735
1.943	2 0 2	1.9426
1.719	3 1 1	1.718
1.568	0 4 2	1.5652

La imagen 1, corresponde a micrografía por microscopía electrónica de barrido (SEM), de la ferrita de praseodimio. Se observan partículas poliédricas aisladas o agrupadas, con bordes irregulares con dimensiones de $5\mu\text{m}$ a $10\mu\text{m}$. La amplificación de la imagen es de 2000X.

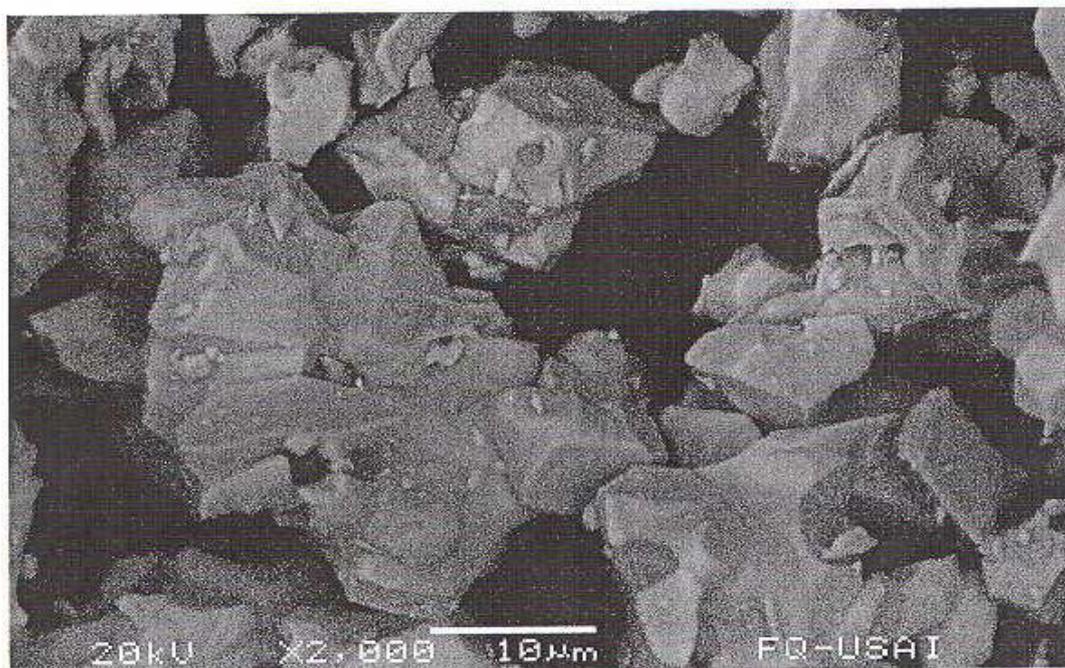


Imagen 1. Microscopía Electrónica de Barrido de PrFeO_3

La imagen 2, corresponde a micrografía por microscopía electrónica de barrido (SEM), de la ferrita de samario. Se observan aglomerados de partículas globulares y aisladas de aproximadamente $1\mu\text{m}$ a $2\mu\text{m}$. La amplificación es de 2000X.



Imagen 2. Microscopía Electrónica de Barrido de SmFeO_3

Para ambos pigmentos las micrografías nos muestran fases homogéneas pues se observa un contraste uniforme en cada caso.

La figura 23 y 24 muestran el análisis elemental de las ferritas de praseodimio y samario por el método de microanálisis de energía dispersiva de rayos-X (EDRX). Se identifican únicamente los elementos Pr, Fe y O y Sm, Fe y O respectivamente presentes en cada uno de los compuestos.

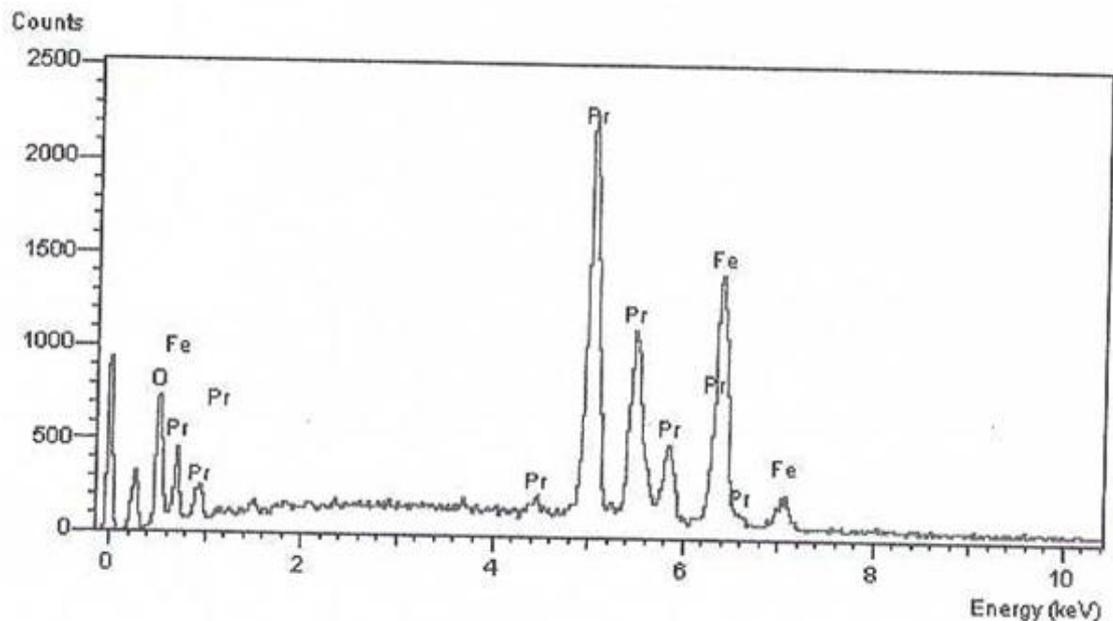


Figura 23. Microanálisis de PrSmO_3

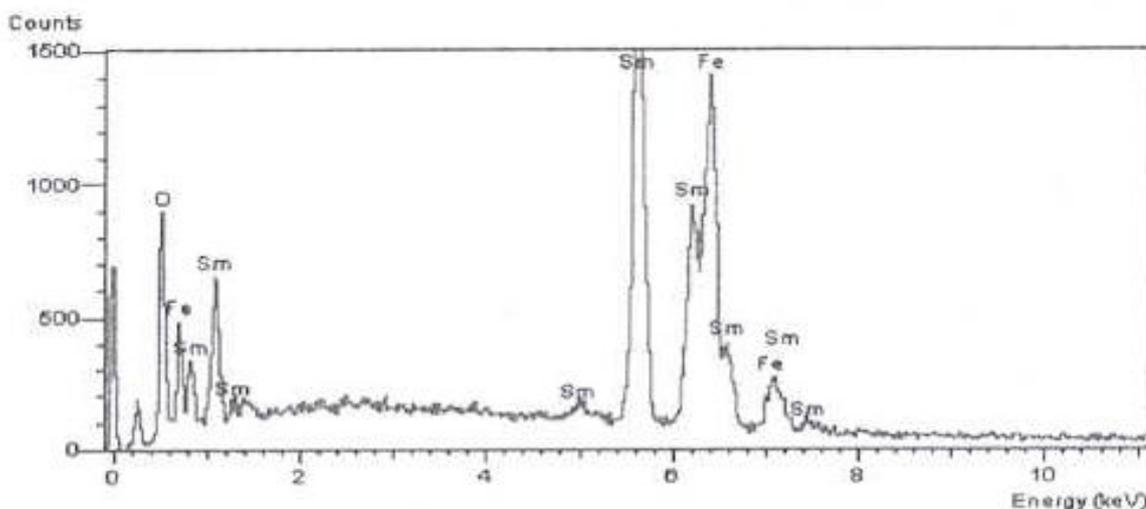


Figura 24. Microanálisis de SmFeO₃

Este método se empleó con finalidad cualitativo corroborando con ella la presencia de los elementos de cada compuesto.

En las figuras 25 y 26, la espectroscopía UV-VIS (Reflectancia Difusa) muestra en ambos compuestos una banda ancha de absorción en la región de la longitud de onda que corresponde al verde (490-560 nm equivalente a 30625-15867 cm⁻¹) originando que la tonalidad desarrollada observada sea color rojo.

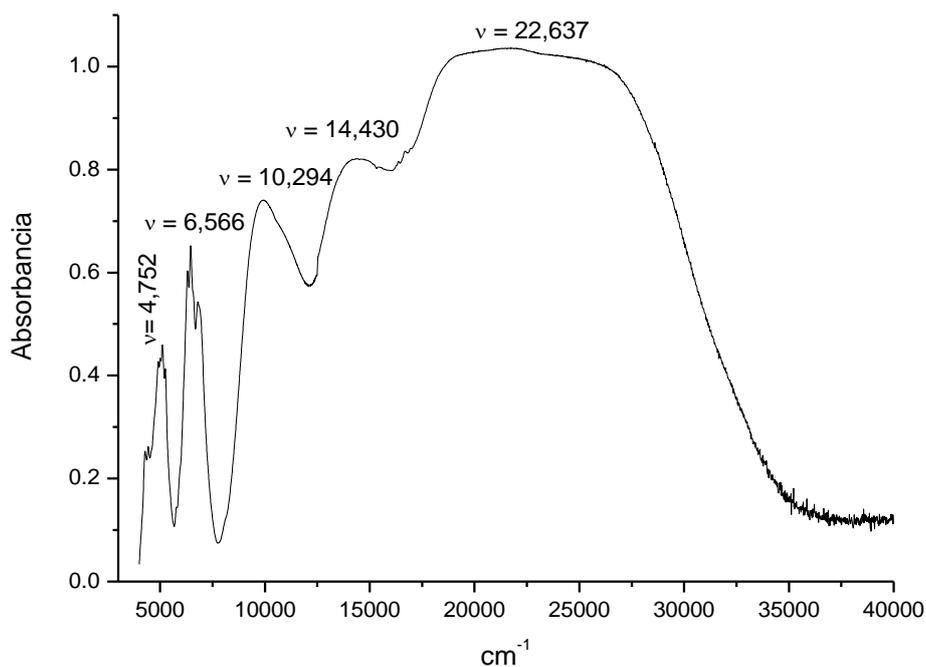


Figura 25. Espectroscopía UV-VIS de PrFeO₃

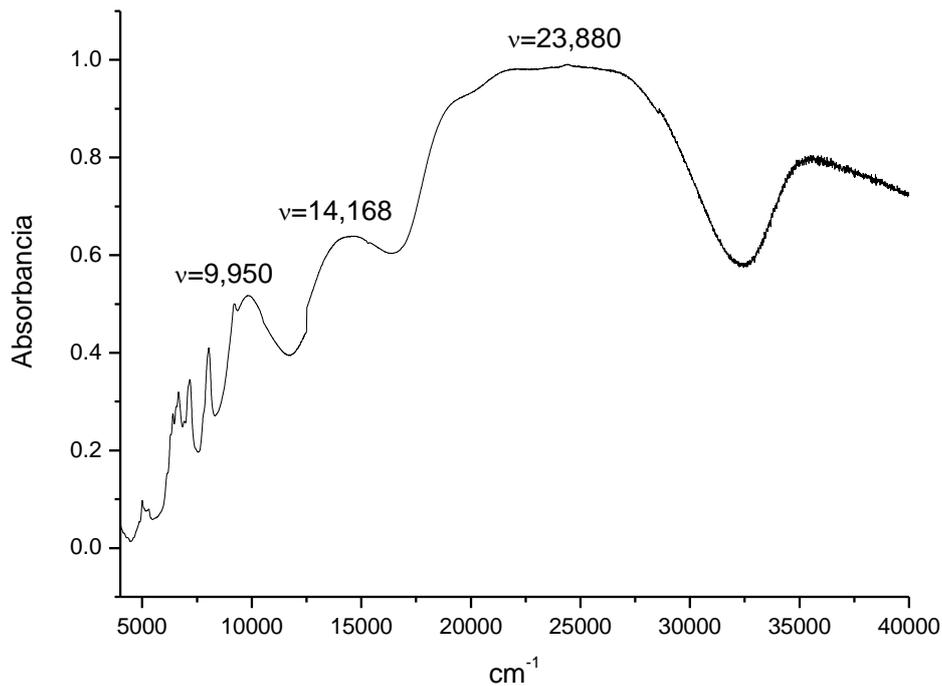
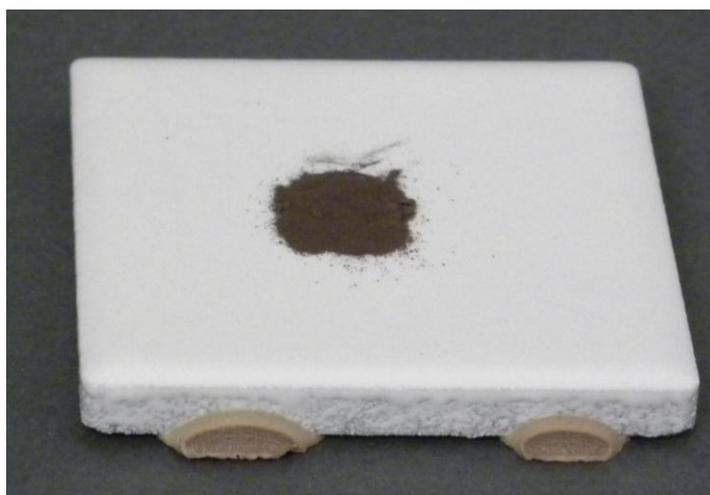
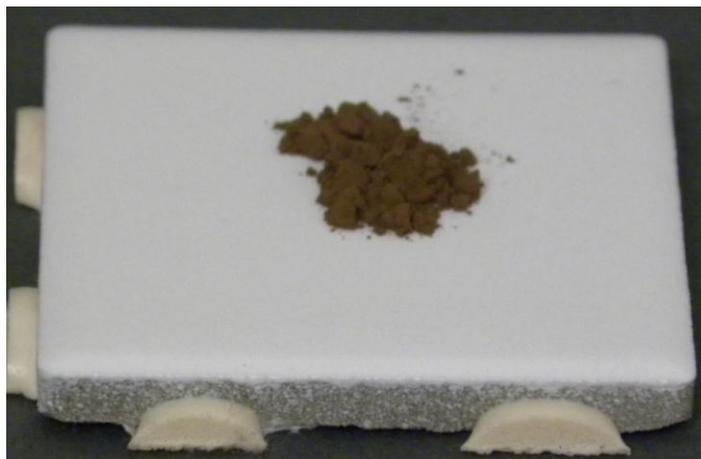


Figura 26. Espectroscopía UV-VIS de SmFeO₃

En las fotografías 1 y 2, se observan tonalidades de color rojo de las ferritas obtenidas. El pigmento de praseodimio es más oscuro en comparación con el compuesto de samario debido a que este último presenta mayor contracción lantánida originando tonalidades claras.



Fotografía 1. Pigmento en polvo de PrFeO₃ color ocre

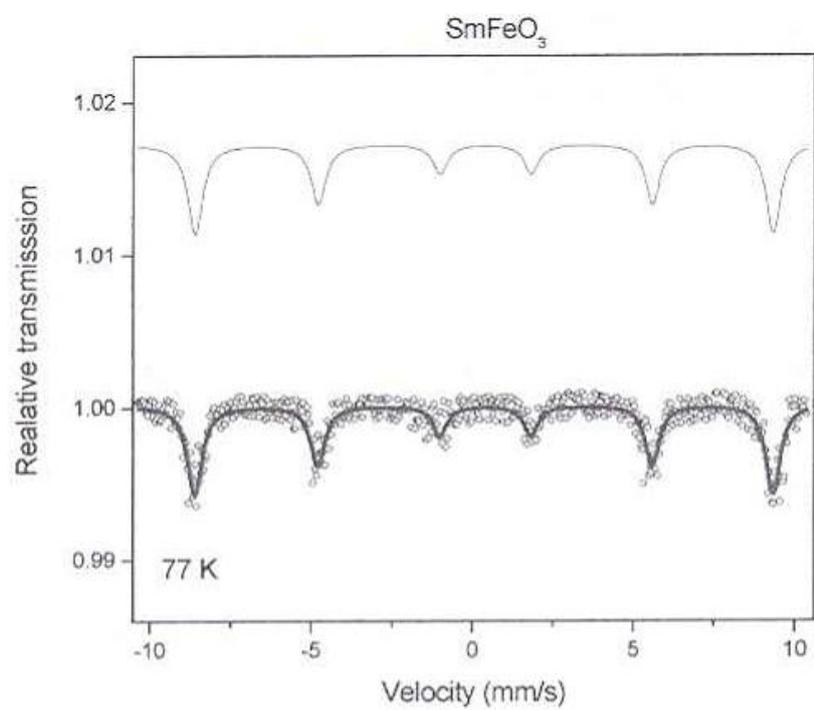


Fotografía 2. Pigmento en polvo de SmFeO_3 color café-rojizo.

Los compuestos PrFeO_3 y SmFeO_3 presentan paramagnetismo esta propiedad se demostró en un ensayo cualitativo mediante el uso de una balanza de Goüy.

Ambas ferritas presentan estructura ortorrómbica con grupo cristalino Pbnm , solo se consideró realizar el análisis de estudio de efecto Mössbauer a una muestra, ferrita de Samario, con la finalidad de determinar el estado de oxidación del hierro.

En la figura 27 se muestra claramente 6 líneas que corresponde al estado de oxidación del Fe^{3+} acorde a la configuración d^5 del ion en sitios octaédricos.



Muestra	IS (mm/s)	QS (mm/s)	H (Testas)	Edo oxidación
SmFeO_3	0.430	0.034	55.6	Fe^{+3}

Figura 27. Espectro Mössbauer SmFeO_3

7. Conclusiones

Se logró sintetizar las ferritas. La primera, PrFeO_3 por el método clásico de estado sólido y la segunda, SmFeO_3 , por el método de precursores. Ambos compuestos son isomorfos con estructura ortorrómbica y Grupo Espacial Pbnm que corresponde a una perovskita distorsionada ($a \neq b \neq c$, con todos sus ángulos igual a 90°); PrFeO_3 $5.495 \neq 5.578 \neq 7.810$ y para la ferrita de SmFeO_3 $5.598 \neq 7.708 \neq 5.398$.

El compuesto de PrFeO_3 presenta un tamaño de partícula de $5\mu\text{m}$ a $10\mu\text{m}$ y de formas poliédrica, mientras que el SmFeO_3 , presenta partículas globulares aisladas de aproximadamente $1\mu\text{m}$ y en aglomerado con un tamaño aproximado de $10\mu\text{m}$.

Los espectros de UV-VIS presentan una banda ancha de absorción en la región de la longitud de onda que corresponde al verde ($490\text{-}560\text{ nm}$ equivalente a $30625\text{-}15867\text{ cm}^{-1}$) originando que la tonalidad desarrollada observada sea color rojo.

La tonalidad más clara en el compuesto de samario (café-rojizo) comparada con el pigmento de praseodimio (color ocre) se debe a la diferencia en la contracción lantánida; es decir, a mayor contracción lantánida existe un decremento del color.

Mediante la técnica de Mössbauer se corrobora la presencia de Fe^{3+} en sitios octaédricos.

8. Bibliografía

- ¹ Piña P. C. Química Inorgánica II (Cuadernos de Posgrado 5) México, UNAM, (1982) 107-124.
- ² Balde G. & Dolen N. (Mat. Eng., (1999)10 (2), 151-164.
- ³ Cunha M., Melo, D., Martinelli A., Melo M., Cunha S. Dyes Pigm. Elsevier (2005) 65, 11-14.
- ⁴ Piña P. C., Buentello H., Arriola H, Nava E. Hyperfine Interaction (2008), 185, 173-177.
- ⁵ Burgyan, A. & Eppler, R.A. Am. Ceram. Soc. Bull. (1983) 62 (9), 1001-1003.
- ⁶ Meghan C. Knapp. Investigation into the structure and properties of ordered perovskites, layered perovskites and defect pyrochlores. Doctoral dissertation. Graduate School of The Ohio State University, The Ohio University (2006).
- ⁷ J. Howard and Harold T. Stokes. Acta Crystallographica. **A61**, (2005), 93-11.
- ⁸ Woodward, Patrick M. Acta Crystallographica. **B53**, (1997), 32-43.
- ⁹ K. S. Knight. Solid State Ionics. **145**, (2001), 275-294.
- ¹⁰ A. M. Glazer. Acta Crystallographica. **A31**, (1975), 756-762.
- ¹¹ Woodward, Patrick M. *op.cit.* 44-66.
- ¹² Herbst W., Hunger K., Industrial inorganic pigments, Ed. Gunter Buxbaum, 2th edition. (1997), cap. 1
- ¹³ Piña Pérez, Cira. Pigmentos cerámicos, en Química Inorgánica II (Cuadernos de Posgrado 5), México, UNAM, Facultad de Química, División de Estudios de Posgrado, (1982) 107-124.
- ¹⁴ Francis Sears W., Fundamentos de Física, Volumen I, Ed. Aguilar, 1976.
- ¹⁵ R.A. Eppler, "Zirconia-Based Colors for Ceramic Glazes". Am Ceram. Soc. Bull., 1977.
- ¹⁶ Carreto, J.M.E. Síntesis y Caracterización de los pigmentos cerámicos de Zircón-Fe. Tesis de Maestría. División de Estudios de Posgrado, UNAM 1995.
- ¹⁷ Moreno Real Laureano, Pozas Romo Rafaela, El color de los sólido inorgánicos, SPIN CERO, Cuadernos de Ciencia, 9 (2005) 102-108.

- ¹⁸ <http://www.textoscientificos.com/quimica/lantanidos> (2005).
- ¹⁹ Palacios Luz Amparo, Métodos de Síntesis de nuevos materiales basados en metales de Transición, Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia (Diciembre 2004), Número 032, págs. 51-61.
- ²⁰ Huheey, J. E. Química inorgánica. Principios de estructura y reactividad. 4ta edición. Oxford University Press Harla, México (1997), págs. 247-248, 252
- ²¹ Pecharsky Vitalij K., Zavalij Peter Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. Springer, USA, (2005).
- ²² Castellanos Román María Asunción, Difracción de rayos X: método de polvos Cuadernos de posgrado 9, Química inorgánica VI, Ed. UNAM, (1990).
- ²³ Cangalaya V, Luis. Curso de Microscopía Electrónica de Barrido.
- ²⁴ http://www.fq.uh.cu/dpto/qf/docencia/pregrado/estruc_2/uvl_1.pdf.
- ²⁵ <http://ocw.uc3m.es/ingenieria-quimica/quimica-ii/practicas-1/PR-F-Anexos.pdf>
- ²⁶ Sorescu, Mónica. Introducción a la Espectroscopía Mössbauer para estudiantes de licenciatura. Journal of Materials Education, año/vol. 25, número 4-6. Universidad Autónoma del Estado de México: Universtiy of North Texas, Toluca, México (2003) pp. 145-148.
- ^{27(a)} *Ibidem*, (2003), **25**, 148-152.
^(b) http://www2.uah.es/edejesus/resumenes/DECI/tema_4.pdf
- ²⁸ Geller and Wood. Act. Cryst. **9** 563 (1956).
- ²⁹ Wong-Ng, JCPDS Grani-in Aid Report (1989)