



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**“SÍNTESIS Y PROPIEDADES ÓPTICAS DEL SILICATO
DE ZINC DOPADO CON COBALTO (II) Y SUS
APLICACIONES COMO PIGMENTO CERÁMICO”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADA EN QUÍMICA**

PRESENTA:

NOHEMI NAVARRETE MONTIEL

ASESOR(A): DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2016



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.



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

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

**M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE**

**ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO
Jefe 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 comunicar a usted que revisamos el: **Tesis y Examen Profesional**

Síntesis y propiedades ópticas del silicato de zinc dopado con cobalto (II) y sus aplicaciones como pigmento cerámico.

Que presenta la pasante: **Nohemi Navarrete Montiel**
Con número de cuenta: **307247081** para obtener el Título de la carrera: **Licenciatura de 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 HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 18 de Abril de 2016.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	<u>Dra. Ana Leticia Fernández Osorio</u>	
VOCAL	<u>M. en C. Ofelia Vega Vázquez</u>	
SECRETARIO	<u>M. en C. María del Rosario Rodríguez Hidalgo</u>	
1er. SUPLENTE	<u>Dra. Esther Agacino Valdés</u>	
2do. SUPLENTE	<u>Dra. Sandy María Pacheco Ortín</u>	

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

Agradecimientos

Gracias Dios por darme tanto en la vida, por permitirme concluir esta etapa tan importante a lado de todas las personas que amo.

Con todo mi amor, respeto y admiración doy gracias a mis Padres por darme todo su amor, apoyo, cariño, comprensión, en fin; me han dado todo lo que son y tienen de forma incondicional para que salga adelante siempre. Gracias mami por creer en mí, por decirme siempre que las cosas si se pueden lograr; gracias papi porque siempre nos has impulsado a alcanzar lo que queremos.

Gracias a mis Hermanos por su apoyo y amor, porque siempre han sido mi guía en la vida y no tengo palabras para describir cuanto los amo. Con la ayuda de dios, esfuerzo y dedicación vamos a salir adelante juntos.

Gracias mi familia Navarrete; tías, tíos, primas y primos por todo el infinito apoyo que nos han dado, porque siempre han estado presentes en los momentos difíciles. Gracias a mi tía Lucí por todo el apoyo que nos has dado siempre, por acompañarnos siempre cuando más te necesitamos.

Gracias Ulises por todo el apoyo que me has dado, por tu cariño, comprensión, paciencia, afecto, porque siempre estás en los momentos oportunos. Gracias por tus horas de espera, por todos los sacrificios que has hecho por mí, porque me has ayudado tanto para terminar la carrera. Que dios te bendiga siempre.

Gracias a la Doctora Ana Leticia, porque no me alcanzarían las palabras para agradecerle infinitamente todo su tiempo, apoyo y dedicación que me ha brindado para la realización de este trabajo. Muchas Gracias Doctora por compartirme sus conocimientos, es usted una gran persona; tanto en lo profesional y personal la admiro mucho, y le considero un gran afecto.

Gracias a la M.C. Claudia y próxima Doctora por sus consejos y apoyo durante mi estancia en el laboratorio de química de materiales cerámicos.

Un especial agradecimiento a mis sinodales; M.C. Ofelia Vega Vázquez, M.C. María del Rosario Rodríguez Hidalgo, Dra. Esther Agacino Valdés y Dra. Sandy María Pacheco Ortín; por su tiempo, dedicación, comprensión y asesoramiento en la revisión de este trabajo.

Gracias a la UNAM y a la FES-Cuautitlán por darme la oportunidad de formarme académicamente en sus instalaciones, por ser mi alma mater.

“Por mi raza hablara el espíritu”

Dedicatorias

Dedico este trabajo a mis Padres y Hermanos porque siempre han sido mí impulso para salir adelante, uds. son mi motivación, mis ganas, mis anhelos de vivir cada día y son las personas que más amo en este mundo.

Mami este es el resultado de nuestro trabajo de toda la vida, de tu amor, paciencia, dedicación, entrega, compromiso, sacrificios, en fin de todo lo que me has dado incondicionalmente. Eres la persona más fuerte que conozco, porque nunca te rindes.

Papi este trabajo lo hemos hecho con esmero y dedicación, porque siempre nos has guiado a ser mejores cada día y jamás olvidar que podemos alcanzar nuestras metas.

Má, Pá los admiro mucho, que dios los bendiga.

A mis hermanitos queridos porque siempre han sido mi guía en la vida, los amo con todo mi corazón. Hermano, eres un ejemplo de fortaleza para mí. Hermanita, las cosas si se pueden lograr, siempre con esmero y dedicación, muchas de las cosas que se tú me las has enseñado.

Micky, Julio: son grandes personas, que dios los bendiga.

A Bibianita y Rosita porque son tan adorables, las quiero muchísimo.

ÍNDICE

Glosario de términos	1
Resumen	3
Objetivos.....	5
Objetivo general:.....	5
Objetivos particulares:	5
Hipótesis	6
Capítulo 1 Antecedentes.....	7
1.1 Aspectos generales de los pigmentos cerámicos	7
1.1.1 Historia.....	7
1.1.2 Definición de pigmento.....	8
1.1.3 Principales usos	8
1.2 Propiedades de los pigmentos.....	9
1.2.1 Composición química.....	9
1.2.2 Tamaño y morfología de partícula	9
1.3 Clasificación de los pigmentos cerámicos	11
1.3.1 Pigmentos azules	12
1.4 Propiedades del cobalto	13
1.5 Silicato de zinc o Willemita - Zn_2SiO_4	14
1.5.1 Propiedades físicas y químicas.....	14
1.5.2 Estructura cristalina de Zn_2SiO_4	15
1.5.3 Aspectos generales del Zn_2SiO_4 dopado con Co(II).....	17
1.6 Soluciones sólidas.....	18
1.6.1 Soluciones sólidas sustitucionales.....	19
1.6.2 Soluciones sólidas intersticiales	20
1.7 El color.....	21
1.7.1 Teoría del color	21
1.7.2 Naturaleza de la luz.....	22
1.7.3 Interacciones de la luz con la materia	22
1.7.4 Absorción de la luz y colores complementarios.....	23
1.7.5 Absorción a nivel molecular	25
1.8 Teoría de Campo Cristalino	26
1.8.1 Campo cristalino octaédrico.....	27
1.8.2 Campo cristalino tetraédrico	28

1.9	Transiciones Electrónicas	29
1.10	Métodos de preparación.....	31
1.10.1	Sol-Gel	31
1.10.2	Reacción en Estado Sólido.....	33
Capítulo 2 Desarrollo Experimental.....		36
2.1	Material, reactivos y equipo	36
2.2	Síntesis del $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ para $x = 0, 0.03, 0.06$ y 0.09 mediante el método de Sol-Gel.....	39
2.3	Síntesis del $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ para $x = 0.03, 0.06$ y 0.09 mediante el método de Reacción en Estado Sólido (Método Cerámico).....	43
2.4	Aplicación de los pigmentos sobre porcelanas	45
Capítulo 3 Resultados y Discusión		47
3.1	Sistema $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ para $x = 0, 0.03, 0.06$ y 0.09 preparado mediante el método de Sol – Gel.....	47
3.1.1	Patrones de difracción de las muestras obtenidas	47
3.1.2	Espectros de Absorción UV-Visible	52
3.1.3	Determinación del color por el método CIE	55
3.1.4	Imágenes de SEM.....	56
3.1.5	Pigmentos obtenidos y rendimiento	57
3.1.6	Pruebas de los pigmentos sobre porcelana.....	58
3.2	Sistema $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ para $x = 0.03, 0.06$ y 0.09 preparado mediante el método de Reacción en Estado Sólido.....	59
3.2.1	Patrones de difracción de las muestras obtenidas	59
3.2.2	Espectros de Absorción UV-Visible	62
3.2.3	Determinación del color por el método CIE	64
3.2.4	Imágenes de SEM.....	65
3.2.5	Pigmentos obtenidos y rendimiento	66
3.2.6	Pruebas de los pigmentos sobre porcelana.....	67
Conclusiones.....		69
Referencias		71
Anexo I. Cristalografía.....		78
Anexo II. Cálculos estequiométricos		80
Anexo III. Técnicas de caracterización		83
Anexo VI. Tarjetas de identificación		89

Glosario de términos

<i>Término</i>	<i>Significado</i>
Å	Angström (1×10^{-10} m).
°C	Grados Celsius.
CCC	Cúbica centrada en caras.
CIE	Comission Internationale de l'Éclairage (Comisión Internacional de Iluminación).
Co ²⁺	Ion cobalto.
DCMA	Dry Color Manufacturers Association.
DIN	Deustcher Industrie Normen (Normas de la Industria Alemana), es el Instituto Alemán para la Estandarización.
DRX	Difracción de Rayos X.
d.C.	Después de Cristo.
EECC	Energía de estabilización de campo cristalino.
eV	Electro volt.
g	Gramo.
g	<i>Gerade</i> , palabra alemana que significa igual, la cual hace referencia al centro de inmersión en complejos como los de simetría octaédrica. Se emplea para nombrar orbitales moleculares t_{2g} y e_g .
ISO	International Organization for Standardization (Organización Internacional para la Estandarización).
J	Joule.
kJ	Kilo Joule.
m	Metro.
min	Minuto.

mL	Militro.
mm	Milímetro.
μm	Micrómetro (1×10^{-6} m).
nm	Nanómetro (1×10^{-9} m).
pm	Picómetro (1×10^{-12} m).
$R\bar{3}$	Romboédrico con 3 ejes de inversión rotatoria (grupo espacial).
RD	Reflectancia difusa.
s	Segundo.
SEM	Scanning Electron Microscope (Microscopía electrónica de barrido).
Sil.Na	Silicato de sodio.
TCC	Teoría de campo cristalino.
TEOS	Tetraetilortosilicato.
TEV	Teoría de enlace valencia.
<i>u</i>	Ungerade, palabra alemana que significa desigual.
Uv-Vis	Ultravioleta-Visible.
Zn^{2+}	Ion zinc.
ΔE	Diferencia de energía entre los orbitales de alta y baja energía.
λ	Longitud de onda.

Resumen

Los pigmentos inorgánicos comerciales poseen un tamaño de partícula ubicado entre 1-30 μm , en su mayoría son óxidos, sulfuros, carbonatos y silicatos. Se aplican en pinturas, barnices, plásticos, vidrio, colores para artistas, tintas de impresoras para papel y textiles, decoración de pieles, materiales de construcción, cerámica, imitación de pieles, pisos, caucho, papel, cosméticos, esmaltes y recubrimientos cerámicos.

La mayoría de los pigmentos cerámicos consisten de una estructura cristalina anfitriona que aloja en su celda unitaria muy pequeñas cantidades de cationes de metales de transición que son los que imparten color. Es decir se forman soluciones sólidas, las cuales se definen como compuestos cristalinos con estequiometría variable.

Los pigmentos cerámicos naturales y sintéticos de color azul son ampliamente usados en la industria cerámica. El ion Co (II) dentro de diferentes sistemas cerámicos se caracteriza por impartir color azul, casi todos los pigmentos cerámicos comerciales de color azul involucran Co(II) dentro de sus composiciones químicas, con excepción de vanadio-zircón ($\text{ZrSiO}_4:\text{V}$). En el $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}(\text{II})$ un color azul profundo es obtenido cuando Co^{2+} reemplaza a Zn^{2+} en sitios tetraédricos, pero en el Zn_2SiO_4 se requiere una mínima concentración de Co para obtener un azul profundo con respecto al CoAl_2O_4 y Co_2SiO_4 .

Las síntesis de pigmentos azules basados en Co(II) debe ser optimizada en orden de minimizar la cantidad de Co(II) y disminuir los costos de producción y de impacto ambiental durante el proceso de manufactura, ya que el Co(II) es considerado tóxico. El silicato de zinc, conocido como willemita, presenta estructura cristalina hexagonal; con terminaciones romboédricas, es un orto silicato con todos sus iones en posiciones generales compuestas por un sistema de tetraedros en tres diferentes ejes cristalográficos, con parámetros de red $a = b = 13.94 \text{ \AA}$ y $c = 9.31 \text{ \AA}$, es una red rígida con solo una posición no centrosimétrica; en la cual se ubican los cationes con los cuales se da el dopaje, tales como Eu^{3+} , Mn^{2+} , Tb^{3+} y Ce^{3+} y en este caso Co^{2+} . El Zn_2SiO_4 dopado con diferentes cationes de

metales de transición o de tierras raras presenta varias aplicaciones, se usa como fósforo, como vidrios cerámicos, en cerámica dieléctrica y ha sido propuesta por su alta estabilidad térmica como pigmento cerámico.

Entonces la selección más adecuada del pigmento es aquel que lleve mínimas concentraciones de cobalto. De esta manera se seleccionó el Zn_2SiO_4 dopado con muy pequeñas cantidades de Co(II), ubicadas entre 3-9 % en mol, con el fin de obtener una nueva visión sobre su estructura cristalina, su coloración y su comportamiento como pigmento cerámico.

En este trabajo de tesis se sintetizó el sistema $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ para $x = 0.03, 0.06$ y 0.09 , mediante dos métodos de síntesis, el de sol-gel y el de reacción en estado sólido conocido también como método cerámico. Las composiciones químicas y las propiedades ópticas se estudiaron mediante difracción de rayos X (método de polvos) y espectroscopia de UV-Visible (método de reflectancia difusa) respectivamente. El color fue analizado mediante el método de CIE y se obtuvo la microestructura de los pigmentos mediante microscopia electrónica de barrido. Se determinó su desempeño como pigmentos cerámicos al aplicarlos sobre piezas de porcelana.

Objetivos

Objetivo general:

- Obtener pigmentos cerámicos correspondientes al sistema $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ a tres diferentes concentraciones de cobalto (II) mediante dos métodos de síntesis, caracterizándolos y estudiando el desarrollo del color para aplicarlos como pigmentos cerámicos de alta temperatura.

Objetivos particulares:

- Sintetizar el compuesto $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ a tres diferentes concentraciones para $x = 0, 0.03, 0.06$ y 0.09 mediante los métodos de sol-gel y la reacción en estado sólido.
- Determinar sus estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X.
- Analizar el desarrollo del color de cada pigmento mediante los espectros de absorción UV-Visible y el método de CIE.
- Estudiar la morfología de los pigmentos obtenidos, mediante microscopia electrónica de barrido.
- Aplicar los pigmentos obtenidos sobre porcelanas y comprobar su estabilidad térmica.

Hipótesis

“El sistema $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ sintetizado a tres concentraciones de Co(II) es un pigmento azul que presenta tonalidades ascendentes en función de la cantidad de cobalto contenido en su estructura, por tal característica este compuesto se emplea como pigmento cerámico. De acuerdo al método de síntesis algunas de sus propiedades varían y pueden apreciarse en su caracterización.”

Capítulo 1 Antecedentes

1.1 Aspectos generales de los pigmentos cerámicos

1.1.1 Historia

Los pigmentos inorgánicos naturales que se obtienen generalmente de fuentes minerales se han conocido desde la prehistoria. El ocre es el pigmento más antiguo utilizado por el hombre (Fe_2O_3), se emplea desde la edad de hielo y en las pinturas rupestres hechas hace más de 30 000 años en el sur de Francia, norte de España y norte de África donde también se han encontrado pigmentos de carbón vegetal y arcillas. También se ha encontrado en cerámica que data de 2000 años a.C. junto con otros minerales de manganeso en pigmentos rojo, violeta y negro.

Las técnicas de pintura, esmalte, vidrio y teñido tuvieron un gran desarrollo en Egipto y Babilonia. El primer pigmento azul conocido fue el Ultramarino de Egipto (espinela azul de cobalto y aluminio). También se emplearon como pigmentos azules; el vidrio de cobalto y el óxido de aluminio-plata-cobalto, y se desarrollaron pigmentos sintéticos como el azul Egipcio (un silicato de cobre y calcio).

Durante el Renacimiento ocurrieron nuevos descubrimientos en el campo de los pigmentos. En Europa se desarrollaron vidrios azules con cobalto [1-2]. Antes de la revolución industrial, muchos pigmentos eran conocidos por el lugar en el que se producían, pigmentos basados en minerales y arcillas por lo general ostentaban el nombre de la ciudad o región en donde eran obtenidos, los químicos han creado colores modernos basados en los originales que son más consistentes que los colores obtenidos de las minas [3].

Los pigmentos empezaron a comercializarse hasta el siglo XVIII, con el azul de Berlín, azul de cobalto, verde de Scheele y amarillo de cromo y en el siglo XIX pigmentos de cobalto, el ultramarino, óxido de hierro y cadmio y el verde de Guignet. En el siglo XX los

pigmentos alcanzan un gran auge dentro de la investigación científica y en las últimas décadas se han producido como pigmentos blancos, el dióxido de titanio y óxido de zinc con brillo de efecto metálico y nacarado, los pigmentos negros el negro de humo, y los coloreados los óxidos (por ejemplo de hierro, mixtos con bismuto), sulfatos de cadmio, azul de manganeso, azul ultramar y rojo de molibdeno [4-5].

1.1.2 Definición de pigmento

La palabra "pigmento" proviene del latín *pigmentum* que significa una sustancia de origen inorgánico que consta de pequeñas partículas que es prácticamente insoluble en el medio aplicado y se utiliza a causa de su color, propiedades magnéticas o capacidad de protección. La característica que distingue a los pigmentos inorgánicos de los colorantes orgánicos los cuales son solubles en el medio que se aplican es su baja solubilidad en disolventes y aglutinantes. Los pigmentos también son conocidos como pigmentos inorgánicos o pigmentos cerámicos y pueden ser caracterizados por su composición química y por sus propiedades ópticas [6-7].

1.1.3 Principales usos

Los pigmentos inorgánicos son utilizados principalmente en la fabricación de pinturas, barnices, plásticos, colores artísticos, tintas de impresión para papel y textiles, decoración de cuero, materiales de construcción, revestimientos de suelos, caucho, papel, cosméticos, vidriados cerámicos y esmaltes. Sin embargo su principal aplicación es como productos cerámicos y actualmente en la investigación de nuevos colores [8].

1.2 Propiedades de los pigmentos

Al emplear un pigmento para un fin en específico se consideran sus propiedades como:

- 🌀 Físicas y químicas: tamaño de partícula, densidad y dureza, composición química, contenido de humedad, materia soluble en agua y soluble en ácido.
- 🌀 Estabilidad: térmica, a la luz, clima y productos químicos, propiedades anticorrosivas, retención de brillo.
- 🌀 Comportamiento en aglutinantes: interacción con las propiedades aglutinantes, capacidad de dispersión, propiedades especiales en ciertos aglutinantes, compatibilidad y efecto de solidificación [9].

1.2.1 Composición química

Los pigmentos inorgánicos generalmente son; óxidos, sulfuros, silicatos, sulfatos, carbonatos o hidróxidos, y por lo general consisten en partículas de un solo componente. La mayoría de los pigmentos cerámicos consisten de una estructura anfitriona que aloja en su celda unitaria algunos cationes de metales de transición que son los que imparten color (Anexo I). Es decir se forman soluciones sólidas, las cuales se definen como compuestos cristalinos con estequiometría variable [10].

1.2.2 Tamaño y morfología de partícula

La morfología de las partículas así como las propiedades ópticas son formas de caracterizar un pigmento cerámico al tomarse en cuenta el tamaño promedio de partícula, distribución de tamaño y forma, afectando algunas de las propiedades del pigmento. Las diferentes formas de partícula se representan en la Figura 1.1.

Los tamaños de partícula de los pigmentos oscilan entre 1 a 30 μm , esta magnitud afecta mucho sus características funcionales como brillo, mojabilidad, poder cubriente, velocidad de sedimentación, reactividad, lisura y consistencia de película, entre otras. Es importante

también el índice de refracción del pigmento, pues su diferencia con el del vehículo favorece el poder cubriente del pigmento [11].



Figura 1.1 Partículas primarias, aglomerados y agregados.

1.3 Clasificación de los pigmentos cerámicos










Los pigmentos inorgánicos pueden clasificarse desde varios puntos de vista. Una primera clasificación está basada en efectos ópticos, que se podrían resumir en la Tabla 1.1, recomendada por las normas ISO y DIN.

Tabla 1.1 Clasificación de los pigmentos inorgánicos [12-13].

Tipo de pigmento	Definición
-Pigmentos blancos	El efecto óptico es causado por la dispersión no selectiva de luz (por ej.: pigmentos de dióxido de titanio y sulfuro de zinc, litopón, blanco de zinc).
-Pigmentos de color	El efecto óptico es causado por la absorción selectiva de luz y también, en gran medida por la dispersión selectiva de luz (ej.: óxido de hierro rojo y amarillo, pigmentos de cadmio, ultramar, azul cromo amarillo, cobalto).
-Pigmentos negros	El efecto óptico es causado por la absorción no selectiva de la luz (ej.: pigmento negro de carbono, óxido de hierro negro).
-Pigmentos de efecto metálico	La reflexión regularmente se lleva a cabo en las partículas de pigmento metálico, principalmente planas y paralelas (ej.: copos de aluminio).
-Pigmentos de brillo nacarado	La reflexión regular se lleva a cabo en las plaquetas de pigmento paralelas altamente refractivos (ej.: dióxido de titanio sobre mica).
-Pigmentos de interferencia	El efecto óptico de los pigmentos de color con brillo es causado total o principalmente por el fenómeno de la interferencia (ej.: óxido de hierro sobre mica).
-Pigmentos luminiscentes	El efecto óptico es causado por la capacidad de absorber la radiación y emitir en forma de luz de una longitud de onda más larga.
-Pigmentos fluorescentes	La luz de mayor longitud de onda es emitida después de la excitación sin retardo (ej.: sulfuro de zinc dopado con plata).
-Pigmentos fosforescentes	La luz de mayor longitud de onda es emitida dentro de varias horas después de la excitación (ej.: sulfuro de zinc dopado con cobre).

1.3.1 Pigmentos azules

La mayoría de los pigmentos cerámicos azules comerciales, presentan composiciones químicas que incluyen al ion Co^{2+} , excepto el zircón azul de vanadio-zircón y la azurita; que con el tiempo se vuelve verde por lo que casi ya no se usa. Entre los pigmentos azules comerciales, se encuentran los que se enlistan a continuación [14]:

-  Azul de cobalto, $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
-  Azul cobre-amonio, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$
-  Olivino azul de silicato de cobalto, Co_2SiO_4
-  Espinela azul de aluminato de cobalto, CoAl_2O_4
-  Espinela azul de aluminato de cobalto y zinc, $(\text{Co},\text{Zn})\text{Al}_3\text{O}_4$
-  Espinela azul-gris de cobalto-estaño, Co_2SnO_4
-  Espinela azul de cobalto-estaño-alúmina, $(\text{Sn},\text{Co})(\text{Al},\text{Co})_2\text{O}_4$
-  Zircón azul de vanadio-zirconio, $(\text{Zr},\text{V})\text{SiO}_4$
-  Azurita, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ [15].

Las síntesis de pigmentos azules basados en $\text{Co}(\text{II})$ debe ser optimizada en orden de minimizar la cantidad de $\text{Co}(\text{II})$ y disminuir los costos de producción y de impacto ambiental durante el proceso de manufactura, ya que el $\text{Co}(\text{II})$ es considerado tóxico.

Entonces la selección más adecuada del pigmento es aquel que lleve mínimas concentraciones de cobalto. De esta manera se seleccionó el Zn_2SiO_4 dopado con muy pequeñas cantidades de $\text{Co}(\text{II})$, ubicadas entre 3-9 % en mol.

1.4 Propiedades del cobalto

Rara vez el cobalto se encuentra de forma pura en la naturaleza, se halla en forma de sales en los minerales de cobaltina, esmaltina y eritrina. Los compuestos de cobalto se han utilizado durante siglos para obtener un color azul intenso en el vidrio, esmaltes y cerámica. Se ha detectado cobalto en esculturas egipcias y en joyas persas desde el tercer milenio a.C., en las ruinas de Pompeya (destruidas en el año 79 d.C.) y en China (618-1644 d.C.) [16].



Figura 1.2 Porcelana azul decorada con pigmentos de cobalto.

El cobalto es un elemento químico de número atómico 27 y símbolo Co, situado en el grupo 9 de la tabla periódica, frecuentemente se encuentra en estado de oxidación +2. Pertenece a los metales de transición con una configuración electrónica $[Ar]4s^23d^7$. Gracias a la configuración electrónica (manera en la que están distribuidos los electrones entre los distintos orbitales atómicos) de cada elemento, incluidos los metales de transición, podemos conocer muchas de sus propiedades físicas y químicas; se puede determinar su posición en la tabla periódica, sus características de enlace con otros átomos, sus estructuras moleculares, estados de oxidación, entre muchas más [17].

Los compuestos de cobalto presentan color debido a que tal átomo tiene una subcapa electrónica d (nivel de energía) incompleta que permite que se den transiciones electrónicas

si se insidie radiación electromagnética visible (este fenómeno es explicado más adelante). En la Figura 1.3 se muestra un diagrama de cajas donde se representa la configuración electrónica del ion Co^{2+} ; especie de principal interés en este trabajo, las cajas representan los orbitales individuales, sus electrones y espines se representan mediante flechas [18].

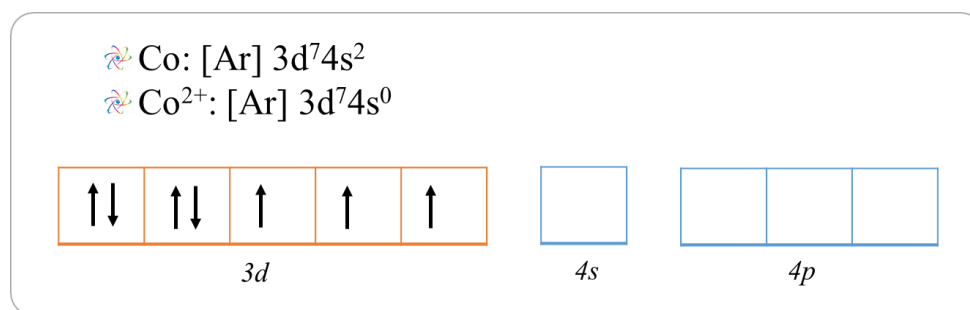



Figura 1.3 Diagrama de cajas para la configuración electrónica del Co^{2+} .


1.5 Silicato de zinc o Willemita - Zn_2SiO_4

1.5.1 Propiedades físicas y químicas

El silicato de zinc de fórmula molecular Zn_2SiO_4 , es conocido también como willemita y se halla en la naturaleza disperso como mineral secundario en la zona de oxidación de los yacimientos de zinc. Fue descubierto en 1829 por Armand Lévy en Bélgica y su nombre se dedicó en honor al rey de Holanda, William I (1553-1584). Los yacimientos más importantes se hallan en la localidad de Franklin-Nueva Jersey, Nuevo México y Arizona Estados Unidos, donde la willemita aparece asociada con otros minerales [19].

Las propiedades físicas y químicas más importantes del Zn_2SiO_4 se nombran a continuación.

 **Propiedades físicas** - *Peso molecular:* 222.85 g/mol. *Densidad:* 4.103 g/cm³. *Punto de fusión:* 1512 °C. *Punto de ebullición:* no hay registro. *Color* blanco cuando es 100% pura, y presenta diversos colores cuando tiene otros cationes metálicos en su estructura, como amarillo verdoso, rojo rosado y castaño. *Índice de refracción:* 1.694, 1.723. *Exfoliación* buena. *Brillo* de vítreo a resinoso. *Transparencia:* de transparente a translucido. *Fluorescencia:* Gran parte de la willemita de Franklin, Nueva Jersey, es fluorescente con la luz ultravioleta [20].

 **Propiedades químicas** - *Composición y estructura:* la willemita se compone porcentualmente de ZnO 73 %, SiO₂ 27 %. Algunos cationes como el Fe²⁺ y Mn²⁺ pueden reemplazar con frecuencia algunos átomos de zinc. La willemita es isoestructural como la fenaquita, se forma de tetraedros de SiO₂ y ZnO₄ [21].

La willemita artificial al ser dopada con diferentes cationes de metales de transición o de tierras raras presenta diversas propiedades y aplicaciones, se emplea como gema, vidrios cerámicos, en cerámica dieléctrica, como fósforo en lámparas fluorescentes y de descarga de neón, osciloscopios, en la industria electrónica; en televisores, pantallas de plasma y dispositivos de iluminación debido a su alta eficiencia de luminosidad, alta pureza de color, estabilidad química y térmica [22].

1.5.2 Estructura cristalina de Zn₂SiO₄

La willemita (Zn₂SiO₄) pertenece al grupo de los ortosilicatos (silicatos compuestos por tetraedros de iones SiO₄⁴⁻ asociados a cationes mediante interacciones electrostáticas) con todos sus átomos en posiciones generales, su estructura está compuesta por una red cristalina de tetraedros con tres diferentes sitios cristalográficos; todos en coordinación tetraédrica (ver Figura 1.4). En la Figura 1.5 se aprecian los tres diferentes sitios cristalográficos del Zn₂SiO₄, hay dos sitios de zinc ligeramente diferentes; Zn1 (Zn-O, 1.950 Å), Zn2 (Zn-O, 1.961 Å) y uno de silicio; Si (Si-O, 1.635 Å), por lo que la willemita presenta un sistema cristalino romboédrico, con grupo espacial R $\bar{3}$ y parámetros de red a = b = 13.96 Å y c = 9.34 Å. Dado que tres estructuras romboédricas forman una hexagonal en algunos casos se le atribuye esta estructura cristalina a la willemita [23].

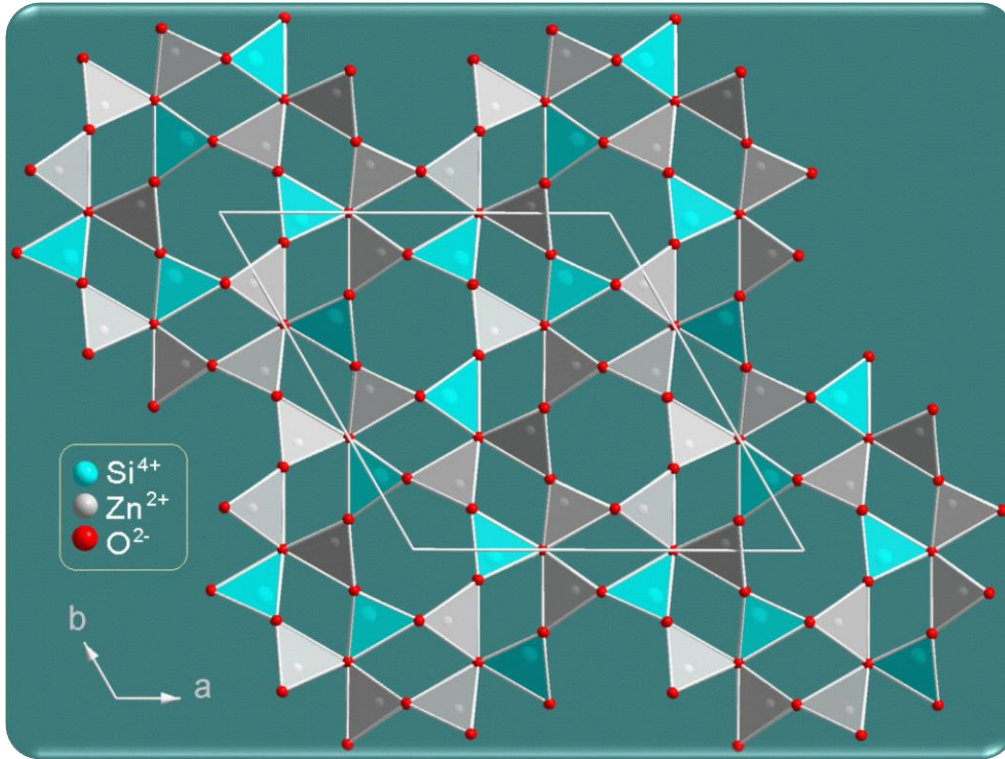


Figura 1.4 Estructura cristalina del Zn_2SiO_4 ; es una red rígida de tetraedros unidos por vértices dónde todos los átomos de silicio y zinc se encuentran en coordinación tetraédrica.

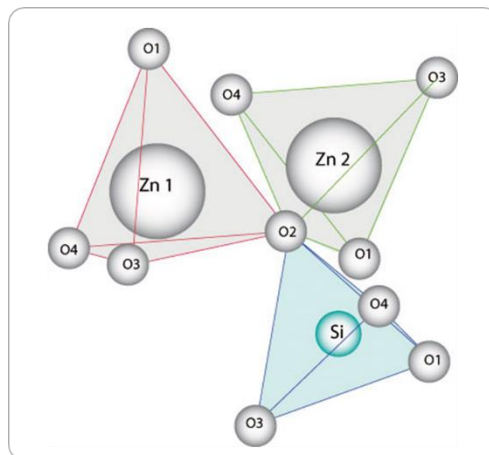


Figura 1.5 Representación de los tres sitios cristalográfico del Zn_2SiO_4 .

La estructura romboédrica es una red tetraédrica rígida (ver Figura 1.6), con solo una posición centrosimétrica en la cual se ubican los cationes con los cuales se da el dopaje,

tales como Eu^{3+} , Mn^{2+} , Tb^{3+} y Ce^{3+} y en este caso Co^{2+} . Cada oxígeno está unido a tres cationes tetraédricos [24-25].

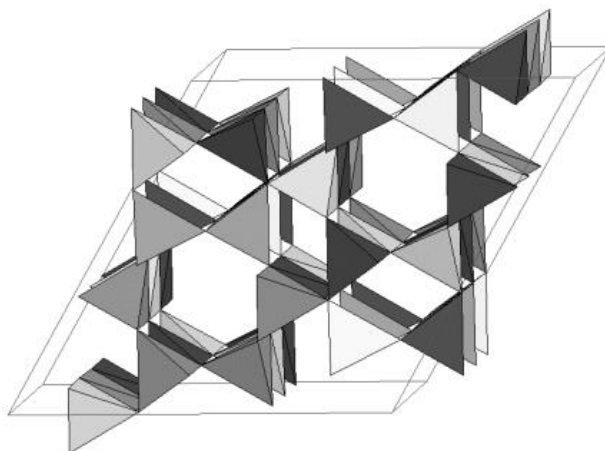


Figura 1.6 Representación poliédrica de la estructura cristalina romboédrica de willemita.

1.5.3 Aspectos generales del Zn_2SiO_4 dopado con Co(II)

La red rígida de silicato de zinc (Zn_2SiO_4), con un sólo sitio catiónico centrosimétrico, genera propiedades ópticas especiales. En la solución sólida de willemita dopada con Cobalto ($\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{SiO}_4$), el Co^{2+} ocupará algunas posiciones tetraédricas del Zn^{2+} , cambiando sus propiedades ópticas. El color blanco del Zn_2SiO_4 , cambia a azul en el compuesto $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{SiO}_4$ y presenta aplicaciones en la industria cerámica como pigmento azul de alta estabilidad, tanto térmica como química [26].

Existe una ventaja mayor en los pigmentos de Willemita respecto a los espinela (CoAl_2O_4) y los colorantes olivino (Co_2SiO_4), ésta se debe a que con una cantidad inferior de cobalto se pueden obtener tonalidades saturadas, además de que presentan baja toxicidad por contener mínimas concentraciones de cobalto y éste difícilmente puede salir de la estructura cristalina de willemita [27].

1.6 Soluciones sólidas

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

Existen dos tipos de soluciones sólidas (ver Figura 1.7): las soluciones sólidas *sustitucionales*, donde el átomo o ion se introduce directamente reemplazando a un átomo o ion de la misma carga en la estructura huésped; en las soluciones sólidas *intersticiales* se introducen especies en lugares que normalmente están vacíos en la estructura cristalina y por lo tanto no es sustituido ningún átomo o ion. Partiendo de estos dos tipos de soluciones sólidas pueden derivarse una considerable variedad de compuestos [28].

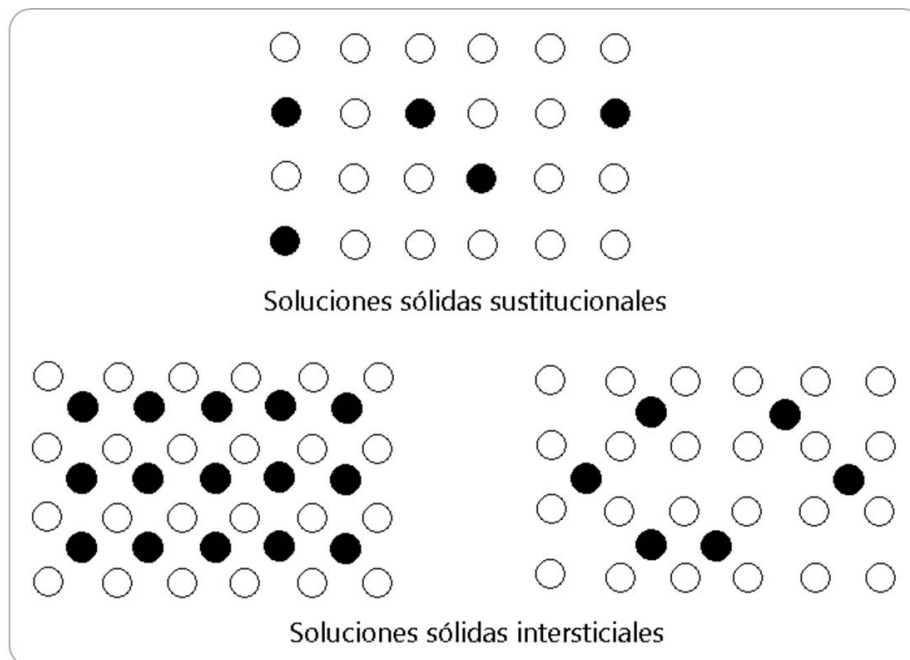


Figura 1.7 Representación de una solución sólida sustitucional e intersticial, donde los círculos negros representan los átomos que se introducen a la estructura huésped original.

1.6.1 Soluciones sólidas sustitucionales

Un ejemplo de solución sólida sustitucional es la serie de óxidos formados entre la reacción de Al_2O_3 y Cr_2O_3 a altas temperaturas. La fase que forman es hexagonal con iones Al^{3+} , Cr^{3+} ocupando dos terceras partes de los sitios octaédricos disponibles. La solución sólida puede ser formulada como $(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$; $0 < x < 2$. Con valores intermedios de x , los iones Al^{3+} y Cr^{3+} se distribuyen de manera aleatoria sobre los sitios octaédricos que normalmente serían ocupados por Al_2O_3 . Por lo tanto, un sitio en particular puede contener iones Cr^{3+} o Al^{3+} , esto en función del valor que tenga x [29].

Las condiciones que deben cumplirse para que se formen soluciones sólidas completas (conocidas como reglas de Hume-Rothery, 1899-1968) son las siguientes:

- Los iones que sustituyen entre sí deben tener la misma carga.
- Los iones que sustituyen entre sí deben ser bastante similares en tamaño. A partir de los resultados experimentales en la formación de aleaciones de metales, se ha sugerido una diferencia del 15% entre los radios de los átomos del metal que se reemplazan entre sí.

Para soluciones sólidas en sistemas no metálicos la diferencia en tamaño puede ser mayor al 15% aunque es difícil cuantificarlo.

Si estas condiciones no se satisfacen, no se obtendrá una solución sólida completa, y la cantidad de solución sólida formada será limitada [30].

En la solución sólida de $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{SiO}_4$, los iones de Co^{2+} sustituyen parcialmente los iones Zn^{2+} de coordinación tetraédrica. Tal solución sólida es posible porque los iones de cobalto y zinc son de tamaños similares (ver Tabla 1.2) y ambos están dispuestos en coordinación tetraédrica [31].



Tabla 1.2 Radios iónicos efectivos [32].

Ion	No. coordinación	Radio (pm)
Zn ²⁺	4	60
Co ²⁺	4	58

1.6.2 Soluciones sólidas intersticiales

Muchos metales forman soluciones sólidas intersticiales con pequeños átomos. Algunos ejemplos como el hidrógeno, carbono, boro, nitrógeno, etc. pueden entrar en varios sitios vacíos dentro de la estructura principal del metal. El paladio es conocido por su habilidad de incluir enormes volúmenes de hidrógeno gaseoso y el producto (el hidruro correspondiente) es una solución sólida intersticial de fórmula PdH_x: 0 < x < 0.07, con átomos de hidrógeno ocupando sitios intersticiales dentro de la estructura del paladio de tipo CCC. Dependiendo del valor de x los sitios ocupados por el hidrógeno pueden ser octaédricos o tetraédricos [33].

Las condiciones para que un átomo pueda introducirse en lugares vacíos en la estructura cristalina huésped son las siguientes:

-  El átomo debe tener más de una valencia.
-  El radio atómico debe ser inferior 59% al radio atómico de los átomos de la estructura huésped.

El acero, que es una aleación de hierro y carbono, los átomos de carbono están presentes en posiciones intersticiales entre los átomos de hierro. El radio atómico del carbono es de 0.071 nm, y es inferior un 59% al radio del átomo hierro igual a 0.124 nm [34].

1.7 El color

1.7.1 Teoría del color

El principio de color aceptado en la actualidad fue establecido por Isaac Newton en el siglo XVI, en el cual mencionó que la luz es color. En 1665 Newton descubrió que la luz del sol al pasar a través de un prisma se descomponía en varios colores conformando un espectro, los colores que se visualizaban en este espectro eran los colores del arcoíris.

El color es una percepción visual, un objeto se ve cuando la luz que incide sobre él se refleja en el ojo. Si la luz blanca que incide sobre el objeto se descompone de algún modo que no permita que todas las longitudes de onda se transmitan al ojo, el objeto aparecerá coloreado. Se consideran tres elementos esenciales en la naturaleza del color; la fuente luminosa, el objeto y el observador o detector (ver Figura 1.8) [35].

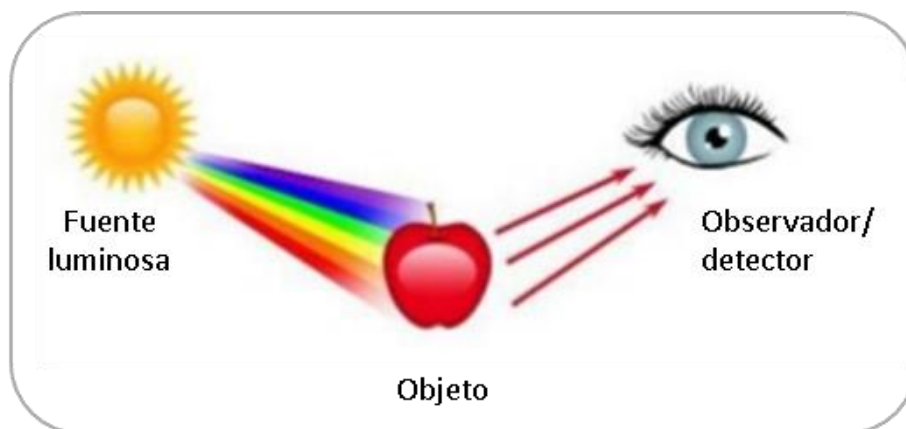


Figura 1.8 Elementos esenciales del color.

1.7.2 Naturaleza de la luz

La luz es la parte de la radiación electromagnética que puede ser percibida por el ojo humano, incluye longitudes de onda que van de 400 a 700 nm en el espectro electromagnético (ver Figura 1.9), está formada por partículas elementales desprovistas de masa denominadas fotones y los cuales son capaces de propagarse en el vacío. Una combinación de todas las longitudes de onda en la región visible se llama "luz blanca"; la luz del sol es un ejemplo. La ausencia de las todas las longitudes de onda de la región visible es la oscuridad [36].

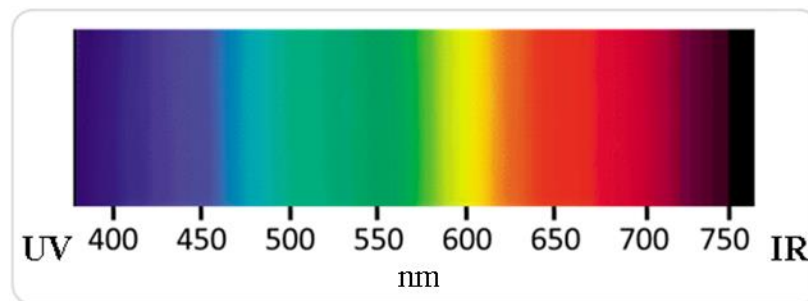



Figure 1.9 Espectro electromagnético de la región visible por el ojo humano.

1.7.3 Interacciones de la luz con la materia

Cuando la luz incide sobre un objeto ocurren diversos fenómenos asociados al color (ver Figura 1.10) que son:

 **Absorción:** Cuando se hace pasar luz a través de un objeto. Si toda la luz es absorbida, el material es negro. La ley de Lambert Beer establece que la absorbancia es proporcional al número de moléculas absorbentes de radiación electromagnética, se expresa mediante la ecuación: $A = \epsilon c l$, donde;

- A : Absorbancia.
- ϵ : Coeficiente de absortividad molar.
- l : longitud del paso óptico (cm).
- c : concentración molar [37].

- 🌀 **Transmisión:** Resto de la luz que no es absorbida. Si toda la luz se transmite a través del material se describe como transparente. Si el material es colorido, toda la luz es transmitida excepto una pequeña cantidad la cual es reflejada desde las dos caras del objeto.
- 🌀 **Reflexión:** Cuando la luz no puede pasar a través del objeto. Gracias a este fenómeno podemos percibir el color del objeto. Si no hay absorción se reflejara la misma cantidad de luz, por lo tanto el material se verá blanco [38-39].

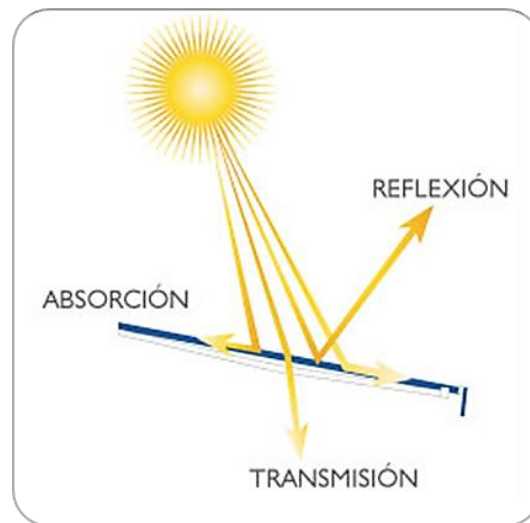


Figura 1.10 Fenómenos que ocurren al interactuar la luz con un objeto.

1.7.4 Absorción de la luz y colores complementarios

Una sustancia aparece coloreada, ya que absorbe la luz blanca de la región visible del espectro electromagnético, la luz no absorbida es transmitida o reflejada y permanece visible para el ojo humano. El color que podemos percibir se denomina color complementario, en la Figura 1.11 se aprecia el círculo de colores complementarios, el cual indica que; por ejemplo, si una muestra absorbe luz naranja se verá azul. En la Tabla 1.3 se observa la relación entre el color absorbido y el color transmitido o reflejado en la región visible [40].



Figura 1.11 Círculo de colores complementarios [41].

Tabla 1.3 Relación entre la absorción y el color observado [42].

Longitudes de onda (nm)	Color absorbido	Color complementario
400- 450	Violeta	Verde limón
450- 480	Índigo	Amarillo
480- 490	Azul	Naranja
490-500	Azul-verde	Rojo
500-560	Verde	Púrpura
560-580	Verde limón	Violeta
580-600	Amarillo	Índigo
600-650	Naranja	Azul
650-700	Rojo	Azul-verde

1.7.5 Absorción a nivel molecular

A nivel molecular, el fenómeno de absorción se da cuando en un estado basal los electrones de la molécula que se encuentran en niveles de mínima energía (estado fundamental), son excitados de manera selectiva por la luz proveniente de una fuente; al absorber la energía fotónica, los electrones son llevados a niveles superiores de energía (estado excitado), dicho fenómeno se puede apreciar en la Figura 1.12 [43].

La luz también se conoce como radiación electromagnética, está formada por campos eléctricos y magnéticos que se transmiten como ondas, su velocidad se representa por “ c ”; donde $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$. La longitud de onda de la luz (λ) se relaciona con la frecuencia según $\lambda = \frac{c}{f}$; donde f es la frecuencia; número de oscilaciones y vibraciones de la onda en movimiento por unidad de tiempo. Puesto que el fotón transporta una energía $E = h\nu$; donde h es la constante de Planck ($6.6260755 \times 10^{-34} \text{ J s}$) y ν es la frecuencia de radiación, éste puede ser absorbido si $h\nu = \Delta E$. Por consiguiente, la longitud de onda de la luz absorbida y el desdoblamiento de campo ligando se relacionan por $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$ [44].

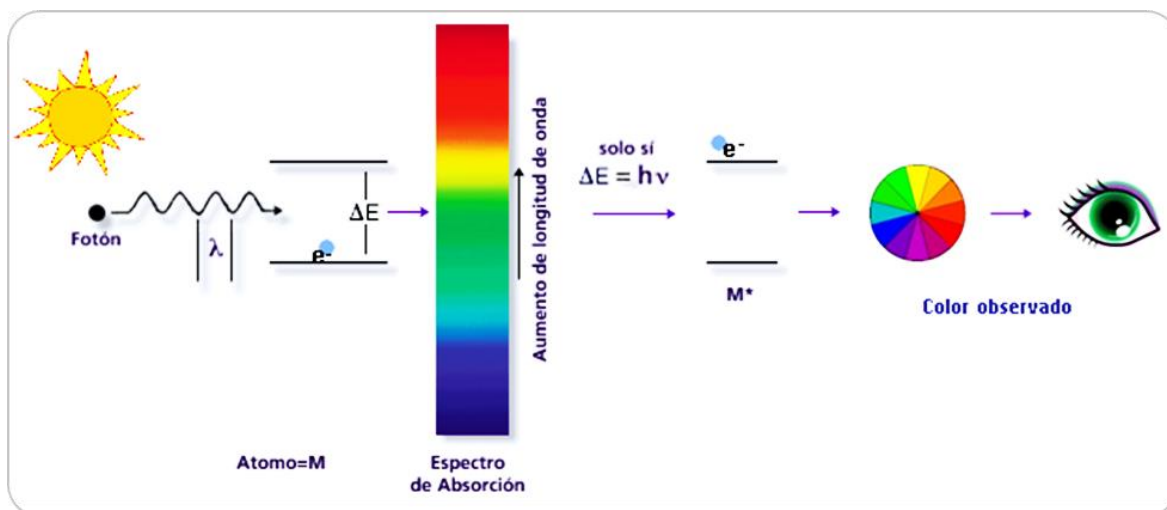


Figura 1.12 Modelo propuesto por Max Planck donde se aprecia la el fenómeno del color.

1.8 Teoría de Campo Cristalino

Esta teoría fue desarrollada originalmente por van Hans Bethe y John Hasbrouck *Van Vleck* en 1930 para sólidos. La teoría del campo cristalino puede explicar estructuras, propiedades magnéticas y propiedades electrónicas en los Compuestos de Coordinación. Es un modelo electrostático ya que elimina las interacciones covalentes metal-ligando [45]. Establece que los electrones de valencia del metal de transición ($ns^2 (n-1)d$) central se encuentran en los orbitales d ; cuando este ion metálico se encuentra aislado (sin ninguna especie que le rodee) los cinco orbitales d son degenerados, es decir, todos estos orbitales tienen la misma energía. Cuando los ligandos se acercan al metal central ejercen una interacción con los orbitales de valencia debido al campo eléctrico del ligando (los ligandos son bases de Lewis que donan pares de electrones), esta interacción provocará que se rompa la degeneración en los orbitales d del centro metálico dándose una separación, o desdoblamiento energético de los orbitales [46].

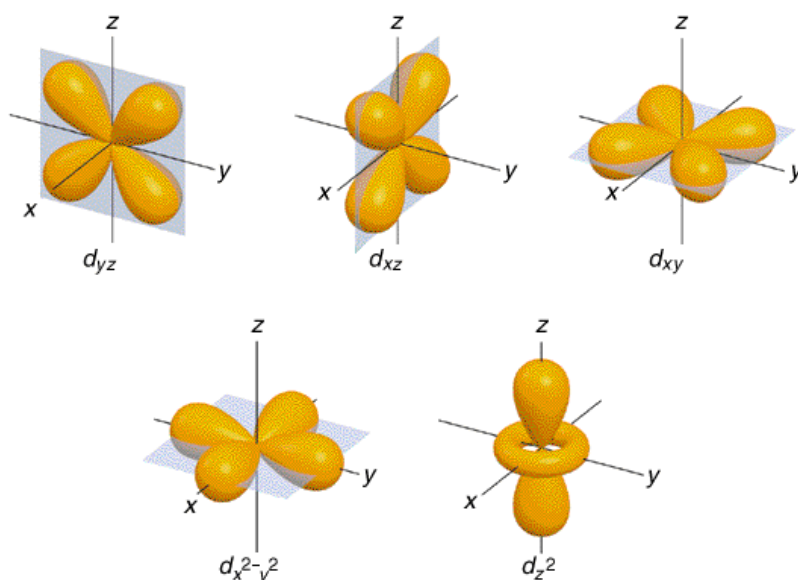


Figura 1.13 Disposición espacial de los orbitales d . Los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} están situados a lo largo de los ejes, pero los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} están situados entre los ejes.

La diferencia de energía entre de los orbitales d se conoce como energía de estabilización de campo cristalino y se representa como $10Dq$ o Δ . Depende principalmente de la geometría del compuesto y la naturaleza de los ligandos que rodean al ion metálico. Aquellos ligandos que desdoblan mucho el campo se llaman ligandos de campo fuerte o de bajo espín, y los ligandos que desdoblan poco el campo se llaman ligandos de campo débil o alto espín. Una lista de ligandos por orden de incremento de la magnitud de $10Dq$ es la *serie espectroquímica*: $I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < N_3^-$, $F^- < \text{urea}$, $OH^- < C_2O_4^{2-}$, $O^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3CN < pi$, $NH_3 < en < bpi < fen < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$ [47- 48].

Una vez establecido el rompimiento de la degeneración de los orbitales d simplemente hay que seguir las reglas comunes para el llenado de los electrones tomando en cuenta la magnitud del $10Dq$. Si la división entre los orbitales d es muy grande es más favorable que los electrones se aparezcan primero en el nivel de menor energía a que entren al nivel de mayor energía [49].

La diferencia de energía entre los orbitales d será la energía necesaria para que se generen transiciones electrónicas entre los orbitales d al incidir radiación electromagnética visible, dándose el fenómeno de absorción de luz que determina el color del compuesto [50].

1.8.1 Campo cristalino octaédrico

En los complejos octaédricos hay seis ligandos que rodean al metal de transición central. Se considera que los ligandos entrarán sobre los ejes x , y , y z (Figura 1.13), así que los orbitales que se encuentran sobre estos ejes (orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) sufrirán un incremento de energía debido a la interacción directa con el campo de los ligandos, por lo contrario, los orbitales que se encuentran entre los ejes bajarán su energía. Por lo tanto los cinco orbitales d se desdoblan en dos grupos degenerados: los t_{2g} (formados por los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz}) y los e_g (formados por los dos orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) [51-52].

1.8.2 Campo cristalino tetraédrico

En un complejo tetraédrico hay cuatro ligandos unidos al metal central. En un complejo tetraédrico orientado sobre los mismos ejes x , y , y z (Figura 1.13), ninguno de los orbitales d del metal está dirigido directamente a los ligandos, pero los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} están más cerca de hacerlo que los $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} , por lo que su energía es mayor. Por lo tanto los orbitales d también se desdoblan en dos conjuntos degenerados: los e (orbitales de baja energía) y t_2 (orbitales de mayor energía). Los subíndices “g” que se colocan en campo octaédrico desaparecen porque el tetraedro carece de centro de inversión [53].

Debido a que en los complejos tetraédricos sólo hay dos terceras partes de los ligandos que existen en los complejos octaédricos, existe un efecto menos directo sobre los orbitales d , y por consecuencia su EECC es menor. En la Figura 1.14 se observa que $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$, como Δ_t es considerablemente más pequeña que Δ_o todos los complejos tetraédricos se consideran de campo débil o alto espín [54].

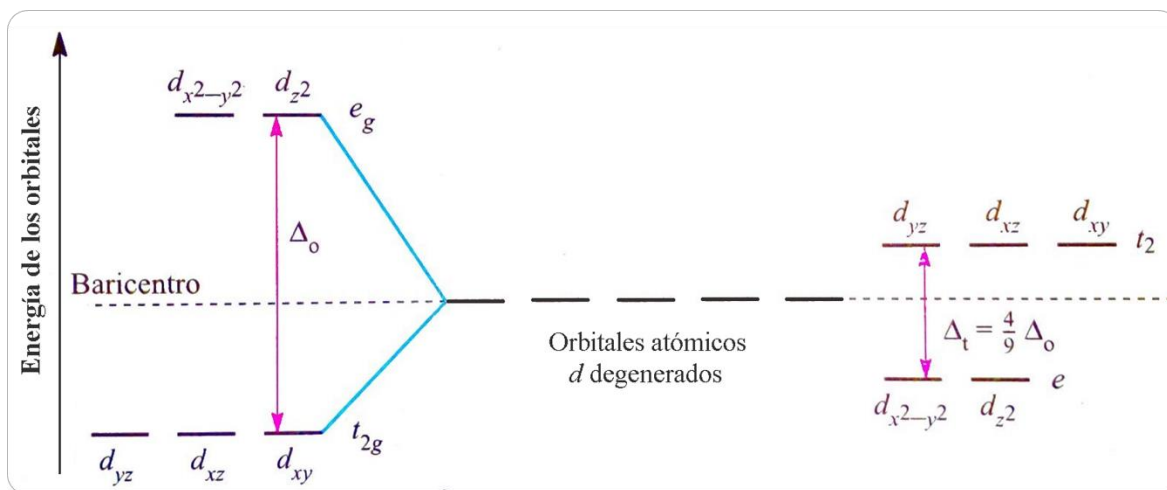


Figura 1.14 Desdoblamiento de orbitales “d” en campo octaédrico (izquierda) y tetraédrico (derecha) con un baricentro en común.

1.9 Transiciones Electrónicas

Los estados electrónicos de un elemento se simbolizan con términos espectrales que representan un código de letras para las combinaciones de los números cuánticos de momento angular orbital total L , de espín total S expresado como multiplicidad $2S+1$, y de acoplamiento espín-orbita J , entonces representados por $^{2S+1}L_J$ [55].

Para que se produzca la absorción de luz en un elemento debe producirse una transición electrónica del estado fundamental a un estado excitado. Estas transiciones, inducidas por interacciones entre el elemento de dipolo eléctrico y el campo eléctrico de la radiación incidente, son llamadas transiciones dipolares eléctricas. Las transiciones ópticas que puedan ocurrir entre los niveles de energía estarán sujetas a un conjunto de reglas de selección que reflejan las restricciones sobre los cambios de estado disponibles para un átomo o molécula, cualquier transición que viole una regla de selección se considera prohibida [56].

- 1) La regla de selección de Laporte, dice que cuando la luz interacciona con un compuesto y es absorbida, se presentan transiciones electrónicas en las cuales debe existir un cambio en el momento dipolar. Esta regla permite transiciones que tienen cambio de paridad, es decir, que cumplan la condición $\Delta l = \pm 1$. Sin embargo, una transición prohibida por esta regla puede producirse cuando la centrosimetría de un cristal se rompe debido a vibraciones que distorsionan su nube electrónica creando transiciones de tipo vibrónico parcialmente permitidas o transiciones de dipolo eléctrico forzadas [57-59].
- 2) La regla de selección de espín, enuncia que las transiciones que implican un cambio en la multiplicidad (o número de electrones desapareados) son prohibidas. La regla de selección de espín indica que las transiciones son permitidas solo cuando no hay variación en la multiplicidad, es decir, $\Delta S=0$. Para estados J , las

transiciones permitidas serán aquellas donde $\Delta J = \pm 1, 0$, pero las transiciones $J=0 \rightarrow J=0$ quedan prohibidas [60-61].

El Co^{2+} de configuración electrónica $3d^7$, en geometría tetraédrica de campo débil tiene una multiplicidad de $2S + 1 = 4$ y existen tres transiciones permitidas del estado fundamental a estados excitados, representadas en términos espectroscópicos como: ${}^4T_2({}^4F) \leftarrow {}^4A_2({}^4F)$, ${}^4T_1({}^4F) \leftarrow {}^4A_2({}^4F)$ y ${}^4T_1({}^4P) \leftarrow {}^4A_2({}^4F)$ [62-63].

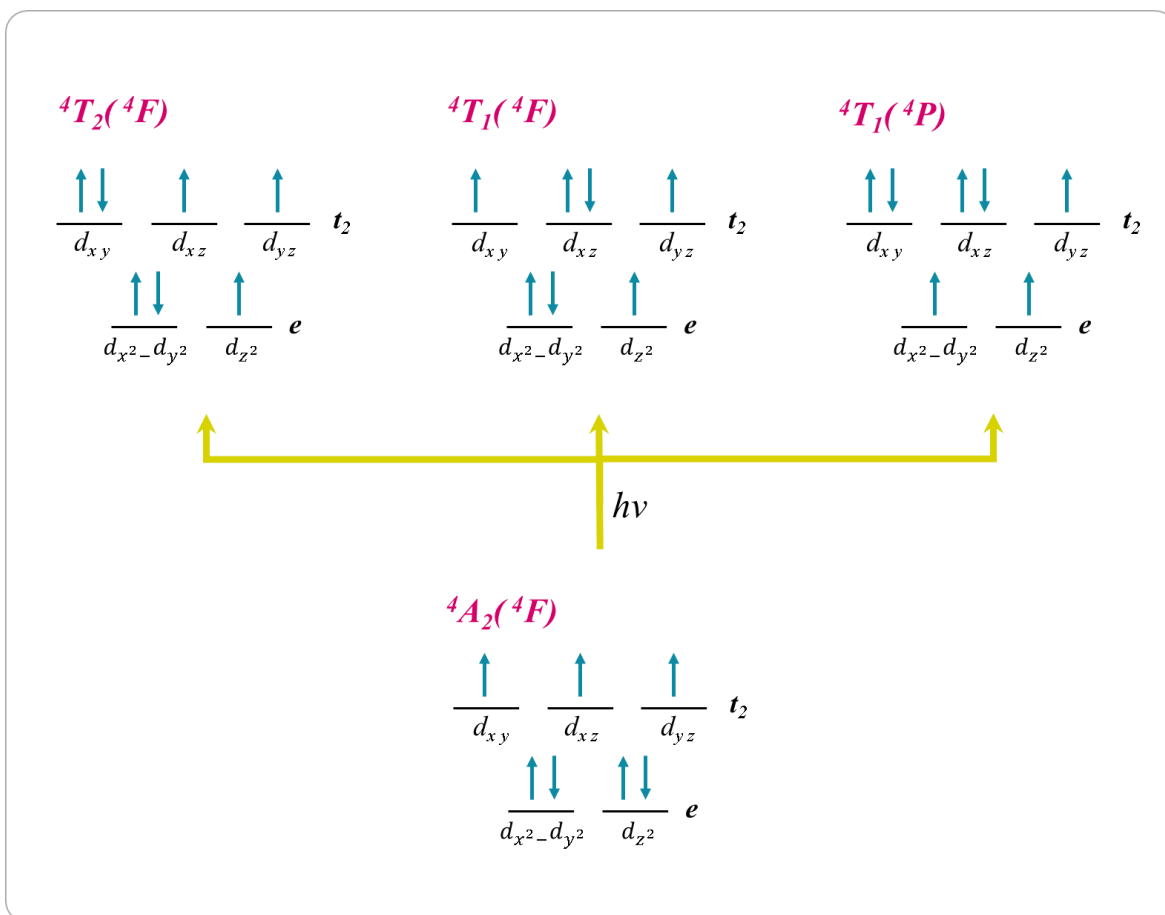


Figura 1.15 Transiciones permitidas para el Co^{2+} en campo tetraédrico; de configuración electrónica $3d^7$.

1.10 Métodos de preparación

1.10.1 Sol-Gel

El método de sol-gel se emplea en la obtención de vidrios, catalizadores, soportes, cerámicas, pigmentos cerámicos, entre otros y presenta algunas ventajas en relación a los métodos tradicionales de síntesis, como son; menor tamaño de partícula, mayor área de superficie, ahorro de energía durante el proceso, por nombrar algunas. En esta ruta se obtienen sólidos de alta pureza y homogeneidad a escala molecular, principalmente óxidos metálicos (simples o mixtos) a partir de moléculas pequeñas, ya sean en forma de película delgada, polvo o material denso [64].

El proceso implica la conversión de monómeros en un “sol” que actúa como el precursor para la formación de un “gel”. El sol es una solución coloidal que puede describirse como una dispersión de partículas que tienen un diámetro de aproximadamente 100 nm en medio líquido. Normalmente el sol es obtenido por vía polimérica, lo que implica la hidrólisis y polimerización de precursores, que usualmente son alcóxidos metálicos, acetatos metálicos, o sales metálicas, los cuales se disuelven en alcoholes y posteriormente se hacen reaccionar con agua. El gel es una red rígida interconectada, con poros de dimensiones micrométricas y cadenas poliméricas, que ha sido formado por una policondensación química [65].

De forma general se pueden describir cuatro etapas durante el proceso:

- I. Desarrollo de un sol o disolución coloidal de los precursores, es decir, una suspensión estable de tamaños de partícula entre 1 y 100 nm.
- II. Gelificación de la disolución coloidal mediante diversas técnicas de coagulación-floculación de los coloides: envejecimiento, cambios en la concentración, adición de un electrolito desestabilizante.
- III. Secado del gel llamado xerogel (partículas nanométricas de 20-50 nm).
- IV. Calcinación del xerogel para obtener el material cerámico [66-67].

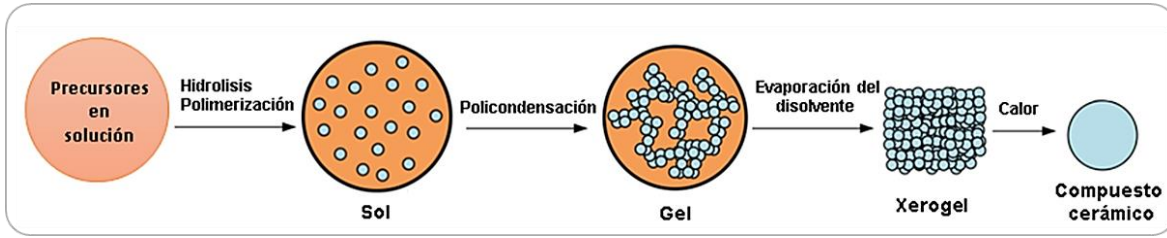
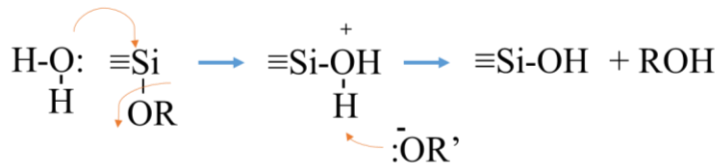
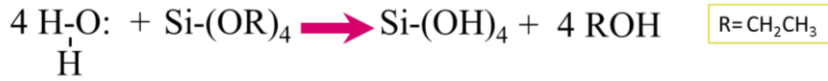


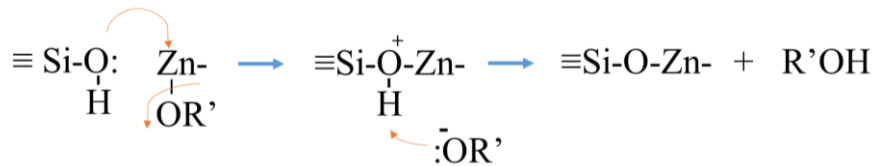
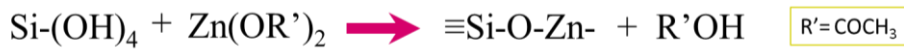
Figura 1.16 Etapas en el proceso de sol-gel.

Las reacciones químicas que se llevan a cabo durante la ruta de síntesis por el método de sol-gel son: Hidrólisis, Alcoxolación, Oxalación y Condensación. En este caso, para la síntesis del $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ las reacciones llevadas a cabo se muestran a continuación; primero se observa la reacción general, seguida del mecanismo propuesto.

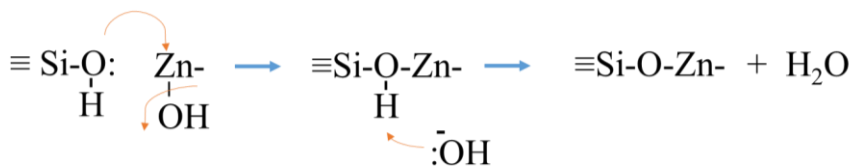
🌀 Hidrólisis:



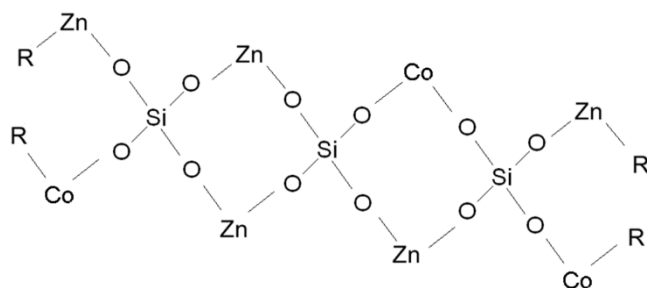
🌀 Alcoxolación:



🌀 Oxalación:



 Condensación:



En la síntesis de Zn_2SiO_4 sólo se emplea como precursor $Zn(OR')_2$, pero para los compuestos dopados con cobalto también se emplea $Co(OR')_2$. En la reacción de condensación se aprecian sitios que serían ocupados sólo por átomos de zinc en un compuesto puro, son reemplazados por átomos de cobalto cuando el compuesto es dopado [68-69].

1.10.2 Reacción en Estado Sólido

El método cerámico o reacción en estado sólido es probablemente el más utilizado en la producción de pigmentos cerámicos, generalmente a partir de sólidos inorgánicos; óxidos, sulfuros, nitruros, etc. Los sólidos no volátiles generalmente no reaccionan juntos a temperatura ambiente, por lo que requieren temperaturas de reacción elevadas, que van de 500 a 2000°C en lapsos de 2 hasta 16 horas. Sólo a altas temperaturas se logra que cada ion tenga la suficiente energía para poder moverse en la red cristalina, dándose una difusión pura del cristal y una reorganización de los átomos [70-71].

La difusión de iones o moléculas en sólidos es previa a la formación del producto final, esta se da a través de los canales y hendiduras de la estructura cristalina de los reactantes y productos por ser cristales imperfectos, la etapa suele ser lenta en comparación con la difusión en fluidos, a pesar de las altas temperaturas [72].

Los diferentes procesos que involucran la reacción son: *nucleación* y *crecimiento* (ver Figura 1.17). La nucleación involucra la formación de un nuevo cristal pequeño, en este caso de Zn_2SiO_4 , dentro de la interface de reacción entre los reactivos participantes, a través de un mecanismo de difusión de iones hacia la nueva estructura cristalina. El proceso de

crecimiento se refiere al crecimiento de este cristal recién formado, que generalmente presenta un tamaño menor a los 10 Å.

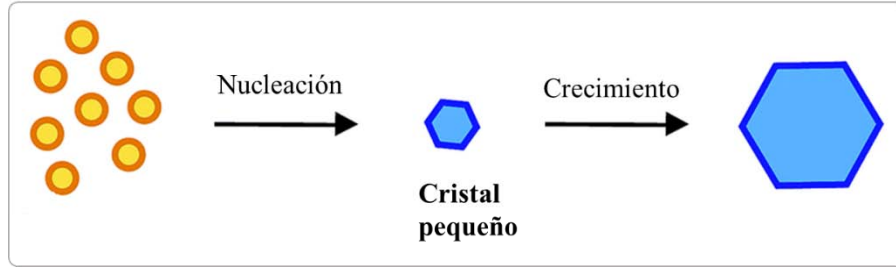


Figura 1.17 La reacción en estado sólido involucra la *nucleación* y *crecimiento* de un nuevo cristal.

Aunque las primeras capas atómicas de núcleos de Zn_2SiO_4 se pueden formar fácilmente, el crecimiento posterior es más difícil ya que los dos reactivos; ZnO y SiO_2 (para el caso del $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ se emplea un tercer reactivo de CoO) ya no están en contacto y se encuentran separados por una capa de willemita impenetrable (ver Figura 1.18). Por lo tanto al avanzar la reacción, la capa de Zn_2SiO_4 va aumentando de espesor por lo que el fenómeno de difusión de iones disminuye a medida que termina la reacción [73-74].

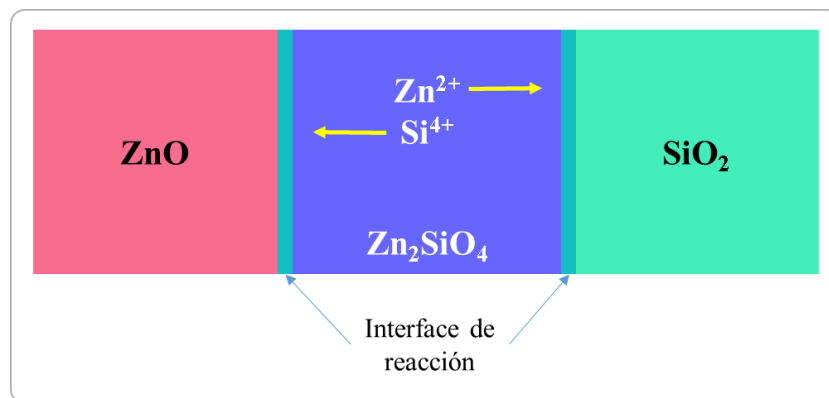


Figura 1.18 Los reactivos en polvo ZnO y SiO_2 están separados por la capa del producto de Zn_2SiO_4 ; formado en la interface de reacción.

Se deben considerar cuatro puntos principales para este método de síntesis, los cuales son:

Reactivos de partida

Los reactivos de partida se pesan en cantidades estequiométricas; deben ser de alta pureza, pre-secarse a temperaturas bajas y posteriormente colocarse en un desecador, así se disminuye el tamaño de partícula, aumenta su superficie de contacto y su reactividad. Además, la evolución de los gases durante la descomposición puede ayudar a mezclar los reactivos sólidos.

Mezcla de reactivos

Al mezclar y moler los reactivos sus partículas entran en contacto y aumentan la superficie de reacción entre ellos. En la molienda, para cantidades pequeñas de muestra se emplea un mortero de ágata (por ser no poroso, fácil de limpiar y no contamina la muestra). Para cantidades mayores se coloca la muestra en un molino de bolas de ágata generalmente.

Contenedor de la muestra

Los reactivos se llevarán a elevadas temperaturas para su reacción, el recipiente contenedor debe ser de un material que presente composición inerte y alto punto de fusión para evitar reaccione con la muestra. Pueden ser crisoles de platino, oro, Al_2O_3 , SiO_2 , grafito, entre otros.

Tratamiento térmico

El programa de calentamiento y la atmósfera dependerán de cada muestra, deberá provocar una reacción y descomposición suave de los reactivos, evitar la fusión y volatilización de la muestra [75-76].

Capítulo 2 Desarrollo Experimental

2.1 Material, reactivos y equipo

En la Tabla 2.1 se enlista el material y equipo básico empleados durante la experimentación, en la Tabla 2.2 aparecen las características de los reactivos utilizados; todos fueron de grado analítico marca Sigma Aldrich®.


Tabla 2.1 Material y equipo empleados durante el desarrollo experimental.

Material		Equipo básico
- Micro espátula	- Probeta	- Parrilla con agitación magnética
- Vidrios de reloj	- Agitador magnético	- Balanza analítica
- Vasos de precipitados de 50 mL	- Cristalizadores	- Balanza granataría
- Mortero de ágata	- Crisoles de porcelana	- Mufla eléctrica
- Pipetas graduadas	- Crisoles de platino	
	- Pinceles	

Tabla 2.2 Propiedades de los reactivos usados en la síntesis de $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$.

Reactivo	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Pureza (%)
Acetato de Zinc	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	219.55	98
Acetato de Cobalto	$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	249.08	100
TEOS (tetraetilortosilicato)	$Si(OC_2H_5)_4$	208.33	98
		Densidad: 0.933 g/mL	
2-Metoxietanol	$C_3H_7O_2H$	76.1	98
Óxido de zinc	ZnO	81.38	100
Oxido de silicio	SiO_2	60.98	100

El equipo empleado para la caracterización de los pigmentos se describe a continuación:

 Difracción de rayos X (método de polvos)

El equipo empleado para la caracterización de las fases cristalinas de los pigmentos obtenidos fue un difractómetro marca Siemens modelo D-5000 con radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), y una base de datos integrada (JCPDS-ICDD $\text{\textcircled{C}}$), ubicado en el laboratorio de Materiales Cerámicos de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Campo 1, en el área de difracción de rayos x.



Figura 2.1 Difractómetro SiemensD-5000
SIEMENS modelo D5000.



Figura 2.2 Computadora para la programación del Difractómetro de RX con base de datos JCPDS-ICDD $\text{\textcircled{C}}$.

Espectroscopía UV- Visible RD y método de CIE

Para la caracterización de los pigmentos obtenidos se usó un espectrofotómetro para sólidos Ocean Optics HR4000 de fibra óptica, con software CIE integrado, empleando el método de reflectancia difusa. Este equipo se encuentra en el laboratorio de Materiales Cerámicos UNAM, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Campo 1, en el área de bajas temperaturas.



Figura 2.3 Espectrofotómetro UV-Visible Ocean Optics HR4000.

Microscopía electrónica de barrido

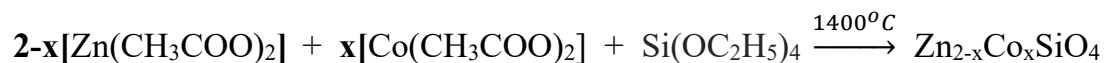
Para la caracterización de los pigmentos obtenidos se empleó un microscopio electrónico de barrido marca Joel, modelo JSM-7800F, ubicado en el Laboratorio Central de Microscopia en el Instituto de Física de la UNAM, Ciudad Universitaria.

2.2 Síntesis del $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ para $x = 0, 0.03, 0.06$ y 0.09 mediante el método de Sol-Gel

La reacción química general propuesta para $x = 0$ correspondiente a la willemita sin dopar se muestra a continuación, formándose como subproductos CO_2 y H_2O .



La reacción química propuesta para $x = 0.03, 0.06$ y 0.09 se muestra a continuación, formándose como subproductos CO_2 y H_2O .



La Figura 2.4 muestra el diagrama de bloques de esta ruta de síntesis. En todos los casos se hicieron los cálculos estequiométricos para obtener 2 gramos del producto correspondiente a $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$, estos cálculos aparecen en el Anexo II. Cada producto de síntesis se caracterizó mediante las técnicas de difracción de rayos X (método de polvos), espectrofotometría UV-Visible, método de CIE lab y microscopia electrónica de barrido, las cuales se describen a detalle en el Anexo III.

Para cada sistema se etiquetó un vaso de precipitados en él que se colocaron cantidades estequiometrias de acetato de zinc y acetato de cobalto.

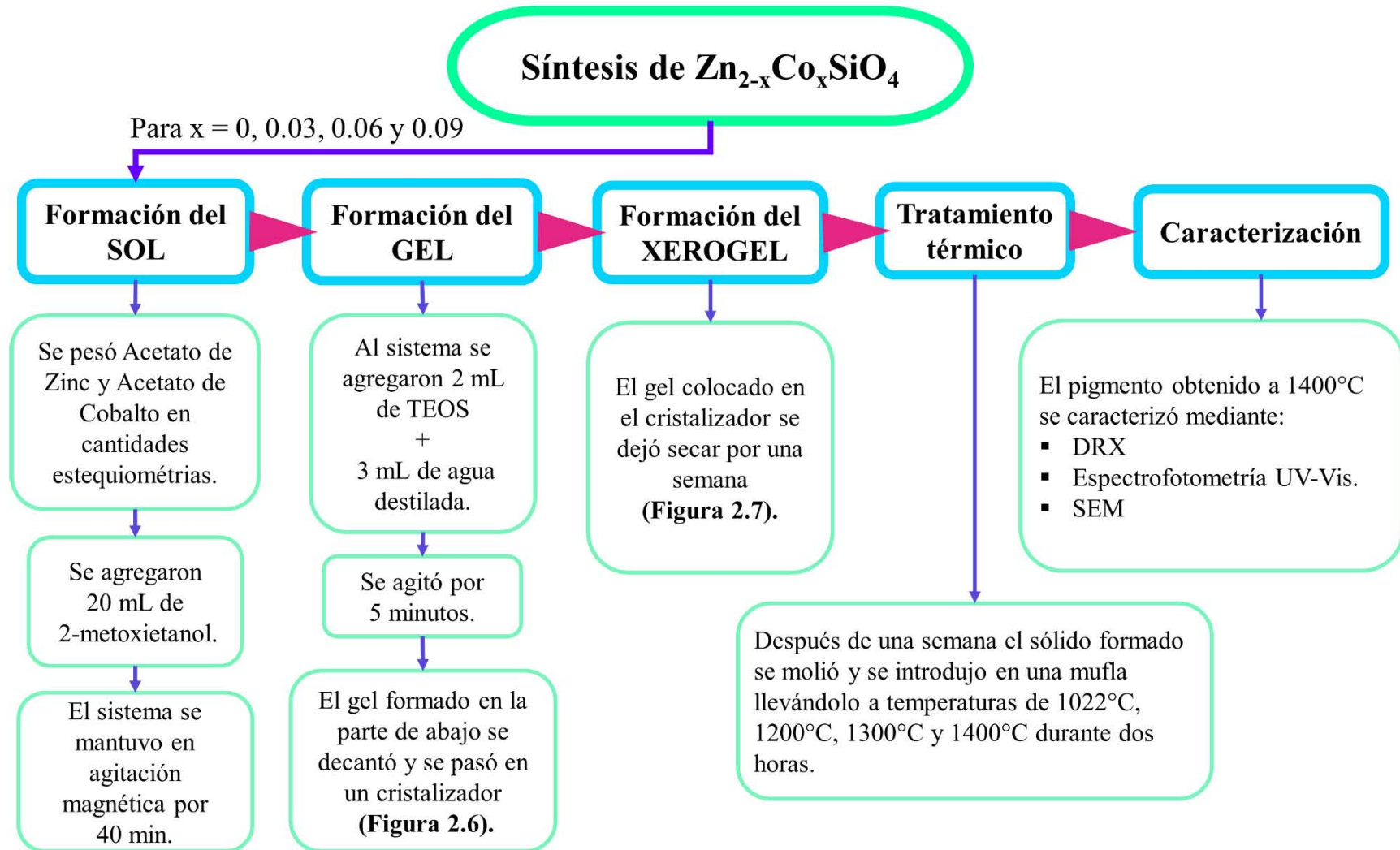


Figura 2.4 Diagrama de bloques de la ruta de síntesis por el método de Sol- Gel.

Las reacciones completas; con las fórmulas desarrolladas de los compuestos para la síntesis de los pigmentos de $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ se aprecian en la Figura 2.5.

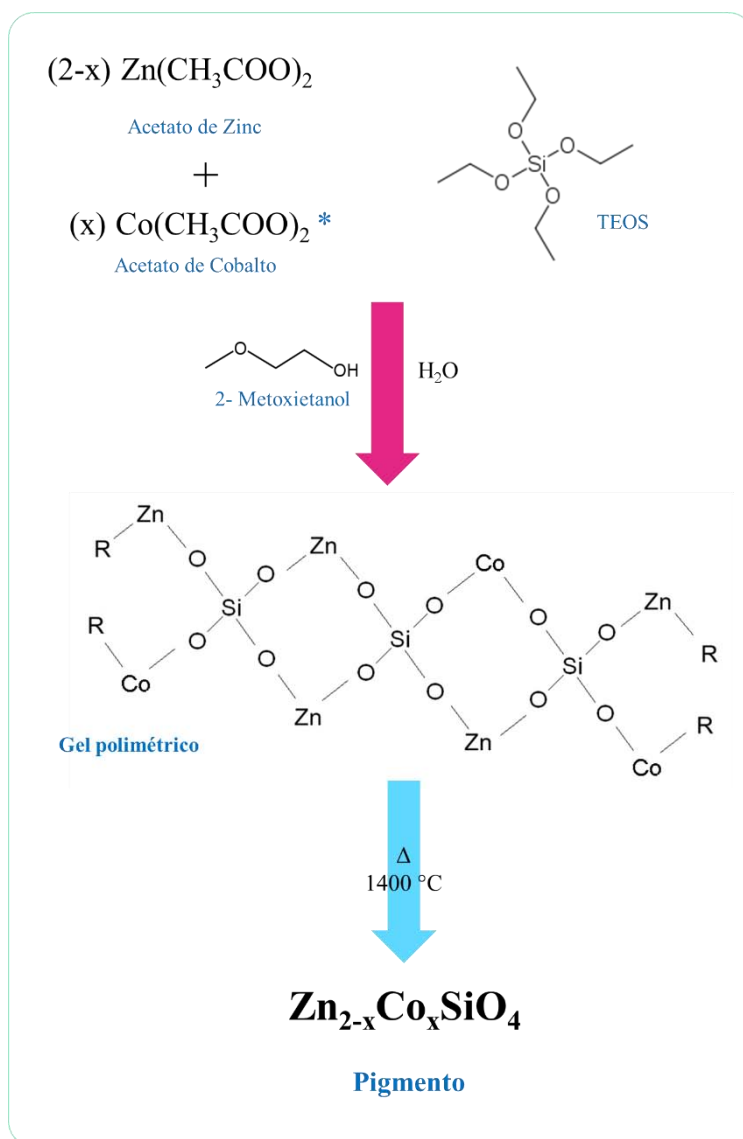


Figura 2.5 Reacciones propuestas para la síntesis de los pigmentos de $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ por el método de sol-gel. * Para $x = 0$ no se usa acetato de cobalto.

En la Figura 2.6 se observa la formación de dos fases de coloración rosa, en la parte inferior del vaso se encuentra el gel polimérico húmedo, en la parte superior del vaso se aprecia una fase líquida. En el caso de la fase líquida el color se debe a la presencia de acetato de cobalto en solución; en el caso del gel polimérico el color se debe a una reacción de hidrólisis incompleta, donde varios grupos $-OR$ del $Co(OR)_2$ no fueron reemplazados por el $-OH$. Generalmente las reacciones que ocurren durante este proceso no se completan al 100% debido a factores como el pH, la temperatura, la naturaleza del solvente y el tipo de precursor.

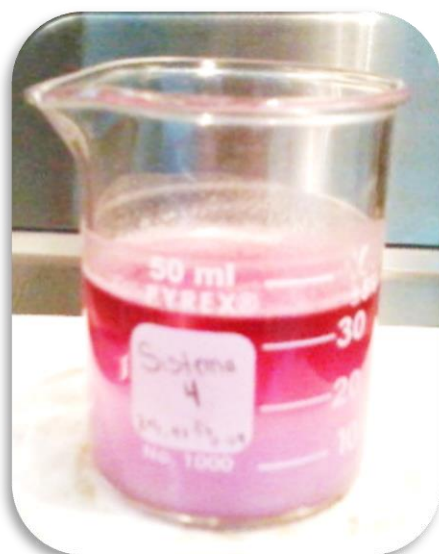


Figura 2.6 Sistema en el que se observa la formación del gel polimérico en la parte inferior del vaso.

En la Figura 2.7 se observa el xerogel; que es el gel polimérico después de dejarse secar durante una semana a temperatura ambiente, éste polvo se colocó en crisoles de porcelana o platino y cada sistema se llevó a temperaturas de $1000^{\circ}C$, $1200^{\circ}C$, $1300^{\circ}C$ y $1400^{\circ}C$ durante dos horas, con el propósito de conocer la temperatura de formación de una sola fase de Zn_2SiO_4 .

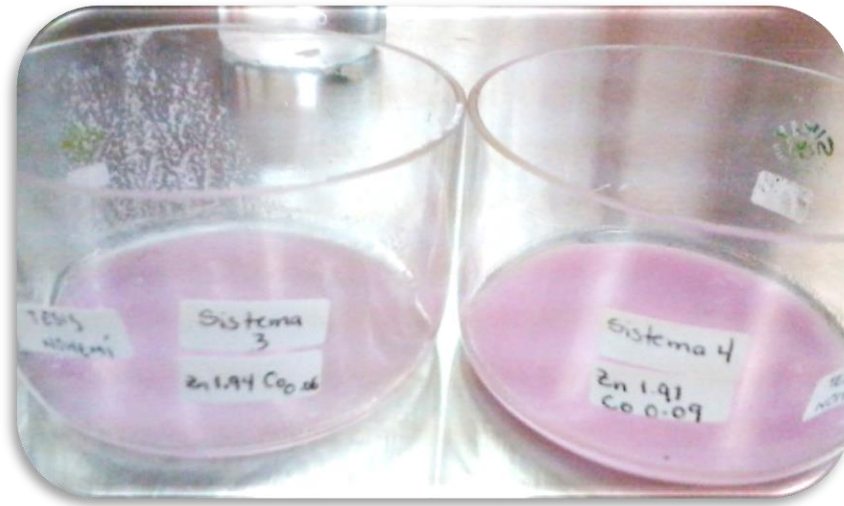
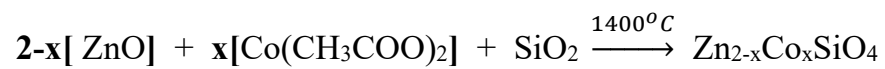


Figura 2.7 Sistemas en los que se observa el gel seco, definido como xerogel.

2.3 Síntesis del $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ para $x = 0.03, 0.06$ y 0.09 mediante el método de Reacción en Estado Sólido (Método Cerámico)

La reacción química propuesta para $x = 0.03, 0.06$ y 0.09 se muestra a continuación, formándose como subproductos CO_2 y H_2O .



La Figura 2.8 muestra el diagrama de bloques para esta ruta de síntesis.

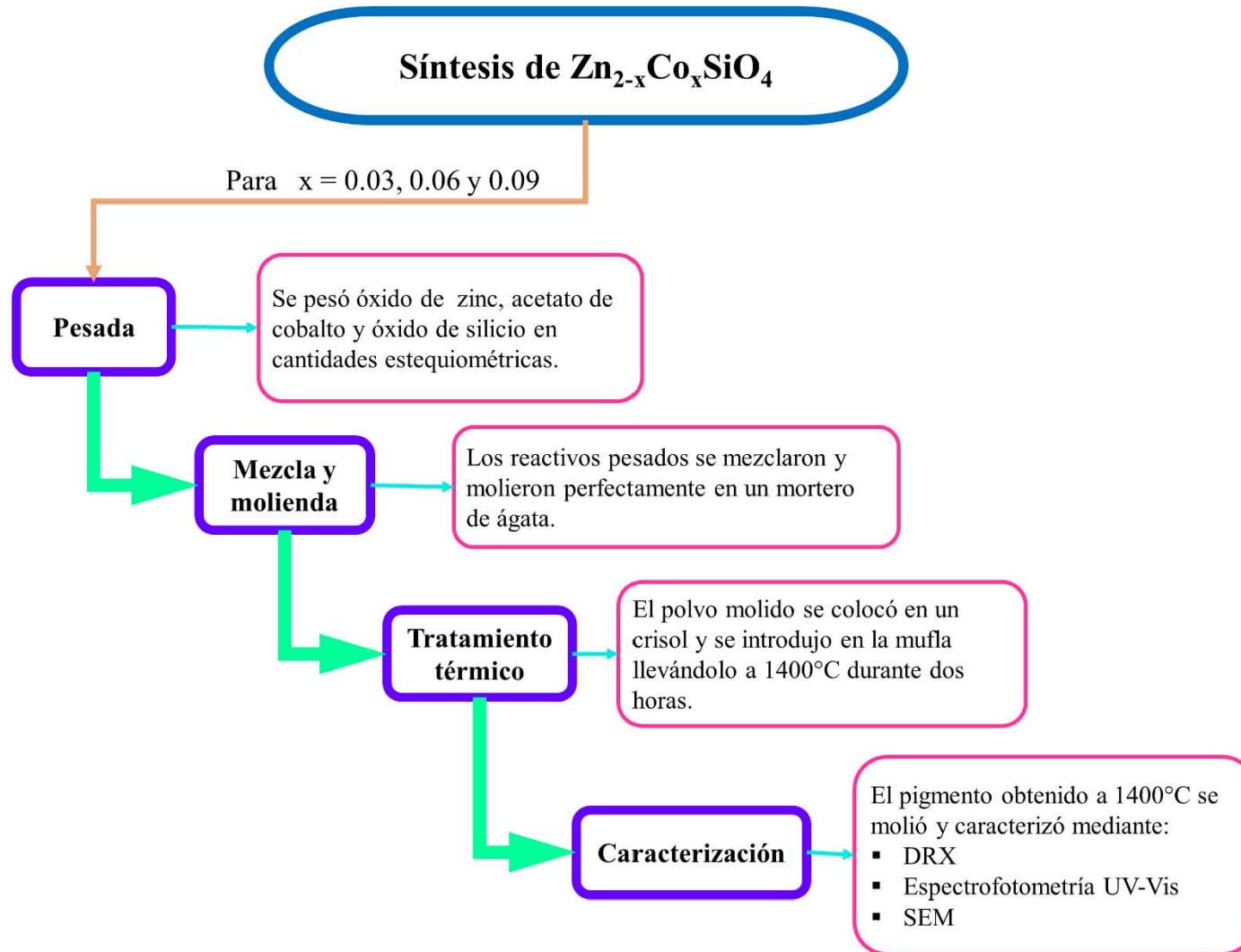


Figura 2.8 Diagrama de bloques de la ruta de síntesis por la reacción en estado sólido.

2.4 Aplicación de los pigmentos sobre porcelanas

La porcelana se preparó a base de arcilla, caolín, feldespato de sodio y sílice, empleando las cantidades de la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Cantidades de materia prima empleadas para preparar la porcelana.

Compuesto	Porcentaje	Gramos
Arcilla	35 %	350 g
Caolín	25 %	250 g
Feldespato	25%	250 g
Sílice	15%	150 g
<i>TOTAL</i>	100 %	1000 g

Por cada método se escogieron dos pigmentos de $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ para aplicarlos sobre porcelana, los cuales se muestran en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Pigmentos de $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ aplicados sobre porcelanas.

Sistema	Sol- Gel	Método cerámico
1 Zn_2SiO_4		
2 $Zn_{1.97}Co_{0.03}SiO_4$		✓
3 $Zn_{1.94}Co_{0.06}SiO_4$		
4 $Zn_{1.91}Co_{0.09}SiO_4$	✓	✓

El diagrama de bloques para este procedimiento se muestra en la Figura 2.9.

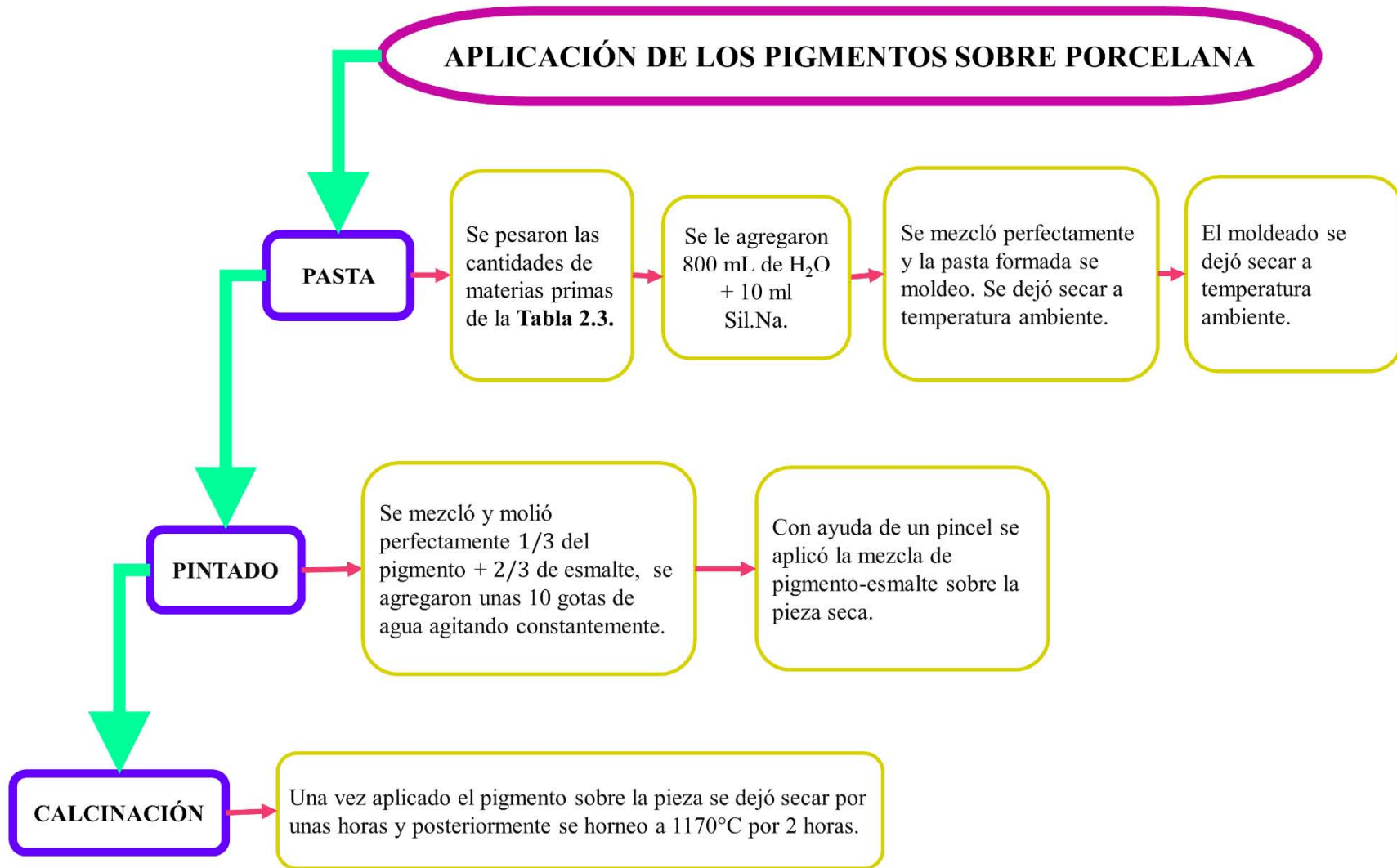


Figura 2.9 Diagrama de bloques para la aplicación de los pigmentos sobre porcelana.

Capítulo 3 Resultados y Discusión

3.1 Sistema $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ para $x = 0, 0.03, 0.06$ y 0.09 preparado mediante el método de Sol – Gel

3.1.1 Patrones de difracción de las muestras obtenidas

La Figura 3.1 muestra el patrón de difracción de la muestra sin dopar, Zn_2SiO_4 .

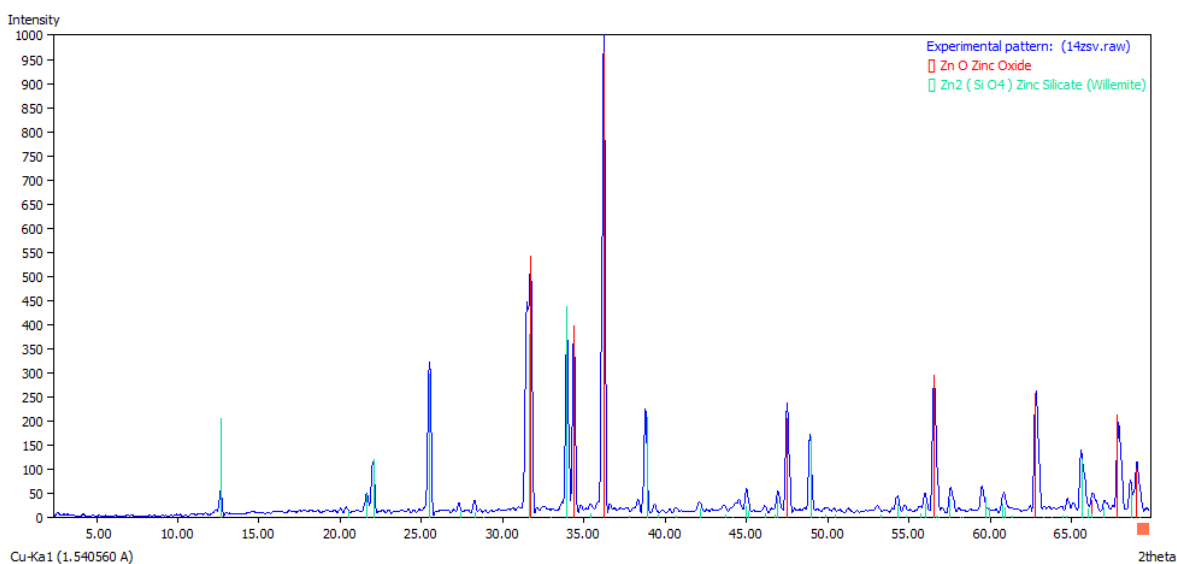


Figura 3.1 Patrón de difracción de la muestra Zn_2SiO_4 .

La Figura 3.2 muestra el patrón de difracción de la muestra $Zn_{1.97}Co_{0.03}SiO_4$.

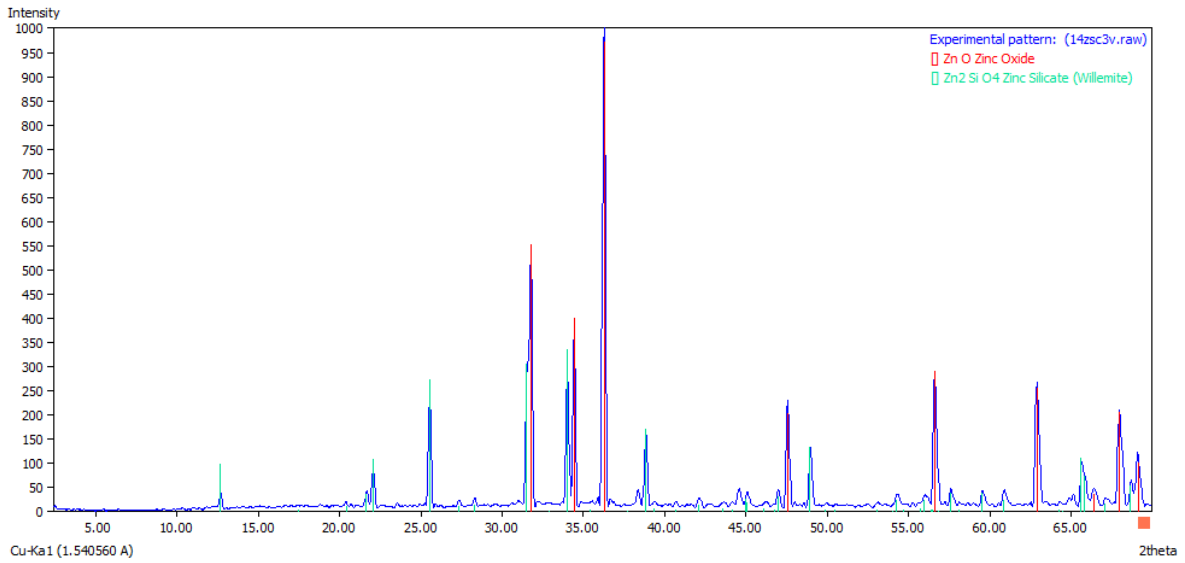


Figura 3.2 Patrón de difracción de la muestra $Zn_{1.97}Co_{0.03}SiO_4$.

La Figura 3.3 muestra el patrón de difracción de la muestra $Zn_{1.94}Co_{0.06}SiO_4$.

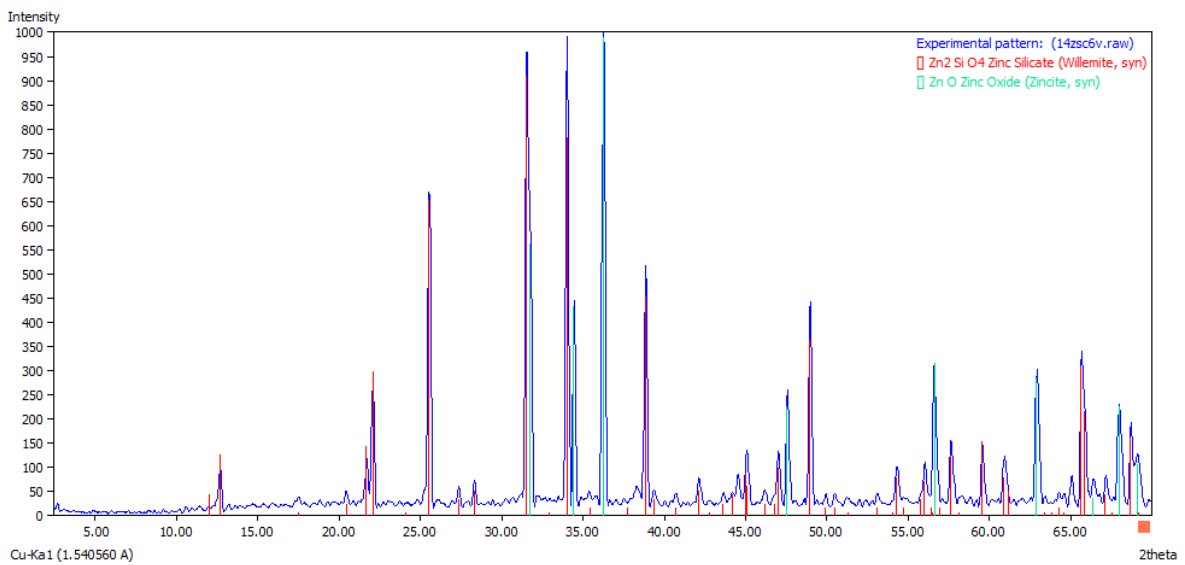


Figura 3.3 Patrón de difracción de la muestra $Zn_{1.94}Co_{0.06}SiO_4$.

La Figura 3.4 muestra el patrón de difracción de la muestra $\text{Zn}_{1.91}\text{Co}_{0.09}\text{SiO}_4$.

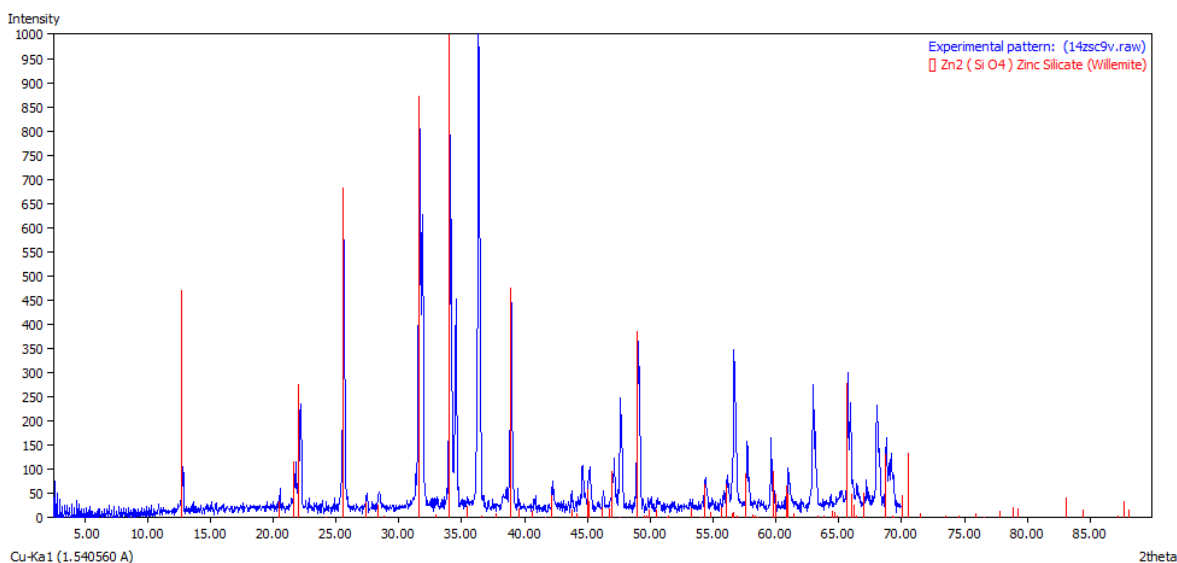


Figura 3.4 Patrón de difracción de la muestra $\text{Zn}_{1.91}\text{Co}_{0.09}\text{SiO}_4$.

Los cuatro patrones de difracción son similares, en ellos se observan dos fases cristalinas, las líneas verdes muestran la fase de Zn_2SiO_4 (willemita) que se identifica con el número de tarjeta 00-037-1485 del ICDD© [77] que corresponde a una estructura romboédrica, con grupo espacial $R\bar{3}$ y parámetros de red $a = b = 13.93 \text{ \AA}$ y $c = 9.31 \text{ \AA}$; también se identifica otra fase cristalina que corresponde al ZnO con número de tarjeta 00-036-1451. Las tarjetas obtenidas para cada fase se muestran en el Anexo IV.

Es importante notar que la técnica de difracción de rayos X no identifica la presencia del ion Co^{2+} dentro de la estructura del Zn_2SiO_4 , sin embargo el cambio en el color (blanco para la muestra sin dopar a azul o verde para las muestras dopadas) hace suponer que el ion se incorpora a la estructura anfitriona de Zn_2SiO_4 . Se forma una solución sólida sustitucional en donde el Co^{2+} reemplaza a algunos iones de Zn^{2+} en posiciones

tetraédricas, esto de acuerdo a sus radios iónicos similares que son de 58 pm para Cobalto(II) y 60 pm para Zn(II). Seguramente los parámetros de red disminuyen ligeramente con el aumento de la concentración del ion Co^{2+} ; por tener un radio iónico menor al del ion Zn^{2+} .

Existen dos métodos para determinar los parámetros de red de la celda unitaria de $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{SiO}_4$ la cual presenta estructura romboédrica. Uno es el método de Rietveld el cual consiste en generar un patrón de difracción teórico y otro experimental. El patrón de difracción teórico incluye varios parámetros; el parámetro de Factor de ocupación (de Co^{2+} y de Zn^{2+}), y los parámetros de red cristalina, entre otros. Se establece una diferencia de mínimos cuadrados de tal manera que se refinan valores de varios parámetros. En el artículo publicado por Ozel et al. (2010) [78], se determinaron los parámetros de red mediante refinamientos Rietveld.

El otro método consiste en calcular el valor de los parámetros de red de acuerdo a la ecuación que relaciona espacio recíproco con espacio real, o bien relaciona la Ley de Bragg con las condiciones de Laue, y que para el sistema romboédrico es:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2+k^2+l^2)\text{sen}^2\alpha+2(hk+hl+kl)\text{cos}^2\alpha-\text{cosa}}{a^2(1-3\text{cos}^2\alpha+2\text{cos}^3\alpha)}$$

Habría que resolver esta ecuación para los 29 picos de difracción que aparecen en el patrón de difracción de $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{SiO}_4$, para tres patrones de difracción diferentes (a las tres concentraciones del ion Co^{2+}).

Realizar los refinamientos Rietveld está fuera del alcance de este trabajo de tesis, por otra parte no se consideró necesario calcular la ecuación mencionada en el segundo método, ya que la diferencia en radios iónicos entre Zn^{2+} y Co^{2+} es de tan sólo 2 pm.

Los tamaños de partícula se calcularon mediante la ecuación de Scherrer utilizando el software X-Powder y se muestran en la Tabla 3.1

Tabla 3.1 Tamaños de partícula los pigmentos sintetizados por el método de sol-gel calculados, mediante la ecuación de Scherrer utilizando el software X-Powder.

	Sistema	Fase identificada	Tamaño de partícula (nm)
1	Zn_2SiO_4	Zn_2SiO_4	70.333 ± 1.5
2	$Zn_{1.97}Co_{0.03}SiO_4$	Zn_2SiO_4	91.000 ± 2
3	$Zn_{1.94}Co_{0.06}SiO_4$	Zn_2SiO_4	71.667 ± 3.8
4	$Zn_{1.91}Co_{0.09}SiO_4$	Zn_2SiO_4	65.333 ± 0.9

3.1.2 Espectros de Absorción UV-Visible

La Figura 3.5 muestra los espectros de absorción UV-Visible para las cuatro muestras obtenidas, se tomó el rango de longitud de onda de 400-800 nm correspondiente a la región del visible en el espectro electromagnético.

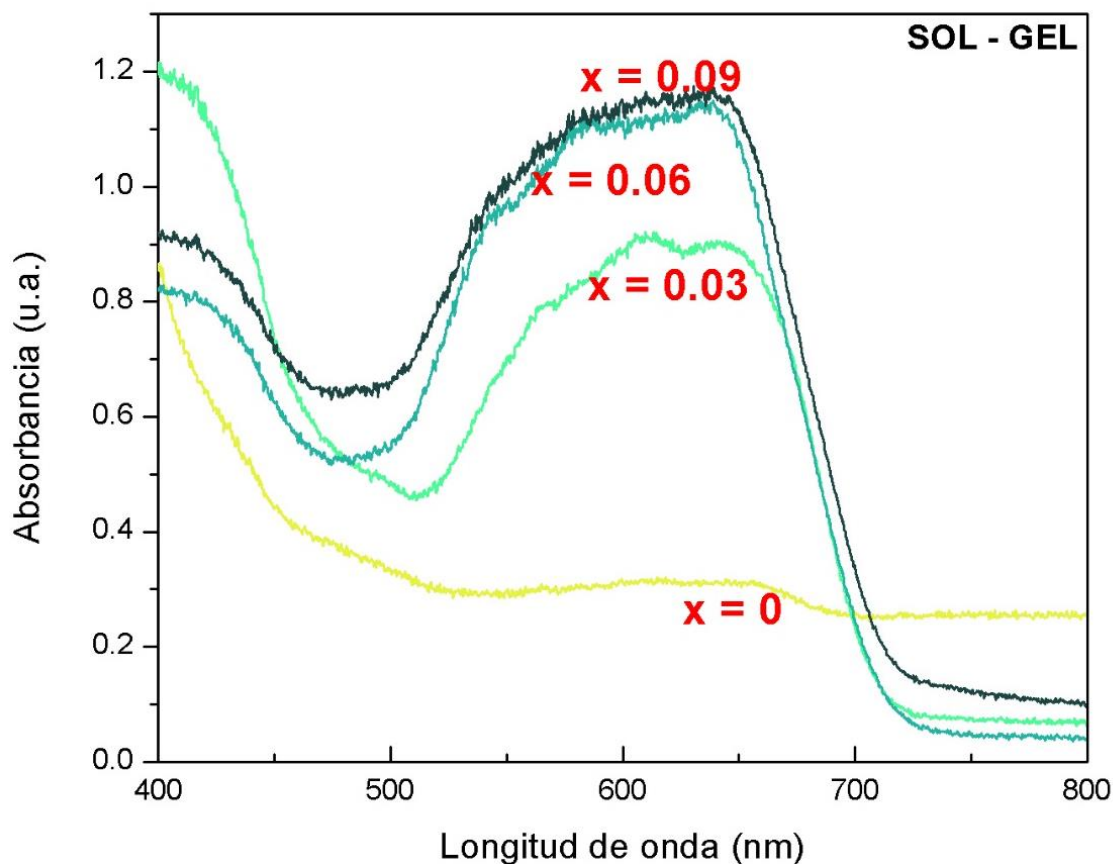


Figura 3.5 Espectros de absorción UV-Visible de $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ para $x = 0, 0.03, 0.06$ y 0.09 .

Además de los estudios de DRX, los espectros de absorción UV-Visible también confirman la incorporación del ion Co^{2+} a la estructura cristalina de willemita. Al realizar una comparación de los espectros obtenidos en la Figura 3.5 con los reportados por Ozel et al. (2010); quien ha estudiado bastante este compuesto, logrando determinar los parámetros de

red de estos pigmentos a concentraciones mayores de cobalto, resultan ser iguales confirmando la formación del compuesto $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$.

Al igual que Ozel et al. (2010), para la muestra sin dopar (Zn_2SiO_4) no se aprecian bandas de absorción, debido a que solo está presente el ion metálico Zn^{2+} de configuración electrónica $3d^{10}$ y al estar todos sus orbitales d llenos, no se presentan transiciones electrónicas. Sin embargo para las muestras dopadas se observan tres bandas de absorción ubicadas en ≈ 550 , 600 y 650 nm (ver Tabla 3.2) que corresponden a transiciones electrónicas del ion Co^{2+} en sitios tetraédricos, las cuales son: ${}^4T_2({}^4F) \leftarrow {}^4A_2({}^4F)$, ${}^4T_1({}^4F) \leftarrow {}^4A_2({}^4F)$ y ${}^4T_1({}^4P) \leftarrow {}^4A_2({}^4F)$

La muestra que presenta mayor intensidad de absorción en sus bandas es la de concentración 9% en mol de Co^{2+} y es el pigmento que desarrolla un color azul más intenso.

Tabla 3.2 Longitudes de onda de los máximos de cada banda en los espectros de absorción de la figura 3.5.

Sistema	Banda 1 (nm)	Banda 2 (nm)	Banda 3 (nm)
1 Zn_2SiO_4	----	----	----
2 $Zn_{1.97}Co_{0.03}SiO_4$	566	613.42	642
3 $Zn_{1.94}Co_{0.06}SiO_4$	550	585	639.05
4 $Zn_{1.91}Co_{0.09}SiO_4$	543.72	583	638.02

El color observado a simple vista por el ojo humano es el complementario a la longitud de onda de máxima absorbancia ($\lambda_{A_{m\acute{a}x}}$) presente en el espectro. Los valores de máxima absorbancia tomados de los espectros de la Figura 3.5 se muestran en la Tabla 3.3, por lo tanto, como todos los pigmentos absorben la longitud de onda naranja nosotros los percibimos azules. Así, como el compuesto sin dopar (Zn_2SiO_4) no presenta bandas de absorción, deducimos que absorbe todas las longitudes de onda de la región visible y se aprecia blanco.

Tabla 3.3 Longitud de onda de máxima absorbancia correspondiente al color complementario para los pigmentos $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ sintetizados mediante el método de sol-gel.

	Sistema	$\lambda_{A_{m\acute{a}x}}$ (nm)	Color Absorbido	Color complementario
1	Zn_2SiO_4	----	----	Blanco
2	$Zn_{1.97}Co_{0.03}SiO_4$	613.42	Naranja	Verde-azul
3	$Zn_{1.94}Co_{0.06}SiO_4$	639.05	Naranja	Azul
4	$Zn_{1.91}Co_{0.09}SiO_4$	638.02	Naranja	Azul

3.1.3 Determinación del color por el método CIE

La Tabla 3.4 muestra las coordenadas de color del CIE-Lab: L^* , a^* y b^* . Donde L^* es luminosidad, $L=100$ representa el color blanco, $L^*=0$ negro; a^* , valores positivos representan color rojo, los negativos el color verde; b^* , valores positivos representan el color amarillo, los negativos representan el color azul.

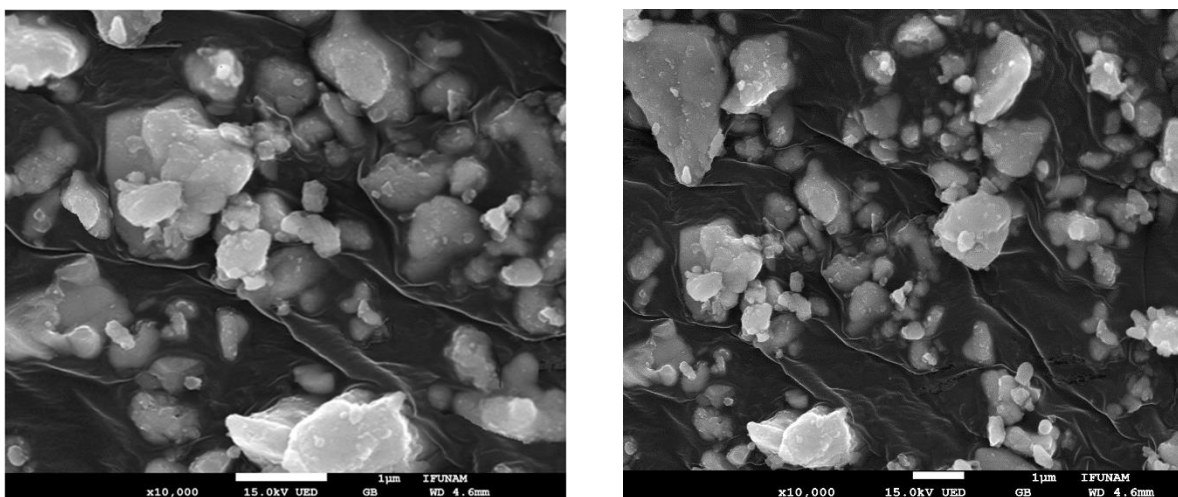
Tabla 3.4 Color y parámetros: L^* , a^* , b^* obtenidos para los polvos de Willemite pura y dopada con Cobalto (II).

	Sistema	L^*	a^*	b^*	Longitud de onda (nm)	Color observado
1	Zn_2SiO_4	73.8	-7.4	16.7	568.4	Blanco
2	$Zn_{1.97}Co_{0.03}SiO_4$	57.5	-28.5	1.2	498.5	Verde
3	$Zn_{1.94}Co_{0.06}SiO_4$	47.1	-11	-23.3	482.3	Azul
4	$Zn_{1.91}Co_{0.09}SiO_4$	44.1	-7.4	-23.4	481.0	Azul

Los parámetros colorimétricos muestran valores negativos del parámetro b^* dentro del intervalo ubicado entre -22 y -24 característico de los azules.

3.1.4 Imágenes de SEM

En la Figura 3.6 se muestra la microestructura por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los pigmentos $Zn_{1.97}Co_{0.03}SiO_4$ y $Zn_{1.91}Co_{0.09}SiO_4$.



(a)

(b)

Figura 3.6 Micrografía SEM de $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ para a) $x = 0.03$, b) $x = 0.09$.

En las Figuras 3.6 se observan partículas de forma irregular que forman aglomerados. Se logran apreciar partículas de diferente tamaño debido a que estos pigmentos están conformados por dos fases; la de willemita y la de óxido de zinc.

3.1.5 Pigmentos obtenidos y rendimiento

Los pigmentos $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ obtenidos a $1400^\circ C$ se muestran en la Figura 3.7, a simple vista la gama de colores es blanco para $x = 0$, verde para $x = 0.03$ y azul intenso para $x = 0.6$ y 0.9 .

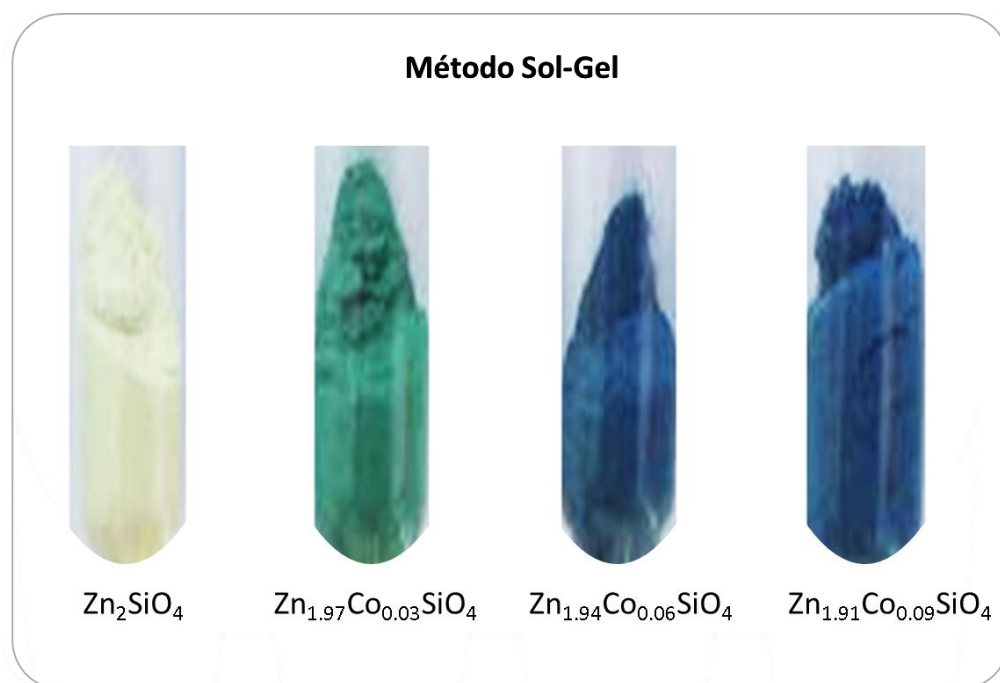


Figura 3.7 Pigmentos de $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ para $x = 0, 0.03, 0.06$ y 0.09 obtenidos a $1400^\circ C$ por el método de Sol- Gel

Durante la experimentación se pesaron cantidades estequiometrias de los reactivos para obtener 2 gramos de producto correspondiente al pigmento $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$, el rendimiento obtenido se muestra en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Rendimiento obtenido de los pigmentos de $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ sintetizados por el método de *Sol- Gel*.

	Sistema	Cantidad de producto obtenido (g)	% de rendimiento
1	Zn_2SiO_4	1.801	90.05
2	$Zn_{1.97}Co_{0.03}SiO_4$	1.7992	89.96
3	$Zn_{1.94}Co_{0.06}SiO_4$	1.7876	89.38
4	$Zn_{1.91}Co_{0.09}SiO_4$	1.7834	89.17

3.1.6 Pruebas de los pigmentos sobre porcelana

La Figura 3.8 muestra el pigmento $Zn_{1.91}Co_{0.09}SiO_4$ sintetizado por el método de sol-gel aplicado sobre porcelana.

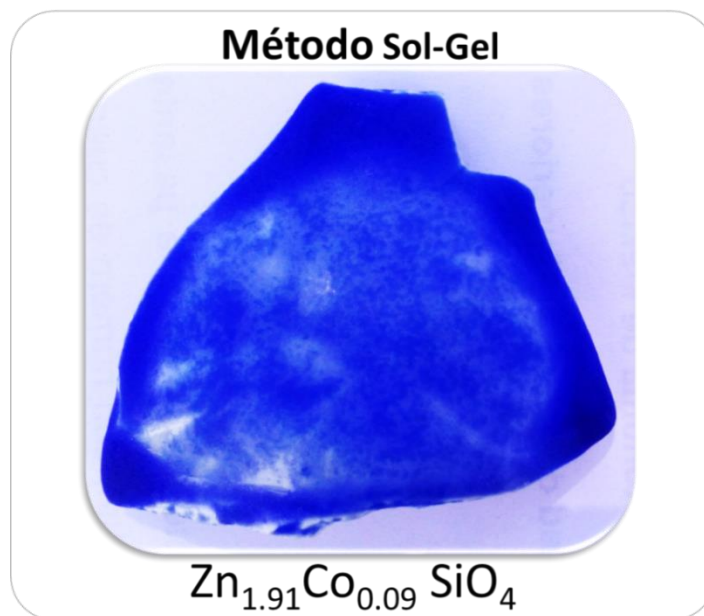


Figura 3.8 Aplicación del pigmento $Zn_{1.91}Co_{0.09}SiO_4$ sobre porcelana.

El pigmento muestra un buen desempeño como pigmento cerámico, la pieza de porcelana mostró un color azul brillante, demuestra su estabilidad química al mezclarse con el esmalte a 1170°C.

3.2 Sistema $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ para $x = 0.03, 0.06$ y 0.09 preparado mediante el método de Reacción en Estado Sólido

3.2.1 Patrones de difracción de las muestras obtenidas

La Figura 3.8 muestra el patrón de difracción de la muestra $Zn_{1.97}Co_{0.03}SiO_4$.

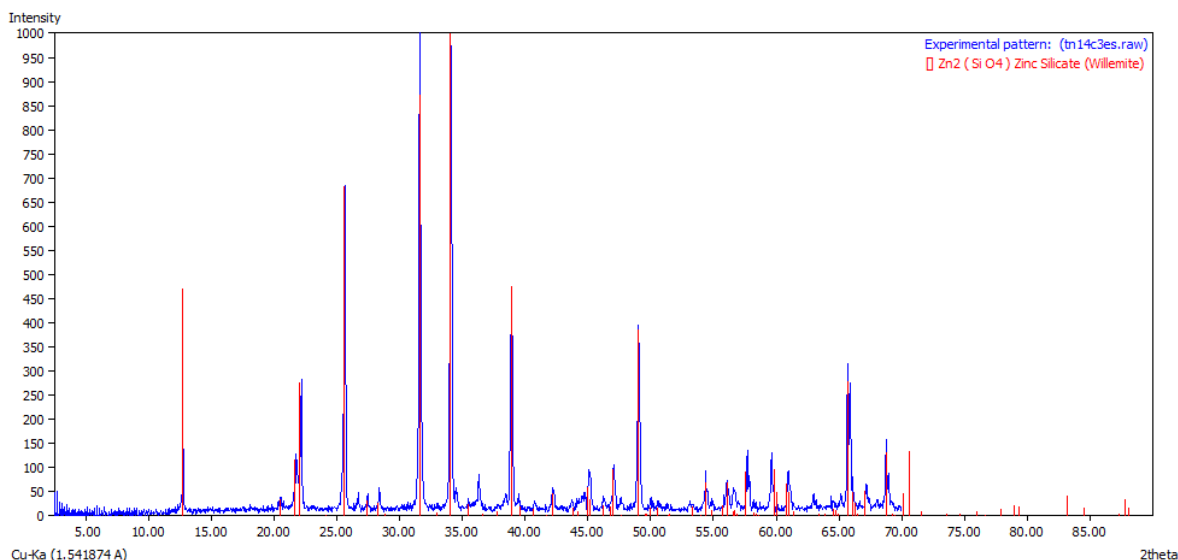


Figura 3.8 Patrón de difracción de la muestra $Zn_{1.97}Co_{0.03}SiO_4$.

La Figura 3.9 muestra el patrón de difracción de la muestra $Zn_{1.94}Co_{0.06}SiO_4$.

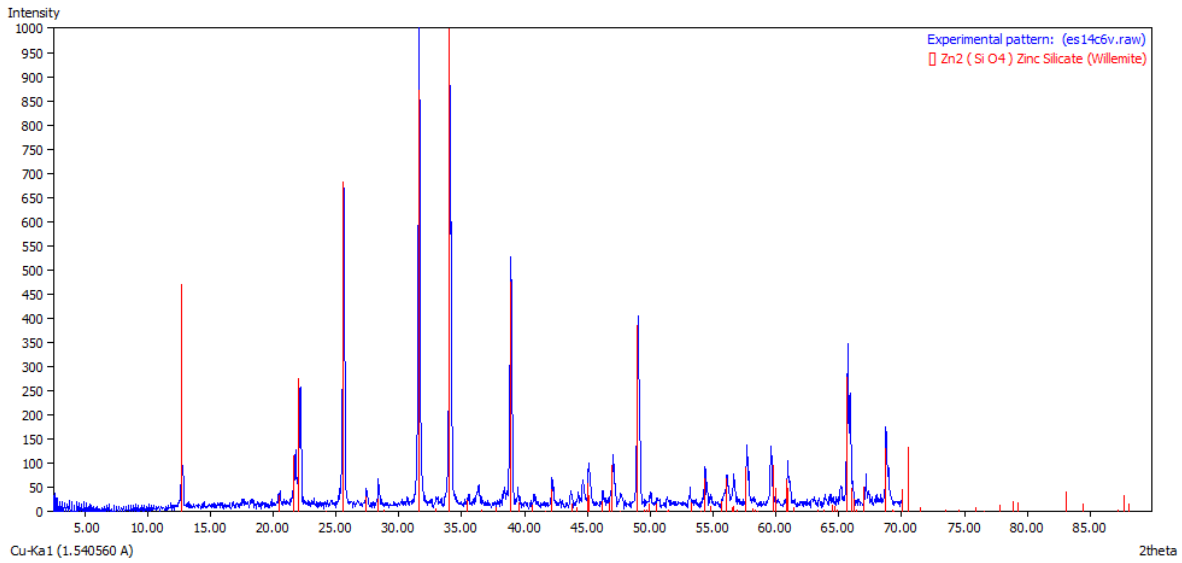


Figura 3.9 Patrón de difracción de la muestra $Zn_{1.94}Co_{0.06}SiO_4$.

La Figura 3.10 muestra el patrón de difracción de la muestra $Zn_{1.91}Co_{0.09}SiO_4$.

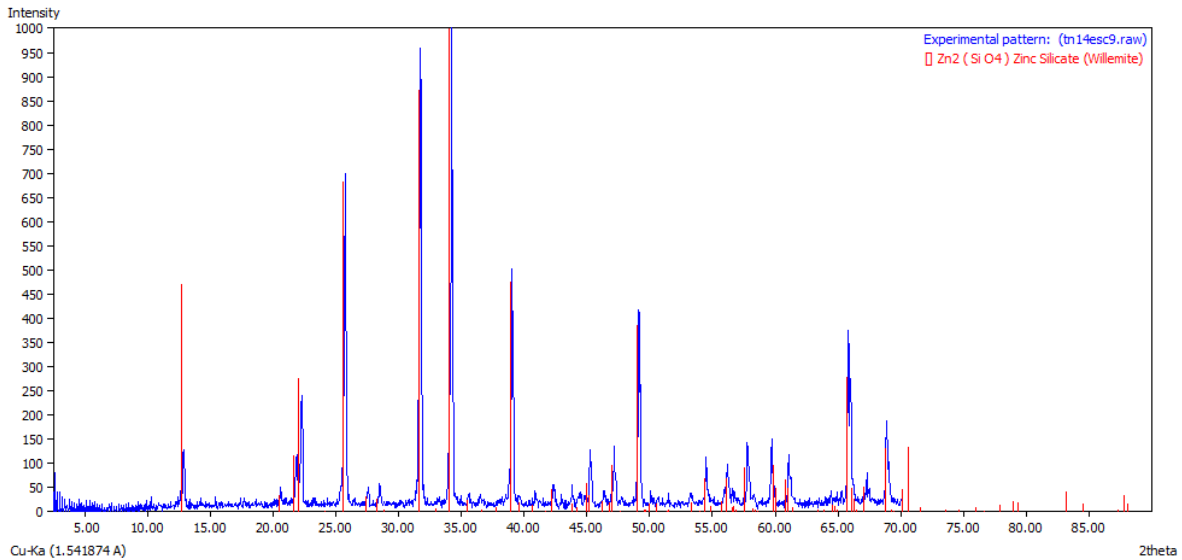


Figura 3.10 Patrón de difracción de la muestra $Zn_{1.91}Co_{0.09}SiO_4$.

En los tres patrones de difracción se observa una fases cristalina, las líneas rojas muestran la fase de Zn_2SiO_4 (willemita) que se identifica con el número de tarjeta 00-085-0453 del ICDD© [77] que corresponde a una estructura romboédrica, con grupo espacial $R\bar{3}$ y parámetros de red $a = b = c = 8.628 \text{ \AA}$. La tarjeta obtenida se muestra en el Anexo IV.

Como se mencionó anteriormente la técnica de difracción de rayos X no identifica la presencia del ion Co^{2+} dentro de la estructura del Zn_2SiO_4 , sin embargo el cambio de blanco para la muestra sin dopar a azul para las muestras dopadas, hace suponer que el ion se incorpora a la estructura anfitriona de Zn_2SiO_4 . Como sucede en los pigmentos sintetizados por el método de sol-gel, también en estos compuestos se forma una solución sólida sustitucional en donde el Co^{2+} reemplaza a algunos iones de Zn^{2+} en posiciones tetraédricas debido a una diferencia de 2 pm entre ambos radios iónicos. De igual forma se espera una ligera disminución en los parámetros de red de la estructura de willemita con el incremento de la concentración del ion Co^{2+} .

Los tamaños de partícula se calcularon mediante la ecuación de Scherrer utilizando el software X-Powder y se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6 Tamaños de partícula de los pigmentos sintetizados por el método de reacción en estado sólido calculados mediante la ecuación de Scherrer utilizando el software X-Powder.

	Sistema	Fase identificada	Tamaño de partícula (nm)
1	$\text{Zn}_{1.97}\text{Co}_{0.03}\text{SiO}_4$	Zn_2SiO_4	92 ± 1.5
2	$\text{Zn}_{1.94}\text{Co}_{0.06}\text{SiO}_4$	Zn_2SiO_4	69 ± 1.5
3	$\text{Zn}_{1.91}\text{Co}_{0.09}\text{SiO}_4$	Zn_2SiO_4	64 ± 2

3.2.2 Espectros de Absorción UV-Visible

La Figura 3.11 muestra los espectros de absorción UV-Visible para las tres muestras obtenidas por esta ruta de síntesis, se toma el rango de longitud de onda de 400-800 nm correspondiente a la región del visible en el espectro electromagnético.

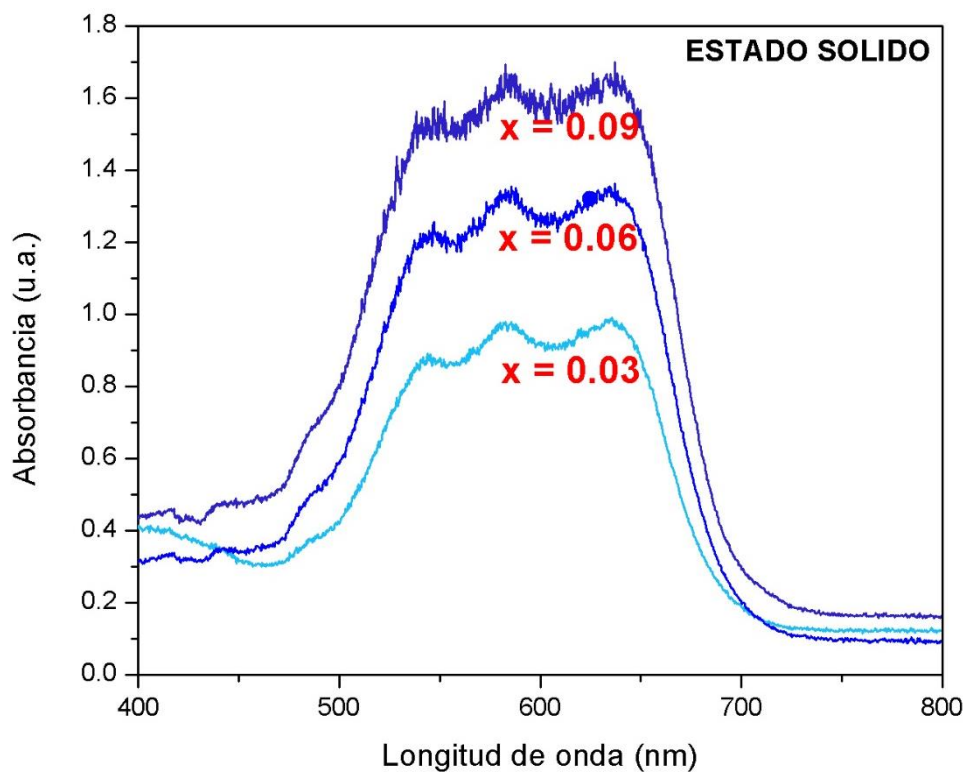


Figura 3.11 Espectros de absorción UV-Visible de $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ para $x = 0.03$, 0.06 y 0.09 .

Al comparar los espectros obtenidos en la Figura 3.11 con los reportados por Ozel et al. (2010); en los cuales se observan tres bandas de absorción bien definidas, resultan ser iguales confirmándose la incorporación del ion Co^{2+} a la estructura de willemita y por lo tanto la formación del compuesto $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$. Al igual que Ozel et al. (2010), en los espectros de la Figura 3.11 se observan tres bandas bien definidas ubicadas en ≈ 550 , 580 y

640 nm (ver Tabla 3.7) que corresponden a transiciones electrónicas del ión Co^{2+} en sitios tetraédricos, las cuales son: ${}^4\text{T}_2({}^4\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$, ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$ y ${}^4\text{T}_1({}^4\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$

Tabla 3.7 Longitudes de onda de los máximos de cada banda en los espectros de absorción de la figura 3.10.

	Sistema	Banda 1 (nm)	Banda 2 (nm)	Banda 3 (nm)
1	$\text{Zn}_{1.97}\text{Co}_{0.03}\text{SiO}_4$	543.18	582	635.46
2	$\text{Zn}_{1.94}\text{Co}_{0.06}\text{SiO}_4$	547	585	637.26
3	$\text{Zn}_{1.91}\text{Co}_{0.09}\text{SiO}_4$	552	582	638.84

Los valores de máxima absorbancia ($\lambda_{A_{\text{máx}}}$) tomados de los espectros de la Figura 3.11 se muestran en la Tabla 3.8. Debido a que la longitud de máxima absorbancia corresponde al color naranja los pigmentos se aprecian de color azul.

Tabla 3.8 Longitud de onda de máxima absorbancia correspondiente al color complementario para los pigmentos $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{SiO}_4$ sintetizados mediante la reacción en estado sólido.

	Sistema	$\lambda_{A_{\text{máx}}}$ (nm)	Color Absorbido	Color complementario
1	$\text{Zn}_{1.97}\text{Co}_{0.03}\text{SiO}_4$	635.46	Naranja	Azul
2	$\text{Zn}_{1.94}\text{Co}_{0.06}\text{SiO}_4$	637.26	Naranja	Azul
3	$\text{Zn}_{1.91}\text{Co}_{0.09}\text{SiO}_4$	638.84	Naranja	Azul

3.2.3 Determinación del color por el método CIE

La Tabla 3.9 muestra las coordenadas de CIE $L^*a^*b^*$. En los sistemas se aprecia que la coordenada b^* es negativa, con un valor absoluto mayor respecto de a^* , por lo que los pigmentos se caracterizan de color azul, el cual se le confiere a la cantidad de cobalto contenido en la estructura.

Tabla 3.9 Color y parámetros: L^* , a^* , b^* obtenidos para los polvos de Willemita dopada con Cobalto (II).

	Sistema	L^*	a^*	b^*	Longitud de onda (nm)	Color observado
1	$Zn_{1.97}Co_{0.03}SiO_4$	63	6.4	-43.5	475.0 nm	Azul
2	$Zn_{1.94}Co_{0.06}SiO_4$	48.5	24.3	-62.9	470.4 nm	Azul
3	$Zn_{1.91}Co_{0.09}SiO_4$	41.1	25	-59.1	469.6 nm	Azul

Los parámetros de b^* obtenidos en los pigmentos preparados por esta ruta, comparados con los sintetizados por el método anterior, demuestran que estos pigmentos desarrollan un color azul más profundo, respecto a los pigmentos obtenidos por el método de sol-gel.

3.2.4 Imágenes de SEM

En la Figura 3.12 se muestra la microestructura por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los pigmentos $Zn_{1.97}Co_{0.03}SiO_4$ y $Zn_{1.91}Co_{0.09}SiO_4$.

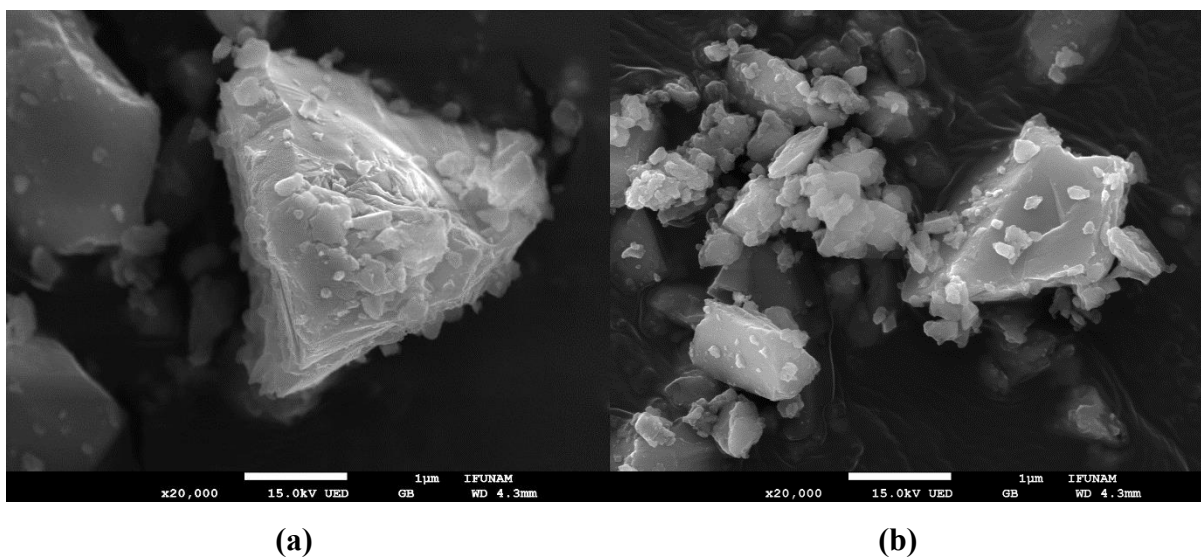


Figura 3.12 Micrografía SEM de $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ para a) $x=0.03$, b) $x=0.09$.

Se aprecian partículas de mayor tamaño que las obtenidas por sol-gel, y presentan mayor aglomeración. Los tamaños de partícula calculados mediante datos de difracción (Ec. Scherrer) son más confiables que los obtenidos por microscopía electrónica de barrido ya que esta técnica realiza un análisis sólo de tipo puntual.

3.2.5 Pigmentos obtenidos y rendimiento

Los pigmentos $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ obtenidos a $1400^\circ C$ se muestran en la Figura 3.13, a simple vista la gama de colores es azul celeste para $x = 0.03$ y azul intenso para $x = 0.6$ y 0.9 .



Figura 3.13 Pigmentos de $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ para $x = 0.03, 0.06$ y 0.09 obtenidos a $1400^\circ C$ por el método de reacción en estado sólido.

Durante la experimentación se pesaron cantidades estequiométricas de los reactivos para obtener 2 gramos de producto correspondiente al pigmento $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$, el rendimiento obtenido se muestra en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10 Rendimiento obtenido de los pigmentos de $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ sintetizados por el método de *Reacción en Estado Sólido*.

	Sistema	Cantidad de producto obtenido (g)	% de rendimiento
1	$Zn_{1.97}Co_{0.03}SiO_4$	1.9431	97.155
2	$Zn_{1.94}Co_{0.06}SiO_4$	1.9237	96.185
3	$Zn_{1.91}Co_{0.09}SiO_4$	1.9093	95.465

3.2.6 Pruebas de los pigmentos sobre porcelana

La Figura 3.14 muestra los pigmentos $Zn_{1.97}Co_{0.03}SiO_4$ y $Zn_{1.91}Co_{0.09}SiO_4$ sintetizados por la reacción en estado sólido aplicados sobre porcelana.



Figura 3.14 Aplicación de los pigmentos $Zn_{1.97}Co_{0.03}SiO_4$ y $Zn_{1.91}Co_{0.09}SiO_4$ sobre porcelana.

El pigmento muestra un buen desempeño como pigmento cerámico, la pieza de porcelana mostró un color azul intenso brillante para la muestra de 9% en mol de cobalto, y un poco menos intenso para la de concentración de 3% en mol. Se demuestra su estabilidad química al mezclarse con el esmalte a 1170°C.

Conclusiones

- El método de reacción en estado sólido resultó ser el mejor método de síntesis para obtener estos pigmentos debido a que se obtienen 100 % puros, es decir se identifica únicamente la fase de willemita. La intensidad del color aumenta linealmente con la concentración del ion Co^{2+} . Los pigmentos obtenidos son todos azules, los parámetros colorimétricos muestran un color azul profundo.
- Con el método de sol-gel, los pigmentos obtenidos mostraron una fase cristalina adicional, el óxido de zinc, ZnO ; con este método se obtuvo un pigmento de color verde correspondiente a la muestra $\text{Zn}_{1.97}\text{Co}_{0.03}\text{SiO}_4$, las otras dos muestra resultaron de color azul.
- Las técnicas de caracterización tanto difracción de rayos X (método de polvos), espectroscopia UV-visible y microscopia electrónica de barrido resultaron ser efectivas para identificar los pigmentos obtenidos, complementándose a la vez.
- Los tamaños de partícula determinados con la ecuación de Scherrer resultan ser más confiables que los obtenidos por microscopia electrónica, al tomarse en cuenta toda la muestra durante el análisis y no solo un grupo de partículas.
- En ambos métodos de síntesis, los tamaños de partícula calculados con datos de difracción de rayos X resultaron entre 92 a 64 nm para la fase de interés, por presentar tamaños de partícula muy pequeños se espera que estos pigmentos tengan alta facilidad de dispersión, así como por su morfología.

- Los rendimientos obtenidos resultaron mayores por el método de reacción de estado sólido respecto a los de sol-gel. En este último método la decantación resultó ser una técnica de separación poco efectiva y parte de los reactivos quedaron suspendidos en el solvente, una opción habría sido centrifugar, pero en el laboratorio no se cuenta con este equipo.
- Se logró comprobar la estabilidad térmica de los pigmentos sintetizados al ser aplicados sobre porcelanas, que a pesar de la alta temperatura a la que se prepara la porcelana la intensidad del color de los pigmentos se conservó.
- El pigmento muestra un buen desempeño como pigmento cerámico, la pieza de porcelana mostró un color azul intenso brillante para la muestra de 9 % en mol de cobalto, y un poco menos intenso para la de concentración de 3 % en mol. Se demuestra su estabilidad química al mezclarse con el esmalte a llevarse a una temperatura de 1170°C.
- Los pigmentos con bajas concentraciones de Co^{2+} no se encuentran reportados en la literatura, por lo cual presentan ventaja ante los ya existentes; los cuales son de altas concentraciones, se espera que en la síntesis de estos nuevos pigmentos de innovación se disminuyan costos de producción y de impacto ambiental, así como alteraciones a la salud por su baja toxicidad.

Referencias

- [1] Buxbaum G. (1993). *Industrial Inorganic Pigments*. Germany: Wiley-VCH. (pp.7).
- [2] Smith H. M. (2002). *High Performance Pigments*. Germany: Wiley-VCH.
- [3] Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R. (2007). *Pigment Compendium: A Dictionary of Historical Pigments*. UK: Routledge.
- [4] Postoureau M. (2001). *The history if the Color*. Precenton University Press.
- [5] Cahn R. W., Bever M. B. (2012). *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*. R.J. Brook. USA: Pergamon Press.
- [6] Buxbaum G. (1993). *Industrial Inorganic Pigments*. Germany: Wiley-VCH. (pp.1).
- [7] Morales G. J. (2005). *Tecnología de los materiales cerámicos*. España: Díaz de Santos.
- [8] Buxbaum G. (1993). *Industrial Inorganic Pigments*. Germany: Wiley-VCH. (pp. 8-10).
- [9] The Minerals, Metals & Materials Society (TMS). (2014). *143rd Annual Meeting & Exhibition: Annual Meeting Supplemental Proceedings*. USA: John Wiley & Sons.
- [10] Buxbaum G. (1993). *Industrial Inorganic Pigments*. Germany: Wiley-VCH. (pp.11).
- [11] Vian O. Á. (1998). *Introducción a la química industrial*. España: Reverté.
- [12] Carter C. B., Norton M. G. (2013). *Ceramic Materials: Science and Engineering*. USA: Springer Science & Business Media.
- [13] Buxbaum G. (1993). *Industrial Inorganic Pigments*. Germany: Wiley-VCH. (pp.8).
- [14] Faulkner E. B., Schwartz R. J. (2009). *High Performance Pigments*. USA: John Wiley & Sons.High.

-
- [15] DCMA. (1991). *Classification and Chemical Description of the Mixed Metal Oxide Inorganic Colored Pigments*. Metal Oxides and Ceramic Colors Subcommittee, Dry Color Manufacturers' Association.
- [16] Watt S. (2007). *Cobalt*. New York: Marshall Cavendish.
- [17] Garritz A. (1998). *Química*. España: Pearson Educación.
- [18] Cover F., Orgel L.E. (2003). *Introducción a la química de los metales de transición*. España: Reverté.
- [19] Robbins M. A. (2013). *The Collector's Book of Fluorescent Minerals*. USA: Springer Science & Business Media.
- [20] Dean J. A. (1990). *Lange Manual de Química* (13^a ed., Tomo II). México: McGraw-Hill.
- [21] Takesue M., Hayashi H., Smith J. (2009). *Thermal and chemical methods for producing zinc silicate (willemite): A review*. Process in Crystal Growth and Characterization of Materials 55 98-124.
- [22] Zhang S., Hou L., Hou M., Liang H. (2015). *Hydrothermal synthesis of spindle-like Zn₂SiO₄ nanoparticles and its application in lithium-ion battery*. Materials Letters 156 82–85.
- [23] Klein C., Hurlbut C.S. (1997). *Manual de mineralogía* (4^a ed., Vol.2). España: Reverté.
- [24] Lavatn A.E., Gayo G. X. (2014). *In situ formation of coloured M(II)-doped Zn₂Si₄-willemite in ceramic glazes (M=Mn, Co, Ni, Cu)*. Ceramics International 40, 11947–11955.
- [25] Smyth J. R., Hazen R.M. (2015). *Comparative crystal chemistry of orthosilicate minerals*. University of Colorado, Boulder, CO 80309-0399. Geophysical Laboratory, 5251 Broad Branch Road NW, Washington, DC -1305.
- [26] Alexandria V. A. (1991). *Classification and Chemical Description of the Complex Inorganic Colour Pigments*. Dry Color Manufacturer's Association. (pp. 23).
- [27] Llusar M., Forés A., Badenes J.A., Calbo J., Tena M.A., Monrós G. (2005). *Color analysis of some cobalt-based blue pigments*. J Eur Ceram Soc; 21:1121–30.
- [28] West R. A. (1990). *Solid state chemistry its applications*. U.K.: John Wiley & sons. (pp. 95).

-
- [29] West R. A. (1990). *Solid state chemistry its applications*. UK: Ed. John Wiley & sons. (pp. 96).
- [30] Pazos P.N. (2006). *Tecnología de los metales y procesos de manufactura*. Caracas: Universidad Católica Andrés Bello.
- [31] Takesuea M., Shimoyamab K., Shibukia K., Suinoc A., Hakutac Y., Hayashic H. (2009). *Formation of zinc silicate in supercritical water followed with in situ synchrotron radiation X-ray diffraction*. J. of Supercritical Fluids 49, 351–355
- [32] Shannon R.D, Prewitt C.T. (1969-1976). *Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides*. Acta Crystallographic.
- [33] West R. A. (1990). *Solid state chemistry its applications* (2a ed. for students). U.K.: John Wiley & sons. (pp. 98).
- [34] Schmid S. R. (2002). *Manufactura, ingeniería y tecnología* (4a ed.). México: Pearson Education.
- [35] Castillo G. (1985). *Introduction of Color Theory*. USA: International Ink Company.
- [36] Orna M.V. (2012). *The Chemical History of Color*. USA: Springer Science & Business Media.
- [37] Skoog D.A., West D. M., Holler F. J. (1997). *Fundamentos de química analítica* (Vol. 2). Barcelona: Reverté.
- [38] Callister W. (2007). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales 1*. Barcelona: Reverté.
- [39] Patton T.C. (1970). *Pigment Handbook*. Vol III. New York: Wiley.
- [40] Agoston G. A. (2013). *Color Theory and Its Application in Art and Design*. New York: Springer.
- [41] Whitten K., Davis R., Peck L., Stanley G. (2006). *Chemistry* (9a ed.). USA: Thomson Higher Education.
- [42] Olsen E. D. (1990). *Métodos ópticos de análisis*. Barcelona: Reverté.
- [43] Villegas C.W., Acereto E. P., Vargas Q. M. (2006). *Análisis Ultravioleta-visible: la teoría y la práctica en el ejercicio profesional*. México: Universidad Autónoma de Yucatán.

-
- [44] Atkins P. W., Jones L.C. (2006). *Principios de química: los caminos del descubrimiento* (3a ed.). Buenos Aires: Médica Panamericana.
- [45] Van Vleck J. H. (1932). "Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group". *Phys. Rev.* 41, 208 – 215.
- [46] Basolo F., Busch R. H., Johnson R. C. (1980). *Química de los compuestos de coordinación: La química de los complejos metálicos*. España: Reverté.
- [47] Huheey J. E. (1997). *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad* (4a ed). México D.F: Oxford University Press. (pp. 418-421).
- [48] Valenzuela C. C. (1995). *Química general: Introducción a la Química Teórica*. España: Universidad de Salamanca.
- [49] Wells A. (1978). *Química inorgánica estructural*. España: Reverté.
- [50] Atkins P.W., Shriver D. F. (2001). *Inorganic Chemistry* (3a ed.). USA: Oxford University Press.
- [51] Petrucci R. H., Harwood W. S., Herring F.G. (2002). *General Chemistry: Principles and Modern Applications* (Vol. 1). United States: Prentice Hall.
- [52] Diaz P. M., Muntaner A. R. (1989). *Química física* (Vol. 1). España: Pearson Educación.
- [53] Shriver D.F., Atkins P. W. (2008). *Química Inorgánica*. México: McGraw Hill.
- [54] Housecroft C. E., Shape A. G. (2006). *Química Inorgánica* (2a ed.). Madrid, España: Pearson Prentice Hall. (pp. 570).
- [55] Henderson B. (1989). *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. USA: Oxford University Press.
- [56] Napper L. (2014). *Ground state electron configuration and term symbols*. Recuperado en marzo de 2016, de: <http://www.slideserve.com/lucio/ground-state-electron-configurations-and-term-symbols>.
- [57] Huheey J. E. (1997). *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad* (4a ed.). México D.F: Oxford University Press. (pp. 460-470).
- [58] Douglas B. E., Alexander J. J. (1999). *Conceptos y modelos de química inorgánica*. Barcelona: Reverté.

-
- [59] Shriver D. F., Atkins P. W., Langford C. H. (1998). *Química inorgánica II*. España: Reverté.
- [60] Newman D. J. (2000). *Crystal Field Handbook*. Cambridge: University Press.
- [61] Cullity B.D. (1970). *X-ray Diffraction*. Addison: Wesley Pub. Mass.
- [62] *Electronic spectroscopy*. Recuperado en febrero de 2016, de: http://www.alchemyst.co.uk/alchemistry/pdf/Inorganic/elec_spectroscopy.pdf
- [63] Housecroft C. E., Shape A. G. (2006). *Química Inorgánica* (2a ed.). Madrid, España: Pearson Prentice Hall. (pp. 574-578).
- [64] Mortensen A. (2006). *Concise Encyclopedia of Composite Materials* (2a ed.). Netherlands: Elsevier.
- [65] Guglielmi M., Kickelbick G., Martucci A. (2014). *Sol-Gel Nanocomposites*. New York: Springer.
- [66] Monros G.T., Badenes A. J., García A., Tena A.M. (2003). *El Color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica*. España: Universitat Jaume I. (pp. 133-137).
- [67] Brinker C. J., Scherer G. W. (2013). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. London: Academic Press.
- [68] Reyes G. J. (2009). *Aplicación de la técnica sol – gel*. México: UCOL.
- [69] Wright J. D., Sommerdijk N. A. (2000). *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*. USA: CRC Press.
- [70] Monros G.T., Badenes A. J., García A., Tena A.M. (2003). *El Color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica*. España: Universitat Jaume I. (pp. 121-123).
- [71] Slater J. (1980). *Solid-State and Molecular Theory*. New York: John Wiley.
- [72] Perry R. (2003). *Manual del ingeniero químico* (Vol. III). España: Mc Graw Hill.
- [73] De Garmo E. P., Black J. T., Kohser R. A. (1988). *Materiales y procesos de fabricación* (6a ed., Vol. 1). Barcelona: Reverté.
- [74] Sigma-Aldrich. ChemFiles. *Solid-State Synthesis* (Vol. 5). No. 13.

-
- [75] Buckley R. W. (2007). *Progress in Solid State Chemistry Research*. New York: Nova Publishers.
- [76] West R. A. (1990). *Solid state chemistry its applications* (2^a ed. for students). U.K.: John Wiley & sons. (pp. 187-192).
- [77] ICDD. (1997 – 2016). *International Centre for Diffraction Data*. 12 Campus Boulevard. Newton Square, PA 19073-3273 U.S.A. Recuperado en octubre de 2015 en: <http://www.icdd.com>
- [78] Ozel E., Yurdakul H., Turan S., Ardit M., Cruciani G., Dondi M. (2010). *Co-doped willemite ceramic pigments: Technologic albeh aviour, crystal structure and optical properties*. Journal of the European Ceramic Society 30 3319–3329.
- [79] Viñas W.G., Mancini H. L. (2001). *Ciencia de los materiales*. España: Grupo Planeta (GBS).
- [80] Cortes H. F., Yepes N. M. (2006). *Fundamentos de Cristalografía*. Colombia: ELIZCOM S.A.S.
- [81] Sands D. E. (1993). *Introducción a la cristalografía*. España: Reverté.
- [82] Luis E. Fuentes Cobas, María E. Fuentes Montero. (2008). *La relación estructura-simetría-propiedades en cristales y policristales*. México: Reverté.
- [83] Wormald J. (1978). *Métodos de difracción*. España: Reverté.
- [84] Carretero L. M., Pozo R. M. (2007). *Mineralogía aplicada: salud y medio ambiente*. España: Editorial Paraninfo.
- [85] Poole C. P., Owens F. J. (2007). *Introducción a la nanotecnología*. España: Reverté.
- [86] Kittel C. (1995). *Introducción a la física del estado sólido* (3a ed.). España: Reverté.
- [87] Vargas R. M., Obaya B., et al. (2014). *Caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores*. México: UNAM-FESC.
- [88] Castellan G. (1998). *Fisicoquímica* (2a. ed.). México: Pearson Education.
- [89] Harris D.C. (2006). *Análisis químico cuantitativo* (3a ed.). España: Reverté.

-
- [90] Westland S. (2001). *Cómo funciona un espectrofotómetro de reflectancia*. Gran Bretaña: Universidad de Leeds. Recuperado en febrero de 2016, de: http://www.gusgsm.com/funciona_espectrofotometro_reflectancia
- [91] Mirabella F. M. (1998). *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy*. Canadá: John Wiley & Sons.
- [92] CIE. (2000 – 2016). *Comission Internationale de l'Éclairage*©. Babenbergerstraße 9/9A, A-1010 Vienna, Austria. Recuperado en octubre de 2015 en: <http://www.cie.co.at/index.php/Technical+Committees>
- [93] Hunter Labs (1996). *"Hunter Lab Color Scale". Insight on Color*. USA: Hunter Associates Laboratories.
- [94] Egerton R. (2011). *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. USA: Springer Science & Business Media.
- [95] Vaamonde A. V., Damborenea J. J., Damborenea G. J. (2001). *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*. España: CSIC - CSIC Press.

Anexo I. Cristalografía

El agrupamiento más pequeño en un cristal el cual es representativo de la estructura cristalina se llama celda unitaria. La celda unitaria puede tener una de las siete formas fundamentales o siete sistemas cristalinos, teniendo cada uno de ellos un distinto número de simetrías que son: Cúbico, Tetragonal, Ortorrómbico, Romboédrico, Hexagonal, Monoclínico y Triclínico.

Tabla AI.1 Principales características de los siete sistemas cristalinos [79-80].

Sistema cristalino	Ejes de la celda unitaria	Ángulos de la celda unitaria
Cúbico	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Tetragonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Ortorrómbico	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Monoclínico	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$
Triclínico	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$
Hexagonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
Trigonal (o romboédrica)	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$

El número de sistemas cristalinos es igual al número de grupos puntuales de transformación en la red (transformación que dejan siempre invariante un punto (o más) de la red) con una base de simetría esférica. Si la base no es de simetría esférica, obtenemos los 32 grupos puntuales cristalográficos. El número de redes de Bravais es el número de grupos del espacio (3D) con una base de simetría esférica, que se convierten en los 230 grupos espaciales que representan a las 230 posibles estructuras cristalinas [81].

Bravais demostró que sólo son posibles 14 redes de translación tridimensionales y homogéneas (ver Figura AI.1), compatibles con las características de simetría de cada sistema cristalino, es decir, sólo hay 14 posibilidades diferentes de asociar átomos, iones o moléculas para formar un cristal [82].

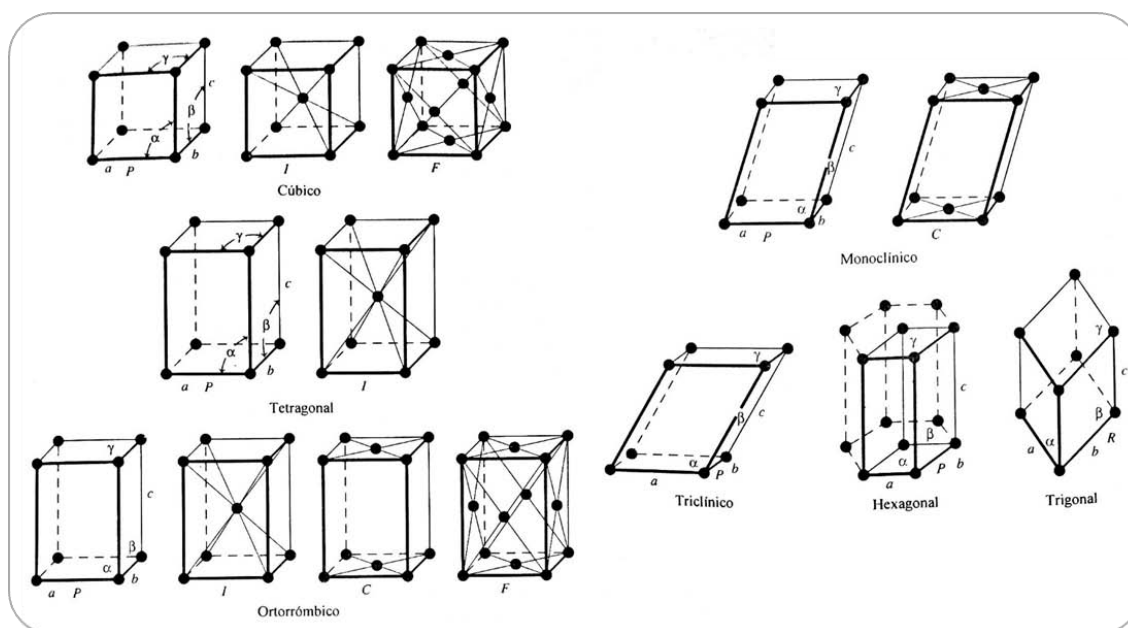


Figura AI.1 Las catorce redes cristalinas de Bravais agrupadas según los siete sistemas cristalinos.

Anexo II. Cálculos estequiométricos

- Cálculos estequiométricos para el sistema $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ para $x = 0, 0.03, 0.06$ y 0.09 por el método de sol-gel

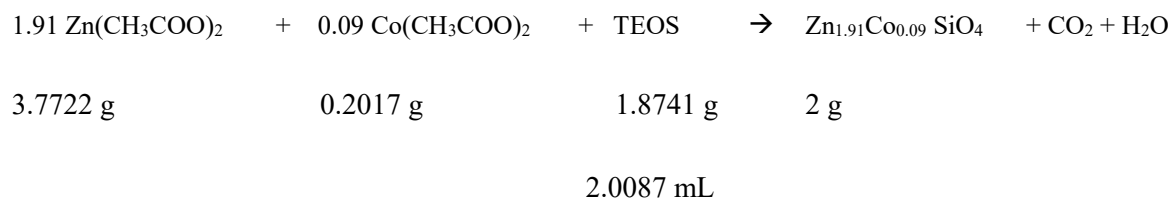
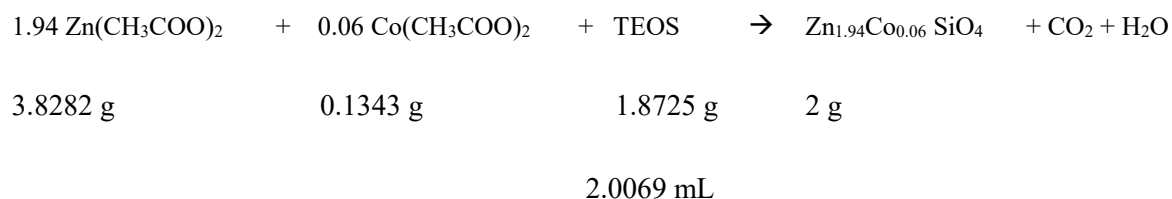
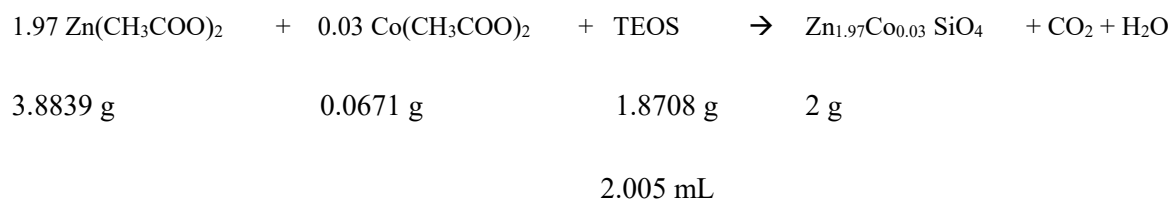
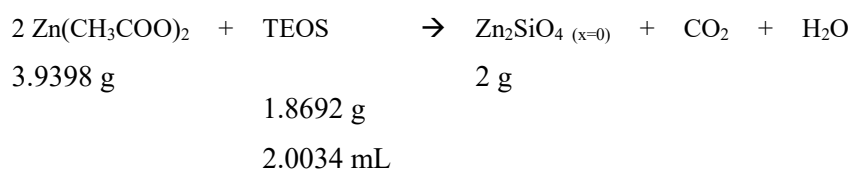


Tabla AII.1 Cantidad de reactivo analítico pesado para preparar el sistema $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ para $x = 0, 0.03, 0.06$ y 0.09 .

Sistema	x	Zn (CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (gramos)	Co (CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O (gramos)	TEOS (mL)
1	0	3.9402	-----	2
2	0.03	3.8841	0.0673	2
3	0.06	3.8283	0.1345	2
4	0.09	3.7724	0.218	2

- **Cálculos estequimétricos para el sistema $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ para $x = 0.03, 0.06$ y 0.09 para el método cerámico (reacción en estado sólido)**

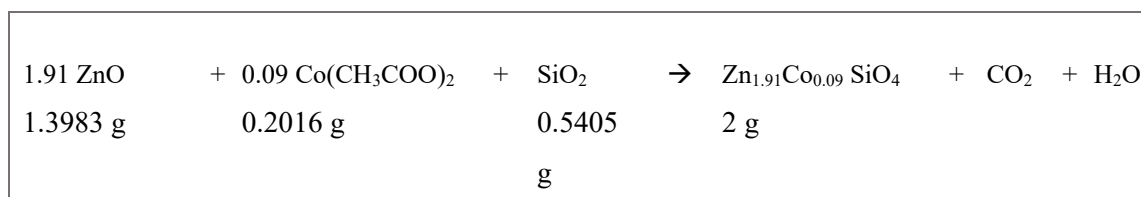
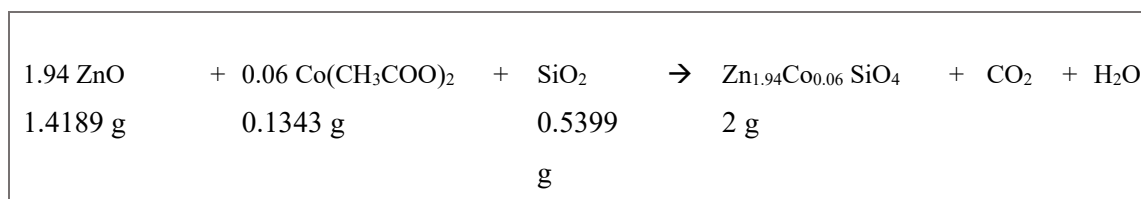
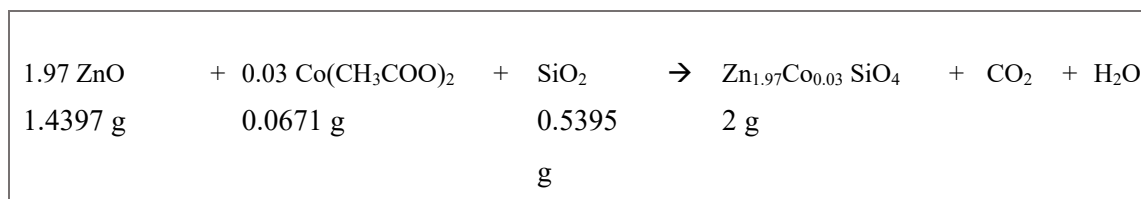


Tabla AII.2 Cantidad de reactivo analítico pesado para preparar el sistema $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ donde $x = 0.03, 0.06$ y 0.09 .

Sistema	x	ZnO (gramos)	Co (CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O (gramos)	SiO ₂ (gramos)
1	0.03	1.4397	0.0672	0.5395
2	0.06	1.4189	0.1343	0.5399
3	0.09	1.8983	0.2018	0.5405

Anexo III. Técnicas de caracterización

A. Difracción de rayos X (método de polvos)

Esta técnica es la más importante y útil en la química de estado sólido, se emplea para la determinación de estructuras cristalinas. Se requieren tres elementos importantes:

☞ Radiación - Fuente de rayos X de λ variable.

☞ Muestra - Sólo de estructura cristalina; polvo o una pieza sólida previamente molida.

☞ Detector - Recoge los rayos X difractados (contador de radiación).

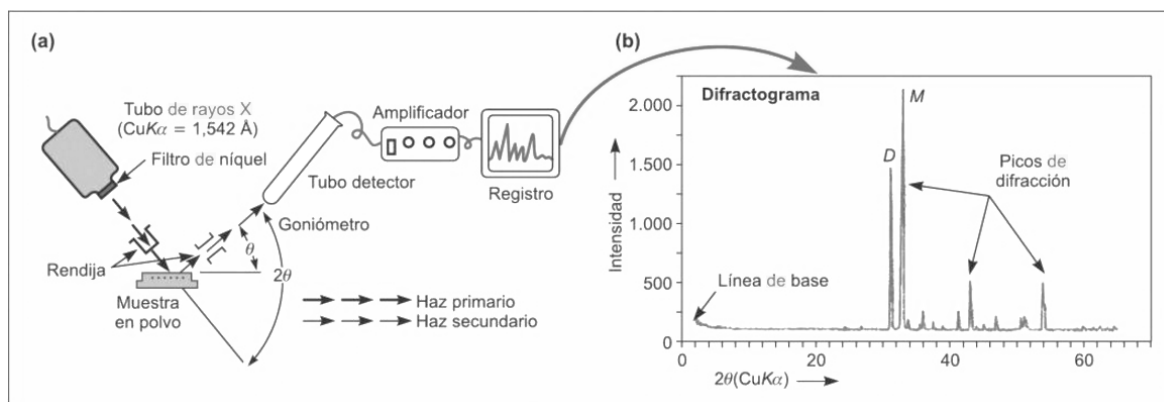


Figura AIII.1 a) Esquema general de un difractómetro de rayos X. b) Respuesta obtenida, patrón de difracción de RX [83-84].

Donde un haz de rayos X que pasa a través de una muestra microcristalina genera un patrón de difracción bien definido y característico el cual se compara con una base de datos para poder caracterizar la muestra. La longitud de onda de rayos X comúnmente empleada es la radiación $\text{K}\alpha$, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, emitida por el cobre. Un patrón de difracción de rayos X es un

conjunto de líneas o picos observables en la pantalla de la computadora, cada uno de diferente intensidad y posición (d -espaciado o ángulo Bragg θ) [85].

Ley de Bragg

Cuando un haz de rayos X que pasa a través de una partícula en estado sólido es dispersado por los átomos que ordenadamente constituyen la materia cristalina. La relación entre la radiación y la estructura del cristal viene dada por la ley de Bragg, que se expresa por la siguiente ecuación: $n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$. Donde n es un número entero (orden de reflexión, generalmente se utiliza el valor de 1), λ es la longitud de onda de los rayos X (generalmente $\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$), d es el espaciado en Å entre planos reticulares paralelos y θ es el ángulo de incidencia. Los rayos X son difractados por el cristal sólo si se cumple que el ángulo de incidencia $\operatorname{sen}\theta$ es igual a $n\lambda/2d$ [86].

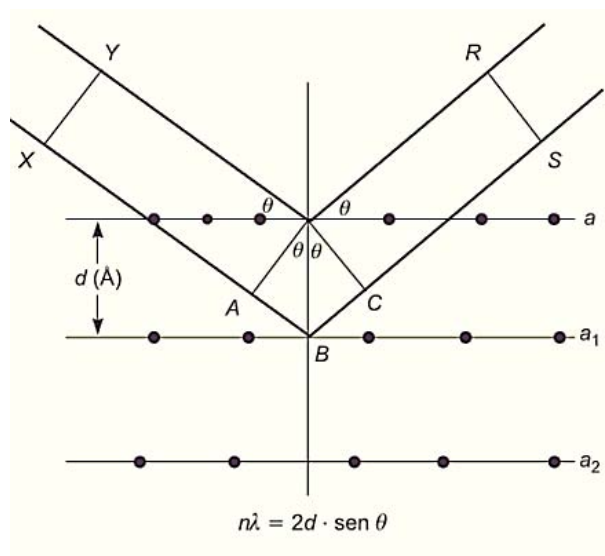


Figura AIII.2 Esquema donde se representa la ley de Bragg.

Tamaño de partícula

Para obtener los tamaños de partícula se empleó el software X-Powder el cual basa su cálculo en la ecuación de Scherrer que es la siguiente:

$$d = \frac{k \lambda}{\beta \cos\theta}$$

Dónde: d = tamaño de partícula, $k = 0.9$, constante en función de la forma de la partícula, $\lambda = 0.154178$ nm, $\beta = \frac{1}{2}(2\theta_2 - 2\theta_1)$, ancho de pico en radianes y θ = ángulo de incidencia [87-88].

B. Espectroscopía UV- Visible RD

La espectroscopía o espectrofotometría UV- visible, utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible y ultravioleta cercana ($\lambda = 380-780$ nm). La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas, observables como bandas características en el espectro de absorción [89].

Debido a la relación entre el fenómeno de absorción y reflexión se da espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible, la cual se emplea para analizar muestras en polvo por ser materiales que absorben poca cantidad de la luz que es incidida, reflejando la cantidad restante que no es absorbida ni transmitida. La respuesta obtenida es un espectro de reflectancia difusa que se grafica como $F(R)$ vs. λ , donde $F(R)$ es la función Kubelka-Munk, cuyo valor es transformado a su equivalente en unidades de absorbancia, generando el espectro de absorción que es el que arroja la computadora. En el espectro de absorción se grafica la Absorbancia contra la longitud de onda (λ), donde la λ de máxima absorbancia corresponderá al color absorbido por el compuesto.

El funcionamiento de un espectrofotómetro consiste básicamente en iluminar la muestra con luz blanca que se hace pasar a través de un dispositivo monocromático y calcular la cantidad de luz que refleja dicha muestra en una serie de intervalos de longitudes de onda de 400 a 700 nm. El instrumento se calibra con una muestra o loleta blanca cuya reflectancia en cada segmento de longitudes de onda se conoce en comparación con una superficie de reflexión difusa perfecta [90-91].

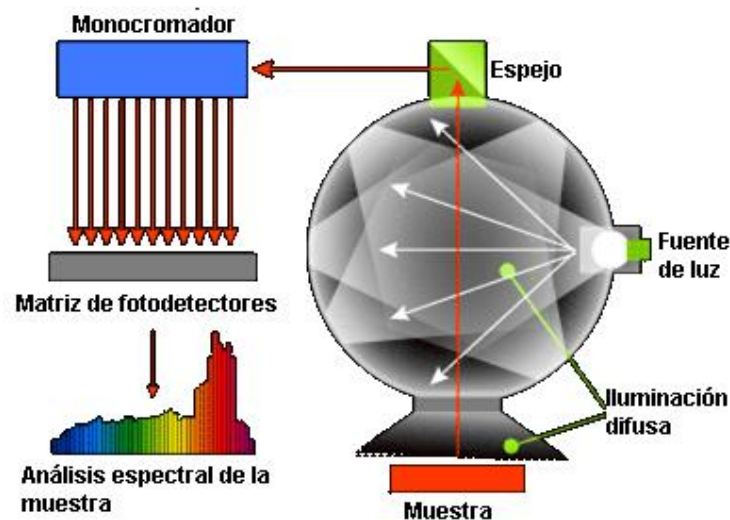




Figura AIII.3 Esquema general del espectrofotómetro UV-visible por RD.

C. Método de CIE

La organización llamada CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) determina los valores estándar que se utilizan en todo el mundo para medir el color. Los valores utilizados por CIE se denominan L^* , a^* y b^* , por lo que el método de medición del color se llama CIELAB y las coordenadas representan:

L^* : Representa la diferencia entre la luz, blanco (cuando $L^* = 100$) y oscuro (en la que $L^* = 0$).

 **a***: Representa la diferencia entre verde (-a*) y rojo (+a*).

 **b***: Representa la diferencia entre el amarillo (+ b*) y azul (-b*) [92].

Usando este sistema cualquier color corresponde a un lugar en el gráfico mostrado en la Figura AIII.4 Las variables de L^* , a^* o b^* se representan como ΔL^* , Δa^* , Δb^* . Esto representa la magnitud de la diferencia de color, pero no indica la dirección de la diferencia de color [93].

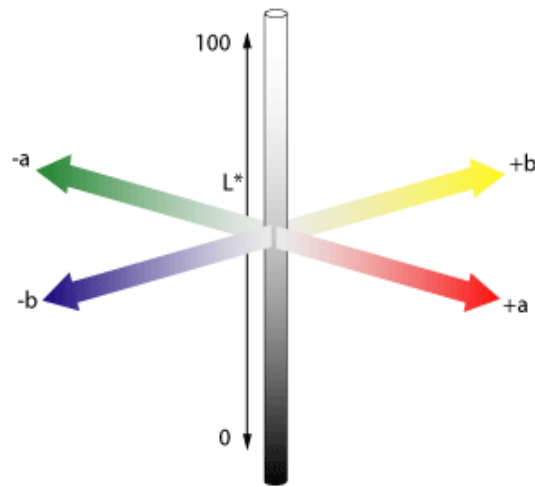


Figura AIII.4 Sistema de coordenadas CIELAB.

D. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), es una técnica que permite el análisis superficial de muestras orgánicas e inorgánicas para obtener información morfológica del material analizado, produciendo imágenes de alta resolución a escala de nanómetros. En esta técnica se utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar la imagen, por lo que sólo se pueden obtener imágenes en blanco y negro puesto que no utiliza luz visible [94].

Un haz de electrones procedentes de un filamento que es acelerado y focalizado mediante una serie de lentes electromagnéticas hacia la muestra. El material a analizar se recubre con una capa de carbono o una capa delgada de un metal, como el oro, para darle carácter conductor. Debido a la interacción que sufren estos electrones con la muestra se genera una serie de señales que recogidas y amplificadas permiten obtener figuras en 3D.

Una característica importante es que el haz electrónico que barre la superficie de la muestra está sincronizado con el haz electrónico de un tubo de rayos catódicos que barre la pantalla de observación. Por lo que existe una correspondencia punto a punto entre la superficie de la muestra barrida y el tubo de rayos catódicos [95].

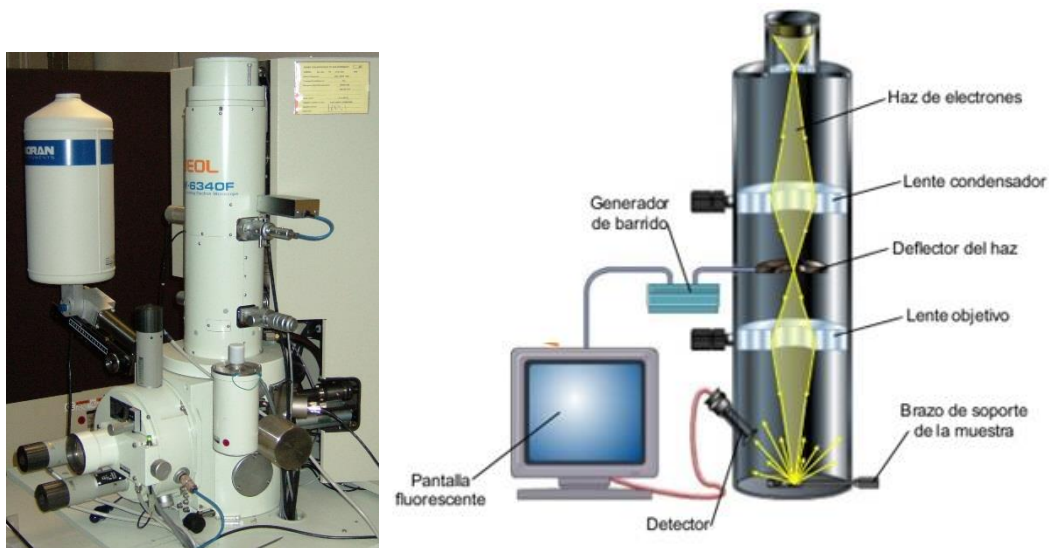
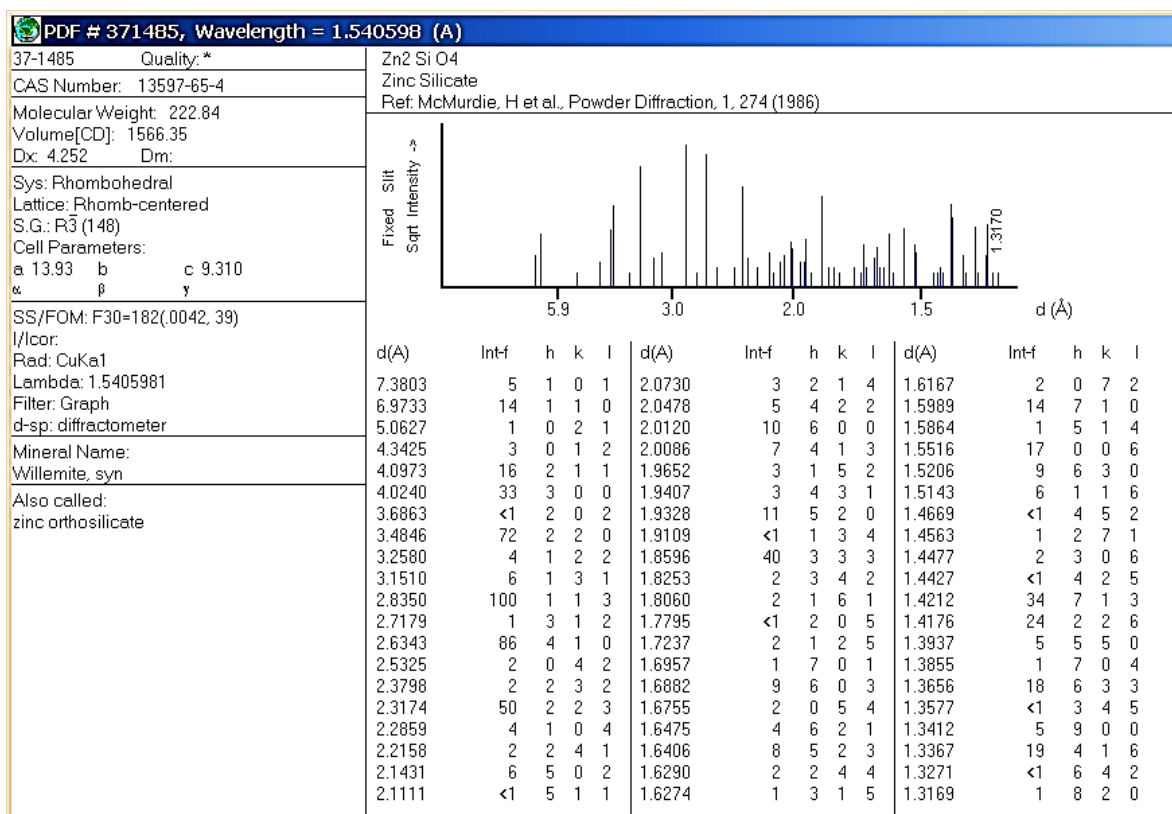


Figura AIII.5 Microscopio electrónico de barrido.

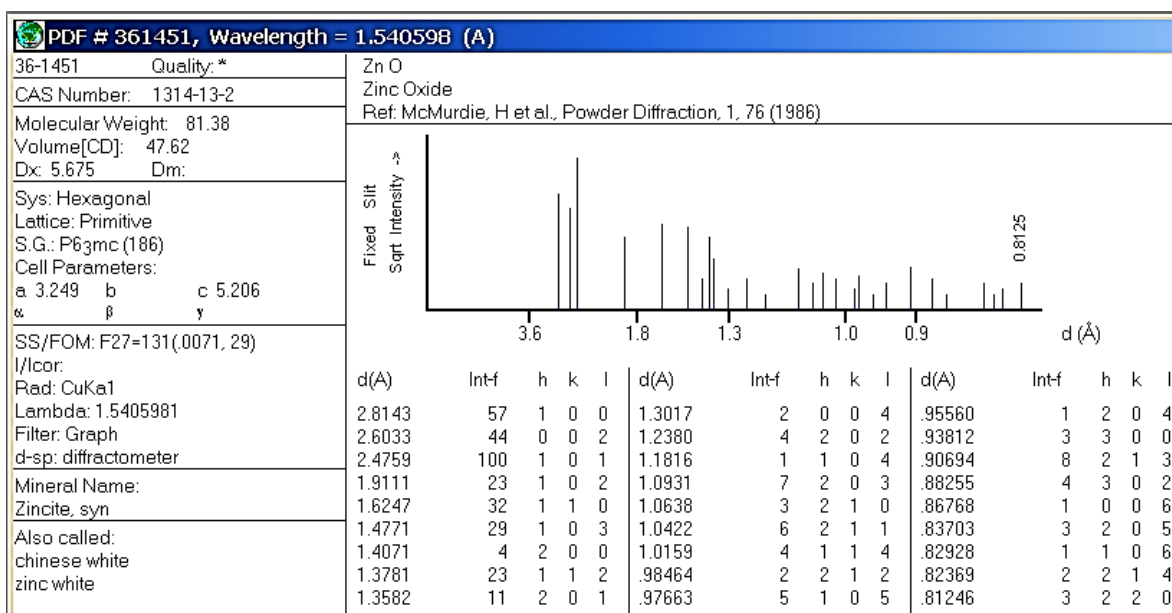
Anexo VI. Tarjetas de identificación

A. Tarjetas identificadas por la base de datos JCPDS-ICDD© para los pigmentos sintetizados por el método de Sol-Gel [77]:

 Tarjeta número **00-037-1485** correspondiente a la fase de Zn_2SiO_4 :



Tarjeta número **00-036-1451** correspondiente a la fase de ZnO:



B. Tarjetas identificadas por la base de datos JCPDS-ICDD® para los pigmentos sintetizados mediante la Reacción en Estado Sólido.

Tarjeta número **00-085-0453** correspondiente a la fase de Zn_2SiO_4 :

