



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN**

“Síntesis y propiedades ópticas de α -Alúmina dopada con Manganeso”

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA:
ORTIZ HERNÁNDEZ ELISA**

ASESOR: DRA. FERNÁNDEZ OSORIO ANA LETICIA

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO

2014



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
ASUNTO: VOTO APROBATORIO



ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ
Jefa del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos la: Tesis

Síntesis y propiedades ópticas de α -Alúmina dopada con Manganeso

Que presenta la pasante: Elisa Ortiz Hernández
Con número de cuenta: 409066975 para obtener el Título de: Ingeniera Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 24 de octubre de 2013.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	
VOCAL	Dra. Laura Bertha Reyes Sánchez	
SECRETARIO	M. en C. Marina Lucía Morales Galicia	
1er. SUPLENTE	Dra. María Guillermina Rivera Martínez	
2do. SUPLENTE	Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

HHA/mmgm

Agradezco a las sinodales por su apoyo y consejos brindados para la realización de esta tesis y para mi desarrollo profesional, a la Dra. Laura Bertha Reyes Sánchez, a la M. C. Marina Lucía Morales Galicia, a la Dra. María Guillermina Rivera Martínez y a la Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández.

Así mismo, a mi asesora y sinodal la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio por todo su apoyo incondicional, su tiempo y dedicación que tuvo para conmigo y el desarrollo de la tesis.

A Proyecto CONACYT con clave: CB-2011/165539, por el soporte que me brindo para la elaboración de la tesis e igualmente a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán y la Universidad Nacional Autónoma de México.

Dedico este trabajo de tesis a mis padres, hermanas y mi sobrina que siempre han estado conmigo en todo momento, su apoyo ha sido incondicional y me han enseñado a superarme cada día.

ÍNDICE

• Introducción	1
• Capítulo 1 Marco de referencia	3
1.1 Historia del pigmento	3
1.2 Pigmentos cerámicos	6
1.3 Pigmentos de color café	8
1.4 Nanotecnología y nanociencia	10
1.5 Propiedades de la Al_2O_3	11
1.6 Polimorfos de alúmina	16
1.7 α -Alúmina (Corundum)	22
1.8 Número de coordinación	24
1.9 Soluciones sólidas sustitucionales	25
1.10 Teoría del campo cristalino	25
1.11 Métodos de preparación	29
1.12 Técnicas de caracterización	30
1.12.1 Difracción de rayos X para polvos	30
1.12.2 Tamaño de partícula	35
1.12.3 Espectroscopia de UV-Visible	35
1.12.4 CIE (Espacio de color)	39
1.12.5 Microscopia electrónica de barrido	39
• Objetivos	42
• Capítulo 2 Metodología Experimental	43
2.1 Métodos de Síntesis	43
2.1.1 Método de reacción en estado sólido	43
2.1.2 Método de co-precipitación y posterior tratamiento térmico	45
2.2 Equipos utilizados	46
• Capítulo 3 Resultados y Discusión	48
3.1 Patrones de difracción de rayos X	48
3.1.1 Patrones de difracción para las reacciones en estado sólido	48
3.1.1.1 Patrones de difracción para las reacciones en estado sólido a 900°C	48
3.1.1.2 Patrones de difracción para las reacciones en estado sólido a 1000°C	50
3.1.1.3 Patrones de difracción para las reacciones en estado sólido a 1200°C	52
3.1.1.4 Patrones de difracción para las reacciones en estado sólido a 1400°C	54
3.1.2 Patrones de difracción para las reacciones de co-precipitación y posterior tratamiento térmico	56
3.1.2.1 Patrones de difracción para las reacciones de co-precipitación y posterior tratamiento térmico a 1100°C	58
3.2 Espectro de absorción UV-Visible	62
3.2.1 Espectros de absorción para las reacciones en estado sólido	63

3.2.2 Espectros de absorción para las reacciones de co-precipitación y posterior tratamiento térmico	65
3.3 CIE (Espacio de color)	66
3.4 Microscopia electrónica de barrido	68
• Conclusiones	70
• Referencias Bibliográficas	71
• Apéndice 1	75
• Apéndice 2	81

INTRODUCCIÓN

Síntesis y propiedades ópticas de α -Alúmina dopada con Manganeso.

La alúmina (Al_2O_3) dopada con manganeso (polvos) presenta características de pigmento de alta temperatura con importantes aplicaciones en la industria cerámica. Los colores de los pigmentos obtenidos dependen de la concentración del ion Mn^{3+} . Estos pigmentos se producen a nivel industrial por medio del método cerámico que consiste en mezclar precursores de cationes metálicos (hidróxidos, óxidos o carbonatos) y llevarlos a temperaturas superiores a los 1200°C .

Los pigmentos obtenidos por este método de síntesis presentan tamaños de partícula entre $1\text{-}10\ \mu\text{m}$.

En este trabajo de tesis se pretende obtener los mismos pigmentos en el régimen nano-escala es decir con tamaños de partícula ubicados entre $1\text{-}100\ \text{nm}$, utilizando el método de co-precipitación de soluciones acuosas y tratamientos térmicos arriba de 1200°C ; así como obtenerlos por medio del método cerámico para que presenten tamaños de partícula entre $1\text{-}10\ \mu\text{m}$, para comparar sus propiedades ópticas, es decir los colores desarrollados así como las estabilidades térmicas de los diferentes sistemas.

La alúmina es un óxido que presenta 6 polimorfos, el más estable es $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, cuyo nombre mineral es corundum, es de color blanco, presenta estructura cristalina hexagonal, con una temperatura de fusión de 2400°C , lo cual lo hace aplicable en la fabricación de materiales refractarios. Se utiliza también como catalizador de diferentes procesos, y cuando se dopa con cationes de transición tales como Fe^{3+} y Mn^{2+} sus propiedades magnéticas, eléctricas y mecánicas cambian de manera considerable.

Cuando se dopa $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con Mn^{2+} se forma la solución sólida de tipo substitutional:

$\alpha\text{-Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ para $0.03 \leq x \leq 0.09$.

Para obtener los sistemas dopados se utilizarán 3 concentraciones de Mn^{2+} que son: $x = 0.03, 0.05$ y 0.09 en ambos métodos de síntesis. Los precursores utilizados en el método de co-precipitación de soluciones acuosas y posteriores tratamientos térmicos son: AlCl_3 , MnCl_2 y el NH_4OH como agente precipitante; y en el método cerámico los precursores utilizados son: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Mn_2O_3 .

Las técnicas para caracterizar las soluciones sólidas obtenidas son: la difracción de rayos X (método de polvos), la espectroscopia de absorción UV-visible, CIE (espacio de color) y la microscopia electrónica de barrido.

CAPÍTULO 1. MARCO DE REFERENCIA

1.1 Historia del pigmento

La palabra pigmento significa una sustancia que consiste de pequeñas partículas que son insolubles en el medio al cual se aplican para impartir color. Son de naturaleza inorgánica a diferencia de los colorantes los cuales son solubles en el medio al cual se aplican y son de naturaleza orgánica [1].

Los pigmentos también son conocidos como pigmentos inorgánicos o pigmentos cerámicos, los cuales son objeto de estudio de este trabajo.

Se conocen desde tiempos prehistóricos, hace 60 000 años se usaba el ocre natural como material colorante, como lo muestran las pinturas rupestres encontradas en grutas de Francia y España que datan del pleistoceno. El ocre natural basado en arcillas rojas y marrones mezclado con minerales de manganeso para obtener pigmentos rojos, violetas y negros para decorar piezas cerámicas, se utilizó hace 30 000 años.

Los primeros pigmentos amarillos fueron el sulfuro de arsénico y el amarillo Naples (antimoniato de plomo), los primeros pigmentos azules fueron el azul de ultramar $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Na},\text{S})$ equivalente a la composición química del lapislázuli (piedra semipreciosa natural) y el azul de Prusia $(\text{Fe}^{3+})_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3$. Los primeros pigmentos verdes fueron terra verde y malaquita $\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot\text{CuCO}_3$. El sulfuro de plomo se usaba como pigmento negro, y el sulfuro de mercurio, HgS , como pigmento rojo. Como pigmentos blancos se usaba una mezcla de calcita, sulfato de calcio y caolinita.

La mayoría de las pinturas hechas en la primera etapa del Renacimiento estuvieron hechas con estos pigmentos, como el de la figura 1.1 pintado con el azul de ultramar [2].



Figura. 1.1 La virgen con uvas Pierre Mignard (1612–1695).

La industria de los pigmentos se inició en el siglo XVIII con pigmentos tales como el azul de Berlín $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (1704), el azul egipcio ($\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$) (1777); el verde Scheele [$(3\text{Cu}(\text{AsO}_2) \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2))$], el Thenard blue, CoAl_2O_4 (1802) y el amarillo cromo, PbCrO_4 (1816). En el siglo XIX, se desarrollaron los pigmentos de cobalto, de óxido de hierro (FeO y Fe_2O_3) y de cadmio (CdO). En el siglo XX el desarrollo de pigmentos mostró un gran avance, llegando a ser un área de investigación científica. Los pigmentos rojos de cadmio, azul de manganeso, rojo molibdeno y óxidos mezclados de bismuto llenaron los mercados. El dióxido de titanio (TiO_2) con estructuras de anatasa y rutilo; y el óxido de zinc (ZnO) se introdujeron como pigmentos blancos. En 1985 aparecieron los pigmentos a base zircón ZrSiO_4 dopados con vanadio, praseodimio o hierro.

Los pigmentos inorgánicos se aplican en pinturas, barnices, plásticos, vidrio, colores para artistas, tintas impresoras para papel y textiles, decoración de pieles, materiales de construcción, cerámica, imitación de pieles, pisos, caucho, papel, cosméticos, esmaltes y recubrimientos cerámicos [3].

Los pigmentos inorgánicos comerciales poseen un tamaño de partícula ubicado entre $1\text{-}30\ \mu\text{m}$ ($1\ \mu\text{m} = 1\ \text{micra} = 10^{-6}\ \text{m}$).

El color de los pigmentos se determina por medio de espectroscopias de absorción y de fluorescencia basadas en el método de reflectancia difusa. Es a través de espectros de absorción y de fluorescencia que se determinan las propiedades del color de los pigmentos que casi siempre son derivadas de teorías tales como: colorimetría, Kubelka-Munk y la teoría de Mie.

Aspectos económicos

La producción mundial de pigmentos inorgánicos en el año 2010, fue de 5.9×10^7 toneladas. Una tercera parte se produce en los Estados Unidos; otra tercera parte en países de la Comunidad Europea, y la otra tercera por otros países. La industria alemana de pigmentos abastece cerca del 40% del consumo mundial de pigmentos inorgánicos coloridos.

Propiedades

Las propiedades más importantes que debe presentar un pigmento son: propiedades químicas y físicas: composición química, humedad, cantidad de materia soluble en ácidos; tamaño de partícula, densidad y dureza.

Propiedades de estabilidad: resistencia a la luz, al clima, al calor y químicos, con propiedades anticorrosivas, retención del brillo.

Composición química

Con respecto a su composición química, con unas cuantas excepciones, los pigmentos son óxidos, sulfuros, oxo-hidróxidos, silicatos, sulfatos o carbonatos.

Generalmente incluyen cationes de metales de transición en sus composiciones químicas.

La mayoría de los compuestos inorgánicos son cristalinos, es decir sus átomos o iones presentan un arreglo periódico en el espacio. Los pigmentos inorgánicos presentan estructuras cristalinas generalmente del tipo: cúbica, tetragonal, rómbica, hexagonal y monoclinica.

El desarrollo del color en los pigmentos se debe a la manera en que absorben la radiación electromagnética; y en el caso de los pigmentos luminiscentes, a la manera en que la absorben y emiten de acuerdo a la composición química y al tipo de red cristalina que presenten. Entonces las propiedades ópticas de pigmentos son propiedades de absorción y dispersión de luz. Si la absorción es muy pequeña comparada con la dispersión, el pigmento es blanco; si la absorción es mucho mayor que la dispersión, sobre la región visible, el pigmento es negro. En pigmentos coloridos (no incluyen blancos ni negros), la absorción y dispersión son selectivas, es decir dependen de la longitud de onda de la luz visible que incide sobre ellos. Existen varias clasificaciones de pigmentos, basadas en sus composiciones químicas, en sus estructuras cristalinas y la más reciente basada en color que presentan y en los mecanismos del desarrollo del color en ellos [4]. La tabla 1.1 muestra la clasificación de los pigmentos inorgánicos.

Tabla 1.1 Clasificación de pigmentos inorgánicos.

Término	Efecto óptico
Pigmentos blancos	Dispersión no selectiva de luz
Pigmentos coloridos	Absorción selectiva de luz y dispersión selectiva de luz
Pigmentos negros	Absorción no selectiva de luz
Pigmentos metálicos	Reflexión desde partículas metálicas planas
Pigmentos lustre de perla	Reflexión desde partículas altamente refractivas
Pigmentos luminiscentes	Absorción y emisión de luz

En la tabla se describen los pigmentos usados y los efectos ópticos que estos muestran.

Muchos pigmentos naturales han sido sustituidos por pigmentos sintéticos, aunque, en algunos casos el nombre original ha cambiado. Un pigmento contemporáneo que reemplace a un pigmento histórico es indicado llamando al color resultante simplemente tinte.

Pigmento es el material que cambia el color de la luz que refleja como corolario de la absorción selectiva el color. Este procedimiento físico es diferente a la fluorescencia, la fosforescencia y otras formas de luminiscencia, en las que el propio material emite luz. Muchos materiales eligen absorber ciertas ondas de luz, dependiendo de la longitud de su onda. Un pigmento debe tener una alta fuerza para teñir los materiales que colorea [5].

1.2 Pigmentos cerámicos.

Los pigmentos cerámicos se definen como estructuras inorgánicas coloreadas que se utilizan para impartir color a materiales cerámicos, por lo que deben presentar una elevada estabilidad térmica, (no deben descomponerse a las altas temperaturas a las que son sometidos durante el procesado), y una baja reactividad química, (deben ser insolubles en los vidriados, resistentes al ataque de los ácidos, bases o abrasivos, y resistentes a la oxidación y reducción) [6].

Como se observa en la figura 1.2, estos materiales pueden clasificarse, atendiendo a su composición en: compuestos oxídicos (ejemplos: α -Fe₂O₃/rojo, α -Cr₂O₃/verde, V₂O₅- ZrO₂/amarillo); no oxídicos (ejemplos: sulfoseleniuro de cadmio (CdSexS1-x)/rojo, sulfuro de mercurio (HgS)/rojo); y metales en estado coloidal (ejemplos: el rojo “sangre de toro” originado por nanopartículas de cobre, o el dorado originado por nanopartículas de plata).

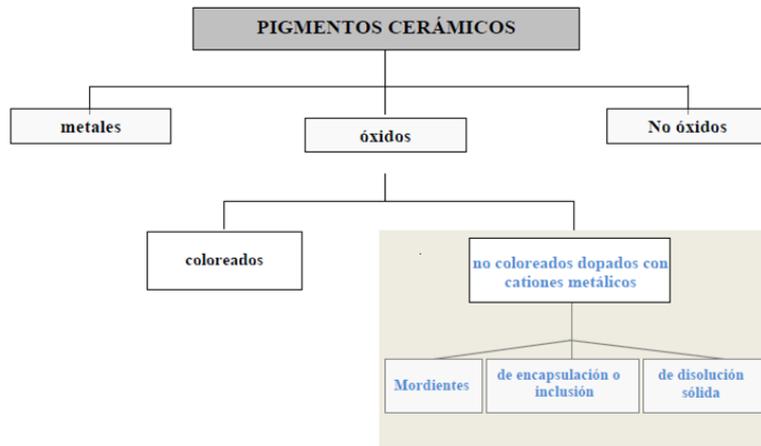


Figura 1.2 Clasificación de pigmentos cerámicos según su composición.

- ▶ Mordientes: cromóforo depositado sobre la superficie de las partículas de la matriz (amarillo de vanadio-circona, cuyo color se debe a pequeñas entidades de V_2O_5 depositadas sobre óxido de circonio (ZrO_2) [7].
- ▶ De encapsulación: cromóforo encapsulado en la matriz cerámica, (coral de hierro zircón, cuyo color se debe a partículas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) incluidas en el interior de los granos de silicato de circonio ($ZrSiO_4$) [7].
- ▶ De solución sólida: el ión cromóforo sustituye a uno de los cationes de la red cristalina de la matriz (turquesa de vanadio-zircón, cuyo color está asociado a cationes V^{4+} que sustituyen al Si^{4+} y al Zr^{4+} en la red cristalina del zircón ($ZrSiO_4$) [7].

Usos y aplicaciones de los pigmentos.

La mayoría de los pigmentos se utilizan para teñir tinta, plásticos, pintura, cosméticos, alimentos, etc. En el caso de las artes visuales, los pigmentos se utilizan en forma de polvo fino, el cual actúa como adhesivo mientras, que en aplicaciones industriales o de manufactura, se buscan propiedades en los pigmentos como la permanencia y la estabilidad. Los pigmentos son materiales que cambian de color debido a la luz que reflejan por la absorción selectiva de color. Los pigmentos se caracterizan por poseer una fuerza teñidora que permite colorear ciertos materiales.

Los usos y aplicaciones principales que tienen los pigmentos son:

- Revestimientos: Colorantes para todas las aplicaciones en la industria de revestimientos, como la automotriz, industrial, polvo, madera y recubrimientos de bobinas y pinturas decorativas.
- Impresión: Colorantes para toda la gama de la tecnología de impresión incluidos los productos de colores de proceso, la publicación, las tintas de empaquetado y de seguridad, deco, laminados, así como colorantes especiales para aplicaciones de impresión sin impacto (como impresoras de inyección de tinta y láser) y el tecnología de filtros de color utilizados en la proyección de imagen de visualización electrónica.
- Plásticos y otras aplicaciones especiales: colorantes desarrollados para los productores de masterbatch, fabricantes, procesadores y fabricantes de

resina y fibra, así como, para las industrias de consumo como cosméticos y detergentes, papel, cuero, aluminio acabado y agro [7].

1.3 Pigmentos de color café.

Los óxidos de los metales pueden ser utilizados en la producción cerámica para darle color a las pastas cerámicas o esmaltes. La materia prima de los óxidos en polvo en sí misma tiende a producir ricos colores terrosos que se pueden aplicar como un lavado en lozas, o en bizcocho para resaltar detalles o texturas. De cualquier manera que los óxidos son aplicados, el color dependerá de la base del esmalte y temperatura de quemado [8].

En este trabajo de tesis se pretende obtener pigmentos de color café utilizando Al_2O_3 (alúmina) dopada con Mn, debido a que no está reportado el color café con estos dos reactivos y comercialmente no se encuentra en el mercado como se puede apreciar con los siguientes óxidos que proporcionan el color café.

Óxido de cromo (Cr_2O_3). El cromo generalmente produce un color verde oscuro. En los esmaltes es muy versátil y puede dar una variada gama de colores que va desde el rojo suave, café y amarillo, hasta rosa y verde. En altas temperaturas arriba de los 1240°C (2264°F), el cromo es un tanto volátil y puede contaminar otras piezas en el horno. Los esmaltes que contienen dióxido de estaño (SnO_2) son particularmente sensibles y pueden desarrollar rayas rosas o cafés si están cerca de las piezas que contienen óxido de cromo. La figura 1.3 muestra pigmentos de cromo.



Figura 1.3 Óxido de cromo.

Óxido de cobalto (CoO). Es un óxido muy poderoso ya que con tan solo una pequeña cantidad del 0.5% dará como resultado un azul oscuro. Las cantidades mayores al 1% producirán un azul oscuro denso. Un 2% es lo máximo que se recomienda utilizar. Se recomienda utilizarlo en conjunto con otros óxidos como el dióxido de manganeso (morado-azul) y óxido de hierro (gris-café-azul). El carbonato de cobalto es más débil que el óxido y mejor para lograr tonos azules sutiles.

Óxido de cobre (CuO). El cobre es un óxido que puede dar una amplia gama de colores desde turquesas a verdes o rojos dependiendo del tipo de esmalte, temperatura en la quema y atmósfera. Un esmalte alcalino producirá turquesa; un esmalte ácido producirá una paleta de verdes. En reducción el cobre puede producir un color rojo intenso. Si se añade más del 5% obtendrán un brillo metálico. El cobre no debe ser utilizado en el interior de vasos o vasijas diseñados para usos alimenticios.

Óxidos de hierro (FeO, Fe₂O₃). El hierro es uno de los óxidos mas utilizados en la producción cerámica en sus tres facetas: rojo, negro y amarillo. Ofrece un rango de colores desde cafés arenosos u oxidados, hasta amarillos cálidos y grises. Utilizar 4% de óxido de hierro en un esmalte para loza producirá colores como la miel o el ámbar.

Óxidos que contienen titanio (Ti₂O₃) y óxido de hierro (Fe₂O₃). Son utilizados en esmaltes para obtener tonos cafés bronceados y beige en una proporción del 8 - 10%. El rutilo puede dar superficies moteadas y esmaltes tornasolados. La figura 1.4 muestra pigmentos de Ti⁺³ y Fe⁺³.



Figura 1.4 Óxidos que contienen óxido de titanio y óxido de hierro.

Óxidos de níquel (NiO, Ni₂O₃). Este óxido dará como resultados generalmente grises- cafés. No es particularmente un color atractivo en sí mismo por lo que es mejor emplearlo en combinación con otros óxidos para oscurecer tonos.

Dióxido de manganeso (MnO₂). Es un óxido débil en su poder de coloración. Usualmente requiere el empleo del 2-3% para lograr un color más fuerte. En esmaltes, el manganeso puede producir colores delicados como violetas, morados, cafés e incluso dorados y bronceos. En engobes ofrece una amplia gama de grises cafés.

Óxido de vanadio (V₂O₅). Este óxido produce un color amarillo pálido en esmaltes. Mas del 3% puede ocasionar moteados o superficies texturizadas [8].

En la tabla 1.2 se muestran los porcentajes de adición de los óxidos y el color obtenido de acuerdo al porcentaje de óxidos agregados.

Tabla 1.2. Porcentaje sugerido de adición de un óxido a un esmalte.

Óxido	Porcentaje de adición	Color resultante
Cobalto (Co^{2+})	0.25 -1%	Azul de medio a oscuro
Cobre (Cu^{2+})	2 - 5%	Verde metálico ligero(turquesa/ rojo)
Cromo (Cr^{3+})	1 - 5%	Verde/ café/ rosa
Hierro ($\text{Fe}^{2+, 3+}$)	1 - 10%	Café claro/ café tierra
Manganeso (Mn^{2+})	2 - 6%	Gris/ café/ ciruela
Níquel ($\text{Ni}^{2+,3+}$)	0.5 - 3%	Gris/ café
Rutilo (TiO_2)	2 - 10%	bronceado ligero a oscuro
Pentóxido de vanadio (V^{5+})	2- 10%	Amarillo claro. café texturizado

1.4 Nanotecnología y Nanociencia.

La palabra "*nanotecnología*" es usada extensivamente para definir las ciencias y técnicas que se aplican a un nivel de nanoescala, esto es unas medidas extremadamente pequeñas "nanos" que permiten trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos. En síntesis nos llevaría a la posibilidad de fabricar materiales y máquinas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas. El desarrollo de esta disciplina se produce a partir de las propuestas de Richard Feynman [9].

La nanociencia está unida en gran medida desde la década de los 80 con Drexler y sus aportaciones a la "nanotecnología molecular", esto es, la construcción de nanomáquinas hechas de átomos y que son capaces de construir ellas mismas otros componentes moleculares.

La *Nanociencia* es un área emergente de la ciencia que se ocupa del estudio de los materiales de muy pequeñas dimensiones.

No puede denominarse química, física o biología dado que los científicos de este campo están estudiando un campo dimensional muy pequeño para una mejor comprensión del mundo que nos rodea.

El régimen de nanoescala corresponde a aquellas partículas en donde al menos una de sus dimensiones se encuentra entre 1-100 nm, siendo $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$

La nanociencia es aquella que se ocupa del estudio de los materiales cuyas partículas presentan un tamaño en el régimen de nanoescala. Estos materiales se caracterizan porque muchas de sus propiedades físicas y químicas son función del tamaño de partículas [10].

Nanomateriales

Respecto a los nanomateriales que se pueden formar, se ha trabajado básicamente sobre tres tipos: metales, polímeros y cerámicos. El uso de estos materiales está determinado por sus propiedades mecánicas y químicas. La elasticidad, dureza, facilidad para romperse y conductibilidad son propiedades importantes. Estos análisis son respaldados por un conocimiento de las propiedades químicas de los materiales, tal como el análisis elemental y molecular o de la estructura atómica.

Mediante la aplicación de técnicas de fabricación en nanomateriales se han podido realizar distintas estructuras, como por ejemplo material de aislamiento, herramientas mecánicas, fósforos, baterías, imanes de alta potencia, motores de vehículos, turbinas e implantes y otros usos médicos.

Las nanoestructuras se usan en la industria para mejorar la fortaleza de los fundidos, esto es, las propiedades mecánicas de los materiales plásticos fundidos. Por otra parte, cierto tipo de nanoesferas se han empleado para extraer compuestos orgánicos del agua en forma dispersada y como micropartículas sólidas. Algunas otras nanoestructuras son efectivas para la dispersión del látex y de las partículas de pigmentos de pintura. Las nanoestructuras formadas por copolímeros en bloques, que funcionan como catalizadores, se han utilizado para la producción de dispositivos electrónicos de dimensiones nanométricas [11].

1.5 Propiedades de la Al_2O_3 .

El óxido de aluminio Al_2O_3 cuyo nombre mineral es alúmina, es un óxido altamente refractario, presenta temperatura de fusión de 2400°C , es insoluble en agua y debido a su carácter anfotérico se disuelve no muy rápidamente y con calentamiento en ácidos y bases. Se presenta en la naturaleza en formas anhidras e hidratadas. Se

encuentra también en forma de gemas preciosas cuando se encuentra dopada con cationes transicionales, como en rubí y el zafiro. Los dos polimorfos más conocidos son γ -alúmina y α -alúmina.

La alúmina ocurre en una variedad de formas, es constituyente de varias rocas y minerales y se encuentra en estado libre como óxido e hidróxido; en forma de óxido como α -alúmina conocido también como corundum, en forma de rocas de color gris, verde o amarillo.

Presenta dureza de 9, solo le superan en dureza el diamante y algunas sustancias sintéticas, concretamente el carburo de silicio.

Se extrae en pequeña escala porque los yacimientos son muy limitados, se encuentran en Asia, Sud-África, Grecia, Canadá y los Estados Unidos.

El corundum artificial se prepara fundiendo la bauxita, que es un mineral formado por una mezcla de alúmina mono y tri hidratada y de la laterita (esta consta principalmente de hidróxidos de aluminio y férrico, sílice y menores proporciones de otros óxidos).

Sus principales aplicaciones son como material refractario, en tabiques de alta alúmina, en crisoles y debido a su dureza se utiliza como abrasivo, en molinos de bolas de alúmina así como en herramientas de corte. Dentro de la industria cerámica se utiliza como pigmentos cerámicos de alta temperatura así como en la fabricación de porcelanas refractarias [12, 13].

Propiedades de la Al_2O_3 .

En las tablas siguientes se mencionan las características de la alúmina: la tabla 1.3 muestra las propiedades generales de la alúmina, la tabla 1.4 muestra las propiedades eléctricas, la tabla 1.5 las propiedades físicas, la tabla 1.6 las propiedades mecánicas y la tabla 1.7 propiedades térmicas.

Tabla 1.3. Propiedades generales de la alúmina

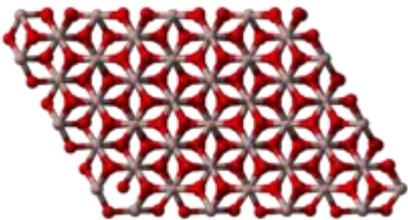
	
Alúmina	
Nombre (IUPAC) sistemático	
Óxido aluminio	
Fórmula molecular	Al ₂ O ₃
Identificadores	
Número CAS	1344-28-1 ¹
PubChem	9989226
Propiedades físicas	
Estado de agregación	sólido
Densidad	3960 kg/m ³ ; 3,96 g/cm ³
Masa molar	101,96 g/mol
Punto de fusión	2 345 K (2 072 °C)
Punto de ebullición	3 250 K (2 977 °C)
Índice de refracción	n _ω =1,768–1,772 n _ε =1,760–1,763 Birrefringencia 0.008
Propiedades químicas	
Solubilidad en agua	Insoluble
Valores en el SI y en condiciones normales (0 °C y 1 atm), salvo que se indique lo contrario	

Tabla 1.4. Propiedades Eléctricas.

Propiedades Eléctricas	
Constante Dieléctrica	9.0-10.1
Resistencia Dieléctrica (KV/mm)	10,35
Resistividad de Volumen (a 25°C, Ohmcm)	>1024

Tabla 1.5. Propiedades Físicas.

Propiedades Físicas	
Absorción de agua-saturación (%)	0
Densidad (g/cm ³)	3.9
Porosidad Aparente (%)	0

Tabla 1.6. Propiedades Mecánicas.

Propiedades Mecánicas	
Dureza -Knoop (Kgf mm ²)	2100
Dureza -Vickers (Kgf mm ²)	1500-1600
Modulo de Tracción (GPa)	300-400
Resistencia a la cizalla (MPa)	330
Resistencia a la compresión (MPa)	2200-2600
Resistencia a la tracción (MPa)	260-300

Tabla 1.7. Propiedades Térmicas.

Propiedades Térmicas	
Calor Específico a 25°C (KJ/Kg)	850-900
Temperatura Máxima de utilización continua °C	1700
Dilatación Térmica, 20-1000°C	300-400
Resistencia a la cizalla (MPa)	330
Resistencia a la compresión (MPa)	2200-2600
Resistencia a la tracción (MPa)	260-300

**Todas las tablas tienen como referencia [14, 15].

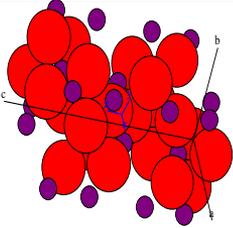
1.6 Polimorfos de Alúmina:

Al_2O_3 presenta varias estructuras cristalinas, cada una con su nombre mineral, las más importantes son: α -alúmina con estructura hexagonal compacta de grupo espacial R3c, β -alúmina con estructura tetragonal, γ -alúmina con estructura cúbica de grupo espacial Fd3m.

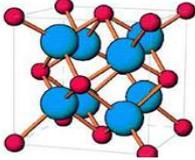
La tabla 1.8 muestra los diferentes polimorfos de alúmina y algunas aplicaciones.

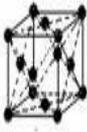
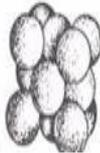
Tabla 1.8. Polimorfos de Alúmina.

Alúmina	Características y Aplicaciones	Figura
Alúmina activada o adsorbente	<ul style="list-style-type: none">➤ Es una forma porosa y adsorbente que se produce calentando los hidratos a temperatura superficial para expulsar la mayor parte de agua combinada.➤ Una de las aplicaciones más importantes que tienen estas sustancias es la desencadenación de gases y líquidos. La alúmina activada tiene la propiedad de secar el aire hasta dejarle muy poca humedad.➤ Se ocupa para lechos catalizadores fijos. La magnitud de superficie depende del método de preparación y del grado de activación. Las formas comerciales tienen entre 100 y 400 m² de área por gramo.➤ Algunas alúminas activadas tienen resistencia excepcional al calor y conservan su área a 800°C.➤ Se emplean las alúminas activadas en reacciones de deshidratación, como la conversión de alcohol etílico en	

	<p>etileno, y en otras reacciones en que el agua es el reactante o el producto.</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Se utiliza en muchas reacciones como catalizador: la descomposición pirogenada (cracking), isomerización, deshidrogenación, desfluoración y desulfuración, etc; se suele emplear para conseguir gran área, más estabilidad, forma física más conveniente y bajo costo [16]. 	
<p>α-Alúmina (Corundum)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Se usa principalmente para la obtención de aluminio metálico, para lo cual debe ajustarse a ciertas normas de pureza, para la reducción electrolítica. ➤ La gran proporción de alúmina que contiene la Bauxita, y de que se puede refinar económicamente, esta es la principal sustancia comercial de que se obtiene esta alúmina (Proceso Bayer). ➤ Tiene una dureza de 9 de la escala de Mohs, por consiguiente puede servir bien como abrasivo. ➤ Se utiliza para lechos en el tratamiento de aceros especiales de aleación ➤ Componente de vidrios de poca dilatación térmica y de vidriados para porcelana ➤ Materia prima para la fabricación de porcelanas dentales. ➤ Con poca proporción de 	 

	<p>carbonato sódico se usa como material refractario para aisladores eléctricos, en los que conviene que no halla carbonato.</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Es formada frecuentemente a temperaturas de los 1100°C y su densidad calculada es de 3.98g/cm³. ➤ Su estructura es romboédrica hexagonal, conocida como hexagonal compacta, la cual pertenece al grupo espacial R3c con parámetros de red a=4.76 Å y c=13 Å. ➤ Las reflexiones mas importantes son correspondientes a las distancias interplanares 3.48 Å, 1.405 Å y 1.37 Å [17]. 	
Alúmina tubular	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Es una variedad porosa de poca área, que conserva su porosidad a temperaturas comprendidas en el intervalo de fusión de la alúmina. ➤ Se recomienda como portador de agentes activos en reacciones en que no es necesaria gran superficie, como las reacciones de oxidación: se puede convertir naftaleno en anhídrido ftálico sobre una alúmina o algún catalizador con soporte de alúmina. ➤ La gran pureza y estabilidad de esta clase de alúmina la hace adecuada como material inerte para intercambio de calor o reservas catalizadas. 	

	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Se prepara calentando alúmina calcinada por el proceso Bayer, a temperatura no mucho menor del punto de fusión, y tiene la forma cristalina del corindón. ➤ Tiene mucha aplicación en la fabricación de ladrillos de alta calidad y formas para hornos de fusión de metales, tanques de vidrio, boquillas de quemadores y usos similares en rudas condiciones de servicio. ➤ Para cuerpos aisladores eléctricos para la industria del radio y para cuerpos de aislamiento de bujías de encendido para aeroplanos y automóviles. ➤ Se emplea alúmina refinada para cuerpos refractarios, se hacen ladrillos refractarios y otras formas de alúmina menos pura [18]. 	
β-Alúmina	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Se forma en presencia de un álcali. ➤ Es esencialmente un aluminato cuya composición aproximada es $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ó $\text{Na}_2 \cdot \text{O}_{12} \text{Al}_2\text{O}_3$. ➤ Tiene estructura tetragonal con parámetros de red: $a=7.96 \text{ \AA}$ y $c= 7.80 \text{ \AA}$ [19]. 	 
	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Cuando se calienta a temperatura suficientemente 	

<p>γ-Alúmina</p>	<p>alta los trihidratos de alúmina o el alfa-monohidrato, pierden su agua combinada, y a 900°C se forma una nueva variedad cristalina de alúmina llamada γ-alúmina.</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Calentando la alúmina a más de 1000°C se convierte en α-alúmina. ➤ La γ-alúmina es una forma cristalina intermedia del óxido. ➤ Es un sólido esencialmente amorfo, cuya densidad calculada es de 3.66 g/cm³. ➤ Su estructura es cubica con grupo espacial Fd3m, parámetros de red de a=7.90 Å ➤ Sus principales reflexiones son correspondientes a 1.977 Å y 1.398 Å. ➤ Posee una alta afinidad de absorción para el vapor de agua y con su alta porosidad es conocida frecuentemente como alúmina activada [19]. 	  
	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Los precipitados que se forman cuando se tratan soluciones de sales de aluminio con iones hidroxilos contienen proporción variable de agua y se pueden representar con la fórmula Al₂O_{3x}H₂O. ➤ Se conoce también como hidróxidos de aluminio, se suele designar al trihidrato la fórmula Al(OH)₃; el monohidrato se denomina 	

<p>Alúmina Hidratada</p>	<p>también hidróxido con la fórmula $\text{AlO}(\text{OH})$.</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ El monohidrato de alfa alúmina es un componente de muchas bauxitas, de las que son representaciones típicas las bauxitas francesas. ➤ Se forma rápidamente calentando al alfa trihidrato en solución acuosa diluida de álcali a temperatura de unos 200°C. El monohidrato preparado de esta manera tiene de ordinario cristales sumamente finos, da al tacto sensación parecida a la del talco. ➤ Su densidad aparente es muy baja, hasta 80 g/cm^3. ➤ El alfa trihidrato se usa mucho para producir compuestos de aluminio y tiene aplicaciones en la fabricación de vidrio, esmaltes vítreos, esmaltes de cerámica, artículos de cerámica y vidriados para porcelana. Añadiendo este hidrato al vidrio aumenta la resistencia mecánica de esta y su resistencia al choque térmico, y el vidrio se hace más resistente a la desvitrificación, a los agentes atmosféricos y al ataque de líquidos. ➤ El beta trihidrato y las mezclas de este y el alfa trihidrato se preparan en forma de polvos livianos y sedosos formados por partículas sumamente 	
------------------------------	--	--

	<p>pequeñas y de tamaño uniforme. Estas alúminas finas son buenos pigmentos reforzadores del caucho; se usan en algunos cauchos sintéticos, particularmente con el G-RS (Caucho de estireno del gobierno), sirven para glasear el papel, como base de polvos cosméticos, como un pigmento para pintura de caseína y como material de relleno para compuestos plásticos moldeables [20].</p>	
--	---	--

1.7 α -Alúmina (corundum).

En este trabajo de tesis se sintetizó un pigmento cerámico nuevo de color café, el cual no se encuentra reportado, cuya composición química corresponde a la solución sólida sustitucional: $\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ para $x = 0.03, 0.05$ y 0.09 . Se describe también como α - Al_2O_3 dopada con Mn^{3+} a diferentes concentraciones del ion manganeso.

Las propiedades de α -alúmina se muestran en la tabla 1.9.

Tabla 1.9. Propiedades de α -Alúmina.

	
General	
Categoría	Minerales óxidos
Clase	4.CB.05 (Strunz)
Fórmula química	Al_2O_3
Propiedades físicas	
Color	Azul, pardo, gris, rojo, amarillo.
Raya	Blanca
Lustre	Vítreo
Transparencia	Transparente, de translúcido a opaco
Sistema cristalino	Trigonal
Hábito cristalino	Cristales >3 mm, hexaédrico, tabular, prismático, pirámides.
Exfoliación	Ninguna-en 3 direcciones
Fractura	Concoidea
Dureza	9
Tenacidad	Frágil
Densidad	4,05 g/cm ³
Índice de refracción	$n_{\omega} = 1.767-1.772$ $n_{\epsilon} = 1.759-1.763$
Pleocroísmo	Dicroísmo
Punto de fusión	2044 °C
Solubilidad	Insoluble
Magnetismo	No magnético
Minerales relacionados	
Puede emitir fluorescencia o fosforescer bajo radiación UV	
Varietades principales	
Rubí ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$)	Piedra preciosa roja
Zafiro	Piedra preciosa azul

La estructura cristalina del corundum (α -alúmina) es una estructura cristalina hexagonal, el grupo espacial que la representa es el R-3c (167), con los siguientes parámetros de red: $a = 4.8\text{Å}$, $b = 4.8\text{Å}$, $c = 13.0\text{Å}$; $\alpha: 90.0^\circ$, $\beta: 90.0^\circ$, $\gamma: 120.0^\circ$ [21, 22].

La figura 1.5 muestra una imagen de su celda unitaria.

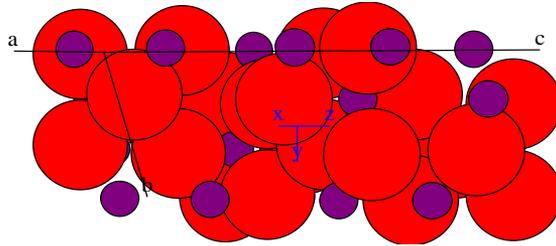


Figura 1.5. Estructura del corundum.

1.8 Números de coordinación.

Cuando las estructuras están formadas por dos o más tipos de átomos unidos por enlace iónico, puro o combinado con otros (que es lo más frecuente), los poliedros de coordinación estarán en función de la relación de sus radios [23]. La tabla 1.10 muestra la relación de radios y sus poliedros de coordinación. La figura 1.6 muestra el poliedro de coordinación 6, es un octaedro.

Tabla 1.10. Coordinación de iones

Relación de radios	Número de Coordinación	Disposición de los aniones
0,15-0,22	3	Vértices de un triángulo
0,22-0,41	4	Esquinas de un tetraedro
0,41-0,73	6	Esquinas de un octaedro
0,73-1,0	8	Esquinas de un cubo
1	12	Puntos medios sobre las aristas de un cubo

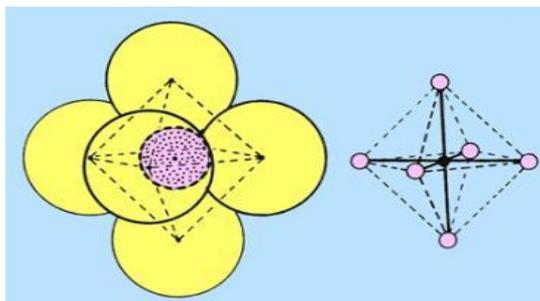


Figura 1.6. Número de coordinación del Al^{3+} en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

La estructura cristalina de tipo corundum es una estructura de empaquetamiento compacto, con cuatro fórmulas unidad de Al_2O_3 dentro de su celda unitaria. En esta estructura el catión Al^{3+} muestra número de coordinación 6, está rodeado de 6 O^{2-} , forma cadenas de octaedros unidos por vértices. [24].

1.9 Soluciones sólidas sustitucionales.

Son compuestos en donde se substituye un catión por otro dentro de las celdas unitarias en compuestos inorgánicos cristalinos en estado sólido, en nuestro sistema se substituye el Al^{3+} por el Mn^{3+} (Mn^{2+} al ser calentado cambia de valencia por Mn^{3+}) de acuerdo a la siguiente estequiometría: $\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ para $x = 0.03, 0.05$ y 0.09 .

El requerimiento para formar soluciones sólidas sustitucionales es que los cationes a substituir deberán tener radios iónicos y estados de oxidación similares al que van a sustituir [25, A. West, Capítulo 10]. En este caso los radios iónicos de Al^{3+} y Mn^{3+} son de 53 pm y 72 pm respectivamente, de acuerdo a la tabla de Shannon y Prewitt [26].

1.10 Teoría del campo cristalino.

El color de un complejo depende del metal específico que este contenga. La causa de color de las piedras preciosas es debido a que estos iones de metales de transición están parcialmente llenos en sus orbitales d , cosa que es muy necesaria para que este pueda dar color, ya que los iones de metales que se encuentran completamente llenos o vacíos en sus orbitales d , por lo general son incoloros.

Es posible definir a los elementos de transición en forma estricta como aquellos que, como elementos, poseen orbitales d parcialmente llenos.

Actualmente existen 55 elementos de transición, contando los elementos más pesados hasta el número atómico 103. Resulta así que la mayoría de los elementos conocidos son elementos de transición, y tienen algunas propiedades comunes, como:

1. Todos ellos son metales.
2. Prácticamente todos ellos son metales duros, fuertes, de elevado punto de fusión y de ebullición, buenos conductores del calor y de la electricidad.
3. Son capaces de formar aleaciones con otros metales de transición y también con otros elementos metálicos.
4. Muchos de ellos son lo suficientemente electropositivos como para ser atacados por ácidos minerales, pero algunos de ellos son “nobles”, es decir, su potencial de electrodo es tan pequeño que no son afectados por los ácidos simples.
5. Con muy pocas excepciones, poseen valencia variable, sus iones y compuestos son coloreados en alguno, si no todos, de sus estados de oxidación.
6. Debido a sus capas incompletas forman por lo menos algunos compuestos paramagnéticos.

Los elementos de transición suelen subdividirse en tres grupos principales:

- a) Los elementos de transición propiamente dichos, o elementos del bloque d
- b) Los lantánidos
- c) Los actínidos.

En la década de 1950, los químicos comenzaron a aplicar la teoría del campo cristalino a los complejos de los metales de transición.

La teoría del campo cristalino supone que la única interacción entre el ion metálico y los ligantes es de tipo electrostático o iónico y los ligantes se consideran como cargas puntuales negativas.

Las consideraciones de simetría que se utilizan en la teoría del campo cristalino son idénticas a las de la teoría del orbital molecular [27].

Se considerará el caso de seis ligantes que forman un complejo octaédrico. Por conveniencia se puede considerar que los ligantes ocupan posiciones simétricas sobre los ejes de un sistema de coordenadas cartesianas con el ion metálico en el origen; todos los orbitales d aumentarán su energía con respecto al ion libre a las repulsiones de cargas negativas.

Los orbitales d se dividen en dos conjuntos: 1) los orbitales e_g formados por los orbitales d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$ que se ubican sobre los ejes cristalinos y son de mayor energía y

2) los orbitales t_{2g} formados por los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} , que están ubicados entre los ejes y son de menor energía. La división en estos dos grupos surge de las propiedades de simetría de los orbitales dentro de un medio octaédrico y sobre todo de interacciones metal-ligante, en la figura 1.7 se muestra las formas geométricas de los orbitales d . [28].

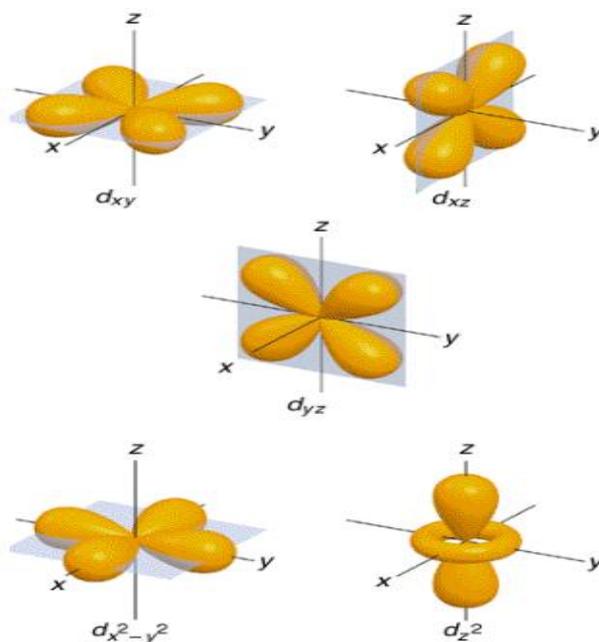


Figura 1.7. Formas geométricas de los orbitales $3d$.

En ambientes octaédricos, el espectro de absorción de los iones de manganeso muestran las siguientes características:

- Las bandas de absorción son de baja intensidad.
- Presentan un gran número de bandas, que cubren toda la región visible.
- Algunas bandas son muy anchas y otras muy angostas.

Los compuestos que incluyen metales de transición absorben parte de la radiación visible, esta energía que absorben la utilizan para realizar transiciones electrónicas en el metal de transición. Las bandas de absorción en los espectros de absorción UV-Visible muestran las posibles transiciones electrónicas que presentan estos compuestos.

La configuración electrónica del Mn (que es el elemento para dopar a la alúmina) es: $1s^2 2s^2 2p^6 3d^5 4s^2$; la configuración electrónica del ion Mn^{3+} es $1s^2 2s^2 2p^6 3d^4$

Debido a que el manganeso presenta varios estados de oxidación, presenta numerosas sales y complejos de Mn^{2+} y Mn^{3+} en los cuales el ion se halla en un ambiente octaédrico, presentan todos colores rosa pálido y los sólidos finamente molidos frecuentemente parecen blancos.

Si una disolución es coloreada existe alguna especie química en la disolución que absorbe luz en la parte visible del espectro.

Estas absorciones se suelen también extender a las regiones vecinas del infrarrojo cercano y ultravioleta próximo, todas ellas incluidas en el espectro de absorción ultravioleta-visible.

Tales espectros se utilizan para explicar los colores y propiedades magnéticas de los complejos, así como para identificar la presencia de un ion en una disolución [29].

Los colores que presentan los pigmentos y en general todos los materiales, son los colores complementarios al color que presenta su banda máxima de absorción de radiación visible.

En la tabla 1.11 se muestran los intervalos de longitud de onda y los colores que se absorben a tales longitudes de onda.

Tabla 1.11 Colores complementarios de la luz.

Intervalo de longitudes de onda, región visible del espectro electromagnético, nm.	Color absorbido	Color complementario de la luz
400-450	Violeta	Verde-amarillento
450-480	Azul	Amarillo
480-490	Azul-verdoso	Anaranjado
490-500	Verde-azulado	Rojo
500-560	Verde	Púrpura
560-580	Verde-amarillento	Violeta
580-600	Amarillo	Azul
600-650	Anaranjado	Azul-verdoso
650-750	Rojo	Verde-azulado

El catión Mn^{2+} cuando se le realiza un tratamiento térmico a temperaturas superiores a los 800°C cambia su estado de oxidación por Mn^{3+} que es el estado de valencia que

se pretende obtener en los espectros de absorción de los pigmentos de las reacciones de estado sólido y co-precipitación y posterior tratamiento térmico.

En la siguiente figura 1.8 se muestra la transición de energía para un sistema octaédrico, tenemos a los iones metálicos Mn^{3+} y Cr^{2+} con cuatro electrones disponibles en la cada $3d$:

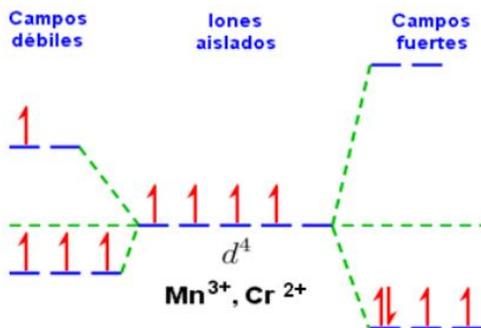


Figura 1.8. Transiciones de Energía para un sistema octaédrico Mn^{3+} y Cr^{2+} .

El llenado de los orbitales será radicalmente diferente dependiendo del hecho de que el campo cristalino sea débil o fuerte. Cuando el campo cristalino es débil, la separación entre los niveles $3d$ no será suficiente como para que se produzca un apareamiento electrónico, y el llenado de los orbitales procederá tal y como lo indica la regla de Hund (podemos considerar un campo cristalino muy débil como un caso extremo en el que casi no hay ruptura en la degeneración y todos los orbitales d están prácticamente al mismo nivel de energía). Sin embargo, cuando el campo cristalino es fuerte, la pérdida en la degeneración es tan grande que se invierte más energía en promover un electrón de los orbitales inferiores a los orbitales superiores que la energía requerida para aparear al electrón con otro electrón en los orbitales inferiores. Esto marca ya una diferencia crucial en el comportamiento del llenado de orbitales [30 (A. West, Capítulo 10)].

1.11 Métodos de preparación.

En general los pigmentos sintéticos comerciales se preparan por el método de reacción en estado sólido que consiste en una reacción en fase sólida en atmósfera controlada y temperaturas altas. Es el método más importante en la preparación de sólidos policristalinos, tanto en forma de polvos como en sólidos densificados mediante reacción directa de una mezcla de materiales de partida (reactivos) sólidos.

Existe otro método de síntesis menos utilizado que es el de co-precipitación de soluciones acuosas y posteriores tratamientos térmicos. En este método se parte de sales metálicas tales como nitratos, cloruros, oxalatos para obtener los cationes metálicos deseados en soluciones acuosas y por medio de un agente precipitante se obtienen los precipitados que estarán formados generalmente por hidróxidos, si es un agente precipitante básico. Posteriormente se secan y se muelen en mortero de ágata y se les aplican tratamientos térmicos [31, 32].

Hay otros métodos de síntesis tales como los de sol-gel, síntesis mecano-química y los hidrotérmicos.

1.12 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización son la difracción de rayos X, la espectroscopia de UV-Visible, el CIE (Espacio de color) y la microscopia electrónica de barrido.

1.12.1. Difracción de Rayos-X (método de polvos).

Un patrón de difracción de polvo de rayos X es un conjunto de líneas o picos, cada intensidad y posición diferente (d-espaciado o ángulo de Bragg, θ), ya sea en una tira de película fotográfica o en una longitud de papel de la tabla (tabla 1.12). Para una sustancia dada las posiciones de la línea son esencialmente fijos y son características de esa sustancia. Las intensidades pueden variar algo de una muestra a otra, dependiendo del método de preparación de la muestra y las condiciones instrumentales. A efectos de identificación, nota principal se toma de posiciones de la línea junto con un examen semicuantitativa de intensidades. Algunas aplicaciones de difracción de polvo de rayos X se dan ahora [33].

Tabla 1.12. Caracterización de sólidos y técnicas disponibles.

	Tipo de enlace	Estructura electrónica	Análisis elemental	Textura policristalino	Estructura de la superficie	Defectos en los cristales	Estructura local, CN, etc.	Estructura cristalina	Celda unidad, grupo espacial	Amorfa o cristalina	Fase de identificación
Difracción de rayos X de polvos	X			X		X	X	X	X	X	X
Microscopía electrónica			X	X	X	X		X	X	X	X
UV, espectroscopía visual	X	X	X			X	X				

Identificación de fase. Cada sustancia cristalina tiene su propio patrón de difracción de polvo característico que se puede utilizar para su identificación. Patrones estándar se indican en el archivo de difracción de polvo (conocido como el archivo JCPDS o, anteriormente, ya que el archivo ASTM). La sección inorgánica del archivo ahora contiene más de 35 000 entradas y está aumentando a un ritmo de aproximadamente 2 000 por año. El archivo también contiene una sección para los compuestos orgánicos. Las sustancias se indexan en uno de dos métodos. El índice Hanawalt utiliza las ocho líneas más intensas y el índice Fink usa las primeras ocho líneas, de más largo espaciado d , en el patrón de polvo. Mezclas de sustancias pueden ser identificadas, siempre, que las figuras de las fases componentes están disponibles para la comparación. Para muchas aplicaciones, y especialmente cuando el número de posibles compuestos es limitado, es preferible mantener el propio conjunto de patrones estándar, en lugar de recurrir a la del archivo de la pizca cada nueva muestra. Esto es particularmente así cuando se utiliza películas Guinier para identificar polvos por el método de rayos X. El límite inferior de detección de fases de impurezas en el trabajo de rutina es por lo general en el rango de 1 a 5 por ciento. En condiciones favorables, tales como cuando se busca una impureza, el límite de detección se puede disminuir considerablemente, ya sea aumentando la sensibilidad, si se utiliza un difractómetro o aumentando el tiempo de exposición, si se utiliza un método de la película.

Análisis de fase cuantitativo. La cantidad de una fase cristalina particular en una mezcla puede ser determinada cuantitativamente por difracción de polvo de

rayos-X. El procedimiento es sencillo, pero algo tedioso y propenso a errores. Es necesario añadir un patrón interno, que es una fase bien cristalizada, tales como alfa alúmina, a la muestra en una cantidad estrechamente controlada.

Una línea en el patrón de polvo de la fase de interés se selecciona y su intensidad se compara con la de una línea de patrón interno adecuado. La cantidad de la fase presente puede ser determinada por interpolación a partir de una curva de calibración previamente construida de intensidad contra la composición.

Parámetros de red de soluciones sólidas. Los parámetros de red de la serie de solución sólida a menudo muestran una pequeña pero detectable variación con la composición. Esto proporciona un medio útil para la caracterización de soluciones sólidas y, en principio, los parámetros de red se pueden utilizar como un Indicador de la composición. Si la dependencia de composición es lineal y luego se obedece el llamado Derecho's Vegard. Derivaciones de la Ley de Vegard a menudo se producen en las soluciones de sólidos metálicos; las razones de las desviaciones no se entienden bien. En las soluciones sólidas no metálico, derivaciones de la ley de Vegard son mucho menos comunes y, cuando ocurren, por lo general puede atribuirse a una característica estructural de las soluciones sólidas. Por ejemplo, una de las causas de una desviación positiva de la Ley de Vegard es la aparición de inmiscibilidad incipiente en una serie de solución sólida homogénea y aparentemente al azar.

Determinación de la estructura cristalina. La estructura cristalina se resolvió mediante el análisis de las intensidades de los haces de rayos X difractados. Normalmente se utilizan muestras de cristal único, pero polvos se pueden usar en casos en los que (a) los cristales individuales no están disponibles y (b) la estructura es bastante simple y sólo un número limitado de coordenadas atómicas deben determinarse con el fin de resolver la estructura. Como un ejemplo de este último, supongamos que uno ha preparado una nueva fase que parece tener la estructura de espinela. Difracción de polvo puede ser utilizado para confirmar su estructura y para decidir si se trata de una normal o una espinela inversa.

La medida del tamaño de partículas. De difracción de polvo de rayos X puede ser usado para medir el tamaño medio de los cristales en una muestra en polvo, siempre que el diámetro medio es menor que aproximadamente 2000 Å. Las líneas en un patrón de difracción de polvo son de amplitud finita pero si las partículas son muy pequeñas las líneas son más amplias de lo habitual. La ampliación aumenta con la disminución del tamaño de partícula. El límite se alcanza con diámetros de partícula en el rango de aproximadamente 20 a 100 Å: entonces las rectas son tan amplias que efectivamente "desaparecen" en la radiación de fondo.

Para partículas que son notablemente no esféricas, puede ser posible para estimar la forma desde diferentes líneas en el patrón de polvo ya que se amplían en diferentes grados.

Defectos cristalinos y el desorden. Ciertos tipos de defecto y el trastorno que se producen en sólidos cristalinos se pueden detectar mediante una variedad de efectos de difracción. La medición del tamaño de partícula de la línea de rayos X de la ampliación ya se ha mencionado. Otra posible fuente de ampliación de la línea es la tensión dentro de los cristales. Este puede estar presente en metales plásticamente deformados.

El movimiento térmico de los átomos, que es inevitablemente presente en todas las sustancias por encima del cero absoluto, causa una reducción de las intensidades de pico y un aumento en el nivel de radiación de fondo. Esto es particularmente notable a altas temperaturas y medida que se aproxima el punto de fusión de la muestra. Cuenta de tales movimientos térmicos se toma en las determinaciones de la estructura mediante la introducción del denominado factor de temperatura.

La técnica de pequeño ángulo de dispersión de rayos X (SAXS) se utiliza para la detección de faltas de homogeneidad en la escala de 10 a 1000Å. Radiación difractada se mide en el ángulo justo al lado del haz incidente de radiación difractada centrada en $0^\circ 2\theta$. En casos favorables, inhomogeneidades tales como las estructuras de dos fases asociadas con inmiscibilidad en soluciones sólidas o líquidas pueden ser estudiados [34, 35].

Ley de Bragg

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta condición se expresa en la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta)$$

Donde:

- n es el orden de la difracción, es igual a 1 en cristalografía de rayos X.
- λ es la longitud de onda de los rayos X,
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina y,
- θ es el ángulo de incidencia de rayos X.

En la figura 1.9 se muestra como se lleva a cabo la difracción de rayos X.

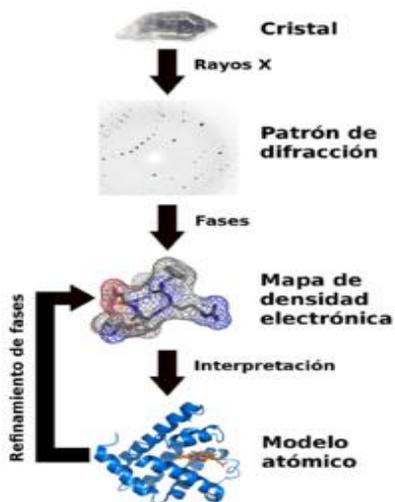


Figura 1.9. Difracción de Rayos X.

- Condiciones de operación para el difractómetro (X D5000 Siemens) que se muestran en la tabla 1.13:

Tabla 1.13. Condiciones de operación.

Voltaje (V)	Intensidad (mA)	Grados (°)*	Tiempo(min)
300000	20	2.5-70	10

*Se toman estos grados ya que experimentalmente se ha observado que en este rango se tienen mejores picos de difracción (Tart position and Top position).

1.12.2 Tamaño de partícula.

Para determinar el tamaño de partícula de los polvos cristalinos se emplea la ecuación de Scherrer, que es la que utilizan los programas de cristalografía para determinar el tamaño de partícula, para ello se usa el patrón de difracción de las muestras. La ecuación también llamada de Debye-Scherrer se muestra a continuación:

$$\mathcal{T} = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos\theta}$$

Donde:

K: es una constante que da el equipo de difracción de rayos X y tiene un valor de 0.9

λ : es la longitud de onda de rayos X, este Difractómetro utiliza $K\alpha$ Cu = 1.5406 Å.

β : es el ancho del picos en radianes.

θ : es el valor de la mitad del ángulo de incidencia

Para ello se usa el patrón de difracción y se escoge el pico más ancho del cual se lee el valor en el eje de 2θ (grados) y también se lee la mitad del ancho del pico seleccionado, con estos datos se determina el tamaño de partícula [36].

1.12.3 Espectroscopia de UV-Visible.

Las transiciones de electrones entre los niveles de energía más externos están asociadas con los cambios de energía en el rango de $\sim 10^4$ a 10^5 cm^{-1} o $\sim 10^2$ a 10^3 kJmol^{-1} . Estas energías abarcan el intervalo de desde el infrarrojo cercano a través de lo visible a la luz ultravioleta y por lo tanto a menudo se asocian con el color. Varios tipos de transición electrónica se producen y se pueden detectar espectroscópicamente, algunos se muestran esquemáticamente en la figura 1.10. Los dos átomos de A y B son átomos vecinos en algún tipo de estructura sólida, que pueden ser, por ejemplo, un anión y un catión en un cristal iónico. En la capa de electrones internos se localizan los átomos individuales. La capa más externa puede solaparse para formar bandas deslocalizadas de los niveles de energía. Cuatro tipos básicos de transición se indican en la figura 1.10 [37].

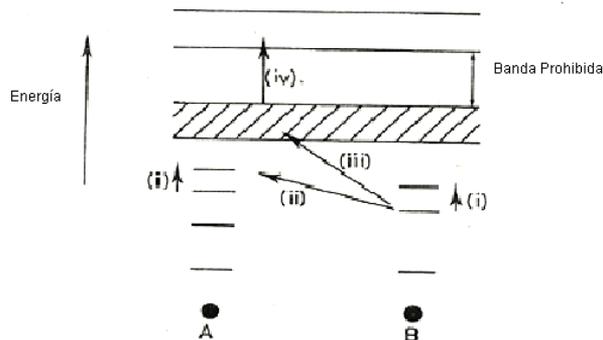


Figura 1.10. Las posibles transiciones electrónicas en un sólido. Estos implican electrones en orbitales localizados y / o bandas deslocalizados.

- (i) Promoción de un electrón para un orbital localizado en un átomo a una energía más alta, pero todavía el orbital localizado está en el mismo átomo. La banda de absorción espectroscópica asociada a esta transición se conoce a veces como una banda excitada. Las transiciones en la categoría (i) incluyen (a) transiciones d-d y f-f en compuestos de metales de transición, (b) la transición carcasa exterior en compuestos de metales pesados, por ejemplo, 6p-6p en compuestos de plomo (II), (c) transiciones asociadas con defectos tales como electrones atrapados o agujeros, por ejemplo, centros de color (F, H, etc.) en haluros alcalinos y (d) de transición que implica, por ejemplo, átomos de plata en los vidrios fotocromáticos: plata coloidal se precipita inicialmente en fotoirradiación y una posterior transición electrónica se produce dentro de los átomos de plata reducidas.
- (ii) Promoción de un electrón para un orbital localizado en un átomo a una energía más alta, pero todavía el orbital localizado está sobre un átomo adyacente. Las bandas de absorción asociados son conocidos como espectros de transferencia de carga. Las transiciones son por lo general "transiciones" permitidas de acuerdo a las reglas de selección espectroscópicos y por lo tanto las bandas de absorción son intensos. Los procesos de transferencia de carga son, por ejemplo, los responsables del color amarillo intenso de cromatos; un electrón es transferido de un átomo de oxígeno en un $(\text{CrO}_4)^{2-}$ anión complejo

tetraédrico al átomo central de cromo. En los compuestos de metales de transición valencia mixta, e. g. en magnetita, Fe_3O_4 , también se producen procesos de transferencia de carga.

- (iii) Promoción de un electrón de un orbital localizado en un átomo a una banda de energía deslocalizada, la banda de conducción, que es característica de todo el sólido. En muchos sólidos de la energía necesaria para provocar una transición de este tipo es muy alto, pero en otros, especialmente aquellos que contienen elementos pesados, la transición se produce en la región visible / ultravioleta y los materiales son fotoconductores, por ejemplo, algunos vidrios calcogenuros son fotoconductores.
- (iv) La promoción de un electrón de una banda de energía (la banda de valencia) a otra banda de mayor energía (la banda de conducción). La magnitud de la brecha de banda en los semiconductores (Si, Ge, etc.) puede ser determinada espectroscópicamente; un semiconductor típico tiene un intervalo de banda de 1 eV, 96 KJ mol⁻¹, que se encuentra entre las regiones visible y UV.

La aparición de un UV típica y el espectro de absorción visible se muestran esquemáticamente en la figura 1.11. Contiene dos funciones principales. Por encima de una cierta energía o frecuencia, tiene lugar una absorción intensa. Dado que la transmitancia de la muestra se reduce a cero esencialmente en el borde de absorción, esto pone un límite de alta frecuencia en la gama espectral que puede ser investigada. Si se desea ir a frecuencias por encima del borde de absorción, a continuación, se deben utilizar técnicas de reflectancia. Transición de tipos (ii) y (iii), en particular, son responsables de la aparición del borde de absorción. Su situación varía considerablemente entre los diferentes materiales. En electrónicamente aislante sólidos iónicos que se puede producir en el ultravioleta, pero en fotoconductores y los materiales semiconductores que se puede producir en el visible o incluso en las regiones espectrales de infrarrojo cercano. La segunda característica es la aparición de picos de absorción amplios o bandas de frecuencias por debajo de la de la absorción de corte. Estos están generalmente asociados con las transiciones de tipo (i) [38].

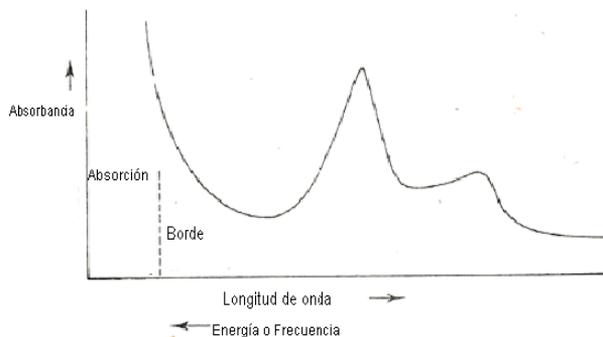


Figura 1.11. Esquema típico de UV / espectro de absorción visible.

Espectroscopia visible y ultravioleta tiene una variedad de aplicaciones asociadas con la estructura local de los materiales. Esto se debe a que las posiciones de las bandas de absorción son sensibles al ambiente de coordinación y carácter de enlace. En la tabla 1.14 se observa la longitud de onda y el color que presenta cada longitud de onda. [39 (A. West, Capítulo 3)].

Tabla 1.14. Longitudes de onda para cada color.

Color	Longitud de onda
violeta	~ 380...450 nm
azul	~ 450...495 nm
verde	~ 495...570 nm
amarillo	~ 570...590 nm
naranja	~ 590...620 nm
rojo	~ 620...750 nm

1.12.4 CIE (Espacio de color).

El CIE 1976 $L^*a^*b^*$ método colorimétrico se utiliza, según lo recomendado por la Comisión Internacional de Iluminación (CIE). En este método, L^* es la luminosidad del color ($L^* = 0$ para el negro y $L^* = 100$ para el blanco), a^* con valor negativo corresponde a verde y con valor positivo a rojo; b^* con valor negativo corresponde al azul y con valor positivo al amarillo [40, 41].

El parámetro C^* (croma) representa la saturación del color y se define como $C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$. El ángulo de tono, h° se expresa en grados y rangos de 0 a 360° y se calcula usando la fórmula $h^\circ = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right)$.

En la figura 1.12 se muestra las coordenadas de CIE.

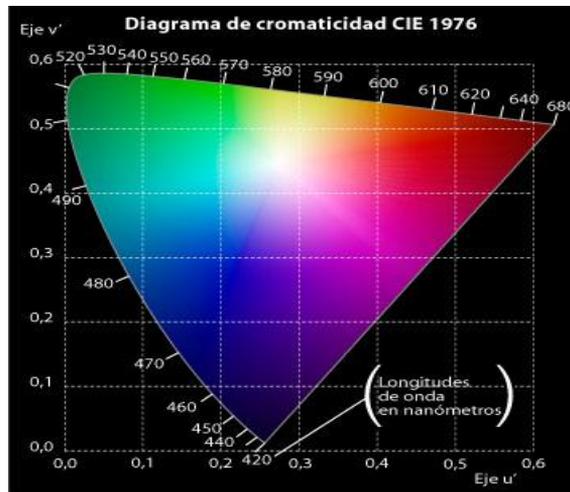


Figura 1.12 Diagrama de cromaticidad CIE.

1.12.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica es una técnica extremadamente versátil capaz de proporcionar información estructural sobre una amplia gama de magnificación. En un extremo, microscopía electrónica de barrido (SEM) complementa la microscopía óptica para el estudio de la textura, la topografía y las características de la superficie de polvos o piezas sólidas; características de hasta decenas de micrómetros de tamaño pueden ser vistas y, debido a la profundidad de foco de los instrumentos SEM, las imágenes resultantes tienen una calidad tridimensional definida. En el otro extremo, microscopía electrónica de alta resolución (HREM) es capaz, bajo

circunstancias favorables, de dar información a escala atómica, por formación de imágenes de red directa. Resolución de $\sim 2\text{\AA}$. Se ha logrado, lo que significa que se está convirtiendo cada vez más posible "ver" los átomos individuales. Sin embargo, para que nadie deba pensar que HREM está a punto de resolver todos los problemas pendientes relativos a la estructura de los materiales, hay que destacar que todavía hay grandes obstáculos que superar antes de alcanzar esta meta, no hay perspectivas inmediatas de la redundancia para cristalógrafos más convencionales [42, 43].

Los microscopios electrónicos son de una transmisión o diseño reflexión. Para el examen de la transmisión, las muestras deben generalmente ser más delgadas que $\sim 2000\text{\AA}$. Esto es porque los electrones interactúan fuertemente con la materia y están completamente absorbidos por partículas gruesas. La preparación de la muestra puede ser difícil, especialmente si no es posible preparar láminas delgadas. Técnicas de adelgazamiento, tales como el bombardeo de iones, se utilizan, pero no siempre satisfactoria, especialmente con, por ejemplo, policristalino. También hay un peligro de que el bombardeo de iones puede dar lugar a modificación estructural del sólido en cuestión o que diferentes partes del material puede ser grabado al agua fuerte de distancia preferentemente en el haz de iones. Una posible solución es el uso de instrumentos de alto voltaje, por ejemplo, 1 MV. Muestras más gruesas pueden ser utilizadas entonces ya que el haz es más penetrante; además, la cantidad de dispersión de fondo se reduce y una resolución más alta puede ser obtenida. Alternativamente, si el sólido a ser examinado se puede triturar en un polvo fino a continuación, al menos algunas de las partículas resultantes debería ser lo suficientemente delgada como para ser visto en la transmisión [44].

Con instrumentos de reflexión, el espesor de la muestra ya no es un problema y no se requieren métodos especiales de preparación de la muestra. Por lo general, sólo es necesario para recubrir la muestra con una capa delgada de metal, especialmente si la muestra es un conductor eléctrico pobre, con el fin de evitar la acumulación de carga en la superficie de la muestra. A continuación, el principal instrumento de reflexión es el SEM. Se cubre el rango de aumento entre el límite inferior de resolución de la microscopía óptica ($\sim 1\mu\text{m}$) y el límite superior práctico de trabajo de microscopía electrónica de transmisión (TEM) ($\sim 0.1\mu\text{m}$) aunque, de hecho, SEM se puede utilizar para estudiar la estructura durante una gama más amplia, $\sim 10^{-2}$ a $\sim 10^2\mu\text{m}$. Los rangos de trabajo aproximados de diferentes tipos de microscopio se resumen en la figura 1.13 [45 (A. West, Capítulo 3), 46].

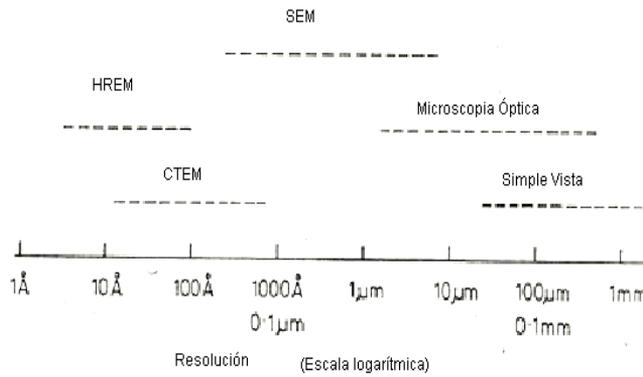


Figura 1.13. Diferentes técnicas utilizadas para la caracterización de sólidos. CTEM = microscopía electrónica de transmisión convencional; HREM = Alta resolución de la microscopía electrónica, SEM = microscopio electrónico de barrido.

OBJETIVOS:

Objetivo General

Sintetizar el sistema que es una solución sólida cuya estequiometría es $\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, $x= 0.03, 0.05$ y 0.09 utilizando dos métodos de síntesis, el método de co-precipitación y posterior tratamiento térmico y el método cerámico, para determinar y comparar las propiedades ópticas de estos sistemas, con la finalidad de que en un futuro sean aplicados como pigmentos cerámicos de alta temperatura.

Objetivos particulares

- Sintetizar los sistemas utilizando el método de co-precipitación y posterior tratamiento térmico para obtener los sistemas en forma nano-estructurada (1-100 nm).
- Sintetizar los sistemas utilizando el método cerámico para obtener los sistemas en forma micro-estructurada (1-10 μm).
- Determinar sus composiciones, estructuras cristalinas y tamaños de partículas mediante la técnica de difracción de rayos X (método de polvos).
- Determinar sus propiedades ópticas mediante la espectroscopia de absorción UV-visible
- Estudiar su morfología mediante la técnica de microscopia electrónica de transmisión y de barrido.
- Comparar las propiedades ópticas de los sistemas obtenidos como nanoestructuras y microestructuras.
- Determinar los sistemas que presenten propiedades de pigmentos de alta temperatura.

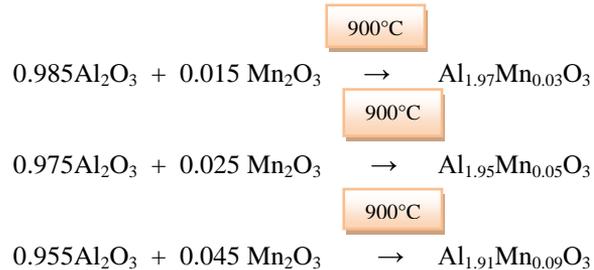
CAPÍTULO 2 MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1 Métodos de síntesis.

Para sintetizar la solución sólida $\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ para $x= 0.3, 0.5$ y 0.9 , se utilizaran dos métodos de síntesis: Método de reacción en estado sólido y Método de coprecipitación de soluciones acuosas y posteriores tratamientos térmicos.

2.1.1 Método de reacción en estado sólido.

Se utilizaron como reactivos α - Al_2O_3 (corundum) y óxido de manganeso Mn_2O_3 , de acuerdo a la siguiente reacción química:



La figura 2.1 muestra el diagrama de bloques de este método.

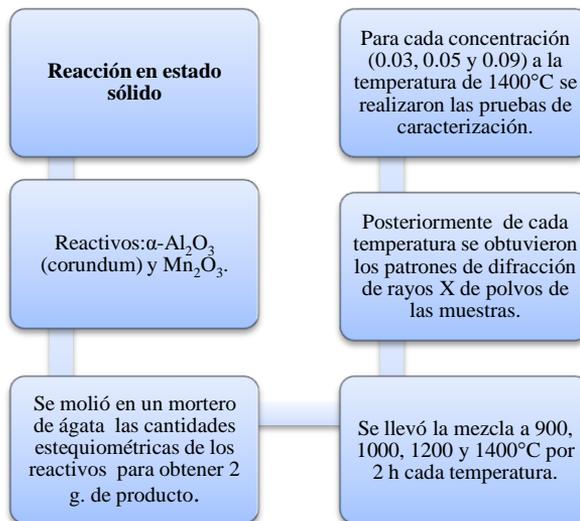


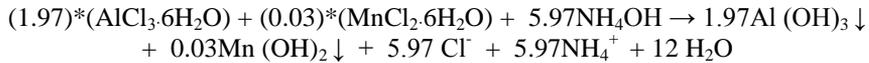
Figura 2.1. Diagrama de bloques del método de reacción en estado sólido

Los cálculos estequiométricos de las reacciones químicas de ambos métodos de síntesis aparecen en el Apéndice 1.

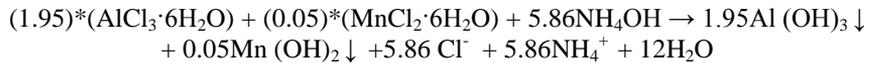
2.1.2. Método de co-precipitación de soluciones acuosas y posteriores tratamientos térmicos

En este método se utilizaron como reactivos cloruro de aluminio AlCl_3 y cloruro de manganeso MnCl_2 .

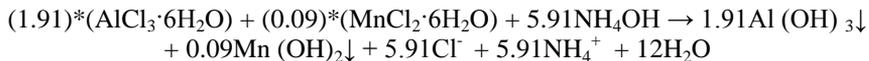
Las reacciones químicas propuestas son:



1100°C



1100°C



1100°C



La figura 2.2 muestra el diagrama de bloques de este método de síntesis.

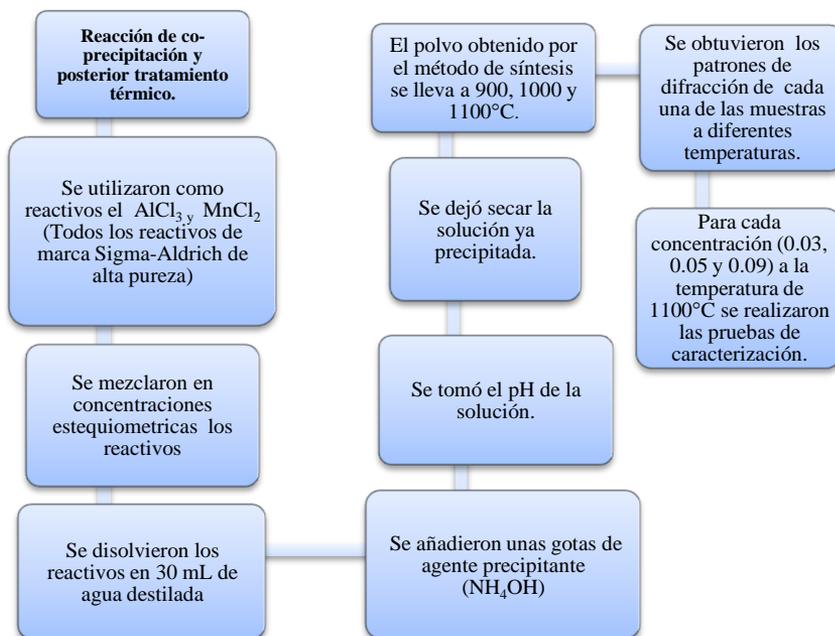


Figura 2.2 Diagrama de bloques del método de síntesis de co-precipitación y posterior tratamiento térmico.

Los cálculos estequiométricos de las reacciones químicas de ambos métodos de síntesis aparecen en el Apéndice 1.

2.2 Equipos utilizados:

- ▶ Difractómetro de Rayos X D5000 Siemens, K α Cu
- ▶ Espectrofotómetro de UV-visible, Ocean Optics HR4000
- ▶ Microscopio electrónico de transmisión, JEOL FASTEM2010
- ▶ Horno, Barnsted Thermolyne Furnace 6000

En la tabla 2.1 se indica el material y cantidad ocupado para la experimentación, así como los reactivos.

Tabla 2.1. Instrumentos y reactivos.

Material	Cantidad	Reactivos (Sigma-Aldrich)
Espátula	1	MnCl ₃
Porta muestras	1	AlCl ₃
Vidrio de reloj	1	Al ₂ O ₃
Vaso de precipitados de 50 mL	4	Mn ₂ O ₃
Mortero de Ágata con pistilo	1	NH ₄ OH
Crisol de porcelana	1	Alcohol y algodón
Crisol de platino	1	

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Patrones de difracción de rayos X.

3.1.1 Patrones de difracción para las reacciones en estado sólido.

3.1.1.1 Patrones de difracción para las reacciones en estado sólido a 900°C.

La figura 3.1 muestra los patrones de difracción de las muestras $\text{Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$, $\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ y $\text{Al}_{1.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$ llevadas a 900°C por 2h.

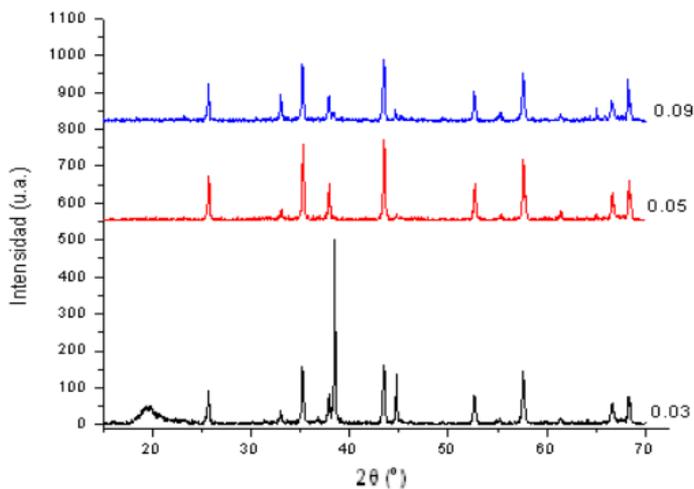


Figura 3.1. Patrones de difracción de las muestras de $\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, $x=0.03$, 0.05 y 0.09 a 900°C.

Se observa que los tres difractogramas son similares, por lo que se identifica la muestra $\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum) como se observa en la figura 3.2.

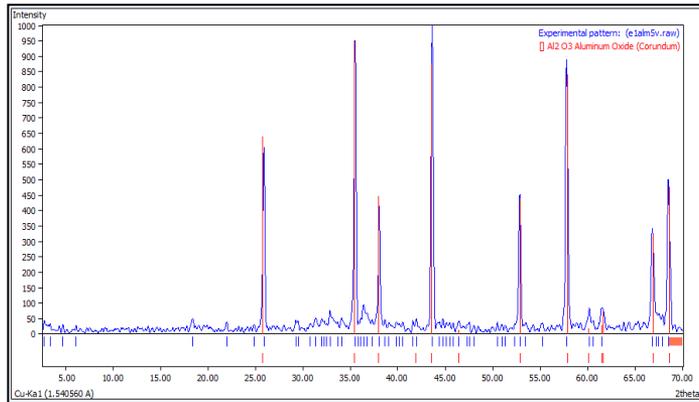


Figura 3.2. Patrón de difracción de la muestra $\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ llevada a 900°C 2h y su identificación.

La muestra se identifica como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum) de acuerdo a la base de datos del difractómetro. Se identifica con la tarjeta Número 77-2135 del ICDD [47] corresponde a un sistema cristalino hexagonal con grupo espacial $R3c$ y parámetros de red $a = b = 4.758\text{Å}$, $c = 12.991\text{Å}$; $\alpha: 90.0^\circ$, $\beta: 90.0^\circ$, $\gamma: 120.0^\circ$. La fase es única, no aparece ninguna otra difracción que no corresponda a la fase de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum).

La formación de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum) en las concentraciones de 0.03% mol, 0.05% mol y 0.09% mol de manganeso, en la concentración 0.03% mol de manganeso presenta una difracción muy intensa en 38° que si corresponde a la fase y presenta dos picos de difracción ubicados en 20° y 45° que no corresponde a la fase de corundum.

3.1.1.2 Patrones de difracción para las reacciones en estado sólido a 1000°C.

La figura 3.3 muestra los difractogramas de las muestras $\text{Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$, $\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ y $\text{Al}_{1.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$ obtenidas a 1000°C por 2h.

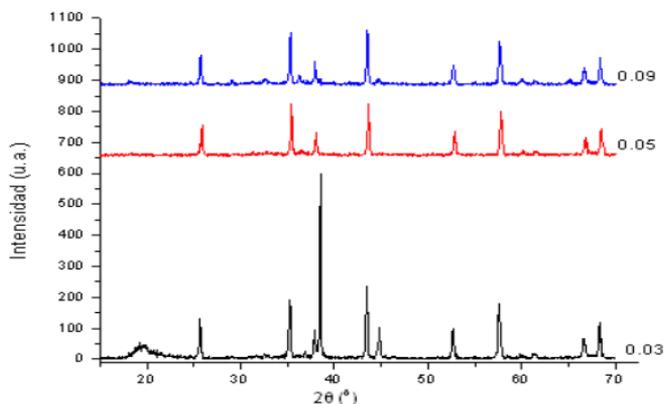


Figura 3.3. Patrones de difracción de las muestras de $\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, $x=0.03, 0.05$ y 0.09 a 1000°C.

Los tres difractogramas son muy similares y se observa que se conserva la estructura de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum) como se observa en la figura 3.4 en donde se obtiene la identificación de la muestra $\text{Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ llevada a 1000°C 2h, en la concentración 0.03% mol de manganeso presenta una difracción muy intensa en 38° que si corresponde a la fase y presenta dos picos de difracción ubicados en 20° y 45° que no corresponde a la fase de corundum.

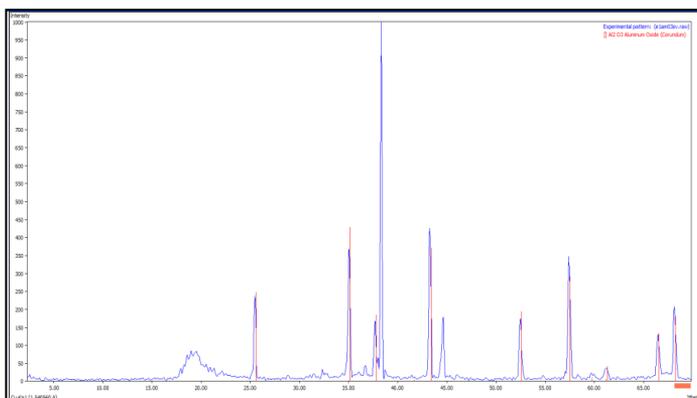


Figura 3.4. Patrón de difracción de la muestra $\text{Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ llevada a 1000°C 2h y su identificación.

Se identifica como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum) de acuerdo a la base de datos del difractómetro. Se identifica con la tarjeta Número 77-2135 del ICDD [47] corresponde a un sistema cristalino hexagonal con grupo espacial R3c y parámetros de red $a = b = 4.758\text{Å}$, $c = 12.991\text{Å}$; $\alpha: 90.0^\circ$, $\beta: 90.0^\circ$, $\gamma: 120.0^\circ$. Sin embargo presenta dos difracciones que no corresponden a la fase y se ubican en 20 , 39 y 45° las cuales no fue posible asignarlas a ninguna otra fase cristalina.

3.1.1.3 Patrones de difracción para las reacciones en estado sólido a 1200°C.

La figura 3.5 muestra los difractogramas de las muestras $\text{Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$, $\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ y $\text{Al}_{1.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$ llevadas a 1200°C por 2h.

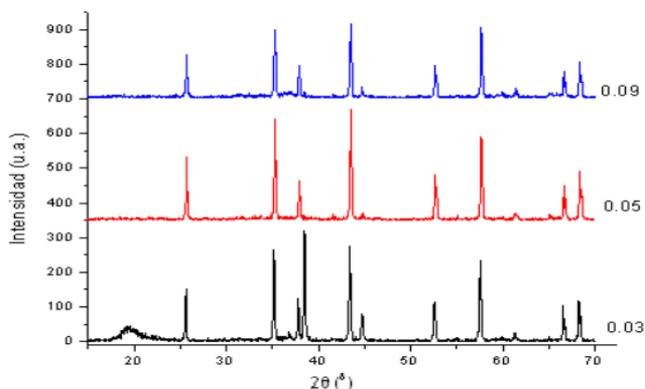


Figura 3.5. Patrones de difracción de las muestras de $\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, $x=0.03, 0.05$ y 0.09 a 1200°C.

A la temperatura de 1200°C, los patrones de difracción son similares y muestran la estructura de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum); en las muestra que lleva 0.03% mol de manganeso se aprecian tres difracciones que no corresponden a la fase de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum), se ubican en 20°, 38° y 45°, las cuales no se lograron asignar a ninguna otra fase cristalina.

Los difractogramas de las muestras con 0.05 y 0.09 % mol de manganeso son fases únicas, como se observa en la figura 3.6 en donde se identifica la muestra $\text{Al}_{1.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$ llevada a 1200°C 2h.

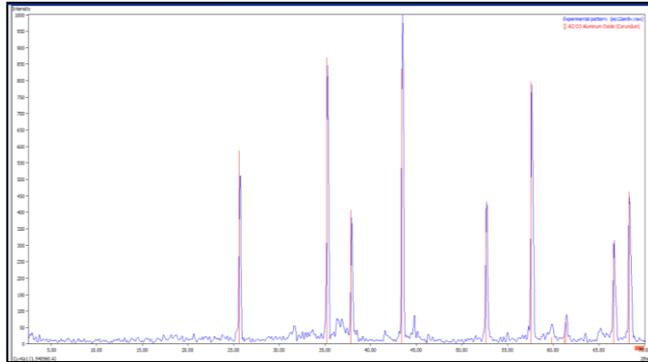


Figura 3.6. Patrón de difracción de la muestra $\text{Al}_{1.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$ llevada a 1200°C 2h con su identificación.

Se identifica como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum) de acuerdo a la base de datos del difractómetro. Se identifica con la tarjeta Número 77-2135 del ICDD [47] corresponde a un sistema cristalino hexagonal con grupo espacial $R\bar{3}c$ y parámetros de red $a = b = 4.758\text{Å}$, $c = 12.991\text{Å}$; $\alpha: 90.0^\circ$, $\beta: 90.0^\circ$, $\gamma: 120.0^\circ$. Sin embargo presenta dos difracciones que no corresponden a la fase y se ubican en 20 , 39 y 45° las cuales no fue posible asignarlas a ninguna otra fase cristalina.

3.1.1.4 Patrones de difracción para las reacciones en estado sólido a 1400°C.

La figura 3.7 muestra los difractogramas de las muestras $\text{Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$, $\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ y $\text{Al}_{1.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$ llevadas a 1400°C por 2h.

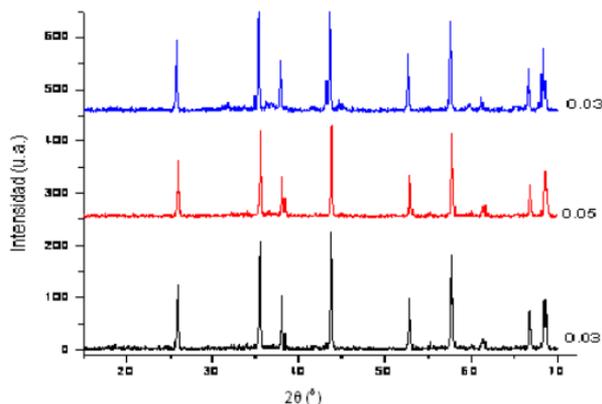


Figura 3.7. Patrones de difracción de las muestras de $\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, $x=0.03, 0.05$ y 0.09 a 1400°C.

Los patrones de difracción son similares y muestra la formación de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como se observa en la figura 3.7 en la temperatura de 1400°C.

Es importante señalar que la estructura cristalina de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se formó a 900°C por 2h, y se conserva durante los tratamientos térmicos de 1000°C, 1200°C y 1400°C, cada una.

La figura 3.8 muestra la identificación de la fase corundum de la muestra $\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ llevada a 1400°C, se tomó esta muestra para hacer la identificación debido a que su patrón de difracción quedó mejor definido que los demás.

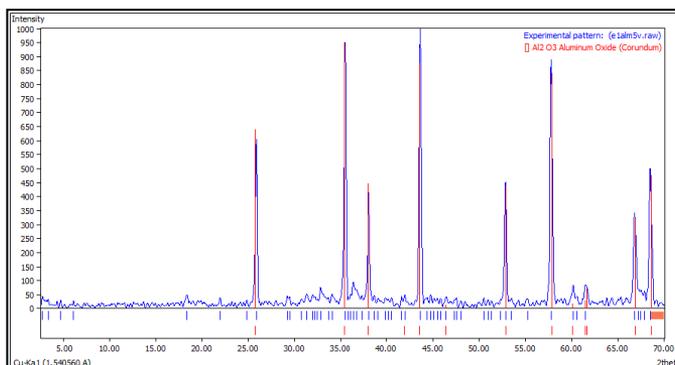


Figura 3.8. Patrón de difracción de la muestra $\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ llevada a 1400°C 2h con su identificación.

Se identifica como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum) de acuerdo a la base de datos del difractómetro. Se identifica con la tarjeta Número 77-2135 del ICDD [47] corresponde a un sistema cristalino hexagonal con grupo espacial $R\bar{3}c$ y parámetros de red $a = b = 4.758\text{Å}$, $c = 12.991\text{Å}$; $\alpha: 90.0^\circ$, $\beta: 90.0^\circ$, $\gamma: 120.0^\circ$. Sin embargo presenta dos difracciones que no corresponden a la fase y se ubican en 20 , 39 y 45° las cuales no fue posible asignarlas a ninguna otra fase cristalina.

3.1.2 Patrones de difracción para las reacciones de co-precipitación y posterior tratamiento térmico.

La figura 3.9 muestra la evolución de la muestra $\text{Al}_{1.097}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ llevada a 900°C, 1000°C y 1100°C cada una de las temperaturas por 2h.

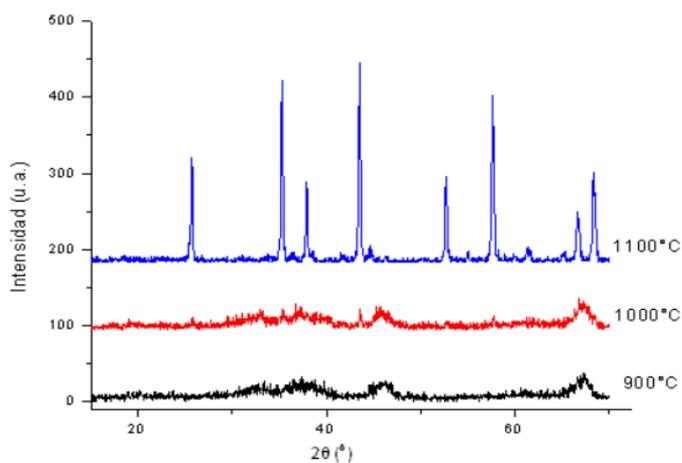


Figura 3.9. Patrones de difracción de la muestra de $\text{Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ a las temperaturas de 900, 1000 y 1100°C.

Se puede observar que a 900°C y a 1000°C la fase es amorfa, y se forma la fase cristalina de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum) a 1100°C.

La figura 3.10 muestra la identificación de la muestra $\text{Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ llevada a 1100°C por 2h.

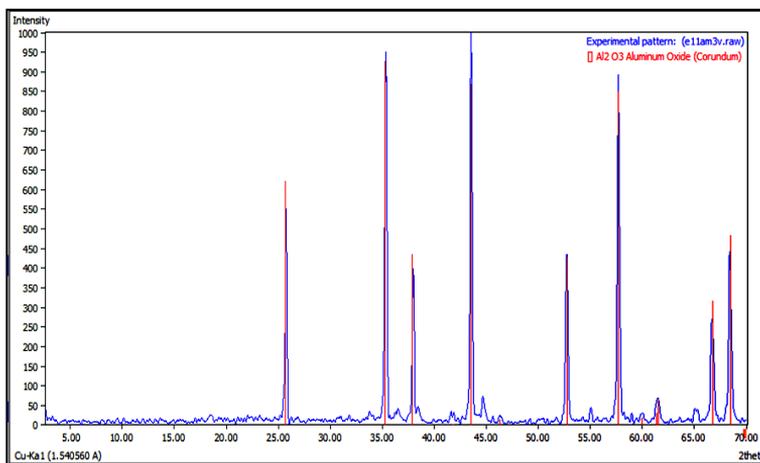


Figura 3.10. Patrón de difracción de la muestra $\text{Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ llevada a 1100°C 2h y su identificación.

La tarjeta de identificación de todas las muestras identificadas señala que se tiene $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum) con número de tarjeta 77-2135 del ICDD la cual fue obtenida de la base de datos del difractómetro que tiene cerca de 3000 compuestos inorgánicos [47]. El grupo espacial que representa a esta estructura cristalina es el R-3c (167) y parámetros de red: $a= 4.758 \text{ \AA}$ $b= 4.758 \text{ \AA}$ $c= 12.991 \text{ \AA}$; $\alpha: 90.0^\circ$, $\beta: 90.0^\circ$, $\gamma: 120.0^\circ$.

3.1.2.1 Patrones de difracción para las reacciones de co-precipitación y posterior tratamiento térmico a 1100°C.

La figura 3.11 muestra los patrones de difracción de las muestras $\text{Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$, $\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ y $\text{Al}_{1.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$ llevadas a 1100°C.

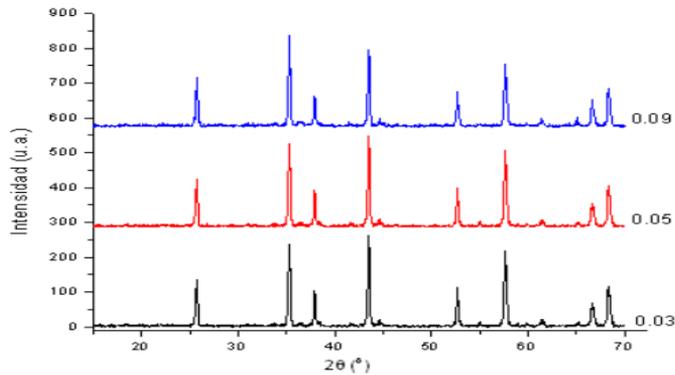


Figura 3.11. Patrones de difracción de las muestras de $\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, $x=0.03, 0.05$ y 0.09 a 1100°C.

Los tres patrones de difracción son muy similares pues muestran la misma fase cristalina, identificada por $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum). Como se puede observar en la figura 3.12 en donde se identifica el patrón de difracción de la muestra $\text{Al}_{1.097}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ llevada a 1100°C; se tomó este patrón de difracción por que es el mejor donde se observa la formación de la fase cristalina del corundum.

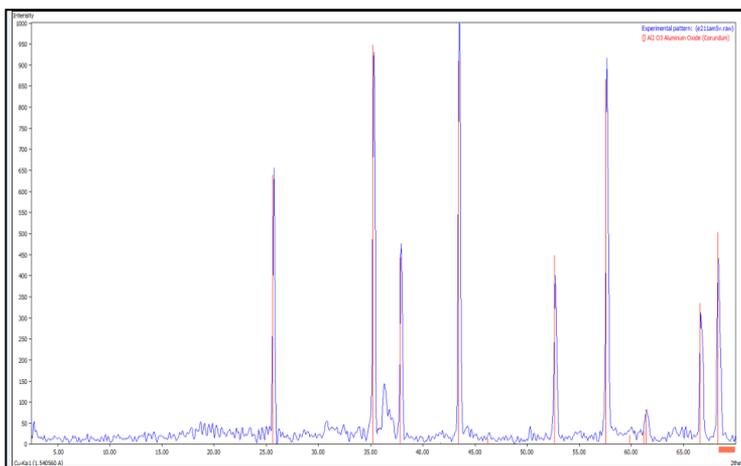


Figura 3.12. Patrón de difracción de la muestra $\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ llevada a 1100°C 2h y su identificación.

La tarjeta de identificación de todas las muestras identificadas señala que se tiene $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum) con número de tarjeta 77-2135 del ICDD la cual fue obtenida de la base de datos del difractómetro que tiene cerca de 3000 compuestos inorgánicos [47]. El grupo espacial que representa a esta estructura cristalina es el R-3c (167) y parámetros de red: $a = 4.758 \text{ \AA}$ $b = 4.758 \text{ \AA}$ $c = 12.991 \text{ \AA}$; $\alpha: 90.0^\circ$, $\beta: 90.0^\circ$, $\gamma: 120.0^\circ$.

La tarjeta de identificación se muestra en la figura 3.13.

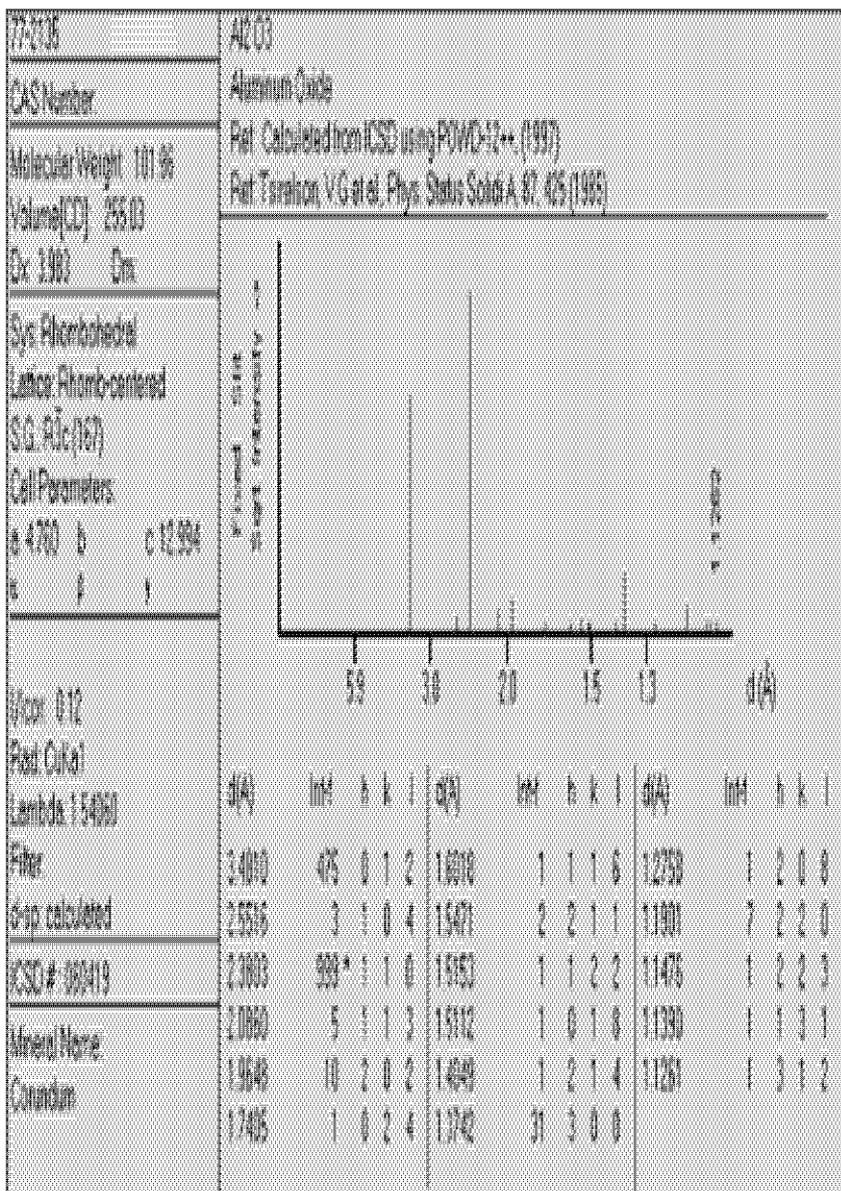


Figura 3.13. Tarjeta de identificación de α -Al₂O₃ (corundum).

➤ **Tamaño de partícula:**

Se determinó el tamaño de partícula de la muestra $Al_{1.097}Mn_{0.05}O_3$ obtenida por el métodos de co-precipitación y la muestra $Al_{1.95}Mn_{0.05}O_3$ obtenida por el método de estado sólido, por medio de la ecuación de Debye-Scherrer utilizando el programa X Powder, obtiene un tamaño promedio obtenido de todas las difracciones. Se seleccionaron estas dos muestras por presentar mayor cristalinidad y una mejor formación de la fase cristalina observadas en los patrones de difracción.

- Reacción en estado sólido:

$$\left(\frac{50.7 + 96.6 + 77.4 + 47.1 + 69.5 + 53 + 81.1 + 61.8}{8} \right) nm = 67.15nm$$

- Reacción de co-precipitación y posterior tratamiento térmico:

$$\left(\frac{50.6 + 51 + 78.1 + 58.3 + 56.4 + 58.5 + 57.3 + 49.8}{8} \right) nm = 57.5nm$$

Como se puede observar en los resultados obtenidos del tamaño de partícula, la reacción de co-precipitación y posterior tratamiento térmico tiene menor tamaño de partícula que la de la reacción en estado sólido, debido a que el rango del tamaño de partícula para la reacción de co-precipitación es de 1-100nm y para la reacción en estado sólido es de 1-1000nm.

En el apéndice 2 se explica cómo se obtiene el tamaño de partícula.

3.2 Espectros de absorción UV-visible.

La figura 3.14 muestra el espectro de absorción del compuesto Mn_2O_3 .

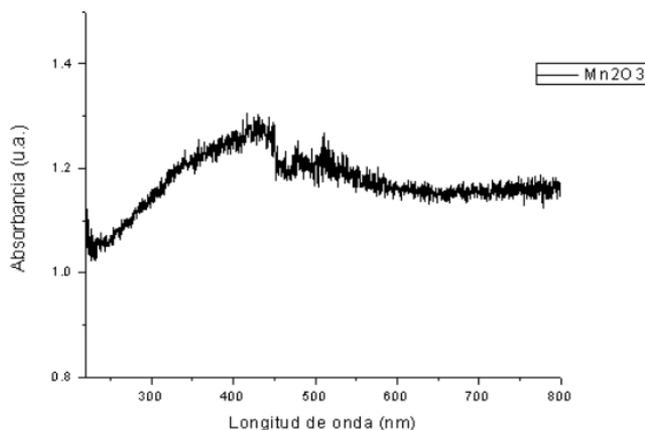


Figura 3.14. Espectro de absorción UV-visible de Mn_2O_3 .

Se obtuvo este espectro para comparar las bandas de absorción de Mn^{3+} con las muestras obtenidas en este trabajo. En la región visible (400-700 nm) se observan dos bandas de absorción ubicadas en 460 y 505 nm que corresponden a transiciones electrónicas del Mn^{3+} . El Mn^{3+} presenta configuración $3d^4$ que puede ser de alto spin $t_{2g}^3 e_g^1$ y de bajo spin t_{2g}^4 , generalmente se aprecia solo una transición electrónica que corresponde a la configuración de alto spin, y que se denota como: ${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$ la cual presenta distorsiones de Jahn Teller, en las cuales debido a la presencia de dos electrones en orbitales e_g presentan repulsión electrónica grande y dos enlaces Mn-O se estiran causando distorsión octaédrica generando que en la única banda de absorción aparezcan bandas muy pequeñas como se observa en este espectro [48].

3.2.1 Espectro de absorción UV-visible para las reacciones en estado sólido.

La figura 3.15 muestra el espectro de absorción de la muestra $\text{Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ obtenida por el método de reacción en estado sólido.

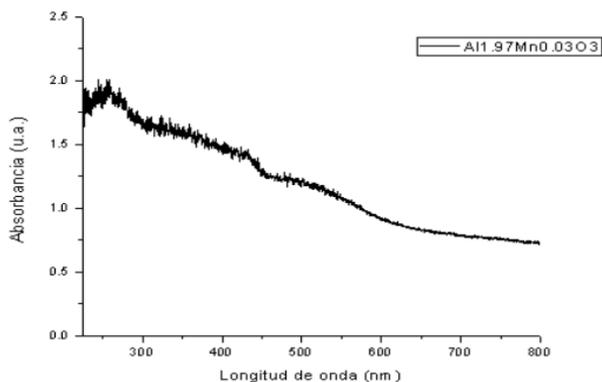


Figura 3.15. Espectro de absorción UV-visible de $\text{Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ a 1400°C .

En la región visible del espectro se observan dos bandas de absorción de baja intensidad ubicadas en 410 nm y 490 nm, que se asignan a la única transición que presenta el Mn^{3+} (${}^5\text{E}_g \leftarrow {}^5\text{T}_{2g}$)

La figura 3.16 muestra el espectro de absorción de la muestra $\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ a 1400°C .

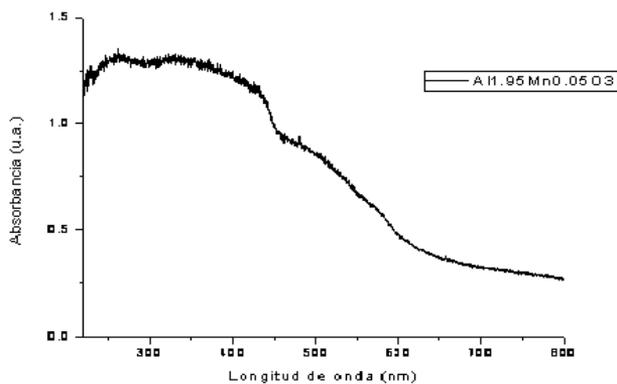


Figura 3.16. Espectro de absorción UV-visible de $\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ a 1400°C .

Se observan las mismas bandas de absorción pero más anchas ubicadas en 390 y 500 nm y cubren casi toda la región visible. Se asignan a la transición electrónica de Mn^{3+} en coordinación octaédrica.

La figura 3.17 muestra el espectro de absorción de la muestra $Al_{1.91}Mn_{0.09}O_3$ a $1400^{\circ}C$.

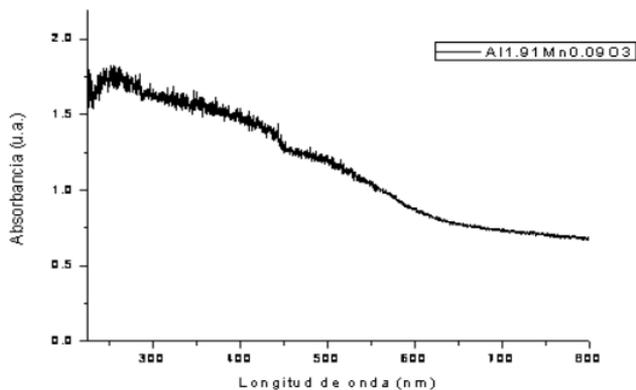


Figura 3.17. Espectro de absorción UV-visible de $Al_{1.91}Mn_{0.09}O_3$ a $1400^{\circ}C$.

En la región visible se observan las mismas dos bandas de absorción ubicadas en 390 y 500 nm, asignadas a la transición electrónica de Mn^{3+} en coordinación octaédrica.

3.2.2 Espectro de absorción UV-visible para las reacciones de co-precipitación y posterior tratamiento térmico.

La figura 3.18 muestra el espectro de absorción de la muestra $\text{Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ a 1100°C .

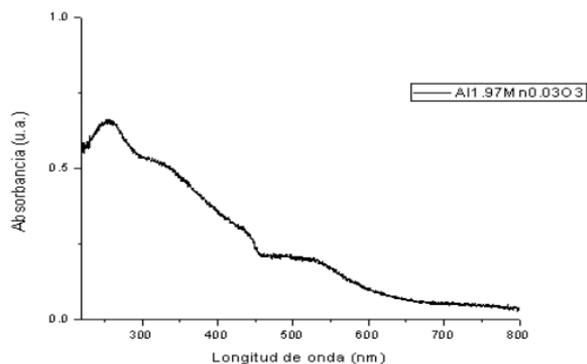


Figura 3.18. Espectro de absorción UV-visible de $\text{Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ a 1100°C .

Se aprecian dos bandas anchas de absorción ubicadas en 430 y 520 nm que corresponden a transición electrónicas de Mn^{3+} en coordinación octaédrica.

La figura 3.19 muestra el espectro de absorción de la muestra $\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ sintetizada a 1100°C 2h.

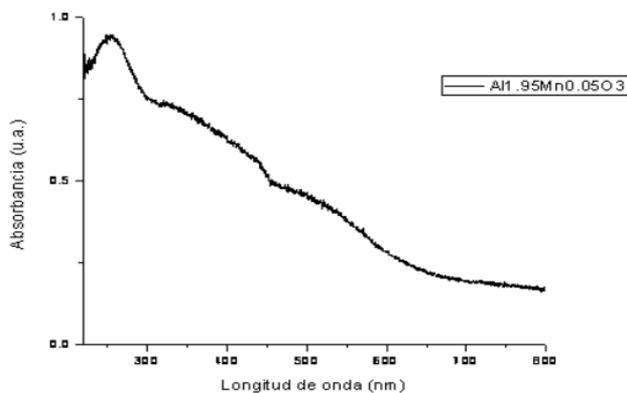


Figura 3.19. Espectro de absorción UV-visible de $\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ a 1100°C .

Aparecen dos bandas anchas de absorción, una ubicada en la región UV, a 350 nm y la otra ubicada en la región visible del espectro electromagnético ubicada en 520 nm, esta última empieza en 450 nm y termina en 600 nm y se asigna a la transición ${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$ del Mn^{3+} .

La figura 3.20 muestra el espectro de absorción de $Al_{1.91}Mn_{0.09}O_3$ sintetizado a $1100^\circ C$ 2h.

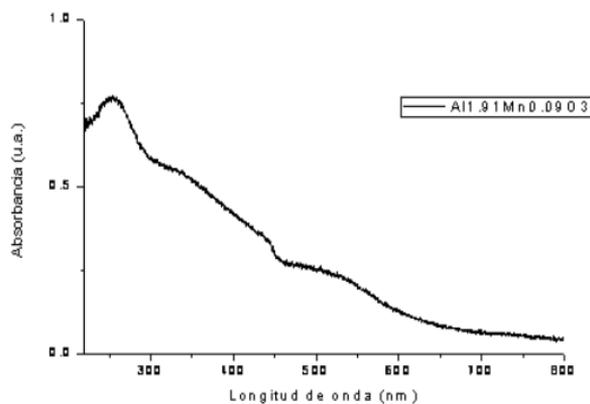


Figura 3.20. Espectro de absorción UV-visible de $Al_{1.91}Mn_{0.09}O_3$ a $1100^\circ C$.

La figura 3.20 muestra tres bandas de absorción, la primera ubicada en la región UV a 250 nm, asignada a transferencia de carga del O^{2-} al Mn^{3+} y las otra bandas ancha ubicada en la región visible centrada en 510 nm se asigna a la transición electrónica de Mn^{3+} .

3.3 CIE (Espacio de color).

Todas las muestras obtenidas mostraron color café de mayor a menor intensidad, para determinar sus propiedades colorimétricas se utilizó el método de CIELab. Los parámetros de color son L^* , a^* y b^* para los pigmentos como se muestra en la tabla 3.1, el campo de color café está gobernado por el parámetro b^* , L^* es la luminosidad del pigmento (valores cercanos a 100 son colores oscuros). La tabla 3.1 muestra los valores de L^* , a^* y b^* .

Tabla 3.1 Tabla de resultados de CIE.

	Concentración de Mn	Temperatura (°C)	L*	a*	b*
Reacción en estado sólido	0.03	1400	63.7	11.3	21.7
	0.05	1400	71.6	13.4	26.2
	0.09	1400	80.2	15.2	30.7
Reacción de co-precipitación	0.03	1100	76.1	5.7	9.1
	0.05	1100	86.5	5.7	15
	0.09	1100	88.4	7.7	16.3

Las siguientes figuras muestran fotografías convencionales de los pigmentos. La figura 3.21 corresponde al método de co-precipitación y posterior tratamiento térmico y la figura 3.22 a la reacción en estado sólido.



Figura 3.21. Pigmentos obtenidos por el método de co-precipitación y posterior tratamiento térmico; $\text{Al}_{1.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$, $\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ y $\text{Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$.



Figura 3.22. Pigmentos obtenidos por el método de reacción en estado sólido; $\text{Al}_{1.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$, $\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ y $\text{Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$.

Como se puede observar en las figuras 3.21 y 3.22 entre mayor sea la concentración de manganeso para la estequiometría $\text{Al}_2\text{xMn}_\text{x}\text{O}_3$, más fuerte es el color café que se obtiene.

3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

Para este método de caracterización se tomaron las muestras de $\text{Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ llevada a 1100°C por el método de co-precipitación y posterior tratamiento térmico; y $\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ llevada a 1400°C por el método de reacción en estado sólido, se seleccionaron estas muestras por presentar los mejores patrones de difracción.

La figura 3.23 muestra imágenes de microscopia electrónica de barrido de la muestra $\text{Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ preparada por el método de co-precipitación y posterior tratamiento térmico y llevada a 1100°C .

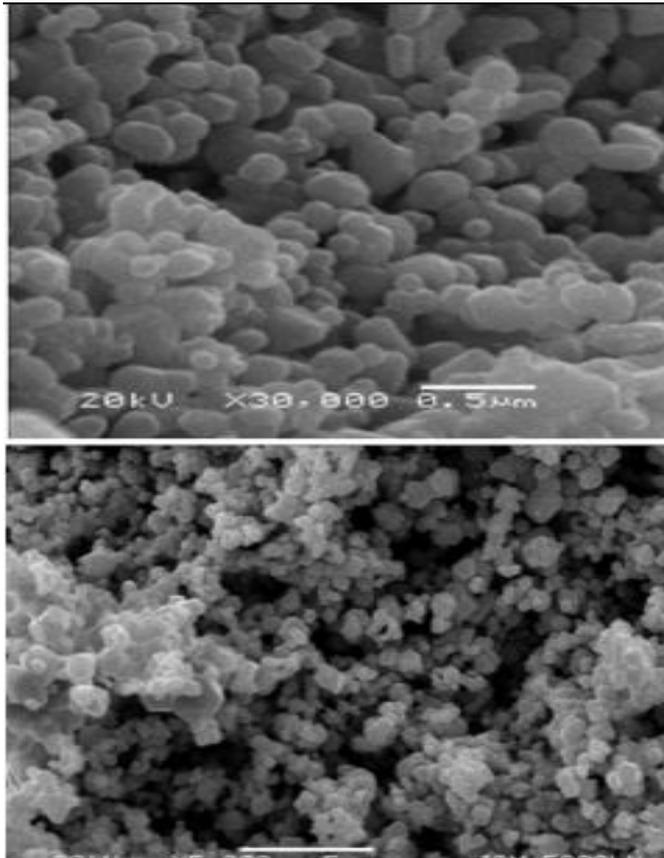


Figura 3.23. SEM del la muestra obtenida por co-precipitación de $\text{Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ a 1100°C .

Se observan partículas de forma aproximadamente esféricas y no presentan aglomeración por lo que presenta un mejor desempeño como pigmentos.

La figura 3.24 se muestra dos micrografías de la muestra $\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ obtenida mediante el método de reacción en estado sólido y llevada a 1400°C .

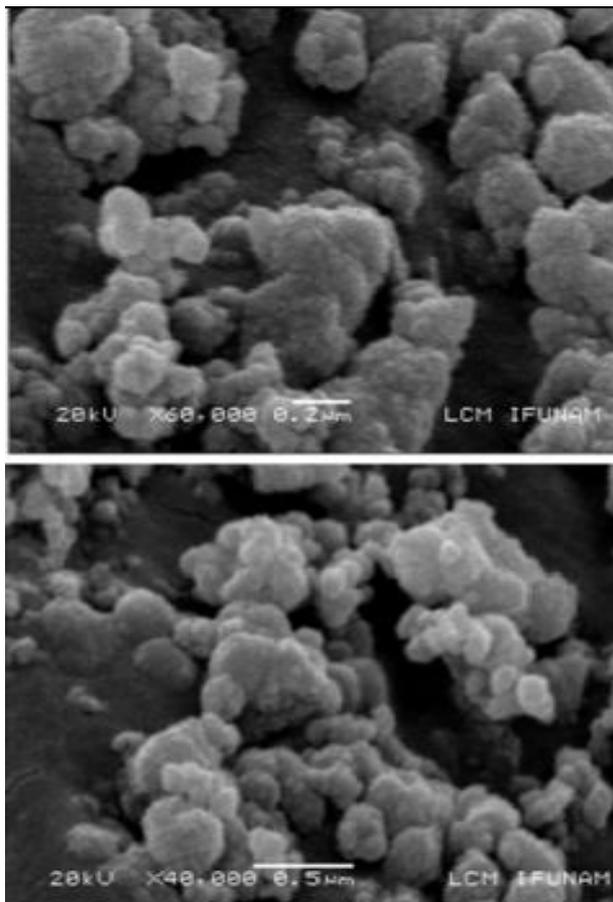


Figura 3.24. SEM de la muestra obtenida por el método de reacción en estado sólido de $\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ a 1400°C .

Se observan partículas grandes conformadas por partículas pequeñas aglomeradas, lo cual no favorece el buen desempeño del pigmento, tales aglomeraciones tienen forma esférica y un tamaño aproximado de $0.5 \mu\text{m}$.

CONCLUSIONES

Los métodos de co-precipitación de soluciones acuosas y el de reacción en estado sólido son adecuados para preparar las soluciones sólidas $\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ $x = 0.03$, 0.05 y 0.09 .

Con ambos métodos de síntesis se obtuvieron fases únicas de alúmina, obteniéndose tamaños de partícula menores, utilizando el método de co-precipitación.

Los pigmentos sintetizados mediante el método de reacción en estado sólido mostraron mayor aglomeración de partículas lo cual no favorece el buen desempeño de los pigmentos.

El sistema sintetizado por ambos métodos, mostró excelente estabilidad térmica, manteniendo su estructura cristalina así como su color, lo cual le permite aplicarse como pigmento cerámico.

La técnica de difracción de rayos X (método de polvos) resultó ser una excelente técnica en la identificación del sistema sintetizado, así como para determinar sus estructuras cristalinas.

Las propiedades colorimétricas de los pigmentos sintetizados se determinaron acertadamente con las técnicas de espectroscopia de UV-visible y del método CIE.

El mejor método de síntesis es el de co-precipitación de soluciones acuosas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Buxbaum, Industrial Inorganic Pigments, John Wiley & Sons, Germany, 1993.
- [2] Tilley, R., Color and the Optical Properties of Materials, John Wiley & Sons, 2000.
- [3] Sentance, B., Cerámica: sus técnicas tradicionales en todo el mundo, 1ª Edición, Editorial Nerea, España, 2008, 216 pp.
- [4] Santini, L., Colores y Pinturas, Estudio y Fabricación de los Pigmentos y su Empleo en la Elaboración de Pinturas de todas Clases, Editorial OSSÓ, Barcelona, España, 1951.
- [5] Monrós, G., Badenes, J. A., García, A., Tena, M. A., El Color de la Cerámica: Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica, Publicaciones de Universidad Jaume I, 3ª Edición, España, 2003.
- [6] Martos Macián, M., Cordoncillo Cordoncillo, E., Pigmentos cerámicos Universidad Jaume I, Departamento de Química Inorgánica, España, 2009, 267 pp.
- [7] Classification and Chemical description of the Complex Inorganic Colour Pigments. Dry Color Manufacturer's Association, Alexandria, VA, 1991, 23 pp.
- [8] XIETA, Colores y pigmentos cerámicos para pastas y esmaltes Xieta, www.xieta.com/index.php/es/.../colores-y-pigmentos-ceramicos-xieta, 8 de Abril del 2013, 15:00 hrs.
- [9] Euroresidentes, Nanotecnología y Nanociencia, www.euroresidentes.com/webmap_nanotecnologia.htm, 15 Junio 2013, 10:30 hrs.
- [10] Takeuchi N., Nanociencia y Nanotecnología, 1ª Edición, Editorial Fondo de Cultura Económica, México, D. F., 2008.
- [11] Zhang, L.D., Ouyang, D. X., Mo, C. M., Nanostruc.Mater. 8, 1997, 191 pp.
- [12] Varma, H. K., Mani T. V., Damodran, A. D., Characteristics of alumina powders prepared by spray-drying of boehmite sol, J. Am. Ceram. Soc. 77, 1994, 1597-1600 pp.

- [13] González-Viñas, W., L. Mancini, H., Ciencia de los materiales, 1ª Edición, Editoria Ariel S. A., España, 2003.
- [14] Ferrer Jiménez C., Amigó Borrás V., Tecnología de los materiales, 1ª Edición, Editorial Universidad Politécnica de Valencia, España, 2003.
- [15] F., Ashby Michael, R. H., Jones David, Materiales para ingeniería 1, Introducción a las propiedades, las aplicaciones y el diseño, Editorial Reverté S. A., Barcelona, España, 2008.
- [16] Morales Güeto J., Tecnología de los materiales cerámicos, Ediciones Diaz de Santos, Madrid, España, 2005, 370 pp.
- [17] Martinetti, R., Martinengo, P. C., Ravaglioli, A., Krajewski, A., Roncari, E., Proceedings of Third Euro-Ceramics, vol. 3, Faenza, EditriceIberica S. L., 1993, p 7.
- [18] Morales Güeto J., El proceso de elaboración cerámico, Ediciones Diaz de Santos, Madrid, España, 2012, 319 pp.
- [19] Boldyrev, V. V., Mechanical activation of solids and its application to technology, J. Chim. Phys., 1986, 821-829 pp.
- [20] Thiessen, K. P., On the origin of increased activity in mechanochemistry of solids, J. Chim. Phys., 1986, 717-724 pp.
- [21] Matteazzi, P. and Alcalá, M., Mechanomaking of Fe/Al₂O₃ and FeCr/Al₂O₃ nanocomposites: powders fabrication, Mater. Sci. Eng., 1997, 161-170 pp.
- [22] Meyer-Simon, E., Mann H., Ruecker A., Pink alumina pigments for ceramic products, US patent no. 3330678, 18 March 1967.
- [23] H. R. Christen, Fundamentos de la Química General e Inorgánica, 1ª Edición, Editorial Reverté, S. A., Barcelona, España, 1986, 843 pp.
- [24] Basolo, F., Johnson, R., Química de los compuestos de coordinación, Editorial Reverté, S. A., New York, USA, 1980, 177 pp.
- [25] West, A. R. "Introduction to solid state chemistry and its applications". Editorial John Wiley & Sons, Grea Britian. 1992.
Capítulo 2 Métodos de preparación.
Capítulo 3 Técnicas de caracterización.
Capítulo 10 Soluciones Sólidas

- [26] Shannon, R. D. and Prewitt, C. T., Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Cryst.*, 1969, 925-946 pp.
- [27] Douglas, B. E., McDaniel D. H., Alexander J. J., *Conceptos y modelos de química inorgánica*, 2ª Edición, Editorial Reverté, S. A., New York, USA, 1994,
- [28] E. Huheey J., A. Keiter E., L. Keiter R., *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*, 4ª Edición, Editorial Harla México, Oxford University Press, 1997.
- [29] Cotton, F. A., Wilkinson G., F. R. S., *Química Inorgánica Avanzada*, 5ª Edición, Editorial Limusa, México, D. F., 1978, 1159 pp.
- [31] Ricceri, R., Ardizzone, S., Baldi, G., Matteazzi, P., "Ceramic pigments obtained by sol-gel techniques and by mechanochemical insertion of color centers in Al_2O_3 host matrix", *Journal of the European Ceramic Society*, 29 May 2001:22, 629-637 pp.
- [32] López-Navarrete, E., Caballero, A., González-E., Ocaña, M., "Chemical state and distribution of Mn ions in Mn-doped $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ solid solutions prepared in the absence and the presence of fluxes", *Journal of the European Ceramic Society*, 15 de November 2003:24, 3057-3062 pp.
- [33] Cullity, B. D., "Elements of X Ray Diffraction", Natural Sciences, Addison-Wesley, 1956.
- [34] Brown, G., *The X-Ray Identification and cristal structure of clay minerals*, London, 1961, 354-363 pp.
- [35] Bonin, D., Kaiser, P., Fretigny, C. and Desbarres, J., In *Structures Fines d'Absorption des Rayons Xen Chimie*, Vol. 3, ed. H. Dexpert, A. Michalowicz and M. Verdaguer, Orsay, 1989.
- [36] Rodríguez Gallego M., *Difracción de Rayos X*, Editorial Alhambra, México, 1988, 72-76, 81-88 y 119-124 pp.
- [37] López-Navarrete E., Ocaña M., "Aerosol-derived Mn-doped Al_2O_3 pink pigments prepared in the absence of fluxes", *Dyes and Pigments*, 16 de November 2003:61, 279-286 pp.

- [38] Norton, F. H., "Fine ceramic: Technology and applications", New York, USA. McGraw-Hill Inc., 1970.
- [40] Sheethu, J., Mundlapudi Lakshmi pathi, R., "Lanthanum- strontium copper silicates as intense blue inorganic pigments with high near- infrared reflectance", Chemical Sciences and Technology Division, National Institute for Interdisciplinary Science and Technology, 22 de Septiembre 2004: 695 019, 15pp.
- [41] C.I.E., Recommendations on uniform color spaces, color difference equation, psychometrics color terms. Supplement no. 2 of C.I.E. Publ. no. 15 (EI-1.31), 1971, Paris: Bureau Central de la C.I.E.; 1978.
- [42] Hernández, T., Bautista, C., Martín, P., "Synthesis and thermal evolution of Mn-doped alumina nanoparticles by homogeneous precipitation with urea", Materials Chemistry and Physics, 3 January 2005:92, 366-372 pp.
- [43] Li J., Pan Y., Xiang C., Ge Q., Guo J., "Low temperature synthesis of ultrafine α -Al₂O₃ powder by a simple aqueous sol-gel process", Ceramics International, 20 April 2005:32, 587-591 pp.
- [44] Boldyrev, V. V., "Mechanical activation of solids and its application to technology", J. Chemical, Phys., 1986, 83, 821-829 pp.
- [46] Burns Ralph, A., "Fundamentals of chemistry", Prentice Hall, USA, 1995, 543 pp.
- [47] International Centre for Diffraction Data, 12 Campus Boulevard, Newton Square, PA 19073-3273 USA.
- [48] Klokishner L., S., Chan- Thaw, C. E., Jentoft, F. C., Schlögl, R., "Redox properties of manganese-containing zirconia solid solution catalysts analyzed by in situ UV-vis spectroscopy and crystal field theory", J. Phys. Chem. A., May 27, 2011, 115(28), 8100-8112 pp.

APÉNDICE 1

- Reacciones de co-precipitación y posterior tratamiento térmico:

Tabla 1. Masas moleculares de los reactivos para las reacciones de co-precipitación y posterior tratamiento térmico.

Reactivos	MM (g/mol)
$\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	125.84
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	241.43
Al*	28.9815
Mn*	54.93
O*	15.99

* Pesos moleculares de los elementos de la tabla periódica.

Para las tres reacciones mostraron el mismo pH antes y después de añadir el hidróxido de amonio como se indica en la tabla 2:

Tabla 2. pH's de las tres reacciones de co-precipitación y posterior tratamiento térmico.

	pH sin NH_4OH	pH con NH_4OH
$\text{Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$	4	9
$\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$	4	9
$\text{Al}_{1.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$	4	9

- Para la concentración de 0.03 de manganeso.



Masa molecular de la alúmina:

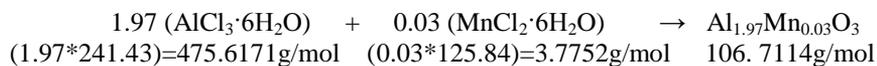
Al (28.9815 g/mol)*(1.97)

Mn (54.93 g/mol)*(0.03)

O (15.99 g/mol)*(3)

$$\Sigma = 106.7114 \text{ g/mol}$$

Reacción que se efectúa:



Para 1g de producto de final:

Al:

$$Xg. de AlCl_3 = \frac{475.6171 \text{ g de } AlCl_3 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol}} * \frac{1 \text{ mol}}{106.7114 \text{ g de } Al_{1.97}Mn_{0.03}O_3}$$

* 1 g de $Al_{1.97}Mn_{0.03}O_3 = 4.4570 \text{ g de } AlCl_3$

Mn:

$$Xg. de MnCl_2 = \frac{3.7752 \text{ g de } MnCl_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol}} * \frac{1 \text{ mol}}{106.7114 \text{ g de } Al_{1.97}Mn_{0.03}O_3}$$

* 1 g de $Al_{1.97}Mn_{0.03}O_3 = 0.0353 \text{ g de } MnCl_2$

► Para la concentración de 0.05 de manganeso.



Masa molecular de la alúmina:

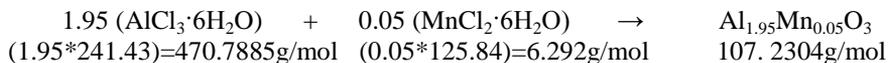
$$Al \quad (28.9815 \text{ g/mol}) * (1.95)$$

$$Mn \quad (54.93 \text{ g/mol}) * (0.05)$$

$$O \quad (15.99 \text{ g/mol}) * (3)$$

$$\Sigma = 107.2304 \text{ g/mol}$$

Reacción que se efectúa:



Para 1g de producto de final:

Al:

$$Xg. de AlCl_3 = \frac{470.7885 \text{ g de } AlCl_3 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol}} * \frac{1 \text{ mol}}{107.2304 \text{ g de } Al_{1.95}Mn_{0.05}O_3}$$

* 1 g de $Al_{1.95}Mn_{0.05}O_3 = 4.3904 \text{ g de } AlCl_3$

Mn:

$$Xg. de MnCl_2 = \frac{6.292 \text{ g de } MnCl_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol}} * \frac{1 \text{ mol}}{107.2304 \text{ g de } Al_{1.95}Mn_{0.05}O_3}$$

* 1 g de $Al_{1.95}Mn_{0.05}O_3 = 0.0586 \text{ g de } MnCl_2$

- Para la concentración de 0.09 de manganeso.



Masa molecular de la alúmina:

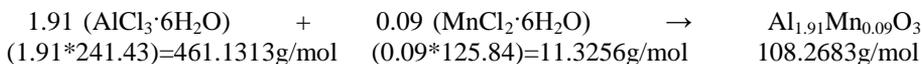
$$\text{Al} \quad (28.9815 \text{ g/mol}) \cdot (1.91)$$

$$\text{Mn} \quad (54.93 \text{ g/mol}) \cdot (0.09)$$

$$\text{O} \quad (15.99 \text{ g/mol}) \cdot (3)$$

$$\Sigma = 108.2683 \text{ g/mol}$$

Reacción que se efectúa:



Para 1g de producto de final:

Al:

$$X_{g. \text{ de } \text{AlCl}_3} = \frac{461.1313 \text{ g de } \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{108.2683 \text{ g de } \text{Al}_{1.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3}$$

$$* 1 \text{ g de } \text{Al}_{1.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3 = 4.2591 \text{ g de } \text{AlCl}_3$$

Mn:

$$X_{g. \text{ de } \text{MnCl}_2} = \frac{11.3256 \text{ g de } \text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{108.2683 \text{ g de } \text{Al}_{1.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3}$$

$$* 1 \text{ g de } \text{Al}_{1.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3 = 0.1046 \text{ g de } \text{MnCl}_2$$

- Reacciones en estado sólido:

Tabla 3. Masas moleculares de los reactivos para las reacciones en estado sólido.

Reactivos	MM (g/mol)
Mn ₂ O ₃	157.87
Al ₂ O ₃	101.96
Al*	28.9815
Mn*	54.93
O*	15.99

* Masas atómicas de los elementos de la tabla periódica.

En esta reacción se tiene 2 aluminio por lo tanto se hace una relación para saber cuando se debe de producir de aluminio para obtener el producto.

► Para la concentración de 0.03 de manganeso.



Masa molecular de la alúmina:

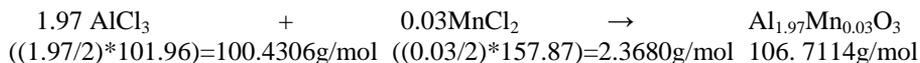
$$\text{Al} \quad (28.9815 \text{ g/mol}) \cdot (1.97)$$

$$\text{Mn} \quad (54.93 \text{ g/mol}) \cdot (0.03)$$

$$\text{O} \quad (15.99 \text{ g/mol}) \cdot (3)$$

$$\Sigma = 106.7114 \text{ g/mol}$$

Reacción que se efectúa:



Para 2g de producto de final:

Al:

$$X \text{ g. de AlCl}_3 = \frac{100.4306 \text{ g de AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{106.7114 \text{ g de Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3}$$

$$* 2 \text{ g de Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3 = 1.8822 \text{ g de AlCl}_3$$

Mn:

$$X \text{ g. de MnCl}_2 = \frac{2.3680 \text{ g de MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{106.7114 \text{ g de Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3}$$

$$* 2 \text{ g de Al}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3 = 0.0443 \text{ g de MnCl}_2$$

► Para la concentración de 0.05 de manganeso.



Masa molecular de la alúmina:

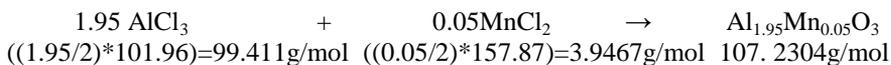
$$\text{Al} \quad (28.9815 \text{ g/mol}) \cdot (1.95)$$

$$\text{Mn} \quad (54.93 \text{ g/mol}) \cdot (0.05)$$

$$\text{O} \quad (15.99 \text{ g/mol}) \cdot (3)$$

$$\Sigma = 107.2304 \text{ g/mol}$$

Reacción que se efectúa:



Para 2g de producto de final:

Al:

$$Xg. \text{ de AlCl}_3 = \frac{99.411 \text{ g de AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol}} * \frac{1 \text{ mol}}{107.2304 \text{ g de Al}_{1.95} \text{Mn}_{0.05} \text{O}_3}$$

* 2 g de Al_{1.95}Mn_{0.05}O₃ = 1.8541 g de AlCl₃

Mn:

$$Xg. \text{ de MnCl}_2 = \frac{3.9467 \text{ g de MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol}} * \frac{1 \text{ mol}}{107.2304 \text{ g de Al}_{1.95} \text{Mn}_{0.05} \text{O}_3}$$

* 2 g de Al_{1.95}Mn_{0.05}O₃ = 0.0736 g de MnCl₂

► Para la concentración de 0.09 de manganeso.



Masa molecular de la alúmina:

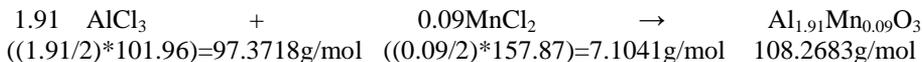
Al (28.9815 g/mol)*(1.91)

Mn (54.93 g/mol)*(0.09)

O (15.99 g/mol)*(3)

$$\Sigma=108.2683 \text{ g/mol}$$

Reacción que se efectúa:



Para 2g de producto de final:

Al:

$$Xg. \text{ de AlCl}_3 = \frac{97.3718 \text{ g de AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol}} * \frac{1 \text{ mol}}{108.2683 \text{ g de Al}_{1.91} \text{Mn}_{0.09} \text{O}_3}$$

* 2 g de Al_{1.91}Mn_{0.09}O₃ = 1.7987 g de AlCl₃

Mn:

$$Xg. de MnCl^2 = \frac{7.1041 g de MnCl^2 \cdot 6H^2O}{1 mol} * \frac{1 mol}{108.2683 g de Al^{1.91} Mn^{0.09} O^3}$$
$$* 2 g de Al^{1.91} Mn^{0.09} O^3 = 0.1312 g de MnCl^2$$

APÉNDICE 2

Determinación del tamaño de partícula.

El tamaño de partícula se determina mediante la ecuación de Debye-Scherrer aplicándola a los picos de difracción.

$$\mathcal{T} = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos\theta}$$

Donde:

K: es una constante que da el equipo de difracción de rayos X y tiene un valor de 0.9
 λ : es la longitud de onda con la que trabaja el equipo de difracción de rayos X y tiene un valor de 1.5406 Å.

β : es el ancho del pico en radianes.

θ : es el valor de la mitad del ángulo de incidencia

Se determinan los valores para todos los picos del patrón de difracción o difractograma de la muestra, posteriormente se obtiene un promedio.

El programa X-Powders requiere del archivo de XRD obtenido del Difractómetro y realiza estos cálculos a través de la ec. De Debye-Scherrer.

Se utiliza para calcular el tamaño del dominio coherente (sin corrección de “Strain”) a partir del perfil de una sola reflexión (λ se supone monocromática):

$$\text{Size}(\mu\text{m}) = K \cdot \lambda(\text{Å}) / (10 \cdot B_{\text{sample}} \cdot \cos\theta_0)$$

El tamaño del dominio coherente “Size(μm)” suele expresarse en nanómetros (de ahí el 10 que aparece en el denominador). λ (Å) es la longitud de onda de la radiación monocromática y θ_0 es el ángulo central de la reflexión.

La anchura de la reflexión B_{sample} puede ser FWHM o la anchura integrada β expresada en ambos casos en radianes. Cuando se conozca la función instrumental, $B^{(1+\gamma)}_{\text{sample}}$ puede ser obtenida mediante la relación $B^{(1+\gamma)}_{\text{sample}} = B^{(1+\gamma)}_{\text{total}} - B^{(1+\gamma)}_{\text{Instr}}$. En otro caso se supone que $B^{(1+\gamma)}_{\text{sample}} = B^{(1+\gamma)}_{\text{total}}$. γ es un parámetro afinable que es calculado automáticamente por X Powder.

K es una constante experimental ($0.8 > K > 1.1$) que es diferente cuando se usa FWHM ó β . X Powder calcula opcionalmente su valor, aunque generalmente usa $K = 1$.

Para medir el tamaño del dominio coherente con este método mediante X Powder se

usa el botón  o la orden Strain and X-size del menú de la pantalla principal. Una vez en la pantalla, se pulsa con el botón izquierdo del ratón sobre , o sencillamente cerca de alguna reflexión y se obtiene el ajuste del perfil a una función

“pseudo voigt”, como se muestra en la figura 1. Es conveniente realizar una correcta eliminación del componente $K\alpha_2$ e incluso una interpolación “Spline” antes de iniciar los cálculos. La función instrumental también debe estar ajustada correctamente si se desean obtener resultados expresados con valores absolutos, que puedan ser comparados con los de otros laboratorios. La sustracción de fondo no es conveniente realizarla a menos que los difractogramas sean de muy baja calidad. En todo caso, la sustracción de fondo no debe ser demasiado “agresiva”.

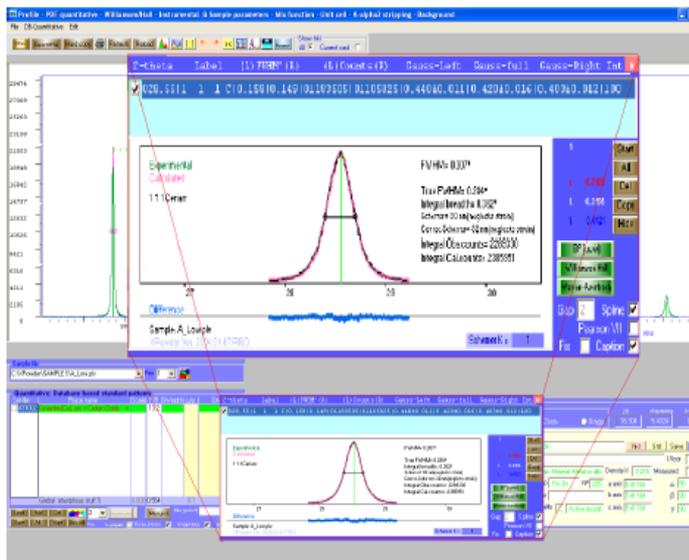


Figura 1.

Los datos que aparecen en pantalla cuando se pulsa cerca de la reflexión son los siguientes:

- Situación y valor del máximo del perfil (columna “2-theta”)
- Etiqueta del perfil. Si el objeto “Matching” está activo, se mostrará el hkl de la reflexión (Columna “Label”). En caso contrario se mostrará 2θ .
- Valores de “FWHM” expresados en grados de 2θ , tanto por la derecha (R) como por la izquierda (L) (Columnas “(L)”, “FWHM”, “(R)”)
- Componentes gaussianos de las funciones ajustadas por la derecha y por la izquierda, así como el error de esos valores (Columnas “Gauss-left”, “Gauss-full” y “Gauss-Right”). Los estadísticos para los valores izquierdo,

completo y derecho también se muestran a la derecha del gráfico con colores rojo, blanco y azul respectivamente.

- Dibujos de la función ajustada y de diferencias (color azul).
- Valor y dibujo de FWHM experimental.
- Valor de FWHM corregido (True FWHM) para la función instrumental (la función instrumental debe calcularse para cada difractor y tipo de registro. Si no se ha calculado, el programa usa los últimos valores disponibles).
- Valor de la “anchura integrada” (“Integral Breadth”) en $2\theta^\circ$.
- Valor de tamaño de mosaico en nm sin corrección instrumental (“Scherrer”). Se utiliza $K=1$ y no se tiene en cuenta el ensanchamiento del perfil debido al “Strain”.
- Valor de tamaño de mosaico en nm con corrección instrumental (“Corr Scherrer”). Se utiliza $K=1$ y no se tiene en cuenta el ensanchamiento del perfil debido al “Strain”.
- Valor de la intensidad integrada del pico para la función experimental (Integral Obs. Counts).
- Idem para la función calculada (Integral Cal. Counts).

Si se marca la casilla Fix la posición del máximo del perfil quedará fijada en el ángulo 2θ exacto donde se ha efectuado el “clic” con el ratón. En otro caso, el programa se encarga de hallar la posición del máximo.

Si se marca la casilla Pearson VII, se afinará el exponente p de la función general de distribución.

Si se marca la casilla Spline, se interpolarán virtualmente datos experimentales mediante un ajuste cúbico y se obtendrá la posición del máximo con mayor precisión.

La casilla Gap contiene el intervalo a izquierda y derecha del máximo que será utilizado en el ajuste de las funciones de distribución.

Si la casilla Caption se desmarca, no aparecerá ningún comentario en el gráfico.

- ▶ El botón Start permite iniciar una nueva lista de medidas. Se utiliza cuando se cambian opciones experimentales o cuando se inicia el cálculo de funciones especiales tales como el ajuste de funciones de Caglioti (del

difractómetro o de la muestra). También cuando se inicia un cálculo de funciones de *Williamson-Hall*.

- ▶ El botón All permite seleccionar todos los perfiles de la lista de cabecera para cálculos posteriores (Caglioti, Williamson-Hall, por ejemplo).
- ▶ El botón Del permite borrar el perfil activo de la lista (banda azul).
- ▶ El botón Copy pasa el gráfico al portapapeles.
- ▶ El botón Hide oculta la herramienta. Equivale a pulsar de nuevo el botón .
- ▶ El botón Rejet profile elimina de la lista general el último ajuste.
- ▶ El botón B^2 [uvw] calcula la función de Caglioti de la muestra. Si esta es un patrón de muy alta cristalinidad, permite el ajuste de la función instrumental (ver capítulo 11).
- ▶ El botón Williamson-Hall realiza el cálculo de tamaño de mosaico y “Strain” según el método de *Williamson-Hall*.
- ▶ El botón Warren-Averbach equivale al  y accede a una pantalla especial donde están las herramientas necesarias para efectuar cálculos de tamaños de mosaico y “Strain” por métodos de “Warren-Averbach” así como de distribuciones “Log-normal”. Este botón conlleva la recarga de los datos originales del difractograma, por lo que se anulan todas las operaciones llevadas a cabo con anterioridad, tales como sustracción de fondo, $K\alpha_2$ “stripping”, etc.

Los resultados quedan recogidos detalladamente en el “Log file” de la sesión para cada uno de los perfiles analizados en la sesión de trabajo.