



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

Título de Tesis:

“Síntesis y propiedades ópticas de pigmentos cerámicos basados en CoCr_2O_4 y Co_2CrO_4 ”

Presenta

Luis Humberto Miranda González

Para obtener el título de:

Licenciatura en Química

Asesor(a):

Dra. Ana Leticia Fernández Osorio



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Índice:

Resumen.....	9
<u>Capítulo 1.- Antecedentes.....</u>	10
1.1 Historia de los pigmentos.....	10
1.2 Pigmentos cerámicos.....	12
1.3 Composición química de los pigmentos cerámicos.....	13
1.4 Aplicaciones.....	14
1.5 Producción de pigmentos.....	14
1.6 Propiedades de los pigmentos.....	15
1.7 Clasificación de pigmentos cerámicos.....	16
1.8 Aspectos ambientales.....	20
1.8.1 Eliminación de residuos.....	21
1.8.2 Fuentes de emisiones.....	21
1.8.3 Vertido involuntario de sustancias.....	22
1.8.4 Compromiso de progreso industrial.....	22
1.8.5 Transporte y almacenamiento.....	23
1.8.6 Impurezas en los pigmentos.....	24
1.9 Metales de Transición.....	25
1.9.1 Configuración electrónica.....	27
1.9.2 Estados de oxidación.....	29
1.10 Compuestos de coordinación.....	30
1.10.1 Formación de iones coloreados.....	31

1.10.2	Teoría de campo cristalino.....	32
1.10.3	Energía de estabilización de campo cristalino (EECC).....	34
1.10.4	Diagramas de campo cristalino de los metales de transición que conforman el pigmento CoCr_2O_4	39
1.10.5	Diagramas de campo cristalino de los metales de transición que conforman el pigmento Co_2CrO_4	40
1.11	Transiciones electrónicas de los iones Cr^{3+} , Co^{3+} y Co^{2+}	41
1.11.1	Reglas de Selección.....	41
1.11.2	Diagramas de Tanabe-Sugano.....	42
1.11.3	Cr^{3+}	43
1.11.4	Co^{3+}	44
1.11.5	Co^{2+}	45
1.12	Pigmentos sintetizados en este trabajo: CoCr_2O_4 y Co_2CrO_4	46
1.12.1	Métodos de síntesis de CoCr_2O_4	46
1.12.2	Métodos de síntesis de Co_2CrO_4	46
1.13	Estructura de tipo espinela.....	47
1.13.1	Determinación del tipo de espinela por EECC.....	51
1.13.2	Estructura de espinela normal AB_2O_4 : CoCr_2O_4	51
1.13.3	Estructura de espinela normal AB_2O_4 : Co_2CrO_4	52
1.14	Métodos de preparación.....	52
1.14.1	Reacción en estado sólido.....	52
1.14.2	Combustión.....	54
1.14.3	Combustibles.....	57
1.14.4	Co-precipitación.....	59

1.14.5	Precipitación y Co-precipitación.....	59
1.14.6	Parámetros del Proceso.....	62
1.15	Técnicas de caracterización.....	64
1.15.1	Difracción de rayos X.....	65
1.15.2	Ley de Bragg.....	67
1.15.3	Método de polvos.....	70
1.15.4	Ecuación de Scherrer.....	72
1.15.5	Partes de un difractor de Rayos X.....	73
1.15.6	Espectroscopia de UV- visible.....	75
1.15.7	Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia difusa.....	78
1.15.8	Desarrollo del Color.....	78
1.15.9	Colorimetría.....	80
1.15.10	Método de CIE.....	83
1.15.11	Microscopia electrónica de barrido.....	89
<u>Capítulo 2.- Objetivos.....</u>		92
2.1	Objetivo general.....	92
2.2	Objetivos particulares.....	92
<u>Capítulo 3.- Metodología.....</u>		93
3.1	Materiales y equipos utilizados.....	93
3.2	Síntesis.....	93
3.2.1	Pigmento CoCr_2O_4	94

3.2.2 Pigmento Co_2CrO_4	95
3.2 Caracterización.....	96
<u>Capítulo 4.- Resultados y discusión</u>	97
4.1 Patrones de difracción de rayos X.....	97
4.1.1 Sistema CoCr_2O_4	97
4.1.2 Sistema Co_2CrO_4	99
4.2 Tamaño de cristalito.....	101
4.2.1 Sistema CoCr_2O_4	101
4.2.2 Sistema Co_2CrO_4	101
4.3 Espectros de Absorción de UV-Visible.....	102
4.3.1 Sistema CoCr_2O_4	102
4.3.2 Sistema Co_2CrO_4	103
4.4 Parámetros colorimétricos (CIE).....	104
4.4.1 Sistema CoCr_2O_4	104
4.4.2 Sistema Co_2CrO_4	105
4.5 Imágenes de microscopia electrónica de barrido.....	105
4.5.1 Sistema CoCr_2O_4	105
4.5.2 Sistema Co_2CrO_4	106
4.6 Aplicación del pigmento.....	107
4.6.1 Sistema CoCr_2O_4	107
4.6.2 Sistema Co_2CrO_4	108
Conclusiones	110

Referencias.....	111
Anexo 1. Cálculos estequiométricos.....	120
A. 1.1. Sistema CoCr_2O_4.....	120
A.1.2. Sistema Co_2CrO_4.....	121
Anexo 2. Tarjetas de datos cristalográficos de CoCr_2O_4 y CoCr_2O_3.....	122
A. 2.1 Tarjeta CoCr_2O_4.....	122
A. 2.2 Tarjeta Co_2CrO_4.....	123

Lista de figuras

Fig. 1.1. Pintura rupestre de la cueva de Lascaux Francia, pigmento ocre.....	10
Fig. 1.2. Vasija decorada con una margarita en Dendera utilizando el pigmento azul egipcio.....	11
Fig. 1.3. Variedad de pigmentos cerámicos en estado sólido en forma de polvos.....	13
Fig. 1.4. Variación de los puntos de fusión a través de las series de los metales de transición.....	26
Fig. 1.5. Óxidos, fluoruros y cloruros binarios de los elementos de transición.....	30
Fig. 1.6. Diagrama de separación de energía en un complejo de estructura octaédrica.....	33
Fig. 1.7. Diagrama de orbitales para un complejo d^7 de alto espín.....	35
Fig.1.8. Diagrama de orbitales para un complejo d^7 de bajo espín.....	36
Fig. 1.9 Diagrama Campo cristalino débil con geometría Octaédrica para el ion Cr^{3+}.....	39
Fig. 1.10. Diagrama Campo cristalino débil con geometría tetraédrica para el ion Co^{2+}.....	40
Fig. 1.11. Diagrama Campo cristalino débil con geometría Octaédrica para el ion Co^{3+}.....	41
Fig. 1.12. Diagrama Tanabe-Sugano para Cr^{3+}, $3d^3$.....	43
Fig. 1.13. Diagrama Tanabe-Sugano para Co^{3+}, $3d^6$.....	44

Fig. 1.14. a) Celda unidad de la espinela, b) Subunidades que componen la celda unidad de la espinela.....	47
Fig. 1.15. Celdas unitarias de espinela vistas desde diferentes planos.....	48
Fig. 1.16. Combustibles más utilizados en SCS	59
Fig. 1.17. El espectro electromagnético.....	66
Fig. 1.18. Ley de Bragg.....	68
Fig. 1.19. Formación de un cono de difracción difractada.....	70
Fig. 1.20 Esquema de un equipo de difracción de Rayos X, método de polvos.....	71
Fig. 1.21. Difractómetro de Rayos X.....	75
Fig. 1.22. Espectro electromagnético.....	76
Fig. 1.23. Absorbancia y colores complementarios.....	76
Fig. 1.24. Promoción de electrones de orbitales llenos a orbitales vacíos y parcialmente llenos.....	77
Fig. 1.25. Curvas de reflectancia espectral para los pigmentos inorgánicos en pinturas. (a) Azul de Manganeso; (b) CdS; (c) α -FeOOH; (d) α -Cr ₂ O ₃ ; (e) α -Fe ₂ O ₃	79
Fig. 1.26. Relaciones entre las propiedades ópticas de los pigmentos y su base teórica.....	80
Fig. 1.27. CIE 1931 xy-diagrama de cromaticidad para el iluminante D 65.....	85
Fig. 1.28. Representación del sistema CIELAB.....	87
Fig. 1.29. Representación esquemática de un Microscopio Electrónico de Barrido.....	90
Fig. 3.1. Diagrama de flujo de síntesis de CoCr ₂ O ₄	94
Fig. 3.2. Diagrama de flujo de síntesis de Co ₂ CrO ₄	95
Fig. 4.1. Patrones de difracción de CoCr ₂ O ₄ a diferentes temperaturas.....	97
Fig. 4.2. Patrón de difracción de CoCr ₂ O ₄ llevado a 1400°C con identificación.....	98
Fig. 4.3.- Patrones de difracción de Co ₂ CrO ₄ a diferentes temperaturas.....	99

Fig. 4.4. Patrón de difracción de Co_2CrO_4 llevado a 900°C con identificación.....	100
Fig. 4.5 Espectro de absorción del CoCr_2O_4 llevado a 1400°C	102
Fig. 4.6. Disco de colores complementarios.....	103
Fig. 4.7 Espectro de absorción del Co_2Cr_4 llevado a 900°C	103
Fig. 4.8. Imágenes de SEM del pigmento CoCr_2O_4 obtenido a 1400°C	105
Fig. 4.9. Imágenes de SEM del pigmento obtenido a 900°C	106
Fig. 4.10. Fotografía del pigmento CoCr_2O_4	107
Fig. 4.11 Pigmento CoCr_2O_4 aplicado sobre porcelana.....	107
Fig. 4.12. Fotografía del pigmento Co_2CrO_4	108
Fig. 4.13. Pigmento Co_2CrO_4 aplicado sobre porcelana.....	108

Lista de tablas

Tabla 1.1. Clasificación estructural de los pigmentos cerámicos de la DCMA.....	17
Tabla 1.2. Códigos de los colores según la clasificación químico-estructural de la norma DCMA.....	20
Tabla 1.3. Valores establecidos por la nom-118-ssa1-1994 para los niveles aceptados de metales pesados.....	25
Tabla 1.4. Configuración electrónica de la primera serie de los metales de transición.....	27
Tabla 1.5. Estados de oxidación de los metales de transición de la primera serie.....	29
Tabla 1.6. Colores observados para algunos iones de los metales de transición con agua como ligante de la primera serie con estados de oxidación +2 y +3.....	32
Tabla 1.7 EECC para complejos de metales de transición con geometría octaédrica y tetraédrica.....	37
Tabla 1.8. EECC de geometrías octaédricas y tetraédricas.....	38

Tabla 3.1. Material y equipo utilizado.....	93
Tabla 4.1. Tamaño de cristalito de CoCr_2O_4 a diferentes temperaturas.....	101
Tabla 4.2. Tamaño de cristalito de Co_2CrO_4 llevado a diferentes temperaturas.....	101
Tabla 4.3. Parámetros del color del pigmento CoCr_2O_4 a 1400°C	104
Tabla 4.4. Parámetros del color del pigmento Co_2CrO_4 llevado a 900°C	105
Tabla 4.5. Tabla Final de resultados.....	109
Tabla A 1.1 Pesos moleculares de los elementos que componen el sistema de trabajo (Método de Co-precipitación).....	120
Tabla A 1.2 Pesos moleculares de los elementos que componen el sistema de trabajo (Método de Co-precipitación).....	121

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 impresoras para papel y textiles, decoración de pieles, materiales de construcción, cerámica (muebles de baño, pisos y recubrimientos), imitación de pieles, caucho, papel, cosméticos, esmaltes y recubrimientos cerámicos.

En este trabajo de tesis se sintetizaron dos pigmentos el CoCr_2O_4 y el Co_2CrO_4 con tamaños de cristalito ubicado en el régimen de nanoescala, mediante el método de co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico. El primero desarrolló un color azul-verde y el segundo, color negro.

Los nanopigmentos se caracterizan porque presentan una mayor y mejor dispersión en el medio dispersante, aumentando su poder cubriente, es decir pueden impartir color a grandes superficies con cantidades pequeñas de pigmento.

Los pigmentos CoCr_2O_4 y el Co_2CrO_4 presentan estructuras cristalinas de tipo espinela, la cual contiene dentro de su celda unitaria sitios tetraédricos y octaédricos, de tal manera que el color desarrollado en estos pigmentos depende de la distribución de los cationes transicionales en estos sitios. Con la técnica de difracción de Rayos X es posible ubicar estos cationes en los diferentes sitios ocupados.

El color de los pigmentos se obtuvo mediante los parámetros colorimétricos obtenidos del método CIE utilizando los espectros de reflectancia difusa de cada pigmento.

La composición química, así como sus estructuras cristalinas se determinaron mediante difracción de rayos X (método de polvos). La morfología de los pigmentos se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Ambos pigmentos se aplicaron sobre porcelana para determinar su desempeño como pigmentos cerámicos de alta temperatura.

Capítulo 1.- Antecedentes

1.1 Historia de los pigmentos

Los pigmentos inorgánicos se encuentran de manera natural en nuestro planeta, se conocen desde hace aproximadamente 60,000 años, existen registros arqueológicos que datan desde la prehistoria, donde el ocre natural era utilizado como pigmento durante la era de hielo, el cual era utilizado con fines decorativos en cuevas. Durante el periodo Pleistoceno en cuevas en el sur de Francia (Figura 1.1) y el norte de África y España, donde producían pigmentos, hechos con base en carbón vegetal, ocre, manganeso café y arcillas y mantuvieron su producción hace 30,000 años.

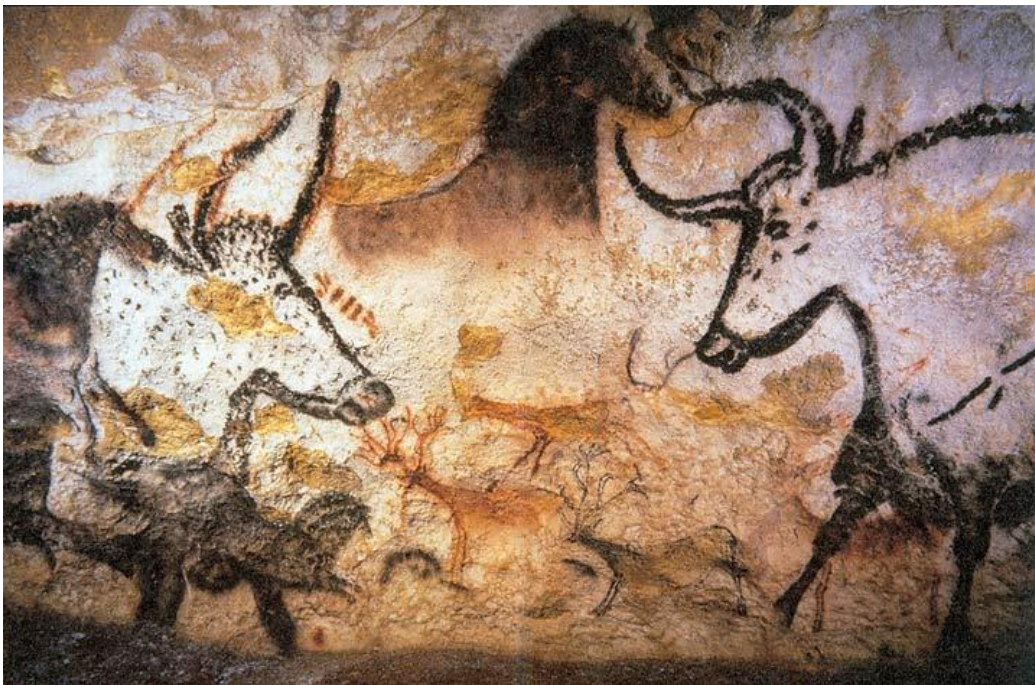


Fig. 1.1. Pintura rupestre de la cueva de Lascaux, Francia, pigmento ocre. Consultado el 18/03/2020 de la URL https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Lascaux_painting.jpg

Mientras el tiempo transcurría cerca del año 20,000 a.C., el ocre seguía siendo utilizado como pigmento en la decoración de vasijas, el ocre natural era quemado, y combinado con Minerales con sales que contenían manganeso para la producción de pigmentos color rojo, violeta y negro. El sulfuro de arsénico y el amarillo de Nápoles (un antimoniato de plomo) eran los primeros pigmentos amarillos claros. El lapislázuli ultramar (lapis lázuli) y el lapislázuli artificial (lapislázuli egipcio) azul y espinela de aluminio cobalto fueron los primeros pigmentos azules. Terra verte, malaquita y un

clorhidrato de cobre preparado sintéticamente fueron los primeros pigmentos verdes. Los esmaltes coloreados para ladrillos (es decir, pigmentos cerámicos) fueron ampliamente utilizados por los Caldeos. La calcita, algunas fases de sulfato de calcio y la caolinita fueron los productos blancos que se usaban en esa época.

Conforme las técnicas de pintura y teñido fueron mejorando en Egipto y Babilonia, los métodos de síntesis para la obtención de pigmentos fueron aumentando, contribuyendo a diferencia de los griegos y romanos con el pigmento, aun conocido, azul egipcio (Figura 1.2), un lapislázuli sintético hecho a base de silicato de cobre y calcio. Otra aportación a la gama de colores en los pigmentos fue la síntesis de un pigmento color negro, el cual era resultante de la combinación de sulfuro de plomo y el sulfuro de antimonio. Para los pigmentos rojos se utilizaba el cinabrio, un mineral rojo de sulfuro de mercurio y para obtener pigmentos color azul utilizaban oxido de cobalto y aluminio.



Fig. 1.2. Vasija decorada con una margarita en Dendera utilizando el pigmento azul egipcio. Consultado el 18/03/2020 de la URL https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/eb/Egyptian_-_Blue_Faience_Saucer_and_Stand_-_Walters_481608_-_Top.jpg

De los siglos IV al VI a.C., el desarrollo de nuevos métodos de síntesis para pigmentos no tuvo muchas contribuciones, esto por las migraciones constantes que ocurrían en Europa, sin embargo, las contribuciones más notables fueron la del pigmento color carmín, hecho a base de grana cochinilla en México, y el desarrollo de pigmentos azules, los cuales contenían azafrán, esmalte y cobalto.

Hasta el siglo XVII, la industria de pigmentos dio inicio a la producción a gran escala, teniendo, como los pigmentos más destacados de este siglo: el azul de Berlín, desarrollado en el año 1704, azul de cobalto en el año 1777, el verde de Scheele y amarillo cromo, ambos en el año 1778. Para el siglo XIX, los pigmentos de cadmio, el azul ultramar, el verde de Guignet, los pigmentos de cobalto y los pigmentos con base de óxido de hierro se desarrollaron en rápida sucesión.

En el siglo XX, los pigmentos se convirtieron cada vez más en objeto de investigación científica. En las últimas décadas; los pigmentos sintéticos de color rojo de cadmio, azul de manganeso, rojo de molibdeno y óxidos mezclados con bismuto llegaron al mercado, demostrando nuevos métodos de síntesis y desarrollo de pigmentos cerámicos inorgánicos y haciendo que la investigación en pigmentos crezca [1].

1.2 Pigmentos cerámicos

Un pigmento es una sustancia compuesta por pequeñas partículas que son prácticamente insolubles en el medio en que se aplican y que se utilizan por sus propiedades colorantes, protectoras o magnéticas.

La característica que distingue a los pigmentos de los colorantes orgánicos es su baja solubilidad en disolventes y aglutinantes. Para aplicaciones cerámicas, los pigmentos deben ser estables a altas temperaturas y no tener interacciones físicas ni químicas durante el proceso de cocción.

Desde punto de vista estructural un pigmento cerámico suele estar formado por una red cristalina, en la que se integran el componente cromóforo, normalmente un catión de un metal de transición, y los posibles componentes modificadores que estabilizan, confieren o reafirman las propiedades de pigmentación. El pigmento da un color mediante la absorción de luz visible y pueden caracterizarse por su composición química y por sus propiedades ópticas o técnicas [2]. En la Figura 1.3, se muestran algunos pigmentos cerámicos.



Fig. 1.3 Variedad de pigmentos cerámicos en estado sólido en forma de polvos. Consultado el 18/03/2020 de la URL <https://www.flickr.com/photos/11853009@N07/1382064216/>

1.3 Composición química de los pigmentos cerámicos

Con pocas excepciones, los pigmentos inorgánicos son óxidos, sulfuros, hidróxidos de óxido, silicatos, sulfatos o carbonatos y normalmente consisten en partículas de un solo componente (por ejemplo, óxido de hierro rojo, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) con estructuras cristalinas bien definidas. Sin embargo, los pigmentos mixtos y de sustrato consisten en partículas no uniformes o de componentes múltiples.

Los pigmentos mezclados son pigmentos que se han mezclado o molido con pigmentos o diluyentes en estado seco (por ejemplo, los pigmentos de verde de cromo son mezclas de amarillo de cromo y azul de hierro). Si los componentes difieren en el tamaño y la forma de las partículas, la densidad, la reactividad o la tensión superficial, pueden segregarse durante el uso.

En general la mayoría de los pigmentos cerámicos están constituidos por una estructura anfitriona cristalina que acepta dentro de su celda unitaria cationes de metales de transición o de tierras raras [3].

1.4 Aplicaciones

Las áreas más importantes en que se utilizan los pigmentos son las pinturas, barnices, plásticos, colores para artistas, tintas de impresión para papel y textiles, decoración de cuero, materiales de construcción (cemento, revestimientos, ladrillos y baldosas de hormigón, principalmente con base en pigmentos de óxido de hierro y óxido de cromo), imitaciones de cuero, revestimientos para suelos, caucho, papel, cosméticos, esmaltes cerámicos, vidrios y esmaltes.

La industria de la pintura utiliza casi exclusivamente pigmentos de alta calidad. Un tamaño de partícula óptimo y uniforme es importante porque influye en el brillo, el recubrimiento, la fuerza de teñido, etc. Las partículas de pintura no deben ser demasiado gruesas; por lo tanto, se necesitan pigmentos con buenas propiedades de fuerza de tinte y poder de recubrimiento combinado con una óptima dispersión. Los pigmentos blancos se utilizan no sólo para colorear y cubrir el blanco, sino también para rebajar a los otros pigmentos[4].

1.5 Producción de pigmentos

La producción mundial de pigmentos inorgánicos en el 2000 fue de aproximadamente 5.9×10^6 toneladas. Una tercera parte de ese total es suministrada por los Estados Unidos, otra tercera parte por la Unión Europea y la última por el resto del mundo. La industria alemana de pigmentos suministró alrededor del 40% del consumo mundial de pigmentos colorantes inorgánicos, incluyendo alrededor del 50% de los óxidos de hierro. El consumo mundial estimado de pigmentos inorgánicos en el año 2000 se puede desglosar de la siguiente manera:

- Dióxido de titanio 69%
- Óxidos de hierro sintético 14%
- Lithopone(Pigmento Blanco 5) 3.5%
- Óxido de zinc 1%
- Pigmentos de efecto 1%
- Cromatos <1%
- Óxido de cromo 0,5%

- Pigmentos de óxidos metálicos mezclados <0,5%
- Ultramarino <0,5%
- Azul de hierro <0,5%

El valor de los pigmentos inorgánicos ha disminuido en los últimos años y en 2002 ascendió a unos 10×10^9 dólares en los EE.UU [5].

1.6 Propiedades de los pigmentos

Las principales propiedades que debe presentar un pigmento cerámico son:

- Termo-estabilidad.

Según su estabilidad térmica los pigmentos se pueden dividir en: resistentes a baja y alta temperatura. Los primeros suelen ser más susceptibles a disolverse en colorantes y se utilizan en el campo de la elaboración de vajilla doméstica en segunda o tercera cocción, revestimiento cerámico o incluso pavimento de gres. Los de elevada temperatura se emplean para cerámica fina, loza, porcelana en mono cocción o decoración bajo cubierta, deben tener gran resistencia química frente a la oxidación y reducción, ataques por los componentes básicos o ácidos del vidriado fundido y resistencia mecánica a la abrasión, cuarteo y a la acción de agentes atmosféricos de la matriz [6].

- Tamaño de partícula.

El tamaño de partícula es uno de los factores que influyen y determinan las características del color. Se ha demostrado que la capacidad pigmentante aumenta al disminuir el tamaño del grano dentro de ciertos límites, ya que sí la reducción es excesiva, se facilitará la aglomeración de los granos y se dificultará su dispersión en el vidriado. Además, para tamaños muy pequeños, los pigmentos pueden llegar a ser transparentes al disminuir su capacidad para dispersar la luz. Por norma general, para aplicaciones tradicionales, las dimensiones deben estar comprendidas entre 1 y $10 \mu\text{m}$, lo que supone una dispersión uniforme de los pigmentos en el seno de la matriz colorante sin provocar irregularidades superficiales en el esmalte. A nivel industrial se emplean tamaños de partícula inferiores a $45 \mu\text{m}$. La forma de los granos influye en el grado de dispersión en el medio. Si las partículas son regulares (normalmente esféricas) pueden ser distribuidas en el vidriado más

uniformemente, lo cual puede llegar a reducir el tiempo de preparación, costes y mejorar la calidad del producto.

- No modificar las propiedades de la matriz.

Debe ser un material con buenas propiedades físicas que no modifiquen las características de resistencia mecánica a la abrasión, al agrietamiento y a los agentes atmosféricos, así como al ataque a ácidos y bases de la matriz. Estos requerimientos, los cumplen muy pocos sólidos, y es este el motivo por el cual la mayoría de los pigmentos utilizados en pinturas y en la coloración de plásticos no pueden utilizarse en la cerámica.

- Poder de pigmentación.

Los pigmentos cerámicos deben tener gran poder de pigmentación para que añadidos en pequeña proporción (de 3 a 5% en peso) generen coloraciones uniformes e intensas. La pureza del color dentro de una paleta es el factor con mayor importancia y problemática, ya que la reproducción exacta de las características cromáticas en diferentes partidas es difícil de conseguir. Además, el pigmento debe de ser compatible con el sistema donde se encuentra [7].

1.7 Clasificación de pigmentos cerámicos

A lo largo de la historia se han intentado reunir las propiedades de los pigmentos y clasificarlos de manera más fácil. Muchos autores han intentado clasificar los pigmentos a través de criterios racionales para así tenerlos ordenados. La clasificación de pigmentos comúnmente empleada es la que realizó la Dry Color Manufacturers Association (DCMA) de EEUU (Tabla 1.2), donde los pigmentos se clasifican por sus 14 estructuras cristalinas y características cromáticas y se identifican numéricamente mediante un código de tres cifras, donde la primera cifra (1-14) señala el grupo estructural o mineralógico, la segunda (01-44) especifica los elementos químicos que contiene la estructura y el tercer número (1-9) el color que produce dicho colorante (Tabla 1.1). La DCMA (1982) es una de las clasificaciones más completas, pero tiene el inconveniente de que no contempla los óxidos simples y sistemas no óxidos (sulfuros de CdS, CdSe y colores metálicos de Au y Pt) [8].

Tabla 1.1. Clasificación estructural de los pigmentos cerámicos de la DCMA.

Número DCMA	Nombre y estructura cristalina
I. Badeleyita	
1-01-4	Badeleyita amarilla de zirconio-vanadio, $(Zr,V)O_2$
II. Borato	
2-02-1	Borato púrpura de cobalto-magnesio, $(Co,Mg)B_2O_3$
III. Corindón-Hematita	
3-03-5	Corindón rosa de cromo alúmina, $(Al,Cr)_2O_3$
3-04-5	Corindón rosa de manganeso-alúmina, $(Al,Mn)_2O_3$
3-05-3	Hematita verde oscura de plomo
3-06-7	Hematita marrón de hierro
IV. Granate	
4-07-3	Granate verde victoria, $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$
V. Olivina	
5-08-2	Olivina azul de silicato de cobalto, Co_2SiO_4
5-45-3	Olivina verde de silicato de níquel, Ni_2SiO_4
VI. Periclasa	
6-09-8	Periclasa gris de cobalto-níquel, $(Co,Ni)O$
VII. Fenancita	
7-10-2	Fenancita azul de silicato de cobalto-zinc, $(Co,Zn)_2SiO_4$
VIII. Fosfato	
8-11-1	Fosfato violeta de cobalto, $Co_3(PO_4)_2$
8-12-1	Fosfato violeta de cobalto-litio, $LiCoPO_4$
IX. Priderita	

9-13-4	Priderita amarillo-verdosa, $Ba_3Ni_2Ti_{17}O_{39}$
X. Pirocloro	
10-14-4	Pirocloro amarillo de antimoniato de plomo, $Pb_2Sb_2O_7$
XI. Rutilo-Casiterita	
11-15-4	Rutilo amarillo de níquel, titanio y antimonio $(Ni,Ti,Sb)O_2$
11-16-4	Rutilo amarillo de níquel, titanio y niobio, $(Ni,Ti,Nb)O_2$
11-17-6	Rutilo ante de titanio, cromo y antimonio, $(Ti,Cr,Nb)O_2$
11-18-6	Rutilo ante de titanio, cromo y nobio, $(Ti,Cr,Nb)O_2$
11-19-6	Rutilo ante de titanio, cromo y wolframio, $(Ti,Cr,W)O_2$
11-20-6	Rutilo ante de titanio, manganeso y antimonio, $(Ti,Mn,Sb)O_2$
11-21-8	Rutilo gris de titanio, vanadio y antimonio, $(Ti,V,Sb)O_2$
11-22-4	Casiterita amarilla de estaño-vanadio, $(Sn,V)O_2$
11-23-4	Casiterita roja de romo-estaño, $(Sn,Cr)O_2$
11-24-8	Casiterita gris de estaño-antimonio, $(Sn,Sb)O_2$
11-46-7	Rutilo marrón de Ti-Sb-Cr-Mn, $(Ti,Sb,Cr,Mn)O_2$
11-47-7	Rutilo marrón de titanio, niobio y manganeso, $(Ti,Nb,Mn)O_2$
XII Esfena	
12-25-5	Esfena carmín de estaño-cromo $CaSnSiO_5:Cr_2O_7$
XIII Espinela	
13-26-2	Espinela azul de aluminato de cobalto, $CoAl_2O_4$
13-27-2	Espinela gris-azul de estannato de cobalto, Co_2SnO_4
13-28-2	Espinela azul de aluminato de cobalto y zinc, $(Co,Zn)Al_2O_4$
13-29-2	Espinela verde-azul de cromo aluminato de cobalto, $Co(Al,Cr)_2O_4$

13-30-3	Espinela verde de cromato de cobalto, CoCr_2O_4
13-31-3	Espinela verde de titanato de cobalto, Co_2TiO_4
13-32-5	Espinela rosa de cromo-aluminato de cinc, $\text{Zn}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$
13-33-7	Espinela marrón de hierro-cromo, $\text{Fe}(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$
13-34-7	Espinela marrón de titanato de hierro, Fe_2TiO_4
13-35-7	Espinela marrón fe ferrita de níquel, NiFe_2O_4
13-36-7	Espinela marrón de ferrita de cinc, $(\text{Zn},\text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$
13-37-7	Espinela negra de cromita de cinc-hierro $(\text{Zn},\text{Fe})(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$
13-38-9	Espinela negra de cromita de cobre, CuCr_2O_4
13-39-9	Espinela negra de hierro-cobalto, $(\text{Fe}, \text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$
13-40-9	Espinela negra de cromita de cobalto hierro, $(\text{Fe},\text{Co})(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$
13-41-9	Espinela negra de ferrita de manganeso, $(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Fe},\text{Mn})_2\text{O}_4$
13-48-7	Espinela marrón de manganeso, hierro y cromo, $(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Fe}, \text{Mn},\text{Cr})_2\text{O}_4$
13-49-2	Espinela azul de aluminio, estaño y cobalto, $(\text{Sn},\text{Co})(\text{Al},\text{Co})_2\text{O}_4$
13-50-9	Espinela negra de níquel, hierro y cromo, $(\text{Ni},\text{Fe})(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$
13-51-7	Espinela marrón de zinc, cromo y manganeso, $(\text{Zn},\text{Mn})(\text{Mn},\text{Cr})_2\text{O}_4$
XIV Zircón	
14-42-2	Zircón azul vanadio-zirconio, $(\text{Zr},\text{V})\text{SiO}_4$
14-43-4	Zircón amarillo de praseodimio-zirconio, $(\text{Zr},\text{Pr})\text{SiO}_4$
14-44-5	Zircón rosa de hierro-zirconio, $(\text{Zr},\text{Fe})\text{SiO}_4$

Tabla 1.2. Códigos de los colores según la clasificación químico-estructural de la norma DCMA

COLOR	CÓDIGO
Violeta y Rojo Púrpura	1
Azul y Turquesa	2
Verde	3
Amarillo y Amarillo Verdoso	4
Rojo, Rosa y Orquídea	5
Ante o Crema	6
Marrón	7
Gris	8
Negro	9

1.8 Aspectos ambientales

Al tratarse de sustancias inertes e insolubles, los pigmentos inorgánicos, a comparación con otras sustancias, no representan una amenaza de la misma magnitud que otras, pero de igual modo, al tratarse de sustancias sólidas, se debe de tener un manejo responsable. En esta parte se hablará de la manera correcta del vertido de los residuos, la supervisión y el control de las fuentes de emisiones y medidas adecuadas para el control y la limitación de escapes involuntarios de materiales potencialmente peligrosos para el medio ambiente.

1.8.1 Eliminación de residuos.

Un residuo, es todo material que no puede ser reutilizado ni puede aprovecharse en el mismo u otro proceso industrial; los ejemplos más comunes son: producto terminado contaminado, material de limpieza utilizados por fugas o fallos durante el proceso, lodos en el caso de plantas de tratamiento de aguas residuales, material de laboratorio, etc.

La normativa vigente, sobre el tratamiento, almacenamiento y eliminación de residuos, NOM-052-SEMARNAT-93, especifica que en el caso de tener un residuo debe darle el tratamiento adecuado para que pueda ser desechado de forma segura, el método para su tratamiento depende del residuo que se trate. Para el caso de los pigmentos, la manera correcta de la eliminación de los residuos que queden durante su proceso de fabricación o de ser necesario, realizar una calcinación, estará completamente dependiente de las características físicas y propiedades del pigmento, ya sea orgánico o inorgánico y del medio en el que se encuentre, así como las sustancias eluidas en el agua [9].

1.8.2 Fuentes de emisiones.

Las fuentes de emisiones deben ser consideradas no sólo al momento de la fabricación del pigmento como producto final, también debe tomarse en consideración, cuando el pigmento es utilizado como materia prima para la elaboración de otro producto terminado, las emisiones más frecuentes durante estas dos situaciones son los vapores de hidrocarburos y las partículas de polvo que aparecen en la producción de pinturas secas y cuando son utilizadas como materia prima.

La mejor manera de tratar una fuente de emisión es teniendo el equipo y la tecnología correcta para evitar las emisiones en cada tipo de proceso, también un control de proceso bien elaborado. De ser necesario, el proceso o las medidas de seguridad instaladas deben de ser aprobadas por las autoridades competentes, esto implementando la normativa correspondiente a cada proceso

Por último, en todos los tipos de instalaciones en procesos, la exposición del personal al polvo, los vapores de hidrocarburos o cualquier tipo de emisión, debe ser inferior a los límites establecidos por las leyes vigentes, y estando constantemente al tanto de las modificaciones para de ser necesario, modificar sus condiciones laborales para mantener una acreditación de la normativa legal vigente [10].

1.8.3 Vertido involuntario de sustancias.

Todo pigmento cuando es vertido involuntariamente en el medio ambiente debe ser retenido para evitar la contaminación. Los pigmentos normalmente no se consideran peligrosos, sin embargo por su contenido potencial de determinados metales pueden ser contaminantes. En virtud de la normativa legal vigente NOM-052-SEMARNAT-93 de carácter nacional o autónomo.

Es conveniente que los fabricantes y los usuarios estén familiarizados con la normativa aplicable y vigente. Las sustancias y residuos derramados deben retenerse y eliminarse con arreglo a las indicaciones que figuran en las fichas de datos de seguridad y en la normatividad respectiva [11].

1.8.4 Compromiso de progreso industrial.

La norma ISO 14001, busca tener el sistema de gestión de calidad ambiental, el cual tiene como objetivo, mediante el desarrollo y la ejecución de directrices, autolimitaciones, actividades y recomendaciones proteger el entorno natural.

Dentro de las empresas, el compromiso de progreso es una medida con el objetivo de lograr una mejora continua de las medidas a favor de la salud, seguridad y la protección del medio ambiente. Para el cumplimiento de estas obligaciones, las empresas deben contar con el apoyo de las directrices mediante el uso de guías y códigos elaborados por las asociaciones relacionadas con la industria química. En todo caso existen sistemas de gestión de calidad que son adecuados los cuales fijan entre otras cosas las responsabilidades sobre las medidas ecológicas y de seguridad, así como sobre los procedimientos de verificación correspondientes [12].

Durante las etapas iniciales del proceso de investigación y desarrollo hay que tener en cuenta los aspectos ecológicos y de seguridad, el transporte seguro de productos químicos y materias primas, sobre todo de sustancias peligrosas, abarcando dos aspectos:

- La prevención de accidentes, mediante la selección cuidadosa de los transportistas y la información y formación a fondo del personal de transporte
- La limitación de daños y secuelas en caso de accidente.

1.8.5 Transporte y almacenamiento.

En el país, el transporte de mercancías de diferentes modalidades debe de ser reglamentado por una serie de organizaciones especializadas, de ser considerado peligroso, debe de ser clasificado, identificado y tener el emblema correspondiente de acuerdo con la norma vigente. Es responsabilidad del proveedor o fabricante determinar mediante las normas y leyes, si el producto o material es peligroso, así como dar indicaciones de como almacenarlo y las medidas de seguridad cuando se trabaja con él.

La Organización de la Naciones Unidas (ONU) creó, en 1953, el Comité de Expertos sobre el Transporte de Mercancías Peligrosas, cuyo objetivo es unificar las normas de clasificación, identificación y embalaje. El comité constantemente busca y hace recomendaciones que puedan ser aplicables a todas las modalidades de transporte utilizados; y se espera que tanto los gobiernos, organizaciones intergubernamentales y cualquier otro organismo internacional tenga en cuenta sus recomendaciones.

El transporte por mar y por aire está reglamentado a escala internacional por parte de la International Maritime Organisation (IMO), la International Civil Aviation Organisation (ICAO) y la International Air Transport Association (IATA) [13].

Los estados europeos y algunos norteafricanos aplican la normativa internacional sobre el transporte de mercancías peligrosas por ferrocarril (RID), mientras que el transporte por carretera viene reglamentado por el acuerdo europeo de transporte internacional de mercancías peligrosas (ADR).

Si el pigmento que se desea transportar está dentro de la categoría de “peligroso” las empresas, tanto el fabricante, personal y transportista deben de cumplir determinadas obligaciones para garantizar que el pigmento puede ser transportado de manera segura, incluyendo la capacitación (acreditada) del transportista y todos los involucrados para garantizar una carga, descarga y manipulación durante el transporte del pigmento de manera responsable.

Durante el transporte todas las mercancías deben de estar correctamente clasificadas en los documentos respectivos de “peligrosos” o “no peligrosos”. Es de suma importancia que el transporte cuente con seguro de viaje, teléfono de emergencia e instrucciones para poder tomar medidas en caso de un accidente que afecte la mercancía catalogada como “peligrosa”. Dichas instrucciones deben de

estar en la lengua materna del chofer y en la del país donde se transita y se entregaran las mercancías, incluyendo la ficha de datos de seguridad de la mercancía en cuestión.

La ficha de datos de seguridad contiene informaciones sobre las propiedades fisicoquímicas del pigmento correspondiente, así como aquellas propiedades que hay que tener en cuenta en caso de incendio y para la protección de las personas y del medio ambiente. Por tanto, sirve también para fijar las condiciones en que debe almacenarse la sustancia [14].

Las normas de transporte se actualizan regularmente. Los fabricantes y usuarios de pigmentos están obligados a conocer las sucesivas actualizaciones.

1.8.6 Impurezas en los pigmentos.

Normalmente los pigmentos se emplean a gran escala, sus usos más comunes son: dar color a artículos de consumo, pinturas o materiales de recubrimiento y tintas de impresión, principalmente en embalajes de alimentos. Por estas razones y a sus propiedades toxicológicas y ecológicas cuando el pigmento se encuentra en estado puro y su comportamiento durante el transporte, se deben de tener en cuenta principalmente, las impurezas que influyen en el resultado de sus análisis toxicológicos.

La mayoría de las impurezas que se encuentran en estado de trazas son las siguientes:

- Metales Pesados

El contenido de metales pesados varía de acuerdo al país y a la norma y leyes, la siguiente tabla se enlista los valores de metales pesados dados por la Norma Oficial Mexicana **nom-118-ssa1-1994**, bienes y servicios. Materias primas para alimentos, productos de perfumería y belleza. Colorantes y pigmentos inorgánicos. Especificaciones sanitarias (Tabla 1.3) [15].

Tabla 1.3. Valores establecidos por la **NOM-118-SSAL-1994**, para los niveles aceptados de metales pesados.

Elemento	Concentración (ppm)	Elemento	Concentración (ppm)
Cromo	1000	Antimonio	500
Mercurio	50	Arsénico	100
Plomo	100	Bario	100
Selenio	100	Cadmio	100

1.9 Metales de transición

En la tabla periódica, los elementos químicos están clasificados en conjuntos, llamados bloques, de acuerdo con su configuración electrónica, los metales de transición están dentro de los grupos 3 a 12. La IUPAC define un metal de transición como "un elemento cuyo átomo tiene una subcapa d incompleta o que puede dar lugar a cationes con una subcapa d incompleta". Esta definición justifica la inclusión de Cu, Ag y Au como metales de transición, ya que el Cu (II) tiene una configuración $3d^9$, el Ag (II) tiene una configuración $4d^9$ y el Au (III) tiene una configuración $5d^8$. Por esta definición, Zn, Cd y Hg se excluyen de los metales de transición, ya que tienen una configuración d^{10} . Sin embargo, al ser los miembros finales de la serie, a menudo se consideran junto con los elementos de transición.

De una u otra manera, los metales de transición están presentes en la vida cotidiana, muchos materiales de uso diario contienen metales de transición como cobre, níquel, cromo, hierro etc. La producción de diversos materiales, incluyendo fármacos, involucra el uso de catalizadores, en cuya estructura contienen metales de transición y sus compuestos [16]. Hay tres series de elementos de transición:

- I. La primera serie de transición: Escandio (Sc, Z = 21) a Zinc (Zn, Z=30): orbitales 3d.
- II. La segunda serie de transición: Ytrio (Y, Z = 39) a Cadmio (Cd, Z = 48): orbitales 4d.
- III. La tercera serie de transición: Lantano (La, Z=71) a Mercurio (Hg, Z = 80): orbitales 5d.

Los metales de transición tienen las siguientes características [17]:

- Todos son metales con alta resistencia a la tensión y buen conductor del calor y la electricidad.
- Todos los metales de transición, a excepción del mercurio (que es líquido a temperatura ambiente), aparecen como sólidos relucientes con un alto punto de fusión y ebullición. Los altos puntos de fusión se atribuyen a la participación de un mayor número de electrones de (n-1) "d" orbitales además de los electrones ns en la unión metálica interatómica. En una fila particular, en general, los puntos de fusión aumentan hasta un máximo en d^5 , excepto para valores anómalos de Mn y Tc (Figura 1.4).

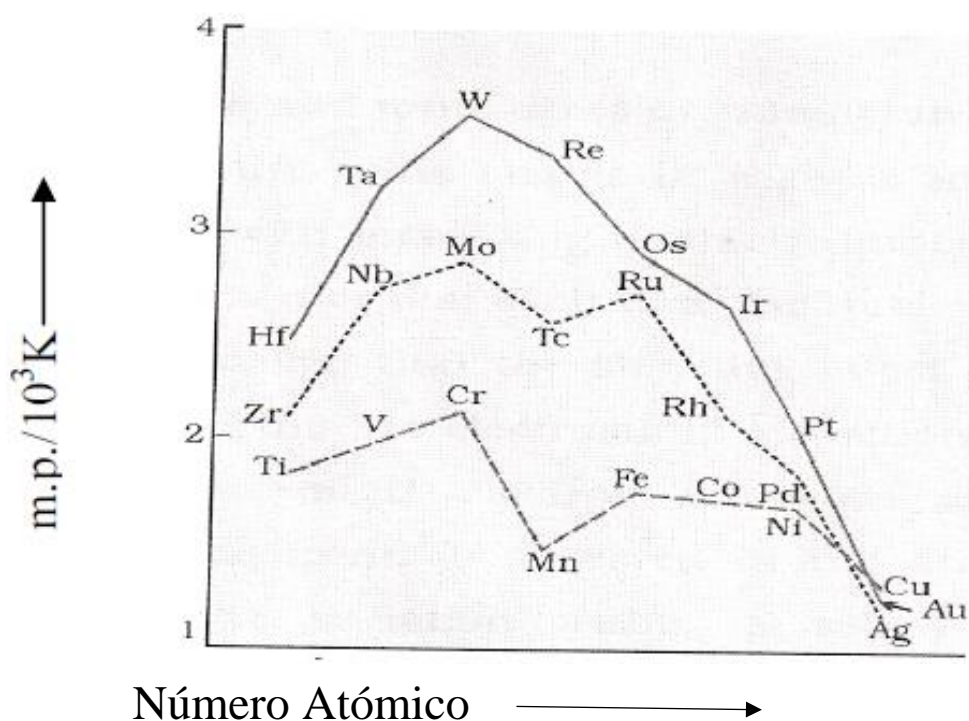


Fig. 1.4. Variación de los puntos de fusión a través de las series de los metales de transición. Disponible en B.L. Khandelwal. (2006). Inorganic Chemistry Chemistry of Transition Elements. p 3

- Todos tienen una alta entalpía de atomización.
- Forman aleaciones entre sí y con los otros elementos metálicos
- La mayoría de los metales de transición son suficientemente electropositivos para reaccionar con ácidos minerales para formar sales, algunas de estas inertes.

- Muestran más de un estado de oxidación, tienen una valencia variable.
- Debido a los orbitales “d” parcialmente llenos, algunos iones de metales de transición que contienen un número impar de electrones forman compuestos paramagnéticos.
- Tienen una tendencia a formar compuestos de coordinación con bases de Lewis, ya que estas tienen un tamaño pequeño, carga alta y disponibilidad de orbitales de baja energía.
- Muchos forman compuestos coloridos no solo en uno, si no en todos los estados de oxidación; la absorción de la luz visible se asocia con la presencia de orbitales “d” parcialmente llenos.

El comportamiento redox, las propiedades magnéticas y ópticas de los elementos de transición son importantes características que subyacen a su uso en innumerables aplicaciones [18].

1.9.1 Configuración electrónica

A diferencia de los metales de los grupos 1 y 2, los iones de los metales de transición presentan múltiples estados de oxidación estables ya que pueden perder electrones “d” sin un gran requerimiento energético. Los estados de oxidación de los elementos del bloque “d” pueden darse como $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$, donde (n-1) significa los orbitales “d” interiores [19], esto se puede observar en la Tabla 1.4:

Tabla. 1.4. Configuración electrónica de la primera serie de los metales de transición.

Elemento	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
No. Atómico	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Configuración Electrónica										
M	3d ¹ , 4s ²	3d ² , 4s ²	3d ³ , 4s ²	3d ⁵ , 4s ¹	3d ⁵ , 4s ²	3d ⁶ , 4s ²	3d ⁷ , 4s ²	3d ⁸ , 4s ²	3d ¹⁰ , 4s ¹	3d ¹⁰ , 4s ²
M ⁺	3d ¹ , 4s ¹	3d ² , 4s ¹	3d ³ , 4s ¹	3d ⁵	3d ⁵ , 4s ¹	3d ⁶ , 4s ¹	3d ⁷ , 4s ¹	3d ⁸ , 4s ¹	3d ¹⁰	3d ¹⁰ , 4s ¹
M ²⁺	3d ¹	3d ²	3d ³	3d ⁴	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	3d ⁹	3d ¹⁰
M ³⁺	[Ar]	3d ¹	3d ²	3d ³	3d ⁴	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	3d ⁹

Se observa que el electrón entra primero en el orbital del número cuántico principal superior (n) en lugar de en el orbital desocupada $(n-1)d$. La razón del relleno preferencial de $4s$ en comparación con $3d$ puede entenderse en términos del efecto de apantallamiento y la carga nuclear efectiva. De hecho, las energías relativas de los orbitales atómicos varían con el aumento del número atómico. En la construcción de los elementos desde el hidrógeno ($Z=1$) hasta el calcio ($Z=20$), los orbitales $3d$ desocupados están efectivamente protegidos de la creciente carga nuclear efectiva. En contraste, las energías de los orbitales $4s$ y $4p$ están disminuyendo a medida que penetran más en el núcleo (Ar). Sin embargo, los orbitales $3d$ penetran en los orbitales $4s$ y $4p$ de modo que después del átomo de Ca un electrón $3d$ no está completamente protegido de la creciente carga nuclear por los electrones $4s$.

Para el momento en que se alcanza el Sc ($Z=21$) la energía de los orbitales $3d$ cae por debajo del nivel de los orbitales $4p$ y se acerca al de los orbitales $4s$. Por lo tanto, el siguiente electrón entra en el orbital $3d$. Dado que los electrones d se protegen mutuamente de la carga nuclear, la energía de los orbitales $3d$ continúa cayendo a medida que Z aumenta. Así, para cuando se alcanza el Ga ($Z=31$), los nuevos orbitales “ d ” llenos han caído muy por debajo de los orbitales $4s$ y $4p$ en energía y ya no son parte de la valencia, sino que se convierten en un núcleo. La misma secuencia de eventos sigue en el caso de la más pesada serie de metales de transición.

Se observa que el llenado de los orbitales “ d ” no siempre es regular. Estas excepciones se dan sobre todo en la primera serie de transición, ya que los orbitales llenos a medias y a fondo confieren una estabilidad inusual a los átomos debido a la estabilización de la energía de intercambio [20].

1.9.2 Estados de oxidación

En la Tabla 1.5. se dan los estados de oxidación correspondientes a los metales de transición, como se puede observar, los más comunes están resaltados con color negro:

Tabla. 1.5. Estados de oxidación de los metales de transición de la primera serie.

Elemento	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
No. Atómico	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Estado de Oxidación										
0			3d ³ , 4s ²	3d ⁵ , 4s ¹	3d ⁵ , 4s ²	3d ⁶ , 4s ²	3d ⁷ , 4s ²	3d ⁸ , 4s ²	3d ¹⁰ , 4s ¹	3d ¹⁰ , 4s ²
+1			3d ³ , 4s ¹	3d ⁵	3d ⁵ , 4s ¹	3d ⁶ , 4s ¹	3d ⁷ , 4s ¹	3d ⁸ , 4s ¹	3d ¹⁰	3d ¹⁰ , 4s ¹
+2		3d ²	3d ³	3d ⁴	3d⁵	3d⁶	3d⁷	3d⁸	3d⁹	3d¹⁰
+3	3d⁰	3d¹	3d²	3d³	3d ⁴	3d⁵	3d⁶	3d ⁷	3d ⁸	
+4		3d⁰	3d¹	3d ²	3d ³	3d ⁴	3d ⁵	3d ⁶		
+5			3d⁰	3d ¹	3d ²		3d ⁴			
+6				3d⁰	3d ¹	3d ²				
+7					3d⁰					

El llenado incompleto de los orbitales “d” es la responsable de la gran variedad de estados de oxidación de los metales de transición, de tal manera que difieran por unidad, por ejemplo; V^{II}, V^{III}, V^{IV} y V^V.

Los estados de oxidación bajos se encuentran cuando un compuesto complejo tiene ligantes capaces de formar enlaces de tipo π , además de la vinculación de los mismos. Por ejemplo, en el caso de Ni(CO)₄ y Fe(CO)₅ el estado de oxidación del níquel y el hierro es cero.

La tendencia de cualquier elemento a formar compuestos en diferentes estados de oxidación puede ilustrarse considerando sus compuestos binarios. Los elementos de transición forman compuestos binarios con una amplia variedad de no metales, y las estequiometrías de estos compuestos dependerán de la termodinámica y electrodinámica del proceso de formación de compuestos (Figura 1.5) [21].

Los óxidos, fluoruros y cloruros binarios de los elementos de transición revelan los estados de oxidación disponibles para ellos.

Óxidos	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
									Cu ₂ O	
		TiO	VO		MnO	FeO	CoO	NiO	CuO	ZnO
	Sc ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Co ₂ O ₃			
		TiO ₂	VO ₂	CrO ₂	MnO ₂			NiO ₂		
			V ₂ O ₅							
				CrO ₃						
					Mn ₂ O ₇					
Fluoruros			VF ₂	CrF ₂	MnF ₂	FeF ₂	CoF ₂	NiF ₂	CuF ₂	ZnF ₂
	ScF ₃	TiF ₃	VF ₃	CrF ₃	MnF ₃	FeF ₃	CoF ₃			
		TiF ₄	VF ₄	CrF ₄	MnF ₄					
			VF ₅	CrF ₅						
				CrF ₆						
Cloruros									CuCl	
		TiCl ₂	VCl ₂	CrCl ₂	MnCl ₂	FeCl ₂	CoCl ₂	NiCl ₂	CuCl ₂	ZnCl ₂
	ScCl ₃	TiCl ₃	VCl ₃	CrCl ₃	MnCl ₃	FeCl ₃				
		TiCl ₄	VCl ₄	CrCl ₄						

Fig. 1.5. Óxidos, fluoruros y cloruros binarios de los elementos de transición. Disponible en B.L. Khandelwal. (2006). Inorganic Chemistry of Transition Elements. p 8.

1.10 Compuestos de coordinación

Comparados con los elementos del bloque s y p, los metales de transición y sus respectivos iones, tienen una alta tendencia a formar compuestos de coordinación. Esto es posible por su tamaño pequeño, su alta carga iónica y la habilidad de los orbitales “d” de formar enlaces. Los compuestos de coordinación conservan su identidad incluso cuando se disuelven en agua o en cualquier otro disolvente. Las propiedades de estos compuestos son totalmente diferentes a las de sus constituyentes [22].

Alfred Werner, el pionero en la química de coordinación, demostró que las moléculas neutras se enlazan directamente con el metal de modo que una sal compleja como $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ se fórmula como $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}(\text{Cl}^-)_3$. Más adelante, G.N. Lewis y N.V. Sidgwick propusieron que el para que ocurra enlace químico es necesario que se comparta un par de electrones. Los trabajos de Werner, G.N. Lewis y N.V. Sidgwick dieron la idea de que una molécula de carácter neutro con un par de electrones, puede donar este par a un ion metálico o a otro aceptador de electrones.

Sin embargo, en un compuesto de coordinación, la especie metálica actúa como un aceptador de electrones (ácido de Lewis) y una molécula neutra, con un único par de electrones libres, fungirá como el donador de electrones (base de Lewis). Un átomo o un ion metálico cuando se enlaza directamente a un número fijo de aniones o moléculas constituye un compuesto de coordinación. Por ejemplo, el complejo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ es un compuesto de coordinación en el que el platino (II) está rodeado por dos moléculas de amoníaco y dos iones de cloruro. Otros ejemplos son $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ etc. En un compuesto de coordinación, el átomo o ion al que está unido un número fijo de iones o grupos en una disposición geométrica definida alrededor de él, se llama átomo o ion central.

Los iones cargados o ligantes neutros unidas al átomo central en el compuesto de coordinación se denominan ligantes. Por ejemplo, el átomo central en $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ es Ni(II), en $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ es Mo(V), y en $[\text{Co}(\text{PR}_3)_3\text{Cl}]$, es Co(I). Mientras que las otras moléculas son los ligantes.

En el caso de $[\text{CoCl}(\text{PR}_3)_3]$, PR_3 y Cl^- son ligantes. El número de átomos donadores de ligantes unidos directamente al átomo central se define como el número de coordinación. Por ejemplo, en los complejos $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ y $[\text{CoCl}(\text{PR}_3)_3]$, el número de coordinación de Mo y Co son 8 y 4, respectivamente. El átomo central y los ligantes unidos a él están encerrados entre corchetes y se denominan colectivamente como la esfera de coordinación. En el caso del complejo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, la esfera de coordinación es $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. La disposición espacial de los ligantes alrededor del átomo central se denomina poliedro de coordinación. Los poliedros de coordinación más comunes son octaédricos, tetraédricos y cuadrado [23].

1.10.1 Formación de iones coloreados

Muchos metales de transición presentan color a causa de sus transiciones “d-d”. La energía que absorben cuando un electrón se excita y este sube de un orbital “d” de menor energía a un orbital “d” de mayor energía corresponde a la frecuencia que generalmente se encuentra en el espectro visible. El color observado corresponde al color complementario de la luz absorbida. La intensidad de luz absorbida se determina por el ligante [24]. El color de algunos iones metálicos con transiciones 3d aparece en la Tabla 1.6:

Tabla 1.6. Colores observados para algunos iones de los metales de transición con agua como ligante de la primera serie con estados de oxidación +2 y +3

Elemento	2 ⁺	3 ⁺
Sc		[Sc(H ₂ O) ₆] ³⁺ →Incoloro
Ti		[Ti(H ₂ O) ₆] ³⁺ →Violeta
V	[V(H ₂ O) ₆] ²⁺ →Violeta	[V(H ₂ O) ₆] ³⁺ →Verde
Cr	[Cr(H ₂ O) ₆] ²⁺ →Azul	[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ →Violeta/Verde
Mn	[Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺ →Rosa	[Mn(H ₂ O) ₆] ³⁺ →Violeta
Fe	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ →Verde pálido	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ →Amarillo/Café
Co	[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺ →Rosa	[Co(H ₂ O) ₆] ³⁺ →Azul
Ni	[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺ →Verde	
Cu	[Cu(H ₂ O) ₆] ²⁺ →Azul	
Zn	[Zn(H ₂ O) ₆] ²⁺ →Incoloro	

1.10.2 Teoría de campo cristalino

Hans Bethe y John Hasbrouck van Vleck desarrollaron esta teoría en 1930, sus investigaciones se realizaron sobre el estudio de la estructura octaédrica de los complejos por tratarse de la conformación más común entre los metales de transición. Su teoría enfoca su atención sobre la disposición espacial de los orbitales “d” del ion metálico central en su interacción con los ligantes que se consideran cargas puntuales negativas. Al acercarse los ligantes más hacia unos orbitales “d” que hacia otros, la distribución del campo se hace asimétrica, por lo cual unos orbitales (d_{xy} , d_{zx} , d_{yz} , d_z^2 o $d_{x^2-y^2}$), aumentan su energía mientras que otros la disminuyen; esta interacción se conoce como campo cristalino y la diferenciación en la energía de los orbitales explica entre otras propiedades, el color de los compuestos de coordinación [25].

Los cinco orbitales “d” del metal que poseen una carga uniforme, se separan en dos grupos de energía distinta por efecto del campo generado por los ligantes. Se observa que los orbitales d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$ aumentan su energía, mientras los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} la disminuyen. La diferencia de energía entre los dos grupos se conoce como energía de desdoblamiento del campo cristalino, Δ . Los orbitales d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$ se agrupan como de mayor energía y los d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} se agrupan como de menor energía. La magnitud de la separación entre el grupo de orbitales e_g (doblemente degenerados) y el grupo de

orbitales t_{2g} (triplemente degenerados) depende de la capacidad que tengan los ligantes para separar los orbitales “d”.

En la Teoría de Campo Cristalino (TCC), las transiciones electrónicas entre los orbitales “d” deformados de distinta energía, son las responsables del color en los compuestos de coordinación; a mayor fuerza del ligante, habrá mayor separación; la transición será más energética, la longitud de onda será menor y el color irá en la dirección rojo, anaranjado, amarillo, verde, azul y violeta.

Los ligantes se ordenan de acuerdo con su capacidad para aumentar la diferencia de energía, Δ , la conocida serie espectroquímica. La denominada “serie espectroquímica” organiza los ligantes, de manera empírica, según la fuerza con que deforman los orbitales “d”; así, el orden de separación es el siguiente:

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < N_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3CN < py < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$.

La presencia de electrones en situación de espín apareado o desapareado, explica el comportamiento magnético de estas sustancias. En algunos casos la energía de la separación entre e_g y t_{2g} es mayor que la denominada “energía de apareamiento” de electrones en un orbital “d” normal; en otros casos, la “energía de la separación” es menor que la “energía de apareamiento”. En el primer escenario, se obtiene una entidad denominada “compuesto de coordinación de bajo espín”; en el segundo, se obtiene una entidad llamada “compuesto de coordinación de alto espín” (Figura 1.6) [26].

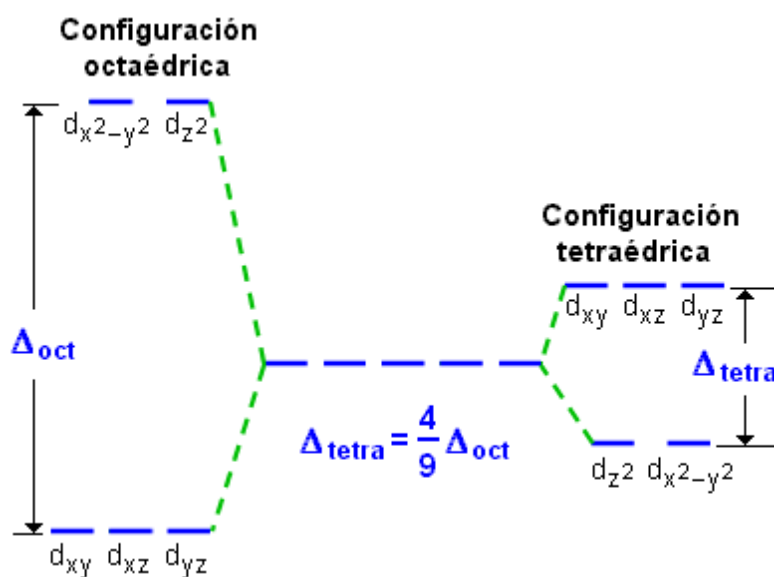


Fig. 1.6. Diagrama de separación de energía en un complejo de estructura octaédrica.

1.10.3 Energía de estabilización de campo cristalino (EECC)

Una consecuencia de la Teoría del Campo de Cristalino es que la distribución de los electrones en las orbitales “d” puede conducir a la estabilización neta o a la disminución de la energía de algunos complejos, dependiendo de la geometría específica del campo de los ligantes y de la configuración electrónica de los electrones d del metal. Hacer el cálculo de la energía de estabilización del campo cristalino es sencillo, solo se necesita la configuración de los electrones y la distribución de los orbitales “d” en el desdoblamiento del campo cristalino.

La Energía de Estabilización del Campo de Cristalino se define como la energía por la cual el complejo se estabiliza en relación con el átomo de metal libre donde no hay desdoblamiento de los orbitales “d”. La Ecuación 1 da la fórmula para calcular la EECC.

$$EECC = \left[\left(-0.4(n_{t_{2g}}) \right) + \left(0.6(n_{e_g}) \right) \right] \Delta_o \dots \dots \dots \text{Ec.1}$$

Donde, $n(t_{2g})$ y $n(e_g)$ son el número de electrones que ocupan los respectivos niveles. La EECC dependerá de múltiples factores, entre ellos:

- La geometría (que cambia los patrones de división de los orbitales d)
- Número de electrones d
- Energía de nuevos apareamientos
- Carácter de Ligante (a través de la Serie Espectroquímica)

Para un complejo octaédrico, un electrón en el subconjunto más estable de t_{2g} se considera que contribuye con $-2/5\Delta_o$, mientras que un electrón en el subconjunto de mayor energía, e_g , contribuye a una desestabilización de $+3/5\Delta_o$. La respuesta final se expresa entonces como un múltiplo del parámetro de división del campo cristalino Δ_o . Por ejemplo: Para calcular la EECC en un alto espín o campo débil de un complejo con configuración electrónica d^7 (Figura 1.7) [27]:

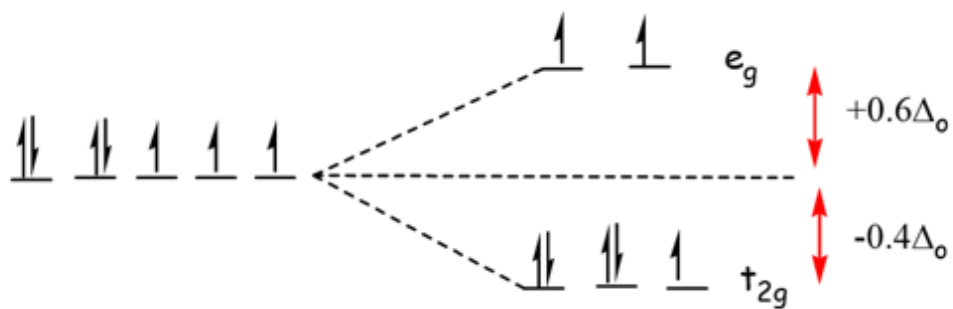


Fig. 1.7. Diagrama de orbitales para un complejo d^7 de alto espín

Aplicando la Ecuación 1 de EECC:

$$EECC = [(-0.4(5)) + (0.6(2))] = -0.8 \Delta_o$$

Se puede suponer que los electrones añadidos ocuparán, por ejemplo, los orbitales e_g en lugar de emparejarse en los orbitales de t_{2g} . Esto no es ilógico, ya que hay una energía de emparejamiento (P) asociada a la aproximación de los electrones para formar un par en un orbital. Sin embargo, si la interacción entre el ion-metal y los ligandos es lo suficientemente grande como para que $\Delta_o > P$, se vuelve más favorable energéticamente para que el cuarto electrón añadido ocupe un orbital de t_{2g} . Los ligandos que producen este efecto se conocen como ligandos de campo fuerte y los complejos que forman se denominan complejos de bajo espín. Mientras que los ligandos para los que $\Delta_o < P$ se conocen como ligandos de campo débil y forman complejos de alto espín. Por lo tanto, cuando se calcula el EECC de un complejo de bajo espín de campo fuerte es necesario incluir las energías de emparejamiento asociadas con los pares de electrones adicionales. Para el cálculo de la EECC del mismo complejo pero ahora en un campo fuerte o bajo espín (Figura 1.8).

$$EECC = [(-0.4(nt_{2g})) + (0.6(ne_g))] \Delta_o + nP \dots \dots \dots \mathbf{Ec. 2}$$

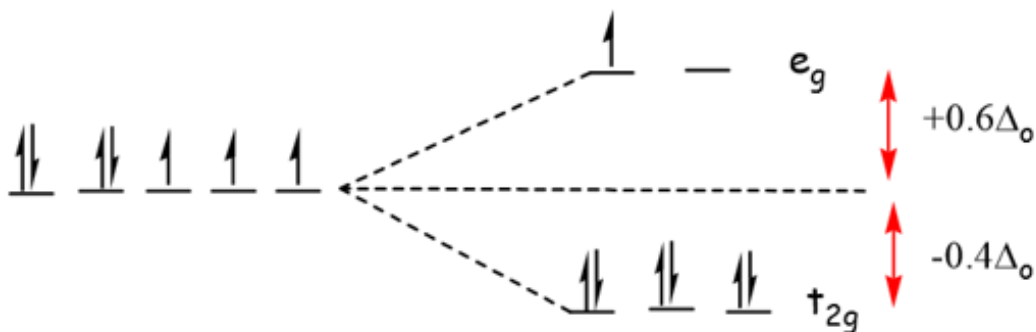


Fig.1.8. Diagrama de orbitales para un complejo d^7 de bajo espín

Aplicando la Ecuación 2:

$$EECC = [(-0.4(6)) + (0.6(1))] = -1.8 \Delta_o + P$$

En sitios tetraédricos, los ligantes ocupan las cuatro esquinas alternas del cubo dejando las cuatro esquinas restantes vacías. Los dos orbitales " e_g " apuntan al centro de la cara del cubo mientras que los tres orbitales " t_{2g} " apuntan al centro de las aristas del cubo [28].

El ángulo entre los orbitales ' e_g ', metal y ligantes es la mitad del ángulo tetraédrico, es decir, $109^\circ 28' / 2 = 54^\circ 44'$. Pero el ángulo entre los orbitales t_2 , metal y ligante es un tercio del ángulo tetraédrico, es decir, $109^\circ 28' / 3 = 35^\circ 16'$.

Por lo tanto, los orbitales t_2 están más cerca de la dirección de aproximación de los ligantes que los orbitales e , y los orbitales t_2 tienen mayor energía en comparación con los orbitales e por haber mayor repulsión.

Al solo haber 4 ligantes en el complejo tetraédrico, el campo de ligantes es aproximadamente $2/3$ del campo octaédrico. La dirección de aproximación de los ligantes en el complejo tetraédrico no coincide con los orbitales "d". Esto reduce el campo en un factor de $2/3$. Por lo tanto Δ_t es aproximadamente $2/3 \times 2/3 = 4/9$ de Δ_o Como resultado, todos los complejos tetraédricos son de alta rotación ya que el CFSE es normalmente más pequeño que la energía de corte [29].

$$\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o \dots \dots \dots \text{Ec. 3}$$

Al ser poco frecuentes las configuraciones de bajo espín. Normalmente, si un ligante de campo fuerte está presente, la geometría cuadrada se verá favorecida. En la Tabla 1.7 y en la Tabla 1.8, se observan las EECC para complejos octaédricos y tetraédricos

Tabla 1.7. EECC para complejos de metales de transición con geometría octaédrica y tetraédrica

Energías de estabilización de campo cristalino para complejos de metales de transición octaédricos (Δ_o) y tetraédricos (Δ_t)					
Complejos Octaédricos	Δ_o (cm^{-1})	Complejos Octaédricos	Δ_o (cm^{-1})	Complejos tetraédricos	Δ_t (cm^{-1})
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	20,300	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	32,800	VCl_4	9010
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	12,600	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	35,000	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	3300
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	18,900	$[\text{CoF}_6]^{3-}$	13,000	$[\text{CoBr}_4]^{2-}$	2900
$[\text{CrCl}_6]^{3-}$	13,000	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	9300	$[\text{CoI}_4]^{2-}$	2700
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	13,900	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	27,000		
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	17,400	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	22,900		
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	21,500	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	34,800		
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	26,600	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8500		
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	34,150	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10,800		
$[\text{MnCl}_6]^{4-}$	7500	$[\text{RhCl}_6]^{3-}$	20,400		
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8500	$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	27,000		
$[\text{MnCl}_6]^{3-}$	20,000	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	34,000		
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	21,000	$[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$	45,500		
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	10,400	$[\text{IrCl}_6]^{3-}$	25,000		
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	14,300	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	41,000		

Tabla 1.8. EECC de geometrías octaédricas y tetraédricas.

Total de electrones “d”	EECC Octaédrico		EECC Tetraédrico	
	Alto Espín	Bajo Espín	Configuración	Solo Alto Espín
d⁰	$0 \Delta_o$	$0 \Delta_o$	e^0	$0 \Delta_t$
d¹	$-2/5 \Delta_o$	$-2/5 \Delta_o$	e^1	$-3/5 \Delta_t$
d²	$-4/5 \Delta_o$	$-4/5 \Delta_o$	e^2	$-6/5 \Delta_t$
d³	$-6/5 \Delta_o$	$-6/5 \Delta_o$	$e^2 t_2^1$	$-4/5 \Delta_t$
d⁴	$-3/5 \Delta_o$	$-8/5 \Delta_o$	$e^2 t_2^2$	$-2/5 \Delta_t$
d⁵	$0 \Delta_o$	$-10/5 \Delta_o$	$e^2 t_2^3$	$0 \Delta_t$
d⁶	$-2/5 \Delta_o$	$-12/5 \Delta_o$	$e^3 t_2^3$	$-3/5 \Delta_t$
d⁷	$-4/5 \Delta_o$	$-9/5 \Delta_o$	$e^4 t_2^3$	$-6/5 \Delta_t$
d⁸	$-6/5 \Delta_o$	$-6/5 \Delta_o$	$e^4 t_2^4$	$-4/5 \Delta_t$
d⁹	$-3/5 \Delta_o$	$-3/5 \Delta_o$	$e^4 t_2^5$	$-2/5 \Delta_t$
d¹⁰	0	0	$e^4 t_2^6$	$0 \Delta_t$

1.10.4 Diagramas de campo cristalino de los metales de transición que conforman el pigmento CoCr_2O_4

Los metales de transición involucrados en la síntesis de este pigmento son: Co y Cr

El Co con configuración electrónica: $3d^7 4s^2$ y Co^{2+} : $3d^7 4s^0$

El Cr con configuración electrónica: $3d^5 4s^1$ y Cr^{3+} : $3d^3 4s^0$

El compuesto CoCr_2O_4 presenta estructura de espinela normal, es decir el ion Cr^{3+} se encuentra en sitios octaédricos [30], por lo que su diagrama de campo cristalino se observa en la Figura 1.9:

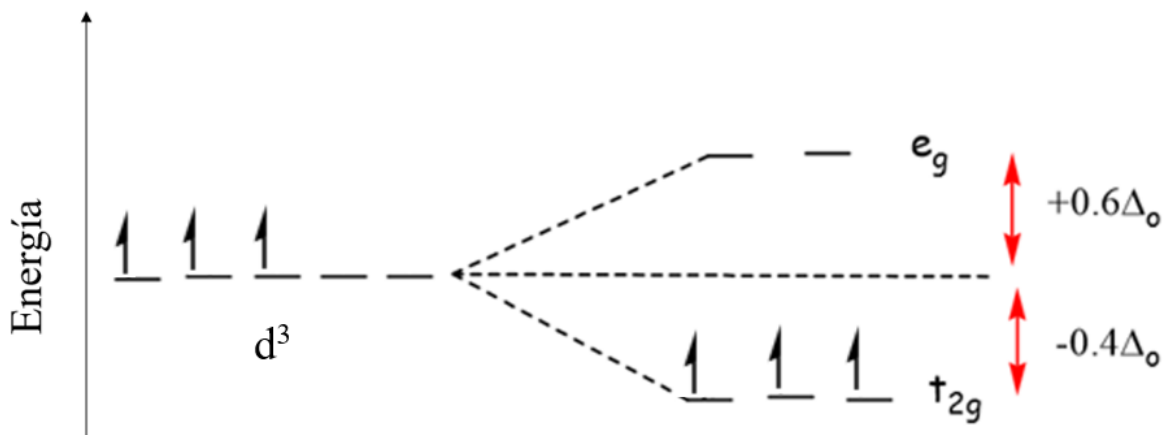


Fig. 1.9. Diagrama Campo cristalino débil con geometría Octaédrica para el ion Cr^{3+} .

Al tener oxígenos como ligantes se dispone a calcular la EECC para los iones en un campo débil con geometría octaédrica con la Ecuación 1.

$$EECC = [(3)(-0.4) + (0)(0.6)]\Delta_o = -1.2 \Delta_o$$

El ion Co^{2+} se encuentra en sitios tetraédricos, su diagrama de Campo Cristalino se observa en la Figura 1.10:

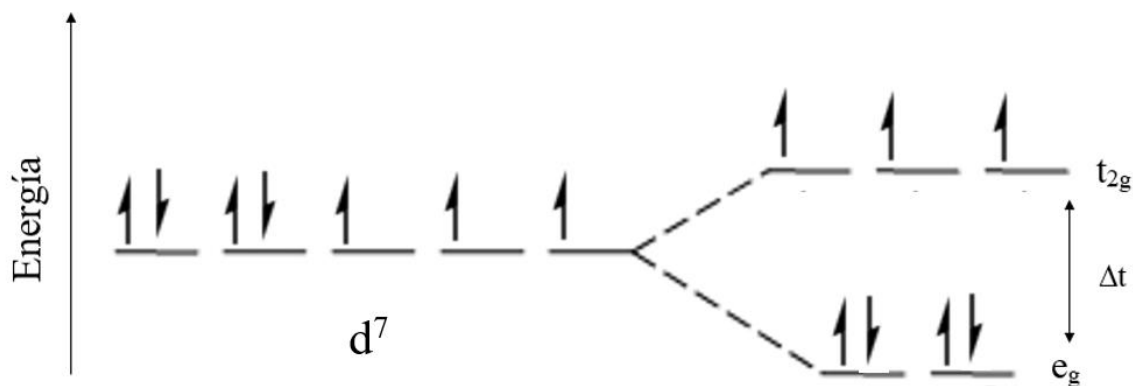


Fig. 1.10. Diagrama Campo cristalino débil con geometría tetraédrica para el ion Co^{2+} .

Al tratarse un campo tetraédrico, siempre será considerado débil o de alto spin. El factor de conversión para determinar la EECC es mediante la Ecuación 3:

$$\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o$$

1.10.5 Diagramas de campo cristalino de los metales de transición que conforman el pigmento Co_2CrO_4

Los metales de transición involucrados en la síntesis de este pigmento son: Co^{2+} , Co^{3+} y Cr^{3+} .

Al estar el ion cobalto con un estado de oxidación de 3+, su configuración electrónica final es: $3d^6$. Al tener una estructura de espinela normal el pigmento Co_2CrO_4 , los iones Co^{3+} se ubican en sitios octaédricos, por lo que su diagrama de campo cristalino se observa en la Figura 1.11:

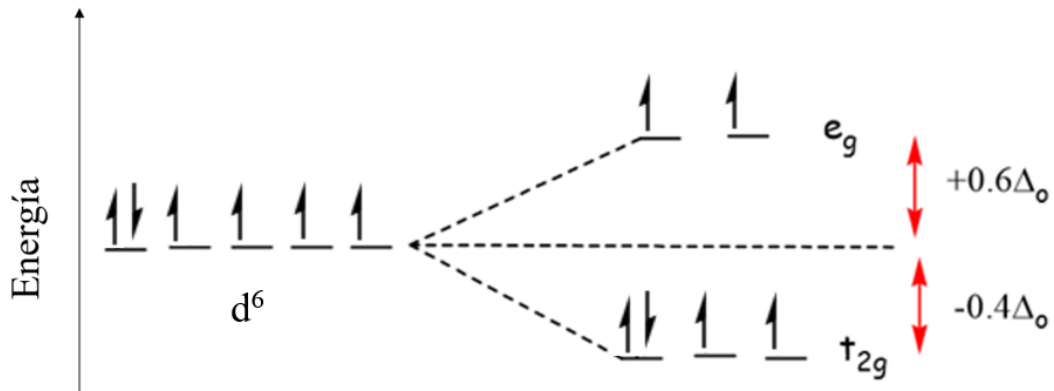


Fig. 1.11. Diagrama Campo cristalino débil con geometría Octaédrica para el ion Co^{3+} .

Al tener oxígenos como ligantes se dispone a calcular la EECC con la Ecuación 1 para los iones en un campo débil con geometría octaédrica.

$$EECC = [(4)(-0.4) + (2)(0.6)]\Delta_o = -0.4 \Delta_o$$

El ion Cr (III) estará con una geometría octaédrica por lo que su diagrama de Campo Cristalino y su EECC serán los mismos que en el pigmento cerámico CoCr_2O_4 [31].

1.11. Transiciones electrónicas de los iones Cr^{3+} , Co^{3+} y Co^{2+}

Para que ocurra una transición electrónica en compuestos de metales de transición, se requiere de la incidencia de radiación electromagnética, en el caso de pigmentos, de luz visible, el electrón absorbe la energía de esta luz y puede pasar a un nivel de mayor energía, por ejemplo, puede pasar de orbitales $t_{2g} \rightarrow e_g$ generando una banda de absorción en un espectro de absorción.

1.11.1 Reglas de selección

Para que puedan ocurrir transiciones electrónicas se deben cumplir ciertos requisitos conocidos como reglas de selección en los estados fundamentales y excitados. Si las reglas de selección se cumplen, se dice que son transiciones permitidas y si no, serán transiciones prohibidas. Al tratarse las reglas de transición de descripciones específicas y con frecuencia idealizadas, no es extraño observar

transiciones prohibidas, aunque la probabilidad de que ocurran es muy pequeña y con intensidades generalmente bajas. Las reglas de selección se enumeran a continuación:

- 1) Solo un electrón puede estar implicado en una transición
- 2) Regla de selección de spin: No se pueden modificar las orientaciones relativas del spin en un complejo, es decir, el spin total (S) no puede sufrir variación. ($\Delta s=0$)
- 3) Regla de selección de Laporte: En una molécula o ion centro simétrico, las únicas transiciones permitidas son aquellas en las que hay un cambio de momento angular $\Delta l = \pm 1$, por ejemplo $p \rightarrow d$ or $d \rightarrow p$, son permitidas, pero las transiciones d-d son prohibidas [32].

1.11.2 Diagramas de Tanabe-Sugano

Los diagramas de Tanabe-Sugano se utilizan para predecir las energías de transición tanto para las transiciones de espín permitidas como para las prohibidas, así como para los complejos de campo fuerte (espín bajo) y campo débil (espín alto) de los complejos tetraédricos y octaédricos. En este método la energía de los estados electrónicos se da en el eje vertical y la intensidad de campo del ligante aumenta en el eje horizontal de izquierda a derecha. El análisis derivado de los diagramas también puede compararse con los datos espectroscópicos experimentales. Con los datos espectroscópicos se puede encontrar una aproximación a la energía de desdoblamiento del campo cristalino (Δ_o), generado por los ligantes unidos a un centro de metal.

Dentro de la Teoría del Campo Cristalino, la interacción del metal y el ligante surge de la carga positiva del metal y la carga negativa de los ligantes. La teoría se desarrolla observando los cinco orbitales “d” degenerados y cómo las energías cambian al estar rodeados por las cargas puntuales negativas de los ligantes. A medida que los ligantes se acercan al metal, la repulsión entre los electrones del metal y los ligantes rompen la degeneración de los orbitales “d”. En el caso de un complejo octaédrico, 6 ligantes rodean un centro de metal con un solo par en cada eje. Esto eleva las energías de $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} en relación a las de d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} . Esta división de energía se llama Δ_o . La división de energía tetraédrica es aproximadamente $4/9\Delta_o$.

El eje x en un diagrama Tanabe-Sugano es en términos del parámetro de división del campo cristalino, Δ_o . El eje y está en términos de energía de una transición electrónica. Cada línea representa la energía de un estado electrónico mientras varía la fuerza del campo de ligantes octaédrico. Y mientras que

sólo se permiten unos pocos estados electrónicos, se incluyen las transiciones de electrones prohibidas por el espín, ya que las transiciones prohibidas por el espín pueden aparecer en el espectro. Cada símbolo de término se crea a partir de la división de los símbolos de término de la simetría esférica a la octaédrica. Con la energía relativa, el orden de los estados se determina mediante las reglas de Hund.

Los diagramas para los iones metálicos d^4 , d^5 , d^6 y d^7 tienen una discontinuidad en las energías ya que el campo de ligante es variado. La discontinuidad, que se muestra con la línea vertical, representa complejos que cambian de complejos de alta rotación a complejos de baja rotación. En la línea, la energía del par de espín es igual a la energía de división del campo cristalino. A la izquierda de la línea, los complejos metálicos son de alto espín ya que la energía de emparejamiento de espín es mayor que la de división del campo del ligante. A la derecha de la línea, los complejos metálicos son de baja rotación, ya que la energía de los pares de rotación es menor que la energía de división del campo del ligante [33].

1.11.3 Cr^{3+}

La Figura 1.12 muestra el diagrama de Tanabe-Sugano para el ion Cr^{3+} en sitios octaédricos.

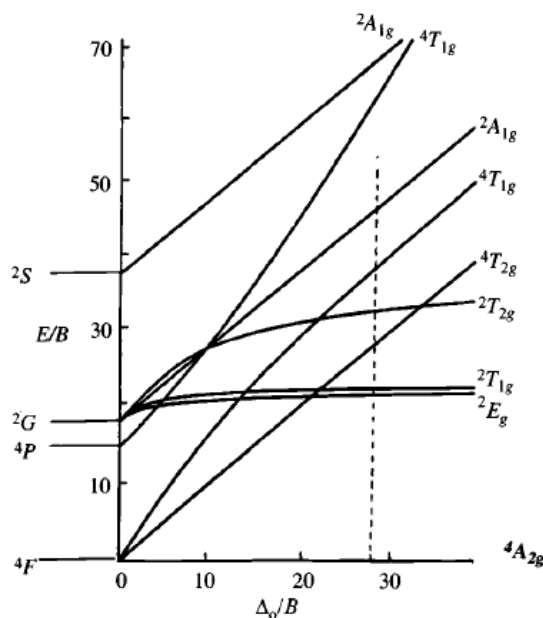
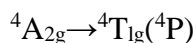
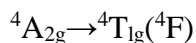
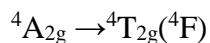


Fig. 1.12 Diagrama Tanabe-Sugano para Cr^{3+} , $3d^3$. Disponible en R.G. Burns. Mineralogical Applications of Crystal Field Theory (1993). Página 212.

Al tener una configuración en su capa de valencia de $3d^3$, tiene dos términos espectroscópicos de alta multiplicidad de espín; 4F y 4P . El estado de menor energía del campo cristalino para los iones Cr^{3+} en coordinación octaédrica es $^4A_{2g}(^4F)$, que representa la configuración única $(t_{2g})^3(eg)^0$. En los espectros de absorción de Cr^{3+} con geometría octaédrica, se esperan tres transiciones del campo cristalino de baja intensidad:



Sin embargo, sólo las dos primeras bandas son medibles en los espectros ópticos de los minerales que contienen Cr^{3+} . Además, la transición $^4A_{2g} \rightarrow ^2E_g(^2G)$, prohibida por el espín, se observa a menudo como picos agudos [34].

1.11.4. Co^{3+}

La Figura 1.13 muestra el diagrama de Tanabe-Sugano para el ion Co^{3+} en sitios octaédricos

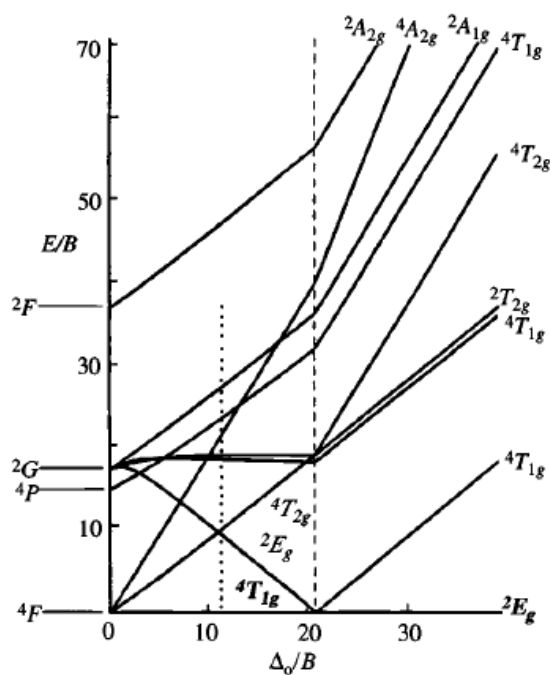
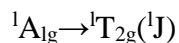
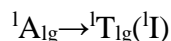
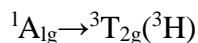
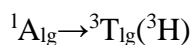


Fig. 1.13 Diagrama Tanabe-Sugano para Co^{3+} , $3d^6$. Disponible en R.G. Burns. Mineralogical Applications of Crystal Field Theory (1993). Página 231

Su configuración electrónica es: $3d^6 4s^0$, la mayoría de los compuestos de Co^{3+} son diamagnéticos, lo que indica la presencia de iones de Co^{3+} de bajo spin con la configuración $(t_{2g})^6$ en un campo octaédrico. En consecuencia, el término espectroscópico para el estado basal es: ${}^1A_{1g}({}^1F)$ y los términos para los estados singuletes de menor energía son: ${}^1T_{1g}({}^1I)$ y ${}^1T_{2g}({}^1I)$ [35]. Se pueden observar dos transiciones de espín permitidas:

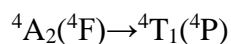
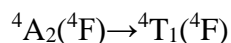
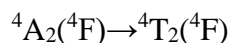


Dos bandas más débiles pueden aparecer en los espectros de muchos compuestos de Co^{3+} , estos pertenecen a las transiciones prohibidas:



1.11.5 Co^{2+}

El ion Co^{2+} tiene una configuración en su capa de valencia de $3d^7$, cuando el Co^{2+} se ubica en sitios tetraédricos y utilizando el diagrama Tanabe-Sugano de la figura 1.13 se puede observar que el estado basal es ${}^4A_2({}^4F)$, y las transiciones permitidas del espín son a los estados:



La transición ${}^4T_2({}^4F)$ proporciona una medida directa de Δt . Cuando los iones de Co^{2+} están presentes en sitios tetraédricos distorsionados, como en la lusakita estauroлита de cobalto, cada uno de los estados de campo cristalino triplete excitado se resuelve en varios niveles, de manera que se producen numerosas bandas de absorción dependientes de la polarización en los espectros del visible al infrarrojo cercano [36].

1.12. Pigmentos sintetizados en este trabajo: CoCr_2O_4 y Co_2CrO_4

1.12.1. Métodos de síntesis de CoCr_2O_4

El pigmento CoCr_2O_4 se ha preparado por varios métodos de síntesis: síntesis hidrotermal [37, 41], reacción en estado sólido [38, 45, 47], combustión [39, 44], termólisis [40], sol-gel [42, 43] calcinación [46, 55] y co-precipitación [48, 49, 50].

1.12.2. Métodos de síntesis de Co_2CrO_4

El pigmento Co_2CrO_4 se ha preparado por descomposición térmica [51], combustión [52] y termólisis [53, 54].

1.13 Estructura de tipo espinela

Las espinelas forman un amplio grupo de cristales inorgánicos, la fórmula general de las espinelas es AB_2X_4 , y su estructura está relacionada con la del mineral $MgAl_2O_4$.

La estructura cristalina de la espinela fue determinada por Bragg y Nishikawa en 1915, es una estructura cristalina cúbica centrada en caras, es de empaquetamiento compacto, el grupo espacial que la representa es el $Fd\bar{3}m$ [56].

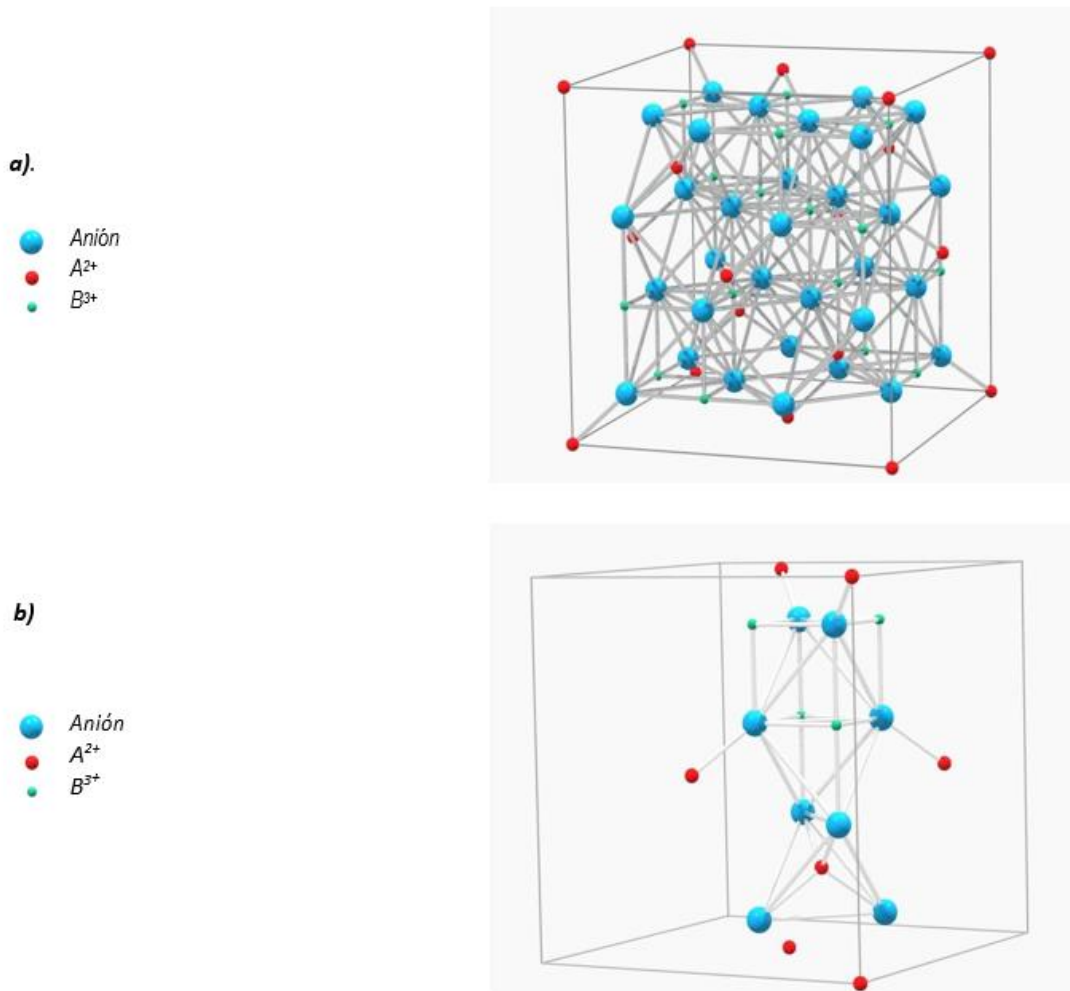


Fig. 1.14. a) Celda unitaria de la espinela, b) Subunidades que componen la celda unitaria de la espinela.

Disponible en K.E.Sickafus, J.M.Wills. (1999). "Structure of spinel" J.Am.Ceram.Soc. p 3279

La celda unitaria contiene 8 fórmulas unidad AB_2X_4 , de este modo, la celda unitaria contiene 32 aniones, de empaquetamiento compacto casi perfecto de fórmula $8AB_2X_4$. Cuando $X=O$ la fórmula es $8AB_2O_4$, en la celda unitaria hay 32 iones O^{2-} , 8 cationes A^{2+} y 16 cationes B^{3+} .

Cada anión en estructuras de empaquetamiento compacto genera dos sitios o huecos tetraédricos y un hueco octaédrico, en esta estructura $8AB_2O_4$, se generan 64 sitios tetraédricos de los cuales se ocupan 1/8 parte, se ocupan 8 sitios por los 8 cationes A^{2+} . Se generan también 32 sitios octaédricos de los cuales se ocupa la mitad, es decir 16 cationes B^{3+} .

La periodicidad de repetición entre los dos tipos de subunidades estructurales (cationes con coordinación tetraédrica y con coordinación octaédrica) define el parámetro de red de la espinela a . Este parámetro de red adopta valores comprendidos entre 8 y 9\AA , dependiendo del tipo de iones que formen la espinela (Figura 1.15) [57].

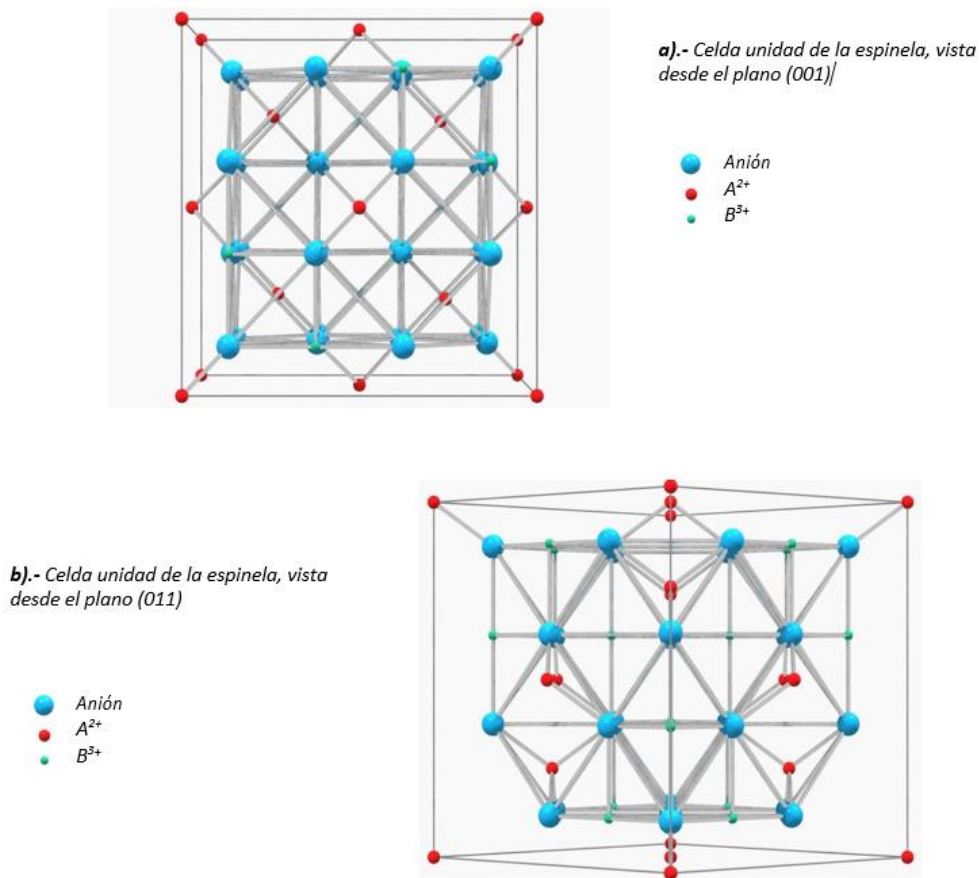


Fig. 1.15. Celdas unidad de espinela visto desde diferentes planos. Disponible en K.E.Sickafus, J.M.Wills. (1999). "Structure of spinel" J.Am.Ceram.Soc. p 3281

Para una red ideal de aniones, cúbica centrada en las caras, las posiciones vienen definidas por el denominado parámetro aniónico u , y que en este caso es $u=0.375$, es decir $3/8$. El parámetro aniónico está íntimamente relacionado con el parámetro de red a . Así, al igual que a varía en las espinelas, también lo hace el parámetro u , y adopta valores entre 0.37 y 0.40 dependiendo del tipo de cationes que se encuentren dentro de la estructura. Los dos factores que determinan la posibilidad de combinación entre átomos para formar una estructura tipo espinela, son la carga catiónica y los tamaños relativos de los cationes. Para compuestos tipo AB_2O_4 existen ocho cargas negativas para neutralizar. Esta neutralización se puede conseguir con tres posibles combinaciones entre cationes:

$A^{2+}+2B^{3+}$; $A^{4+}+2B^{2+}$; $A^{6+}+2B^{+}$, referenciándose como espinelas 2-3; 4- 2; y 6-1 respectivamente.

Las espinelas 2-3 son las más abundantes constituyendo aproximadamente un 80% de los casos conocidos. La constitución de este tipo de espinelas puede ser la siguiente:

Anión: O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}

A^{2+} : Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg o Sn

B^{3+} : Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni o Rh

Atendiendo a los radios iónicos, los cationes divalentes tienen unos radios comprendidos entre 0.65 y 1.0Å. De hecho, los cationes más grandes, como son el Ca^{2+} (0.99Å), Sr^{2+} (1.12Å), Ba^{2+} (1.35Å), Hg^{2+} (1.10Å) y Sn^{2+} (1.12Å) no presentan la estructura espinela, o bien la presentan muy distorsionada con unos parámetros de red y aniónicos muy elevados. En cuanto a los cationes trivalentes, los radios están comprendidos en el intervalo 0.5 - 0.8Å [58].

El grupo de espinelas 4-2 es menos abundante, y sólo el 15% de las espinelas conocidas presentan este tipo de estructura. La constitución iónica de las espinelas 4-2 puede ser:

Anión: O^{2-} o S^{2-}

A^{4+} : Ti, V, Mo, Si, Ge, Sn o Pb

B^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu o Zn

Finalmente, la combinación de cargas 6-1 es mucho menos frecuente. Únicamente se conocen sistemas de óxidos, debido a la gran polarización que producen los cationes con carga 6+ e incluso con los óxidos existe probablemente una gran tendencia a la covalencia.

También es importante reseñar que no es necesario que el anión sea divalente. Existen espinelas con anión monovalente, si bien son las menos frecuentes. En este caso, se hace necesaria una carga catiónica +4, limitando la combinación de cargas a la forma $A^{2+}B^+X_4$.

Hasta ahora se ha supuesto que en las espinelas, los cationes A ocupan las posiciones tetraédricas y los cationes B las octaédricas. En 1947, se introdujeron los términos: “*espinela normal*” y “*espinela inversa*”, por Verwey y Heilmann, esto al constatar en sus experimentos la presencia de cationes A ocupando parcialmente posiciones octaédricas y cationes B en posiciones tetraédricas, en la mayoría de las ocasiones. De esta manera, se puede definir que una espinela normal es aquella en la que todos los cationes A están ocupando posiciones tetraédricas y los B en posiciones octaédricas, es decir $(A)_t[B_2]_oO_4$; mientras que en el caso de la espinela inversa encontramos la mitad de cationes B ocupando posiciones tetraédricas y la otra mitad en posiciones octaédricas, y los cationes A ocupando posiciones únicamente octaédricas, esto es $(B)_t[AB]_oO_4$.

Se puede concluir que la ordenación catiónica no es igual en todas las espinelas. Cada compuesto con estructura espinela tiene como mínimo tres grados de libertad, empleados en alcanzar el máximo equilibrio en la estructura: **u**, **a** e **i**.

El parámetro **u** varía según la relación entre los radios catiónicos $r(A)/r(B)$. El parámetro **a**, varía de acuerdo con los radios de los huecos catiónicos, y por lo tanto la red de la celda unidad se expande o se contrae para acomodar el distinto tamaño de los cationes. En cuanto al parámetro de inversión, **i**, existen una mayor cantidad de factores que hacen patente su mayor grado de variación [59]. Algunos de estos factores, son:

- Temperatura.
- Contribución electrostática a la energía de estabilización de la red.
- Radios catiónicos.
- Carga de los cationes formadores de la estructura.
- Efectos del campo cristalino.

1.13.1. Determinación del tipo de espinela por EECC

Existen muchos óxidos de metales de transición que tienen la fórmula de tipo espinela AB_2O_4 y que cristalizan en la estructura espinela o espinela inversa. Por ejemplo, $FeCr_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, Co_3O_4 , Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , $NiFe_2O_4$, etc. La EECC es muy útil para determinar si una estructura sería normal o inversa:

- Si el ion M^{3+} tiene una EECC más alta en un campo octaédrico comparado con el ion M^{2+} , resultará una espinela normal.
- Si el ion M^{2+} tiene una EECC mayor en un campo octaédrico comparado con el ion M^{3+} , resultará una espinela inversa.

1.13.2 Estructura de espinela normal AB_2O_4 : $CoCr_2O_4$

El $CoCr_2O_4$, es un compuesto de color verde azulado y posee una estructura de espinela normal. En el prototipo de espinela “normal” AB_2X_4 , la estructura consiste en un empaquetamiento cúbico compacto de iones oxígeno, O^{2-} , con los cationes divalentes A^{2+} , ocupando 1/8 de los sitios tetraédricos (A) y los cationes trivalentes B^{3+} , ocupando 1/2 de los sitios octaédricos. Esta distribución se representa como $[A]_t[B_2]_oX_4$

Algunos ejemplos de compuestos con este tipo de estructura son: $MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $MnAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MgCr_2O_4$, $FeCr_2O_4$.

A su vez, cada ion O^{2-} está coordinado por tres cationes metálicos situado en una posición tetraédrica. La celda unidad contiene 8 fórmulas AB_2O_4 , por lo que está constituida por 32 iones que definen un empaquetamiento cúbico compacto casi perfecto, por consiguiente, contiene 32 huecos con geometría octaédrica y 64 huecos con geometría tetraédrica, pero sólo se ocupan por cationes metálicos 8 huecos tetraédricos y 16 huecos octaédricos [60].

1.13.3 Estructura de espinela normal AB_2O_4 : Co_2CrO_4

Para que se presente la neutralidad de carga eléctrica en este compuesto, debe existir como:

$(Co^{2+})(Co^{3+}, Cr^{3+}) O_4$. La celda unitaria está formada por 8 fórmulas unidad, los 8 iones Co^{2+} ocupan sitios tetraédricos, 8 iones Co^{3+} y 8 iones Cr^{3+} ocupan sitios octaédricos, por lo que es una estructura de tipo espinela normal.

Los iones Co^{2+} presentan una tendencia a ocupar los sitios tetraédricos mientras que los iones Co^{3+} y Cr^{3+} buscaran ocupar los sitios octaédricos de la estructura del Co_2CrO_4 . Se debe dejar en claro que no se trata de una espinela de tipo inversa, es una espinela normal ya que los cationes trivalentes no se encuentran en sitios tetraédricos, característica única de las espinelas inversas [61]. Este es un pigmento de color negro.

1.14 Métodos de preparación

El método más utilizado para la síntesis para la mayoría de los pigmentos inorgánicos y materiales cerámicos es mediante la ruta conocida como una “reacción en estado sólido”, dicha ruta es utilizada de manera preferente dentro de la industria a pesar de que existen otras vías para poder obtener pigmentos inorgánicos, el principal motivo, es el bajo costo de producción y su fácil procesado.

Actualmente, en el desarrollo y/o mejora de nuevos pigmentos con propiedades superiores ha planteado una búsqueda de rutas de síntesis que generen pigmentos más puros y reacciones químicas con una mayor eficacia comparándolas con los métodos tradicionales que actualmente se utilizan. El principal objetivo del método de síntesis seleccionado, es obtener pigmentos inorgánicos y materiales cerámicos a menor temperatura de reacción y ser capaces de llevar dichas rutas de síntesis a una escala de producción industrial.

1.14.1 Reacción en estado sólido

La fabricación de pigmentos cerámicos es un proceso complejo que requiere un minucioso control en todas las etapas. Esta ruta consiste en la homogenización mecánica de los precursores de los elementos que componen la estructura y su calcinación a temperaturas adecuadas. Los productos se generan mediante mecanismos de difusión, nucleación y crecimiento en las interfaces. La reacción se

caracteriza con una cinética muy lenta y por lo tanto requiere el empleo de elevadas temperaturas de calcinación y tiempos de retención prolongados [62]. Las etapas con las que cuenta esta ruta son las siguientes:

Selección de materias primas: deben ser de pureza conocida, pueden ser óxidos, carbonatos u otras sales del catión requerido o, en ocasiones, minerales naturales. A la composición química le sigue en importancia el estado físico, tanto en tamaño del cristal como de la partícula. Es frecuente añadir el constituyente secundario como solución a fin de conseguir una buena distribución.

Mezcla: los materiales de la fórmula deben estar en superficies de contacto grandes. En algunos de los casos basta la trituración en seco, pero la molienda en húmedo procura una mezcla lo más homogénea posible, aunque entonces la pasta debe deshidratarse. Está demostrado que cuando no hay un tamaño de partícula adecuado entre los materiales y una cercanía entre los componentes, la reacción puede no llevarse a cabo por completo y provocar al final de la calcinación, la aparición de tonos diferentes en un mismo crisol, así como una gran cantidad de material sin reaccionar, lo que afecta al rendimiento y la intensidad del color resultante y que incluso puede obligar a la recalcinación con el consecuente incremento del costo.

Calcinación: la mezcla se dosifica en crisoles que son introducidos al horno donde el ciclo y temperatura son críticos ya que definen la calidad del producto. Una vez calcinado, se obtiene el producto con las características básicas de un pigmento pero con un tamaño que no es apto para ser usado en la preparación de esmaltes. Esta operación permite la descomposición de los compuestos constituyentes del colorante que por efecto de la temperatura tiendan a descomponerse desprendiendo gases. A veces se logra la reacción en estado sólido bien por debajo del punto de fusión de cualquiera de los constituyentes, pero, en otros casos, la fase líquida acelera la reacción. Es frecuente la adición de bórax como fundido, que después se lixivia para dejar el cristal definitivo. La temperatura de calcinación debe controlarse exactamente porque, si es demasiado baja, no se completa la reacción, y si es excesiva, el producto se descompone. En ciertos casos también la atmósfera oxidante o reductora debe de controlarse.

Molienda y lavado: se hace por vía seca o vía húmeda. En general la vía húmeda es el proceso que se da en la mayoría de los pigmentos, sobre todo deben lavarse muy a fondo para eliminar las sales solubles, porque al quedar algunas, podrían difundirse por el vidriado y producir halos desagradables

o poros en la superficie del vidriado. En ocasiones este lavado puede hacerse con ácido clorhídrico diluido, pero otras veces basta el agua caliente.

Por otro lado, el tamaño de partículas debe controlarse cuidadosamente por lo general, en la gama de 1 a 5 micrones. Al moler, la intensidad de un color va incrementándose hasta llegar a un máximo y después, si continúa la molienda la intensidad va en decremento.

Secado: los pigmentos molidos vía húmeda deben secarse perfectamente para su correcto almacenamiento y posterior mezclado con otros polvos (como las fritas industriales).

Micropulverizado: el color seco debe ser homogéneo para tener un lote con características similares sin grumos o contaminación. Tras este paso se obtiene lo que llamamos colores bases o concentrados.

Control de calidad: es el estudio de todas las propiedades de un producto, para confirmar si cumple las especificaciones que el cliente requiere, para el caso de un pigmento cerámico serían: su tono al ser integrado en el esmalte, homogeneidad, con porcentajes de residuo menor al 0.20% y de sales solubles inferior al 0.20%. Para lograr un buen control de calidad es necesario saber cómo va a ser usado el producto por el cliente, y siempre que sea posible controlar nuestros pigmentos en el mismo esmalte que usa, prepararlo, aplicarlo y quemarlo en condiciones similares [63].

Las ventajas e inconvenientes del método de la reacción en estado sólido se pueden resumir en:

- **Ventajas:** reactivos económicos, productos cristalinos y procesado simple.
- **Inconvenientes:** altas temperaturas de síntesis, ciclos térmicos prolongados y repetitivos, necesidad de mineralizadores, micronizado y homogenizaciones múltiples, difícil control del tamaño y la geometría de las partículas, se aplica sólo para materiales termodinámicamente estables, y presenta la dificultad de la terminación de algunas reacciones con la presencia de impurezas.

1.14.2 Combustión

Se emplea este tipo de síntesis cuando se desea tener propiedades específicas, tales como estructura, composición, color, etc. Para lograr que presente las propiedades deseadas, se debe tener un amplio conocimiento en los campos de química cristalina, termodinámica, equilibrio de fases y cinética de

la reacción. La selección de la ruta de síntesis para el pigmento será crucial para el control de las propiedades deseadas que presente.

En la mayoría de las síntesis de pigmentos inorgánicos se emplea la ruta de síntesis en estado sólido, por métodos de precipitación y de manera consecutiva una descomposición térmica, en la ruta por estado sólido, involucra el mezclado de las materias primas, usualmente en forma de óxidos, carbonatos, nitratos, etc., seguidos de un proceso de molienda y calentamientos repetidos. Sin embargo, existe una demanda que va creciendo para buscar rutas alternas de síntesis para los pigmentos y materiales cerámicos en general, ya que siempre se busca que el producto de síntesis presente propiedades superiores que las obtenidas por las rutas convencionales. Las razones principales son:

- Inhomogeneidad de los productos obtenidos por el método en estado sólido.
- Incorporación de impurezas químicas durante el proceso de calentado y moliendas repetidas.
- Las partículas obtenidas no son aptas para ser utilizadas como recubrimientos.

Para evitar lo anterior, se busca evitar el uso de técnicas mecánico-térmicas, con el fin de tener un mayor control en las propiedades estequiométricas, de estructura y de pureza que son ocasionadas por las materias primas. Una ruta de síntesis propuesta es la síntesis de autopropagación de altas temperaturas (SHS por sus siglas en inglés) o síntesis por combustión, la cual es rápida, sencilla y económica.

El método SHS lo desarrolló Merzhanov en 1967 [64] cuando buscaba sintetizar boruro de titanio, la cual se basa en la alta exotermicidad de la reacción iniciada por el titanio (el cual funge como combustible y donador de electrones) y el boro (oxidante, aceptador de electrones), además de tratarse de una reacción autopropagativa que permitió obtener el boruro en cuestión de minutos. Con el paso de los años, la reacción se empleó principalmente en metales, que eran utilizados como combustible y no metales, fungiendo como oxidantes, para la síntesis de boruros, carburos, carbonitruros, cementos, etc.

Aunque presentaba una gran ventaja la SHS en términos de rapidez y económicos para la síntesis de óxidos no metálicos, no era posible emplearla en óxidos metálicos debido a las altas temperaturas con las que trabaja además de que tampoco era posible un control de la pureza y el tamaño de partícula al tratarse de un método de síntesis en estado sólido. Para poder tener un mayor control en estas

propiedades, Patil y sus colaboradores [65] desarrollaron un método de combustión iniciado a bajas temperaturas.

La combustión es una reacción redox exotérmica, es decir, reacciones de oxidación y reducción ocurren de manera simultánea entre el oxidante y el combustible. Solo cuando el oxidante y el combustible están mezclados en proporción fija, puede ocurrir la reacción de combustión. La mayoría de las veces, el calor necesario para que ocurra es suministrado por una fuente externa, pero hay ocasiones en que es generado de manera interna.

Una vez que la mezcla se “enciende” ocurre una reacción química de manera rápida y autosostenible la mayoría de las veces, es decir, el calor que se libera es mayor que el calor requerido para la reacción y las reacciones que ocurren en el sistema se llevan a cabo a altas temperaturas.

En el proceso de combustión, la mezcla de reactivos puede ser de tipo hipergólica (encienden por contacto) o pueden encenderse de manera controlada por una fuente de calor externa. La combustión puede ser de las siguientes maneras:

- Reacción con flama: La combustión ocurre en fase gaseosa y las temperaturas alcanzadas superan los 1000°C.
- Reacción sin flama: La combustión ocurre en fases sólidas y gaseosas, las temperaturas alcanzadas son menores de 1000°C.
- Reacción explosiva: La combustión alcanza temperaturas y presiones altas.

Al finalizar la combustión emerge el residuo o ceniza y se diferencia de la pirólisis en que no es necesario seguir suministrando energía externa una vez que ha iniciado la reacción.

La variante del método de combustión en donde combina con soluciones reactivas es denominado síntesis por solución en combustión (SCS por sus siglas en inglés) y se basa en una reacción de combustión autosostenida entre el combustible y el oxidante involucrando a un precursor metálico en forma de nitrato. En esta versión, los reactivos son disueltos en agua para alcanzar un nivel de homogenización molecular en medio de la reacción. La solución de los reactivos es precalentada a temperaturas de 150-200°C causando que el agua se evapore y, al alcanzar una temperatura crítica, la solución se autoenciende y la temperatura se incrementa hasta 10⁴°C/s, llegando a valores de 1500°C. De manera simultánea la reacción autosostenida convierte la mezcla inicial en polvos con

un alto grado de cristalinidad y con una composición deseada. La SCS es un proceso integral, debido a que los óxidos nuclean y crecen a partir del residuo de combustión.

Para la SCS se han reportado el uso de diferentes óxidos metálicos utilizando gran variedad de combustibles, algunos reportados como combustibles específicos para la síntesis de óxidos específicos. Se describe la SCS como una reacción redox donde la gran exotermicidad de la reacción se atribuye a la oxidación, gracias al oxígeno atmosférico de los grupos COO^- , N_2H_3^- , N_2H_4 , o N_2H_5^+ , presentes en los precursores para poder formar CO_2 , H_2O y N_2 .

Las ventajas principales de la SCS son:

- El proceso es simple y rápido y el equipo que se utiliza es sencillo.
- Composición, estructura, homogeneidad y estequiometría de los productos puede controlarse.
- Los productos tienen una alta pureza.
- La exotermicidad alta de la reacción entre nitratos y combustibles permite que se incorporen de manera deseada impurezas o dopantes para obtener materiales de interés industrial como óxidos magnéticos, pigmentos, fosfores y cupratos de alta temperatura crítica y catalizadores.
- Las fases metaestables pueden ser estabilizadas.
- La formación del producto puede ser del tamaño deseado.
- La SCS involucra bajos costos de preparación a comparación con el método en estado sólido.
- La distribución uniforme de los dopantes tiene lugar en todo el material huésped debido al mezclado atómico de los reactivos de la solución inicial.

1.14.3 Combustibles

Se ha catalogado a la urea como el combustible ideal cuando se busca sintetizar óxidos de alta temperatura como alumina o aluminatos de metales alcalinoterreos por el método de síntesis por combustión, sin embargo, para la síntesis de óxidos que son inestables a temperaturas mayores de 1000°C , es necesario el uso de combustibles alternos. Se encontró que los combustibles basados en hidracina, los más adecuados: Carbohidrazina (CH), oxalildihidrazina (ODH) y dihidrazinamaloica

(MDH). Gracias a la presencia del enlace N-N, el cual se descompone a temperaturas de ignición bajas y se descompone a N_2 ($N\equiv N$). De manera general, un combustible debe de tener las siguientes características y cumplir con los siguientes propósitos:

- Ser una fuente de carbono e hidrogeno, ya que durante el proceso de combustión, forman moléculas simples como CO_2 y H_2O , además de liberar calor.
- Forman complejos con los iones metálicos, facilitando el mezclado de los cationes presentes en la solución de forma homogénea.
- Se degradan en diferentes componentes o moléculas los cuales, se descomponen para producir más combustibles gaseosos.

Una de las variantes más utilizadas para la SCS, es empleando el proceso glicina-nitrato, el cual consiste en utilizar nitratos metálicos como precursores y glicina como el agente reductor. El aminoácido de la glicina puede actuar como agente acomplejante con un gran número de iones metálicos, esto gracias a que tiene un grupo carboxilo en un extremo y un grupo amino en otro. Los aminoácidos al estar disueltos en agua tienden a tener un carácter zwitterion, es decir, presentan ambas cargas; positiva y negativa en la misma molécula, este carácter zwitterionico de la glicina le permite formar complejos con iones metálicos de varios tamaños, ayudando a que se mantenga la composición homogénea y evitando la precipitación selectiva de los constituyentes del material deseado. Además de que la glicina sea oxidada por los nitratos durante su papel como combustible, emite gases como N_2 , CO_2 y H_2O .

Los criterios a tomar en cuenta para catalogar a un combustible como ideal son:

- Son solubles en agua
- Su temperatura de ignición debe ser menor a $500^\circ C$
- Deben ser compatibles con nitratos metálicos, esto hace que la combustión sea controlada, tranquila y evita que se produzcan explosiones
- El único residuo sólido debe ser el producto deseado
- Su acceso es fácil, ya sea que esté disponible o de fácil preparación

En la Figura 1.16 se enlistan los combustibles más utilizados

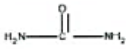
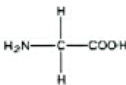
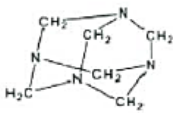
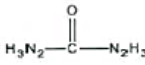
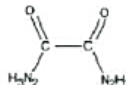
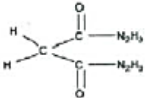
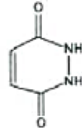
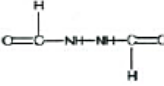
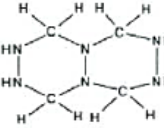
Combustible	Fórmula	Valencia reductora	Estructura
Urea (U)	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	+6	
Glicina (GLY)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	+9	
Hexametilentetramina (HMT)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	+36	
Carbohidrazida (CH)	$\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$	+8	
Dihidrazida de ácido oxálico (ODH)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$	+10	
Dihidrazida de ácido malónico (MDH)	$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$	+16	
Hidrazida maléica (MH)	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$	+16	
Diformilhidrazida (DFH)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$	+8	
Tetraformal trisazina (TFTA)	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_6$	+28	

Fig. 1.16. Combustibles más utilizados en SCS. Disponible en Patil, K. C., Aruna, S. T., & Mimani, T. (2002). Combustion synthesis: an update. Current opinion in solid state and materials science. p 12.

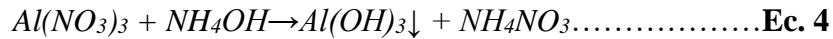
1.14.4 Método de co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico

1.14.5 Precipitación y co-precipitación

En el proceso de precipitación el componente deseado se precipita de la solución. La co-precipitación se utiliza para la precipitación simultánea de más de un componente.

En general, los hidróxidos metálicos se precipitan de una solución salina precursora debido a su baja solubilidad. La precipitación de los hidróxidos puede realizarse ya sea partiendo de una solución básica que se acidifica o de una solución ácida elevando el pH. Sin embargo, la mayoría de los

hidróxidos para aplicaciones técnicas se precipitan a partir de una solución ácida mediante adicionando de un agente precipitante alcalino, siendo utilizado amoníaco o bicarbonato de sodio como agente alcalino. Las sales inorgánicas altamente solubles, como los nitratos, carbonatos o cloruros, se utilizan generalmente como precursores de metales. Por ejemplo, la preparación de la alúmina se hace precipitando hidróxido de aluminio de la solución de nitrato de aluminio por adición de hidróxido de amonio [66].



Durante la precipitación, se producen varios procesos, los principales son :

1. Mezcla de líquidos/supersaturación.
2. Nucleación.
3. El crecimiento de los cristales para formar productos primarios.
4. Agregación de las partículas primarias

La mezcla inicial de los componentes en la solución tiene un efecto significativo en la precipitación. Una buena mezcla da como resultado un producto más homogéneo, especialmente en el caso de la co-precipitación. La velocidad de agitación afecta principalmente a la nucleación, mientras que la tasa de crecimiento se ve mucho menos influida por este factor. La velocidad de agitación también afecta a la agregación. El tamaño del agregado puede ser influenciado cambiando la tasa de agitación y la manera de mezclarse.

Para que se produzca la nucleación, la solución debe estar sobresaturada con relación a los componentes que se van a precipitar. En la región sobresaturada el sistema es inestable y la precipitación se produce con cualquier pequeña perturbación. La región de sobresaturación se aproxima ya sea aumentando la concentración por evaporación, bajando la temperatura o aumentando el pH. El aumento del pH es el método más conveniente para la precipitación. La reacción durante la precipitación es $M^{n+} + nOH^- \rightarrow M(OH)_n$ y se controla aumentando el pH mediante la adición de una solución básica. Por lo tanto, al aumentar el valor del pH de una solución por adición de un hidróxido, los correspondientes compuestos de hidróxido metálico pueden hacerse insolubles y precipitarse de la solución. Los reactivos comúnmente utilizados son NaOH, KOH, NH₄OH, carbonatos y bicarbonatos. Las partículas dentro de la región supersaturada se desarrollan en dos pasos: nucleación y crecimiento [67].

La nucleación puede proceder espontáneamente a través de la formación de sustancias $M(OH)_n$ o puede iniciarse con el sembrado de materiales como polvo, fragmentos de partículas, rugosidad de la superficie de los vasos. La adición de material de siembra aumenta la tasa de nucleación. El núcleo se define como el agregado más pequeño de la fase sólida de átomos, moléculas o iones que se forma durante una precipitación y que es capaz de crecer espontáneamente. Para que se inicie la nucleación, la solución debe estar sobresaturada. Sólo cuando la concentración supere un valor límite crítico se formará un núcleo y comenzará la precipitación. Mientras la concentración de la especie se mantenga por encima del límite de nucleación, se formarán nuevas partículas. La nucleación comienza con la formación de cúmulos que son capaces de crecer espontáneamente por la subsiguiente adición de monómeros hasta que se alcanza un tamaño crítico.

Los cúmulos más pequeños que este tamaño tienden a redisolverse, mientras que los más grandes siguen creciendo. Tan pronto como la concentración cae por debajo de la concentración crítica debido al consumo de los precursores por nucleación o por el proceso de crecimiento, sólo continúa el crecimiento de las partículas existentes. El crecimiento procede a través de la adsorción de iones en la superficie de la partícula sembrada. Este crecimiento es una función de la concentración, la temperatura y el pH. Las tasas de nucleación y crecimiento pueden ser controladas independientemente. Si la nucleación es más rápida que el crecimiento, el sistema produce una distribución estrecha de partículas pequeñas. El crecimiento rápido da como resultado una distribución estrecha de partículas grandes [68].

La nucleación depende fuertemente tanto de la concentración como de la temperatura. Existe una concentración crítica de sobresaturación por debajo de la cual la nucleación es muy lenta y por encima de la cual es muy rápida.

La dependencia de la tasa de crecimiento de los cristales con la concentración está más cerca de una función lineal, mientras que la tasa de nucleación aumenta exponencialmente con la concentración. Por lo tanto, un alto nivel de sobresaturación promueve la nucleación en lugar del crecimiento de los cristales y favorece la precipitación de materiales altamente dispersos. Por el contrario, la precipitación de la solución más diluida tiende a producir menos cristales pero más grandes.

Las ventajas y desventajas del método son:

- Existe la posibilidad de crear material puro y homogéneo.
- Es necesaria la separación del producto después de la precipitación.

- Generación del gran volumen de soluciones que contienen sal.
- Es difícil mantener una calidad constante del producto a lo largo de todo el proceso de precipitación si ésta se lleva a cabo de manera discontinua [69].

1.14.6 Parámetros del proceso

Las propiedades del producto final que se ven afectadas incluyen la formación de fases, la composición química, la pureza, el tamaño de las partículas, el área de superficie, el tamaño de los poros y los volúmenes de los poros. Es necesario optimizar los parámetros para producir los productos deseados.

Efecto de las materias primas: Los precursores suelen elegirse teniendo en cuenta los contra-iones que pueden descomponerse fácilmente en productos volátiles durante las etapas de tratamiento térmico. Los nitratos y carbonatos se utilizan preferentemente como precursores de metales, mientras que el amoníaco o el carbonato de sodio se utilizan como agentes precipitantes. Los iones cloruro y sulfato actúan como sustancias venenosas en muchos procesos catalíticos. Esos iones deben evitarse en el proceso de precipitación. Sin embargo, de ser necesario que la precipitación se lleve a cabo en presencia de estos iones, es necesario repetir los pasos de lavado para eliminar estos iones del precipitado.

La naturaleza de los contra-iones presentes en la solución también puede influir en la morfología, el tamaño y la distribución de fases de las partículas. Se ha observado que la preparación de MoO_3 a partir de la sal precursora de Na_2MoO_4 da lugar a partículas pequeñas con una superficie relativamente elevada, mientras que el uso de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ como sal precursora da lugar a partículas más grandes.

Efecto del pH: El pH controla directamente el grado de sobresaturación y, por lo tanto, se espera que afecte a las propiedades finales. La influencia del pH no es simple y debe ser analizada experimentalmente para el sistema específico. En el sistema de óxido de aluminio, el pH de precipitación es uno de los parámetros que determina la formación de fase. En general se ha encontrado que la precipitación en medio alcalino ($\text{pH} > 8$) conduce a la formación de bayerita ($\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$), mientras que la precipitación en condiciones más ácidas favorece la formación de bohemita ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$).

Efecto de la concentración y la composición: Es deseable precipitar altos niveles de concentración de iones metálicos. Esto aumenta los rendimientos del espacio tiempo al disminuir el volumen del recipiente para la misma masa de precipitado. Además, un mayor grado de supersaturación conduce a una precipitación más rápida. Los niveles de concentración más altos también dan lugar a un tamaño de partícula más pequeño y a una mayor superficie debido al aumento de las tasas de nucleación.

Si los catalizadores se preparan por co-precipitación, la composición de la solución determina la composición del producto final. La desviación de la composición de la solución se produce generalmente si las solubilidades de los diferentes componentes difieren significativamente y la precipitación no es completa. La precipitación puede llevarse a cabo de manera simultánea o secuencial. Cuando la solubilidad de los componentes no es demasiado diferente, entonces la precipitación se producirá casi simultáneamente. Sin embargo, si la solubilidad de los componentes difiere significativamente, entonces el componente con menor solubilidad precipitará preferentemente dando lugar a una precipitación secuencial.

Efecto del disolvente: Para la preparación de los catalizadores y soportes a granel, el agua se utiliza casi exclusivamente como disolvente por razones económicas. Los disolventes orgánicos son mucho más caros de usar. Además, las solubilidades de la mayoría de las sales metálicas utilizadas como precursores son menores en los disolventes orgánicos. Los disolventes orgánicos también son peligrosos para el medio ambiente. Así que el uso de solventes orgánicos es muy limitado. Estos se usan sólo en casos específicos donde la calidad del producto que se obtiene es mejor al usar un solvente orgánico.

Efecto de la temperatura: La temperatura de precipitación es un factor decisivo para controlar las propiedades del precipitado, como el tamaño de los cristallitos, el área de la superficie y la fase formada. Hasta la fecha es muy difícil predecir la naturaleza exacta y el alcance del efecto de la temperatura de precipitación sobre las propiedades y generalmente se determina experimentalmente. Las velocidades de nucleación son extremadamente sensibles a la temperatura. En general, la mayoría de los procesos de precipitación se llevan a cabo por encima de la temperatura ambiente, a menudo cerca de 373 K por la razón obvia de que la precipitación es más rápida. Una temperatura más elevada puede dar lugar a un aumento del tamaño de los cristallitos, aunque esto depende de la cinética de los diferentes procesos elementales. A veces, no se observa ningún efecto de la temperatura o incluso de la disminución del tamaño de los cristallitos como en el caso del sistema de ZnO. La temperatura también afecta a la formación de fases. Durante la preparación de los catalizadores de Ni/SiO₂, a altas

temperaturas se obtiene hidrosilicato de níquel, mientras que a temperaturas más bajas, el principal precipitado es el hidróxido de níquel [70].

1.15 Técnicas de caracterización

Cuando se tiene una sustancia química desconocida surge la incógnita; “¿Qué es?”. Los métodos para responder esto, dependiendo si se trata de una sustancia molecular o no molecular se dividen en dos categorías principales. Si se trata de una sustancia molecular, ya sea en estado sólido, líquido o gaseoso, la identificación se lleva a cabo mediante una combinación de métodos espectroscópicos y con análisis químicos. La técnica de espectrometría de masas provee del peso de las moléculas y de los fragmentos moleculares resultantes cuando las moléculas se desintegran en el interior del espectrómetro. Si se usa la espectroscopia de IR, se conocerán los grupos funcionales presentes en la molécula por el efecto de la luz IR y con la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), es posible deducir como están unidas las moléculas.

Cuando la sustancia a analizar es cristalina, la identificación se llevada a cabo mediante la difracción de rayos X (DRZ) y DRX en polvo como complemento. Cada sólido cristalino tiene su patrón característico único, el cual ayuda y facilita su identificación. Los patrones de polvo de la mayoría de los sólidos inorgánicos conocidos se incluyen en el Archivo de Difracción de Polvo, utilizando un procedimiento de búsqueda apropiado, las incógnitas pueden identificarse normalmente de forma rápida y sin ambigüedades.

Al poder ser identificada la sustancia, la siguiente etapa puede consistir en determinar su estructura. En el caso de los materiales moleculares, los detalles de la geometría molecular pueden obtenerse a partir de mediciones espectroscópicas. Si la sustancia es cristalina, puede utilizarse la cristalografía de rayos X, en cuyo caso también es posible obtener información sobre la forma en que las moléculas se agrupan en el estado cristalino.

Sin embargo, en el caso de las sustancias no moleculares, la palabra "estructura" adquiere un significado totalmente nuevo. Es necesario saber la estructura cristalina de la sustancia, así como la de la celda unitaria y su contenido. Los defectos e impurezas también son a menudo extremadamente importantes ya que a veces tienen propiedades de control [71].

Para que se pueda hacer una caracterización completa de un sólido, se deben de conocer:

1. La estructura cristalina, la cual es dada por la celda unitaria, sus dimensiones y las coordenadas fraccionarias de los átomos presentes.
2. Los defectos de los cristales presentes, su naturaleza, el número de estos y distribución.
3. Las impurezas presentes y si se distribuyen al azar o se concentran en regiones pequeñas
4. Si se trata de materiales nanoestructurados, las disposiciones atómicas en escalas de longitud intermedia, especialmente para los sólidos amorfos o para los sólidos cristalinos cuyos detalles estructurales se modifican en la nano escala
5. En los sólidos policristalinos, ya sea en polvos o cerámicos, el número, tamaño, forma y distribución de las partículas cristalinas
6. La estructura de la superficie, incluida toda falta de homogeneidad en su composición, las capas superficiales absorbidas o las diferencias estructurales entre la superficie y el interior

Es común utilizar más de una técnica de caracterización, ya que ninguna técnica por si sola es capaz de proporcionar una caracterización completa de un sólido. Las tres categorías principales de técnicas físicas son la difracción, la microscopía y la espectroscopia.

1.15.1 Difracción de rayos X.

En 1895 Roentgen descubrió los Rayos X, y hasta 1912 eran utilizados para determinar la localización de los átomos en el interior de los sólidos cristalinos. Un Rayo X es una radiación electromagnética con una longitud de onda determinada. Esta radiación es resultado de una producción gigantesca de energía.

Todos los fenómenos eléctricos y magnéticos son manifestaciones diferentes de una misma fuerza electromagnética y se distinguen en la frecuencia (número de ondas por unidad de tiempo) y la longitud de onda (distancia entre una onda y otra). En la Figura 1.17 se observa el espectro electromagnético [72].

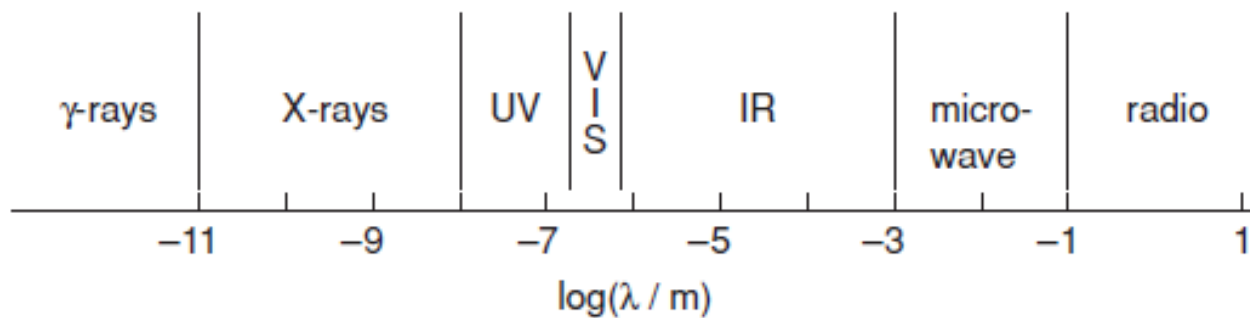


Fig. 1.17. El espectro electromagnético. Disponible en West, A. R. (2014). Solid State Chemistry and its Applications. p 232.

La Fig. 1.18.-representa la posición de la radiación con respecto a la luz siendo el espectro U.V. Visible la única que puede percibir el ojo humano. El descubrimiento de los Rayos X ha sido una parte fundamental en el desarrollo y avance de varias disciplinas científicas:

- Medicina: la reducción del bromuro de plata de una placa fotográfica (es decir, puede imprimir una imagen sobre una emulsión) y principalmente un Rayo X tiene la capacidad de atravesar la materia y ser absorbido en diferentes medidas por elementos con los que se encuentra. La aplicación de estas propiedades da como resultado las radiografías.
- Física de Materiales: fluorescencia de Rayos X y Difracción de Rayos X.
- Industria: define la calidad de un producto.
- Arte da información acerca de cómo se ha creado el original y por cuales alteraciones y restauraciones ha pasado el lienzo.

Cuando los Rayos X penetran a través de un sólido cristalino, se dispersa por las partículas del cristal. Cada átomo del sólido cristalino a analizar absorbe una cantidad de energía proveniente de los Rayos X y posteriormente lo distribuye en todas direcciones, a este fenómeno se le llama dispersión de Rayos X. Si los Rayos X a una frecuencia dada, inciden en un átomo, provocaran una interacción con sus electrones, haciendo que vibren a la misma frecuencia que el haz de los Rayos X, al hacer esto, transmiten los Rayos X sin cambios en la frecuencia. Estos rayos reflejados se alejan de los átomos en cualquier dirección. En otras palabras los electrones de un átomo "dispersan" los haces de Rayos

X en todas direcciones. Por lo tanto; la difracción es un fenómeno que resulta de la dispersión de las ondas de luz en una distribución regular de puntos o líneas.

Cuando los átomos espaciados a intervalos regulares son irradiados por un haz de Rayos X, la radiación dispersada sufre interferencia. En ciertas direcciones se producen interferencias constructivas; en otras se producen interferencias destructivas. Por ejemplo, si un plano atómico simple es golpeado por un haz de Rayos X paralelo, el haz sufre interferencia constructiva cuando el ángulo de incidencia iguala al ángulo de reflexión.

Cada átomo de un sólido cristalino tiene el potencial para dispersar un haz de Rayos X incidente en él. La suma de todas las ondas dispersadas en el sólido, da por resultado el haz de Rayos X, para posteriormente ser difractado de cada plano permitido. Debido a que los átomos tienen números de electrones diferentes, su dispersión relativa varía. Como consecuencia, la estructura que se desea analizar determina la intensidad y posición del haz difractado. Aun cuando existan retículos idénticos, el tipo de átomos que los forma pueden ser diferentes. Por la difracción de los Rayos X será diferente. La identificación de compuestos desconocidos, a partir de sus diagramas de difracción de Rayos X constituye lo que probablemente sea la aplicación más amplia de los métodos de difracción [73].

1.15.2 Ley de Bragg

Cuando los Rayos X son reflejados, pero no desde una formación de átomos dispuestos en un plano solitario, sino desde átomos sobre cierto número de planos paralelos espaciados igualmente, los cuales existen comúnmente en los cristales, la interferencia constructiva sólo puede ocurrir bajo condiciones de restricción elevadas. Cuando los Rayos X golpean, el haz es reflejado no sólo por los átomos de la capa superficial, sino por los átomos bajo la superficie hasta una profundidad considerable [74].

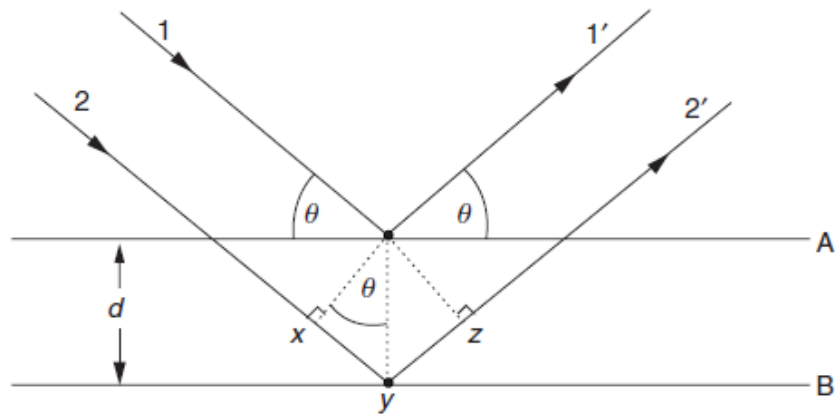


Fig. 1.18. Ley de Bragg. Disponible en West, A. R. (2014). Solid State Chemistry and its Applications. p 237.

En la Fig. 1.18. se aprecia un haz de Rayos X que está siendo reflejado simultáneamente desde dos planos reticulares paralelos. En un caso real el haz sería reflejado no desde dos planos paralelos. El espaciado de la red, o distancia entre planos, se representa por d símbolo d .

Dos haces de Rayos X, 1 y 2, se reflejan desde planos adyacentes, A y B, dentro del cristal y si se desea saber bajo qué condiciones los haces reflejados 1' y 2' están en fase. El haz 22' tiene que recorrer una distancia extra xyz en comparación con el haz 11'; para que 1' y 2' estén en fase, la distancia xyz debe ser igual a un número entero de longitudes de onda. La distancia perpendicular entre pares de planos adyacentes, el espaciado d , d , y el ángulo de incidencia, o ángulo de Bragg, θ , están relacionados con la distancia xy , esto se muestra en la Ecuación 5:

$$xy = yz = d \sin \theta \dots \dots \dots \text{Ec. 5}$$

Considerando los tres haces:

$$xyz = 2d \sin \theta \dots \dots \dots \text{Ec. 6}$$

$$xyz = n\lambda \dots \dots \dots \text{Ec. 7}$$

Por lo tanto, al igualar las Ecuaciones 10 y 11 obtenemos la Ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \dots \dots \dots \text{Ec. 8}$$

Cuando se cumple con la Ecuación 12 anterior, se dice que existe difracción. Donde λ es la longitud de onda de los Rayos X, normalmente medidos en las mismas unidades que "d", la distancia que existe entre los planos de una familia en especial, dentro del sólido cristalino. Normalmente se utilizan nanómetros, 1×10^{-9} metros o Angstroms, 1×10^{-10} metros. La "n" es el orden de la difracción, si $n=1$ se dice que se analiza lo que ocurre a primer orden. Finalmente, se tiene en la ecuación el seno del ángulo θ conocido como el ángulo de difracción, que es el ángulo formado entre el haz de Rayos X y la horizontal, que representa el plano de la muestra [75].

La aplicación de Rayos X es adaptable para aplicaciones cuantitativas porque las intensidades de los picos de difracción de un compuesto en una muestra son proporcionales a la fracción del material en la mezcla. Sin embargo, la comparación directa de la intensidad de un pico de difracción, en el patrón obtenido, está llena de dificultades. Es necesario hacer correcciones en los coeficientes de absorción entre el compuesto que está siendo determinado y la matriz. Al tener cada material cristalino sus propios ángulos de Bragg característicos, es posible identificar las fases cristalinas desconocidas en los metales con la ayuda de las reflexiones de Bragg.

Se han publicado un sistema de tarjetas de registro (X Ray Diffraction Data Index) que contienen aproximadamente mil elementos y compuestos cristalinos. La difracción de rayos x proporciona un método exacto para la identificación de fases cristalinas presentes en un material. Esto es de gran importancia, porque con esto es posible identificar y cuantificar los elementos presentes en un material desconocido.

Normalmente un difractograma de difracción se presenta como una gráfica, donde en el eje Y se muestra la intensidad de los Rayos X difractados y en el eje X el doble del ángulo del haz difractado. Cuando se cumple la Ley de Bragg, aparece un máximo o pico en la dirección del eje Y; esto es la distancia interplanar (d), en este máximo se indica el número de "pico", la distancia interplanar y la intensidad del mismo [76].

1.15.3 Método de polvos

Cuando la especie a analizar, carece de la estructura de tipo monocristal, se emplea la difracción de Rayos X, en método de polvos. El término “polvos” no corresponde al sentido usual de la palabra, hace referencia a que la muestra a analizar es un sólido cristalino dividido en muchas partículas pequeñas. Estas partículas pequeñas son dominios cristalinos llamados “cristalitos” y difractan coherentemente. Los parámetros importantes para poder definir el concepto de polvo para un experimento de difracción son el número y tamaño de los cristales individuales que componen la muestra a analizar y no su crecimiento.

Para el método de polvos, un polvo ideal consiste en un gran número de cristalitos que se encuentran con un ordenamiento al azar en cada posible dirección incluyendo el ángulo de Bragg θ . El método de polvos, es utilizado muy poco hoy en día, pero los métodos más modernos funcionan con el mismo principio [77].

Para cualquier conjunto de planos de rejilla, la radiación difractada forma la superficie de un cono (Figura 1.19):

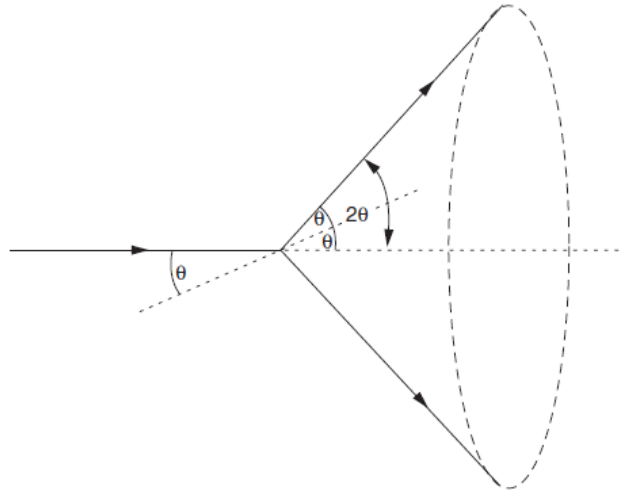


Fig. 1.19. Formación de un cono de difracción difractada. Disponible en West, A. R. (2014). Solid State Chemistry and its Applications. p 242.

El único requisito para la difracción es que los planos estén en el ángulo de Bragg θ con respecto al haz incidente; no hay ninguna restricción en la orientación angular de los planos sobre el eje del haz incidente.

En una muestra finamente pulverizada, los cristales están presentes en todas las posiciones angulares posibles alrededor del haz incidente y los haces difractados resultantes parecen ser emitidos por la muestra como conos de radiación (cada cono es, de hecho, un gran número de haces difractados estrechamente espaciados). Si el ángulo de Bragg es θ , entonces el ángulo entre los haces difractados y no difractados es 2θ y el ángulo del cono es 4θ . Cada conjunto de planos da su propio cono de radiación.

Los conos se detectan por una fina tira de película envuelta alrededor de la muestra, cada cono intersecta la película como dos arcos cortos, que son simétricos respecto a los dos agujeros de la película (estos permiten la entrada y salida de los haces incidentes y no difractados). En una muestra pulverizada cada arco aparece como una línea continua, pero en muestras más gruesas los arcos pueden ser irregulares debido al número relativamente pequeño de los cristales presentes [78]. En la Figura 1.20 se presenta el esquema de un equipo de difracción de Rayos X.

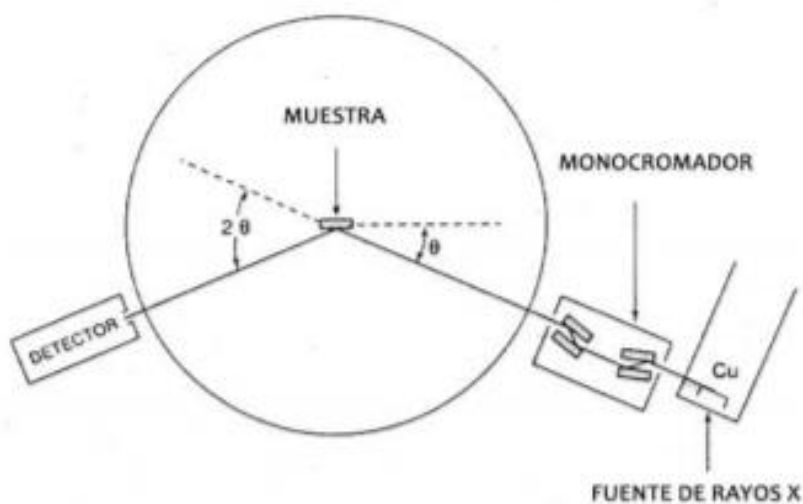


Fig. 1.20. Esquema de un equipo de difracción de Rayos X, método de polvos. Consultado el 18/03/2020 de la URL <https://www.iucr.org/education/pamphlets/2/full-text>

El uso más importante del método de polvos es la identificación cualitativa de fases o compuestos cristalinos. Mientras que la mayoría de los métodos químicos de análisis proporcionan información sobre los elementos presentes en una muestra, la difracción de Rayos X método de polvos es muy

diferente, y quizás único, en el sentido de que indica qué compuestos y/o fases cristalinas están presentes pero no proporciona información directa sobre su constitución química.

Cada fase cristalina tiene un patrón característico de difracción de Rayos X método de polvos que puede utilizarse como huella dactilar para fines de identificación. Las dos variables de un patrón de polvo son la posición del pico, es decir, el espaciado d , que puede medirse con gran precisión si es necesario, y la intensidad, que puede medirse cualitativa o cuantitativamente. Es raro, pero no desconocido, que diferentes fases cristalinas tengan idénticos patrones de difracción.

Aunque el método de Difracción de Rayos X método de polvos es inestimable para la identificación de materiales cristalinos, es importante reconocer que tiene limitaciones:

- Si el material no es puro pero contiene líneas de más de una fase; sin embargo, con cuidado, se pueden identificar mezclas de materiales cristalinos.
- Si el material pertenece a una familia de fases con patrones muy similares, puede que no sea posible identificar inequívocamente la fase en cuestión
- Si una fase cristalina tiene una composición variable o forma parte de una serie de soluciones sólidas, entonces la identificación de la composición a partir de un solo patrón no es generalmente posible.

1.15.4 Ecuación de Scherrer

Relaciona el tamaño de los cristales submicrométricos en un sólido con el ensanchamiento de un pico en un patrón de difracción, en pocas palabras; Se utiliza en la determinación del tamaño de los cristales en forma de polvo utilizando la Ecuación 9 [79]:

$$\beta(2\theta) = \frac{k\lambda}{L\cos\theta} \dots \dots \dots \text{Ec. 9}$$

Donde:

k es la constante de Scherrer, es un factor de forma adimensional, con un valor cercano a la unidad. El factor de forma tiene un valor típico de alrededor de 0,9, pero varía con la forma real del cristalito.

λ es la longitud de onda de los rayos X

L es el ensanchamiento de los picos de difracción a la mitad de la intensidad máxima (FWHM), después de restar el ensanchamiento de la línea instrumental, en radianes. Esta cantidad también se denota a veces como $\Delta(2\theta)$.

θ es el ángulo de Bragg

1.15.5 Partes de un difractómetro de Rayos X

Para la caracterización se utilizó el difractómetro de Rayos X marca: Siems modelo: D5000, el cual es un instrumento que se emplea para la determinación de las distancias interplanares en los materiales policristalinos. El equipo se utiliza aplicando el método de polvos. Esto significa que durante la operación del equipo se mantiene constante la longitud de onda de los Rayos X y lo que se varía es el ángulo de difracción.

El equipo se basa en la Ley de Bragg, que establece la relación que debe cumplirse para que exista la difracción. Las variables que están involucradas en esta expresión son la radiación electromagnética, esto es los Rayos X de una cierta longitud de onda, en nuestro caso constante, los planos de un material sólido cristalino, espaciados a una distancia "d" y el ángulo con el que llegan los Rayos X al material. Sólo si ocurre difracción a un cierto ángulo entre el haz de Rayos X y los planos que están paralelos a la superficie de la muestra se observan Rayos X que salen de la muestra.

Un difractómetro de rayos x, consiste esencialmente de las siguientes partes:

- Generador de alto voltaje
- Goniómetro que consta de: tubo de Rayos X, rendijas, filtro y detectores.
- Controles para, goniómetro, generador de alto voltaje, detector, impresión de datos y graficador de datos.
- Relojes

Las partes que componen a un difractómetro de Rayos X se muestran en la Figura 1.21 y son:

Goniómetro: Es el dispositivo que posiciona la muestra y el detector con un movimiento acoplado de los ángulos θ y 2θ o un movimiento independientemente del porta muestras θ y el círculo del detector

20. En el goniómetro van colocados: el tubo de rayos x, las rendijas, el filtro para eliminar la radiación $K\beta$ y el detector.

Tubo de Rayos X: Es el encargado de producir los Rayos X. El tubo consta de una fuente de electrones o cátodo que consiste de un filamento de tungsteno que se calienta por el paso de una corriente eléctrica y un metal o ánodo en el que chocan los electrones que salen del filamento caliente. Los electrones son acelerados a gran velocidad hacia el ánodo por medio de una diferencia de potencial en forma de un alto voltaje entre el filamento y el ánodo. Este voltaje es producido por el "generador de alto voltaje" del equipo.

La energía que los electrones pierden al chocar con el ánodo causa que los electrones de los átomos del material del ánodo se salgan de sus orbitales. Eventualmente los electrones de los orbitales cercanos ocupan estos lugares y al hacerlo liberan una cierta cantidad de energía. Esta energía es la emisión de Rayos X de una cierta longitud de onda, llamada característica, que depende del metal del ánodo. Es claro que además de este evento ocurren otros que producen Rayos X de muchas longitudes de onda y que se conocen como el espectro continuo. Este último espectro presenta en general, una intensidad menor a la que tiene la radiación característica.

Comercialmente se fabrican tubos de Rayos X con ánodos de diferentes metales, con lo que se producen radiaciones con distintas longitudes de onda característica. El tubo con ánodo de cromo genera la radiación de Rayos X con la longitud de onda más larga.

Detector: Es el instrumento encargado de medir la cantidad de Rayos X que son difractados por la muestra. Este instrumento convierte los Rayos X en una corriente eléctrica por pulsos; en donde el número de pulsos por unidad de tiempo es proporcional a la cantidad de Rayos X que llegan al contador, que normalmente se conoce como la intensidad de los Rayos X. El detector de este difractómetro, es del tipo de centelleo.

Cuando se producen los Rayos X se obtiene no solamente la radiación característica sino una gran cantidad de longitudes de onda. Afortunadamente la radiación característica es más intensa que el resto de todas las demás longitudes de onda que forman lo que se llama espectro continuo. Por otro lado la radiación característica está formada por dos longitudes de onda muy cercanas que se conocen como las líneas $K\alpha$ y $K\beta$.

Filtro: Es una lámina muy delgada de metal, cuyo propósito es el de eliminar la radiación $K\beta$ y reducir lo más posible el espectro continuo dejando así solo Rayos X con una longitud de onda, la de $K\alpha$. Cuando se coloca un filtro, se dice que se tiene radiación monocromática.

Reloj: Sirve para el apagado automático del equipo de Rayos X. Existen dos, uno en minutos y otro en horas, con un interruptor por cada ventana [80].

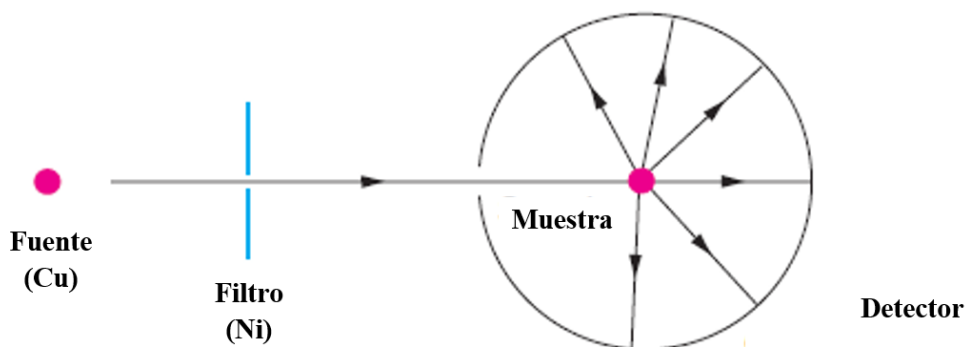


Fig. 1.21. Difractómetro de Rayos X. Disponible en West, A. R. (2014). Solid State Chemistry and its Applications. p 241.

1.15.6 Espectroscopia de UV- visible.

La espectroscopia UV-Vis fue uno de los primeros métodos físicos que se aplicaron al análisis cuantitativo y a la determinación de estructuras moleculares. La técnica de espectroscopia UV-Vis es muy utilizada en el análisis cuantitativo, aunque en análisis cualitativo, es superada por otras técnicas, como espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear.

La región espectral correspondiente al ultravioleta y visible va desde el UV lejano con longitud de onda entre 10 y 200 nm (también denominada UV de vacío porque el O_2 absorbe en esta región justo por debajo de 200 nm), UV cercano entre 200 y 400 nm, y visible entre 400 y 800 nm. (Figura 1.22) [81].

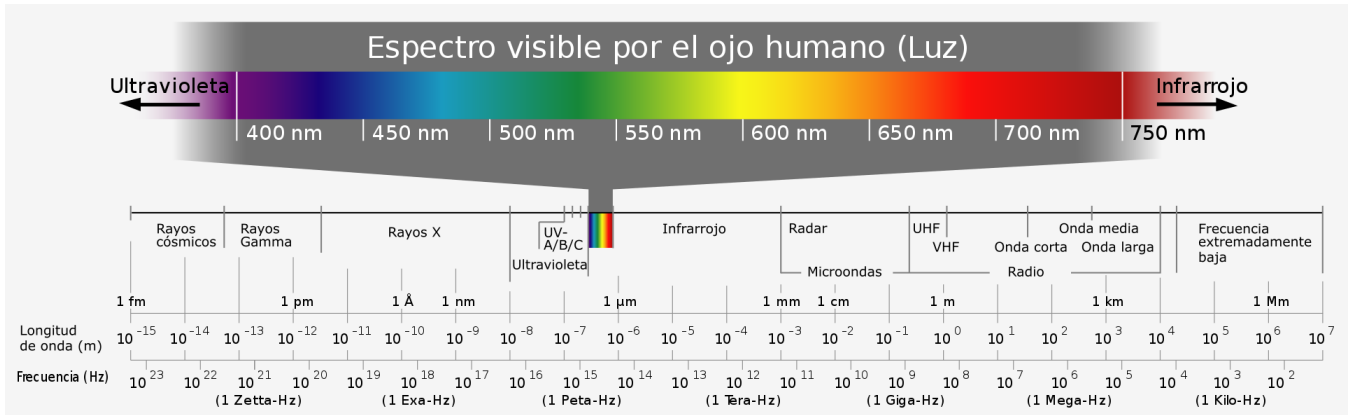


Fig. 1.22.- Espectro electromagnético. Consultado el 18/03/2020 de la URL https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electromagnetic_spectrum_-de.svg

La diferencia de energía entre los dos orbitales corresponde a la energía de la transición electrónica, cuando la energía de estas transiciones cae dentro del rango de energía o longitud de onda dentro del espectro Visible, se observa el color. Si la energía absorbida es mayor para algunas longitudes de onda del espectro Visible que para otras, el haz emergente aparecerá coloreado. En la Figura 1.23 se proporcionan las longitudes de onda de las bandas designadas con los nombres comunes de los colores, junto con sus complementos:

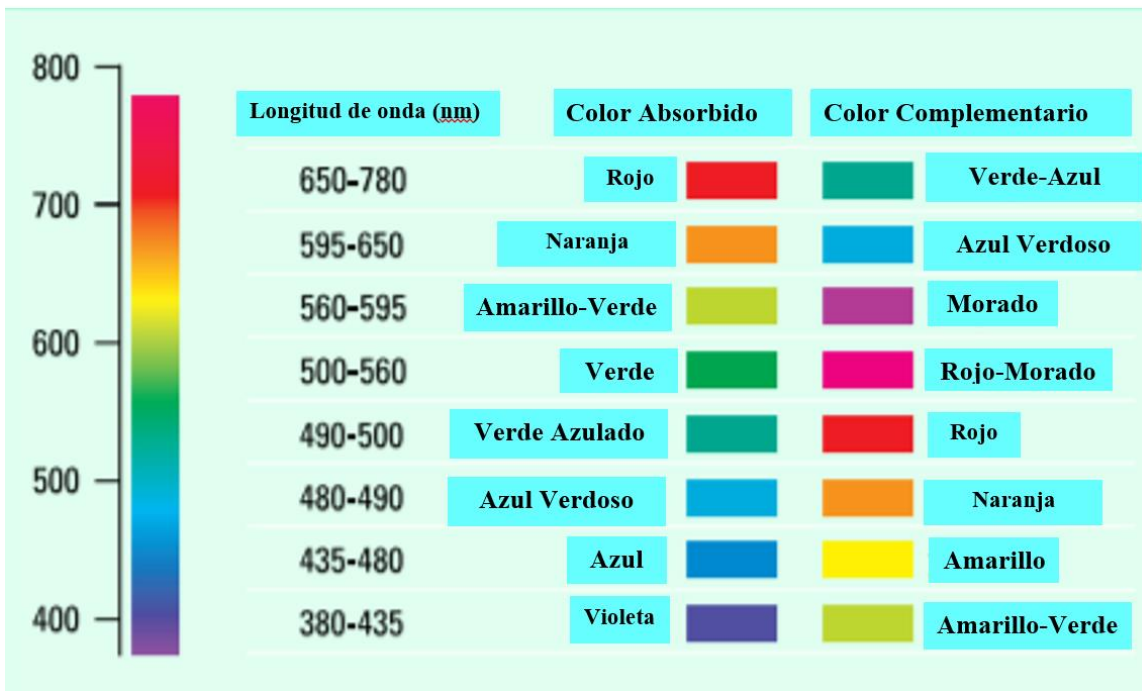


Fig. 1.23. Absorbancia y colores complementarios. Consultado el 18/03/2020 de la URL http://www.jku.at/cto/content/e34502/e116152/e128964/OT2colors12_ger.pdf

La radiación ultravioleta y visible se caracteriza por ser absorbida por electrones de valencia de moléculas y átomos, los cuales son excitados a niveles de energía superiores. La energía o longitud de onda (λ) de luz absorbida, corresponde a la energía que es requerida para llevar a cabo la promoción de los electrones ubicados en orbitales llenos, o parcialmente llenos, a orbitales vacíos, o parcialmente vacíos (Figura 1.24) [82]:

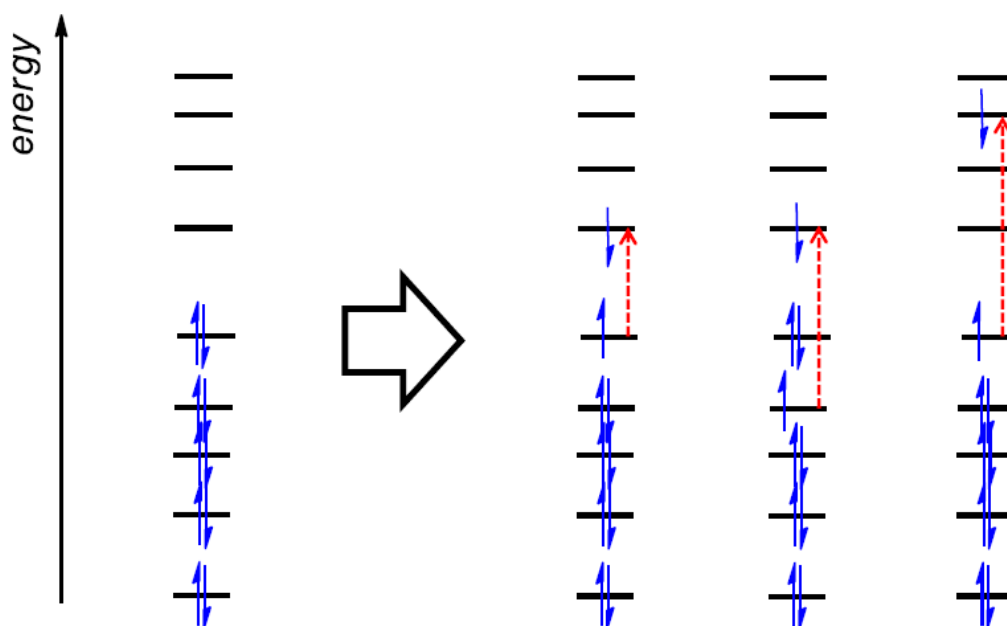


Fig. 1.24. Promoción de electrones de orbitales llenos a orbitales vacíos y parcialmente llenos. Consultado el 18/03/2020 de la URL http://www.jku.at/cto/content/e34502/e116152/e128964/OT2colors12_ger.pdf

Los casos más habituales de las transiciones permitidas son:

- Sistemas con enlaces π : Las transiciones entre los orbitales π enlazantes llenos y orbitales π antienlazantes. Al ser de menor energía es más probable verlos en espectroscopía UV-Vis.
- Complejos de los metales de transición: En este caso, los orbitales “d” del metal se encuentran semicompletos y es posible observar transiciones entre ellos. Ya que en el espectro electromagnético la región UV-Vis es la región de menor energía, el número de sustancias que absorben a esa longitud de onda es limitada

Las transiciones metal-metal: Ocurren generalmente en los orbitales “d” de los metales (transiciones “d-d”). Estas transiciones son de baja energía, por lo que aparecen frecuentemente en la zona visible

del espectro electromagnético, lo cual explica la coloración en los compuestos de los metales de transición [83].

1.15.7 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia difusa.

La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda. El espectro obtenido tiene una serie de bandas cuya intensidad no tiene una relación directa con la concentración, como sucede en los espectros de absorción en muestras líquidas. Esto sucede por las distorsiones espectrales, pues la longitud de onda efectiva va cambiando constantemente durante la medida. La intensidad depende de la absorptividad de la muestra a una longitud de onda concreta. Por lo que en estos casos con distorsiones espectrales se puede aplicar la corrección de Kubelka-Munk para linealizar los datos $f(x)$, donde se puede establecer una relación entre la intensidad y la concentración si la muestra no está diluida [84].

1.15.8 Desarrollo del color

Se habla del desarrollo del color cuando la longitud de onda de la radiación absorbida por una sustancia está dentro de los límites del espectro visible, al existir diferentes explicaciones para el fenómeno del color, se debe recordar que las propiedades más importantes físico-ópticas que dan la coloración a los pigmentos son la absorción y la dispersión de la luz [85].

Cuando un fotón entra en contacto con la superficie de una película pigmentada, uno de tres eventos ocurrirá:

1. El fotón será absorbido por una partícula del pigmento
2. El fotón será dispersado por una partícula del pigmento
3. El fotón será transmitido, pasando a través de la película.

Si la absorción del fotón es más pequeña que su dispersión, el pigmento presentará una coloración blanca. Si la absorción es mayor que toda la dispersión dentro del espectro visible: el pigmento presentará una coloración negra. Para el caso de los pigmentos con coloración, tanto la absorción y la dispersión es selectiva es decir, depende totalmente de la longitud de onda emitida.

Los pigmentos pueden caracterizarse por sus curvas de reflectancia espectral $\rho(\lambda)$, o por sus curvas de factor de reflectancia espectral $\rho(\lambda)$ o $R(\lambda)$. En la Figura 1.25 se ejemplifican las curvas de reflectancia para varios pigmentos inorgánicos en pinturas

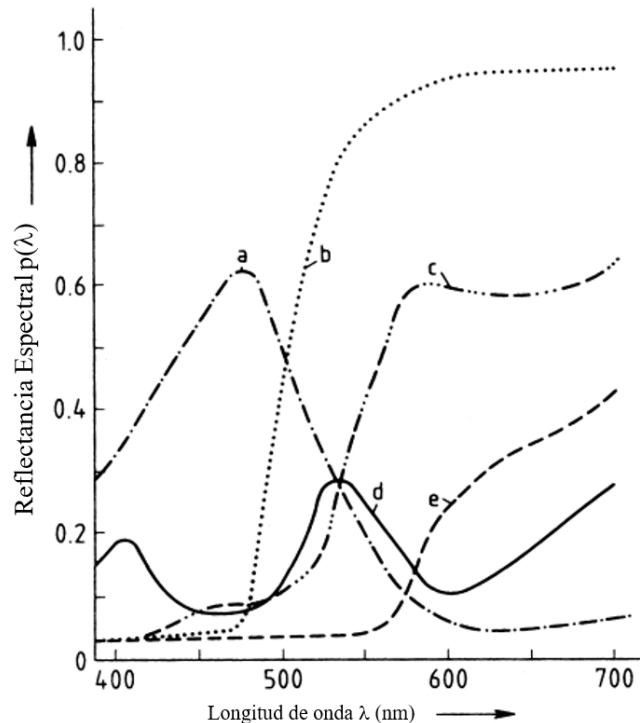


Fig. 1.25. Curvas de reflectancia espectral para los pigmentos inorgánicos en pinturas. (a) Azul de Manganeso; (b) CdS; (c) α -FeOOH; (d) α -Cr₂O₃; (e) α -Fe₂O₃. Disponible en Buxbaum, G., & Pfaff, G. (2005). Industrial Inorganic Pigments. p 23

Las propiedades del color y por lo tanto el espectro de reflectancia $\rho(\lambda)$ o $R(\lambda)$, derivan casi completamente de las cantidades físicas [86]:

- *Colorimetría:* Relaciona la calidad de color percibida con el estímulo de color que a su vez se basa en el espectro de reflectancia $\rho(\lambda)$.
- *Teoría de Kubelka–Munk:* Relaciona $\rho(\lambda)$ con la absorción, dispersión y el espesor de la película pigmentada
- *Teoría de dispersión múltiple:* Relaciona el coeficiente de dispersión con la concentración del volumen del pigmento y con la dispersión del diámetro de la partícula individual. El

coeficiente de absorción es directamente proporcional al diámetro de absorción y a la concentración.

- Teoría de Mie: Tanto el diámetro de absorción y de dispersión están directamente relacionados con el tamaño de la partícula, la longitud de onda y el índice de refracción y absorción

En la Figura 1.26 se hace un cuadro de la relación de las propiedades ópticas de los pigmentos y su base teórica

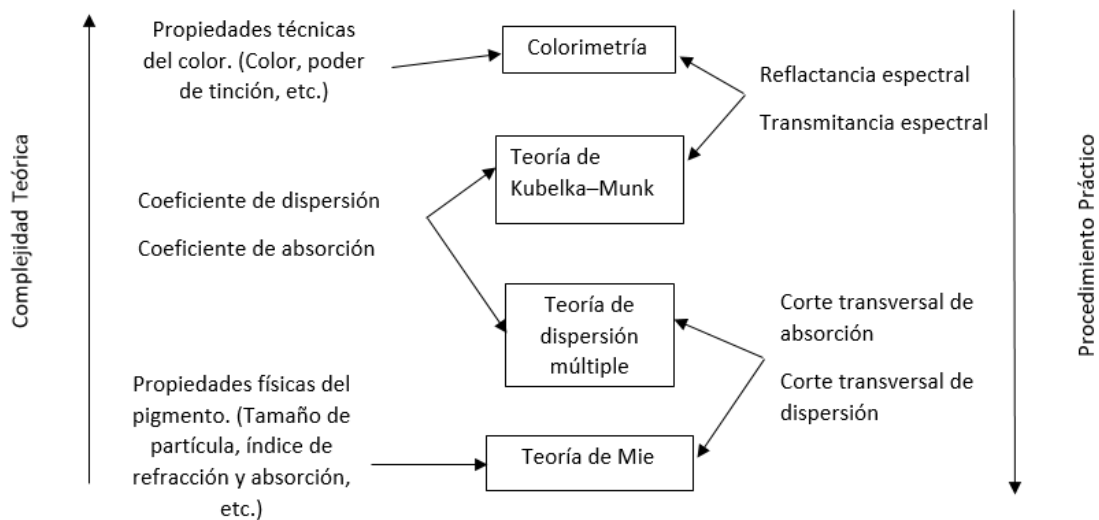


Fig. 1.26. Relaciones entre las propiedades ópticas de los pigmentos y su base teórica.

1.15.9 Colorimetría

Se entiende como colorimetría la ciencia que estudia los colores, caracterizándolos mediante números, para que una vez que se encuentran cuantificados se pueda operar con ellos y deducir características de los colores obtenidos mediante mezclas, así como para averiguar las cantidades que hay que mezclar de varios colores elegidos y considerados como base para obtener el color deseado.

Los colores que el ser humano percibe en un objeto están determinados por la naturaleza de la luz reflejada del objeto. El color del objeto no sólo depende del objeto en sí, sino de la fuente de luz que lo ilumina, del color del área que le rodea y del sistema visual humano (el mecanismo ojo-cerebro).

La luz visible se compone de una banda de frecuencias relativamente estrecha en el espectro de la energía electromagnética. Un cuerpo que refleja luz que tiene más o menos todas las longitudes de onda visibles, aparece como blanco al observador. Sin embargo, un cuerpo que es propicio a reflejar un rango limitado del espectro visible muestra algunas tonalidades de color. Por ejemplo, los objetos verdes reflejan luz con longitudes de ondas principalmente entre los 500 y 570 nm, mientras que absorben todas las demás longitudes de onda [87].

El tono es un atributo asociado con la longitud de onda dominante en una mezcla de ondas de luz. Así, el tono representa el color percibido por el observador; cuando llamamos a un objeto rojo, naranja o amarillo estamos especificando el tono.

La saturación se refiere a la pureza del color, es decir, cuánto blanco se mezcla con él. Se parte del color blanco hasta llegar al color totalmente saturado.

La claridad implica la noción que percibimos de la intensidad de luz en un objeto reflectante, es decir, que refleja la luz pero no tiene luz propia. El intervalo de claridades está comprendido entre el blanco y el negro pasando por todos los grises.

El brillo se usa en lugar de la claridad para referirse a la intensidad percibida por un objeto con luz propia (emitida y no reflejada), tal como una bombilla, el Sol, etc.

La colorimetría tricolor puede asentarse en unas pocas reglas, las cuales son expresiones formales de los resultados de experimentos y son estrictamente verdaderas sólo bajo las limitadas condiciones de las mediciones de color [88]: Estas reglas o axiomas son:

1. Cualquier color puede ser combinado por una mezcla de no más de tres luces de colores. Este principio fundamental fue determinado por Wünsch en 1792. Así como lo había señalado Maxwell, se requiere interpretación en algunos casos.
2. Una combinación hecha por un nivel de radiancia abarca un amplio rango de niveles de radiancia. Esto ha fallado en muy altos o muy bajos niveles de iluminación.
3. Las componentes de una mezcla de luces de colores no puede ser resuelta sólo por el ojo humano. Este hecho fue conocido desde hace mucho tiempo, ya que está establecido en los escritos de Newton.

4. La luminancia de una mezcla es igual a la suma de las iluminancias de sus componentes. Esta es una de las afirmaciones hechas por Grassmann, con sus observaciones y experimentos y ha sido demostrada por Abney y Festing. Ello fue considerado un axioma durante largo tiempo.
5. Las combinaciones de colores obedecen a la ley de la adición, esto es, si el color (M), combinaciones de color (N) y si el color (P) combina al color (Q), entonces la mezcla aditiva de colores (M) y (P) combina la mezcla aditiva de colores (N) y (Q). Esta regla es conocida como la regla de Grassmann.
6. Las combinaciones de color obedecen a la sustracción; esto es, si la mezcla aditiva de colores (M) y (P) combinan la mezcla aditiva de colores (N) y (Q) y si el color (P) combina al color (Q), entonces el color (M) combina al color (N).
7. Las combinaciones de color obedecen a la ley transitiva, esto es, si el color (M) combina al color (N) y si el color (N) combina al color (P), entonces el color (M) combina al color (P). Este establecimiento fue hecho por Newton y Maxwell, de acuerdo a sus resultados experimentales. Fue utilizado por Grassmann en su análisis complementario de colores. Helmont lo estableció explícitamente.
8. Una combinación de color puede iniciarse en una ecuación de color. Por ejemplo, el color (C) es combinado por la mezcla aditiva de unidades M de color (M), unidades N de color (N) y P unidades de color (P), puede ser descrito con la Ecuación 10:

$$(C) = M(M) + N(N) + P(P) \dots \dots \dots \text{Ec. 10}$$

Al interpretar el signo “=” como “combinaciones de color”, el signo + como una “aditividad mezclada con”, esta ecuación es una abreviación del enunciado. De cualquier modo, la ecuación del color tiene mayores implicaciones que estas. Si asumimos la existencia de un espacio de color, cada color se representa como un punto en dicho espacio de color. Las coordenadas del punto correspondiente al color (C) son dadas por las cantidades M , N y P , donde los símbolos (M), (N) y (P) representan vectores a lo largo de los ejes en los cuales dichas coordenadas son medidas. Estas cantidades (M), (N) y (P) son operadores análogos a los vectores en esta ecuación de interpretación del color. Estas ecuaciones fueron utilizadas, en primer sentido por Grassmann y posteriormente por Maxwell [89].

Se espera que la Colorimetría responda a las incógnitas: ¿cuál es la fuerza?, ¿intensidad?, ¿cuál de los 3 receptores primarios?, los cuales, en una mezcla aditiva proporcionan combinaciones de colores y dan una composición de radiancia a la cámara de la televisión. En la quinta regla, estas mezclas de color obedecen a ley de la adición. Podemos aplicar esta regla para considerar separadamente todas las mezclas de color posibles en el espectro de color, correspondiente a las radiancias dadas en estrechas bandas extendidas en $\lambda - (\Delta\lambda/2)$ a $\lambda + (\Delta\lambda/2)$. La fuerza de cada primario para mezclar toda la distribución es dada por la suma de todas las longitudes de onda para todos estos componentes.

1.15.10 Método de CIE

En el estudio de la percepción de color, una de las primeras definiciones de espacios de color fue el espacio de color XYZ de la CIE (también conocido como espacio de color de la CIE 1931), creado por la comisión internacional de iluminación (CIE) en 1931. El ojo humano tiene receptores para pequeñas, medianas y largas longitudes de onda, también conocido como receptores rojos, verdes y azules. Esto significa que, en principio, necesitamos 3 parámetros para describir la sensación de color.

Un método específico para asociar 3 números (o valores triestímulos) con cada color es llamado espacio de color: el espacio de color XYZ de la CIE es uno de muchos espacios. El espacio de color XYZ de la CIE es especial porque se basa de mediciones directas del ojo humano, y sirve como una base para la definición de otros espacios de color.

El espacio de color XYZ de la CIE se derivó de una serie de experimentos realizados en la década de 1920 por W. David Wright (Wright 1928) y John Guild. Sus resultados experimentales se combinaron dentro de las especificaciones del espacio de color RGB de la CIE, del cual el XYZ de la CIE se derivó.

El concepto de color puede ser dividido en dos partes: luminosidad y cromaticidad, por ejemplo, el color blanco es luminoso, mientras que el color gris es considerado como una versión menos brillante del propio blanco. En otras palabras, la cromaticidad del blanco y el gris es la misma pero sus brillos difieren.

El espacio de color XYZ de la CIE fue deliberadamente diseñado para que el parámetro Y fuera una medición del brillo o luminosidad del color. La cromaticidad del color fue especificada por 2

parámetros derivados X y Y, 2 de los 3 valores normalizados son funciones para todos los valores triestímulos X, Y y Z [90]. Estos parámetros se representan en las Ecuaciones 11, 12 y 13:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \dots \dots \dots \mathbf{Ec. 11}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \dots \dots \dots \mathbf{Ec. 12}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} = 1 - x - y \dots \dots \dots \mathbf{Ec. 13}$$

El espacio de color derivado formado por x, y e Y es conocido como el espacio de color de la CIE xyY y es ampliamente utilizado en la práctica para especificar colores. El X y Z valores triestímulos pueden ser calculados por los valores de cromaticidad x, y y el valor triestímulo Y se calcula con las Ecuaciones 14 y 15:

$$X = \frac{Y}{y} x \dots \dots \dots \mathbf{Ec. 14}$$

$$Z = \frac{Y}{y} (1 - x - y) \dots \dots \mathbf{Ec. 15}$$

Las ecuaciones anteriores se representan como coordenadas en un plano de color, las coordenadas de cromaticidad x e y, se utilizan para especificar la saturación y tono cualquier color en el diagrama de cromaticidad de la CIE. (Figura 1.27). El valor triestímulo espectral CIE $y(\lambda)$ corresponde a la curva de sensibilidad a la luz que tiene el ojo humano. Posteriormente se especifica una tercera variable de color además de x e y, a saber, el valor de triestímulo CIE Y, que es una medida de luminosidad.

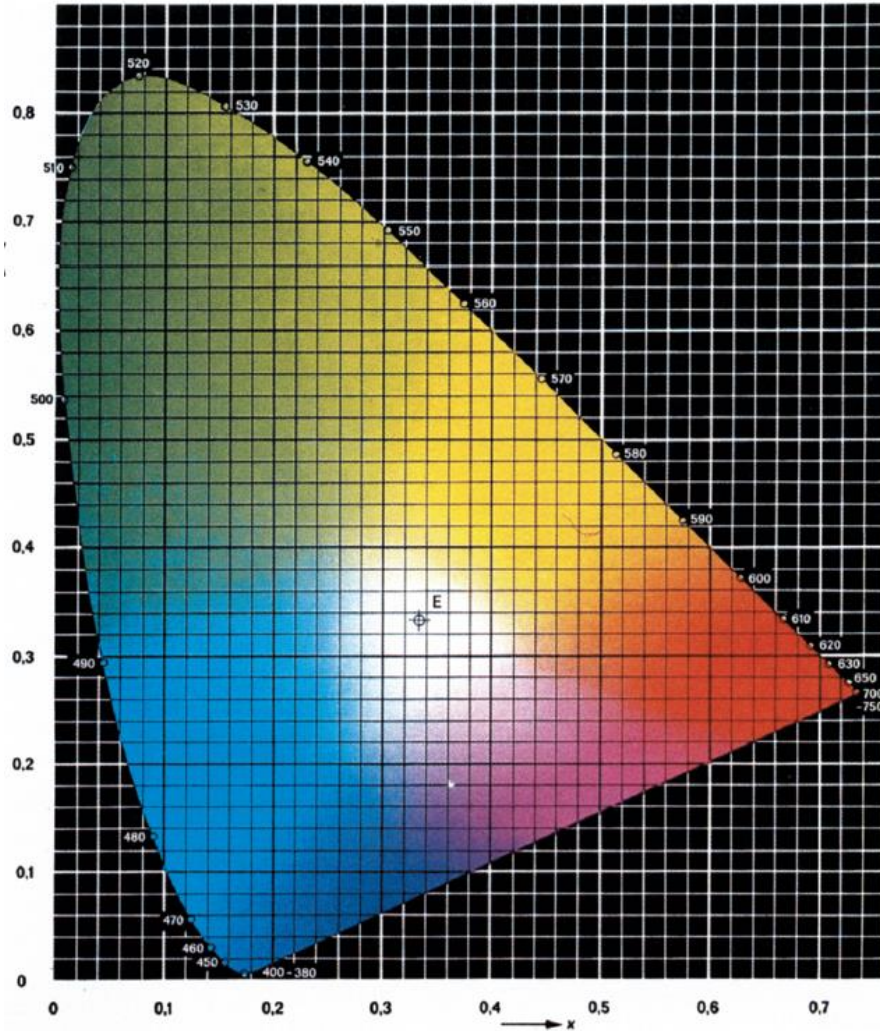


Fig. 1.27. CIE 1931 xy-diagrama de cromaticidad para el iluminante D 65. Disponible en Buxbaum, G., & Pfaff, G. (2005). *Industrial Inorganic Pigments*. p 25.

Matemáticamente, x y y son coordenadas proyectivas y los colores del diagrama ocupan una región del plano real proyectivo. El diagrama de cromaticidad ilustra interesantes propiedades del espacio de color de XYZ de la CIE:

- I. El diagrama representa todas las cromaticidades promedio que son visibles para el humano. Éstas se muestran en color y dicha región es llamada gama de visión humana. La gama de todas las cromaticidades visibles en la CIE aparece con forma de una herradura de color. La orilla de color de la gama se llama locus espectral y corresponde a la luz monocromática, con longitudes de onda medidas en nanómetros. La línea recta que aparece en la parte inferior es

denominada la línea púrpura. Estos colores, aunque se encuentran en el borde de la gama, no tienen contraparte en la luz monocromática. Colores con menos saturación de color aparecen en el interior de la figura con blanco en el centro.

- II. Éste muestra todas las cromaticidades visibles que corresponden a valores no-negativos de x , y , y z . (Y, por consiguiente, a valores no-negativos de X , Y , $Y Z$.)
- III. Si uno escoge alguno de los dos puntos del diagrama de cromaticidad, entonces todos los colores que se pueden formar mezclando estos dos colores, descansan entre estos dos puntos, en una línea recta que los conecta. Ello debido a que la gama de colores debe ser en una forma convexa. Todos los colores que se pueden formar mezclando los tres recursos se encuentran dentro del triángulo formado por los puntos formados en el diagrama de cromaticidad.
- IV. Una mezcla uniforme de dos brillos uniformes de color no descansan generalmente a medio punto de ese segmento. En términos más generales, una distancia en el diagrama de cromaticidad xy no corresponde a los grados de diferencia entre dos colores. Otros espacios de color (CIE Luv y CIE Lab en particular) han sido diseñados para abordar este problema).
- V. Se puede observar que, dados los tres recursos reales, dichos recursos no pueden cubrir la gama de visión humana. Establecido geoméricamente, no hay tres puntos sin la gama que forma un triángulo que incluye la gama entera; en otras palabras, la gama de visión humana no es triangular.
- VI. La luz con el plano de espectro de energía corresponde al punto $(x,y)=(1/3, 1/3)$.

Este sistema permite medir el color de manera exacta, pero para el caso de los pigmentos el sistema no es suficiente ya que en la mayoría de los casos hay que evaluar y determinar pequeñas diferencias de color, normalmente entre el pigmento de prueba y el de referencia. Si se utiliza el sistema CIE, es posible decir que distribuciones espectrales son idénticas, más sin embargo, no es adecuado para determinar diferencias de color. Para poder determinar dichas diferencias se debe utilizar un “espacio absoluto de color”, donde son arreglados de manera tridimensional para que la distancia entre dos colores en cualquier dirección en el espacio corresponda a la diferencia percibida. El espacio absoluto de color se basa en las cualidades del color: luminosidad, tonalidad y saturación, el sistema más extendido es el sistema Munsell, el cual está disponible en formato de atlas.

Para una determinación cuantitativa de las diferencias del color, se deben establecer las relaciones de transformación entre el sistema de medición de color dado por la CIE y el sistema de color fisiológicamente equidistante. En este último sistema pueden ser calculadas las diferencias del color. A lo largo del paso del tiempo, y por la necesidad dentro de la industria, se han establecido diferentes sistemas para la medición del color, el sistema Adams-Nickerson (AN), conocido desde hace muchas décadas y derivado del sistema Munsell, fue recomendado para el test de pigmentos por el DIN (Instituto Alemán de Normalización) y más tarde a nivel mundial por la CIE (CIELAB).

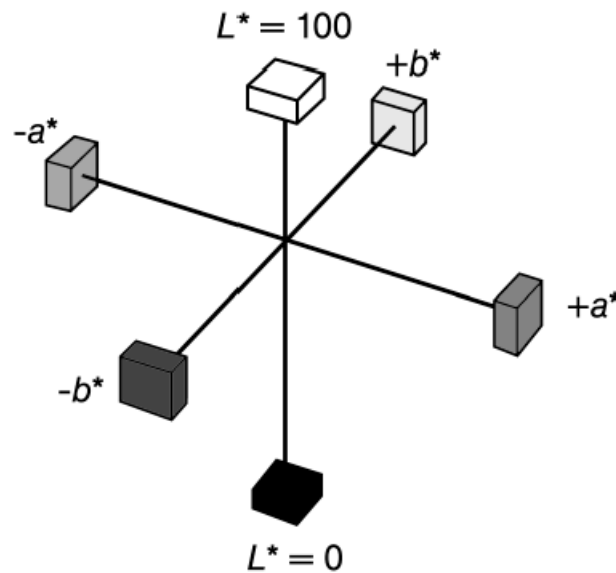


Fig. 1.28. Representación del sistema CIELAB. Disponible en Buxbaum, G., & Pfaff, G. (2005). *Industrial Inorganic Pigments*. p 25.

Las tres coordenadas se indican en a* (eje rojo-verde), b* (eje amarillo-azul) y L* (eje de la luminosidad). Véase la Figura 1.28 para una representación sencilla del sistema CIELAB. Para calcular las coordenadas de CIELAB, X*, Y* y Z* se convierten primero en las funciones X, Y y Z utilizando una relación que tiene en cuenta aproximadamente los pasos de luminosidad fisiológicamente equidistantes:

$$X^* = \sqrt[3]{\frac{X}{X_n}} \dots \dots \dots \text{Ec. 16}$$

$$Y^* = \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} \dots \dots \dots \text{Ec. 17}$$

$$Z^* = \sqrt[3]{\frac{Z}{Z_n}} \dots \dots \dots \text{Ec. 18}$$

Donde X_n , Y_n y Z_n son los valores triestímulos CIE del iluminante, específicamente un iluminante estándar. Para valores de ≤ 0.008856 en los radicales y sustituyendo en las Ecuaciones 16, 17 y 18 quedan de la siguiente manera [91]:

$$X^* = \left(\frac{7.778X}{X_n}\right) + 0.138 \dots \dots \dots \text{Ec. 19}$$

$$Y^* = \left(\frac{7.778Y}{Y_n}\right) + 0.138 \dots \dots \dots \text{Ec. 20}$$

$$Z^* = \left(\frac{7.778Z}{Z_n}\right) + 0.138 \dots \dots \dots \text{Ec. 21}$$

Los valores de a^* , b^* y L^* son obtenidos a partir de los valores de X^* , Y^* y Z^* de las Ecuaciones 19, 20 y 21

$$a^* = 500(X^* - Y^*) \dots \dots \dots \text{Ec. 22}$$

$$b^* = 200(Y^* - Z^*) \dots \dots \dots \text{Ec. 23}$$

$$L^* = 116Y - 16 \dots \dots \dots \text{Ec. 24}$$

Los componentes de la diferencia de color se obtienen como diferencias entre la muestra de prueba (T) y el pigmento de referencia (R):

$$\Delta_{a^*} = a_T^* - a_R^* \dots \dots \dots \text{Ec. 25}$$

$$\Delta_{b^*} = b_T^* - b_R^* \dots \dots \dots \text{Ec. 26}$$

$$\Delta_{L^*} = L_T^* - L_R^* \dots \dots \dots \text{Ec. 27}$$

Finalmente, la diferencia de color se calcula como la distancia entre las dos posiciones en el espacio de color CIELAB con las Ecuaciones 25, 26 y 27:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2}} \dots \dots \dots \text{Ec. 28}$$

La ventaja más relevante del sistema CIELAB es que la diferencia de color resultante puede dividirse en las diferentes contribuciones de componentes que corresponden a la disposición del espacio de color: luminosidad, saturación y tonalidad [92]:

Diferencia de Luminosidad (Ecuación 27):

$$\Delta L^* = L_T^* - L_R^*$$

Diferencia de Saturación:

$$\Delta C_{ab}^* = \sqrt{a_T^{*2} - b_T^{*2}} - \sqrt{a_R^{*2} - b_R^{*2}} \dots \dots \dots \text{Ec. 29}$$

Diferencia de Tonalidad utilizando las Ecuaciones 27, 28 y 29:

$$\Delta H_{ab}^* = \sqrt{\Delta E_{ab}^{*2} - \Delta L^{*2} - \Delta C_{ab}^{*2}} \dots \dots \dots \text{Ec. 30}$$

1.15.11 Microscopia electrónica de barrido.

También denominada SEM del inglés “Scanning Electron Microscopy”. Su funcionamiento está basado en principios básicos de la óptica; es decir, el sistema de formación de una imagen en microscopía electrónica de barrido está basado en el sistema óptico de reflexión. En este método el objeto de estudio se ilumina de forma frontal, cuando el objeto refleja los haces de luz que inciden sobre él, éstos son captados y son los responsables de los datos finales.

En el Microscopio Electrónico de Barrido (Figura 1.29), en lugar de usar haces de luz, se emplean haces de electrones, los cuales son tratados por lentes condensadoras y de objetivo, todas las lentes son lentes magnéticas, para posteriormente utilizar el haz de electrones para realizar un barrido a lo largo de la pieza por medio de las bobinas de barrido, esto da como resultado la emisión de diversos tipos de electrones, de los cuales un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. La imagen de la superficie de la muestra se forma en un monitor, al utilizar la señal procedente del detector de electrones secundarios (retrodispersados) para modular la intensidad del haz de electrones del monitor [93].

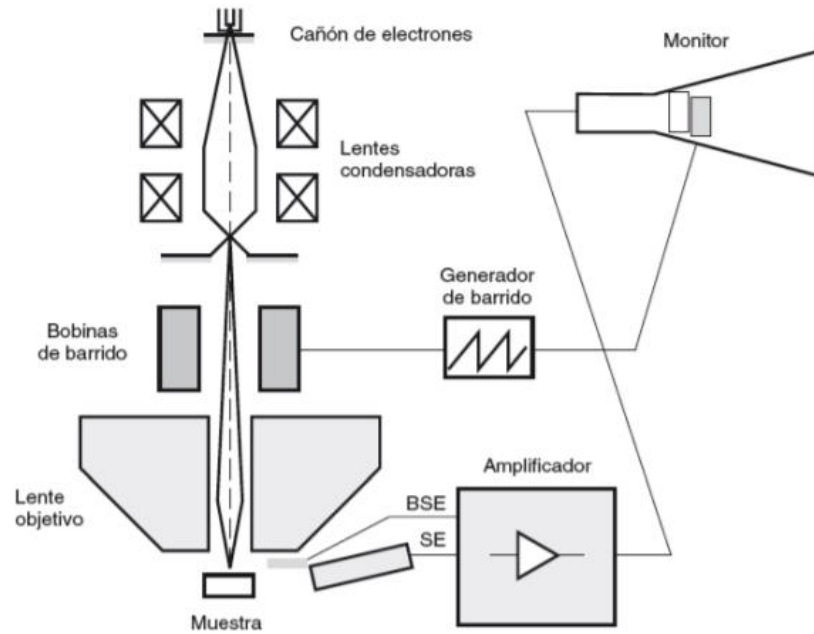


Fig. 1.29. Representación esquemática de un Microscopio Electrónico de Barrido. Disponible en Nixon, W. (1971). The General Principles of Scanning Electron Microscopy. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences. P 45

Cuando el haz de electrones choca contra la muestra, ocurren interacciones entre dichos electrones y los átomos que componen la muestra. De allí surgen señales tales como: electrones secundarios, electrones retrodifundidos, Rayos X característicos, electrones Auger, cátodo luminiscencia. Todas estas señales se producen simultáneamente pero cada una de ellas se capta por detectores diferentes.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas.

El haz de electrones se puede concentrar en una zona diminuta ($\sim 20 \text{ \AA}$) que puede barrer la superficie del espécimen al ser reflectado por bobinas adecuadas. Los electrones secundarios se detectan por encima del espécimen y la imagen muestra la intensidad de los electrones secundarios emitidos por

las diferentes partes de la muestra. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CRT). El barrido del haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el CRT.

Esta técnica nos proporciona información sobre la estructura del material a estudiar y las características superficiales de los materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado, en otras palabras la distribución y los espacios entre los átomos, los tamaños y forma que tienen las partículas que constituyen al material sólido. Este método también nos puede brindar información sobre la textura superficial del material, que está muy relacionado con el tamaño y la forma [94].

Capítulo 2.- Objetivos

2.1 Objetivo general:

Sintetizar los pigmentos CoCr_2O_4 y Co_2CrO_4 mediante el método de co-precipitación y posterior tratamiento térmico, para determinar sus propiedades ópticas y estudiar sus aplicaciones como pigmento cerámico.

2.2 Objetivos particulares:

- 1) Sintetizar los pigmentos CoCr_2O_4 y Co_2CrO_4 en forma de polvos por el método de co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico.
- 2) Determinar la composición química, las estructuras cristalinas y el tamaño del cristalito de las muestras obtenidas mediante difracción de rayos X (método de polvos).
- 3) Obtener los espectros de absorción de radiación UV-Visible, mediante espectroscopia UV – Visible (método de reflectancia difusa) para poder conocer las transiciones permitidas.
- 4) Determinar los parámetros colorimétricos utilizando el método de CIE.
- 5) Estudiar la morfología de los compuestos obtenidos, mediante microscopia electrónica de barrido para determinar el tipo de geometría que presentan las partículas.
- 6) Aplicar los compuestos sobre porcelana para estudiar su desempeño como pigmentos cerámicos.

Capítulo 3 Metodología

3.1 Materiales y equipos utilizados

Los equipos y materiales utilizados fueron:

Tabla 3.1. Material y equipo utilizado

Equipo	Materiales
Microscopio Electrónico de Barrido Marca: JEOL Modelo: JSM-7800F	CoCl ₂ •6H ₂ O marca Sigma Aldrich de alta pureza
Mufla eléctrica Sentro Terch Corp	CrCl ₃ •6H ₂ O marca Sigma Aldrich de alta pureza
Balanza analítica Marca: OHAUS, Modelo: Explorer Pro. 0.0000	NH ₄ OH marca Sigma Aldrich de alta pureza
Crisoles de porcelana	
Vidrio de reloj	
Mortero de ágata	
Difractometro de Rayos X Marca Siemens Modelo D5000	
Espectro de Absorción UV-Visible Marca Ocean Optics Modelo HR4000	

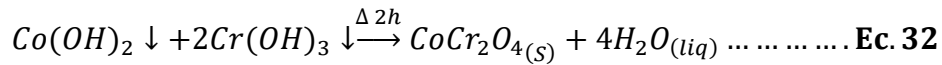
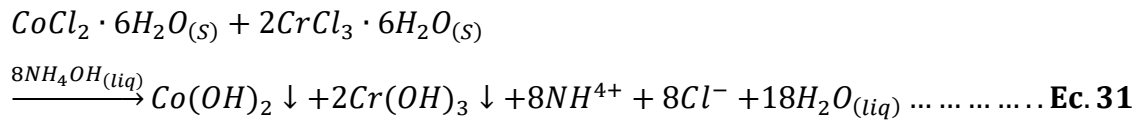
Los equipos se encuentran en el Laboratorio de Materiales Cerámicos de la FESC, con excepción del Microscopio Electrónico de Barrido que se encuentra en el Laboratorio Central de Microscopia del Instituto de Física de la UNAM.

3.2 Síntesis

Los pigmentos CoCr₂O₄ y Co₂CrO₄ se prepararon mediante el método de co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico.

3.2.1 Pigmento CoCr_2O_4

Para el pigmento CoCr_2O_4 , las reacciones químicas propuestas son:



Los cálculos estequiométricos se realizaron para obtener 1g de pigmento y se encuentran en el **Anexo 1**

Al conocer las cantidades a utilizar en la síntesis por co-precipitación de soluciones acuosas, se siguieron los siguientes pasos:

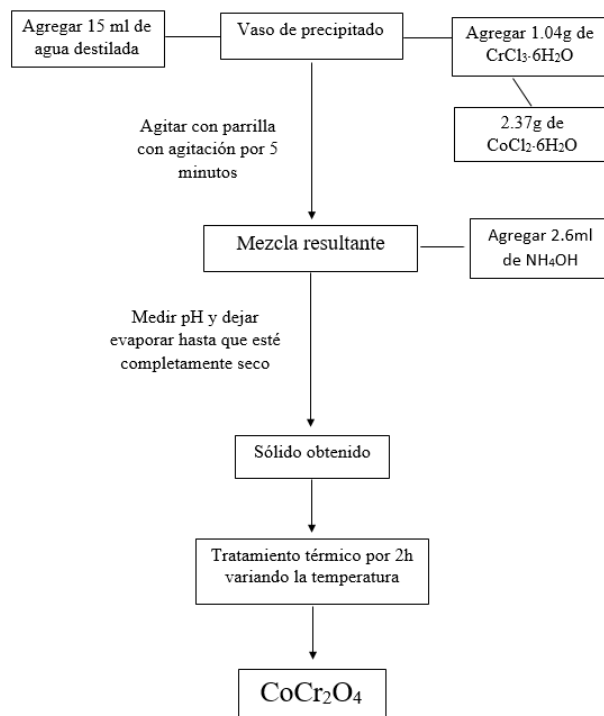


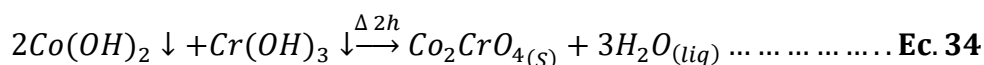
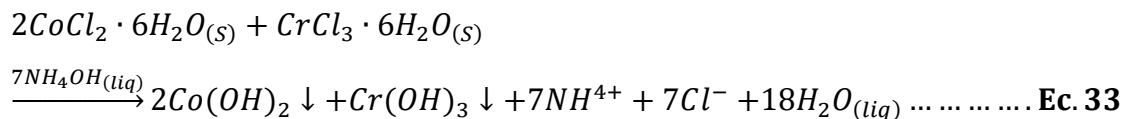
Fig. 3.1. Diagrama de flujo de síntesis de CoCr_2O_4 .

Una vez obtenidos los precipitados secos se llevan a tratamiento térmico en aire a diferentes temperaturas entre 900-1400°C por 2 horas para determinar la temperatura de síntesis.

Los pigmentos sintetizados se aplicaron sobre porcelana para determinar su desempeño como pigmentos de altas temperatura

3.2.2 Pigmento Co_2CrO_4

Para el pigmento Co_2CrO_4 , las reacciones químicas propuestas son:



Los cálculos estequiométricos realizados para obtener 1g de pigmento se encuentran en el **Anexo 1**. Al conocer las cantidades a utilizar en la síntesis por co-precipitación de soluciones acuosas, se siguieron los siguientes pasos

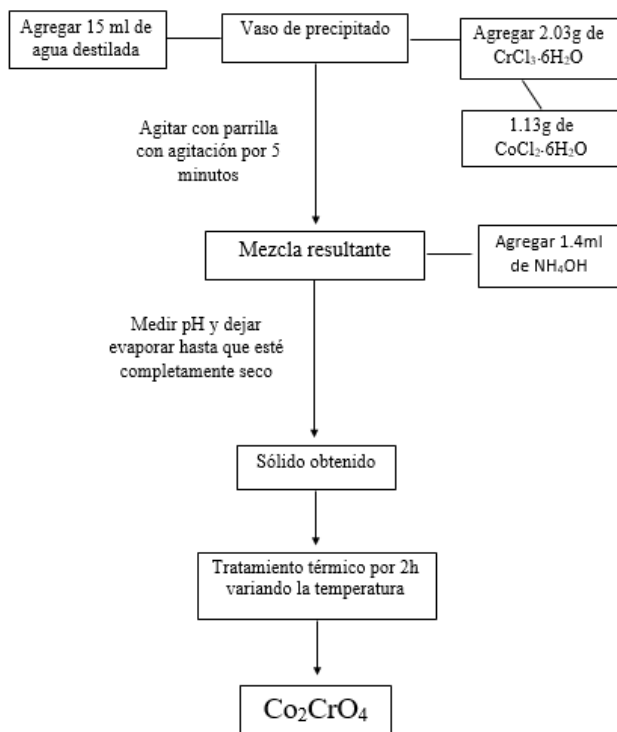


Fig. 3.2. Diagrama de flujo de síntesis de Co_2CrO_4 .

Una vez obtenidos los precipitados secos se llevan a tratamiento térmico en aire a diferentes temperaturas entre 900-1400°C por 2 horas para determinar la temperatura de síntesis.

Los pigmentos sintetizados se mezclaron con un esmalte y se aplicaron sobre porcelana, posteriormente se les aplicó un tratamiento térmico a 1170°C por 2 horas, para determinar su desempeño como pigmentos de altas temperatura

3.3 Caracterización

Las técnicas de caracterización fueron:

- Difracción de rayos X (método de polvos)
- Espectroscopia de UV-Visible (reflectancia difusa)
- CIE método de colorimetría
- Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Capítulo 4.- Resultados y discusión

4.1 Patrones de difracción de rayos X

4.1.1 Sistema CoCr_2O_4

La Figura 4.1 muestra los patrones de difracción de CoCr_2O_4 llevado a temperaturas de 900, 1200 y 1400°C por dos horas cada temperatura.

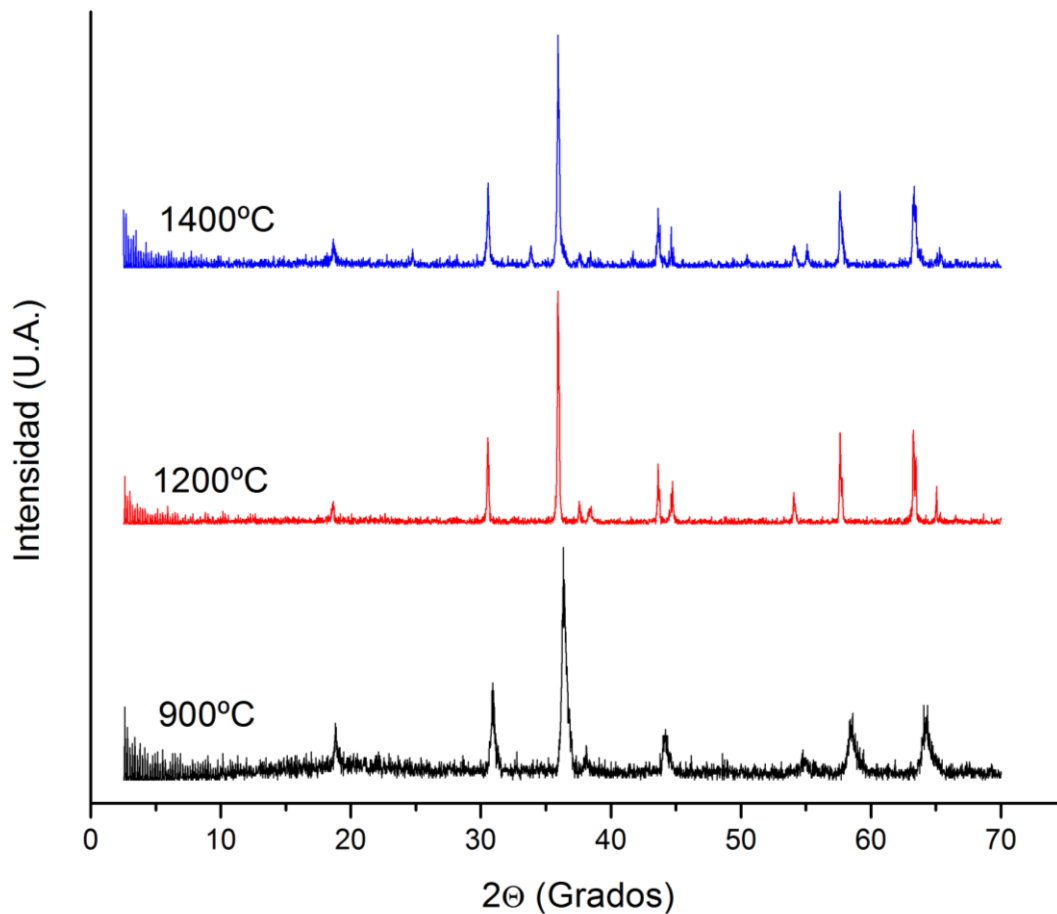


Fig. 4.1. Patrones de difracción de CoCr_2O_4 a diferentes temperaturas

Se observa que se obtienen patrones de difracción diferentes a cada temperatura, a 900 y 1200°C se identifican fases cristalinas de diferente composición química al CoCr_2O_4 .

La Figura 4.2 muestra el patrón de difracción de CoCr_2O_4 llevado a 1400°C con identificación basada en el software Diffracc-Plus del difractómetro de Rayos X.

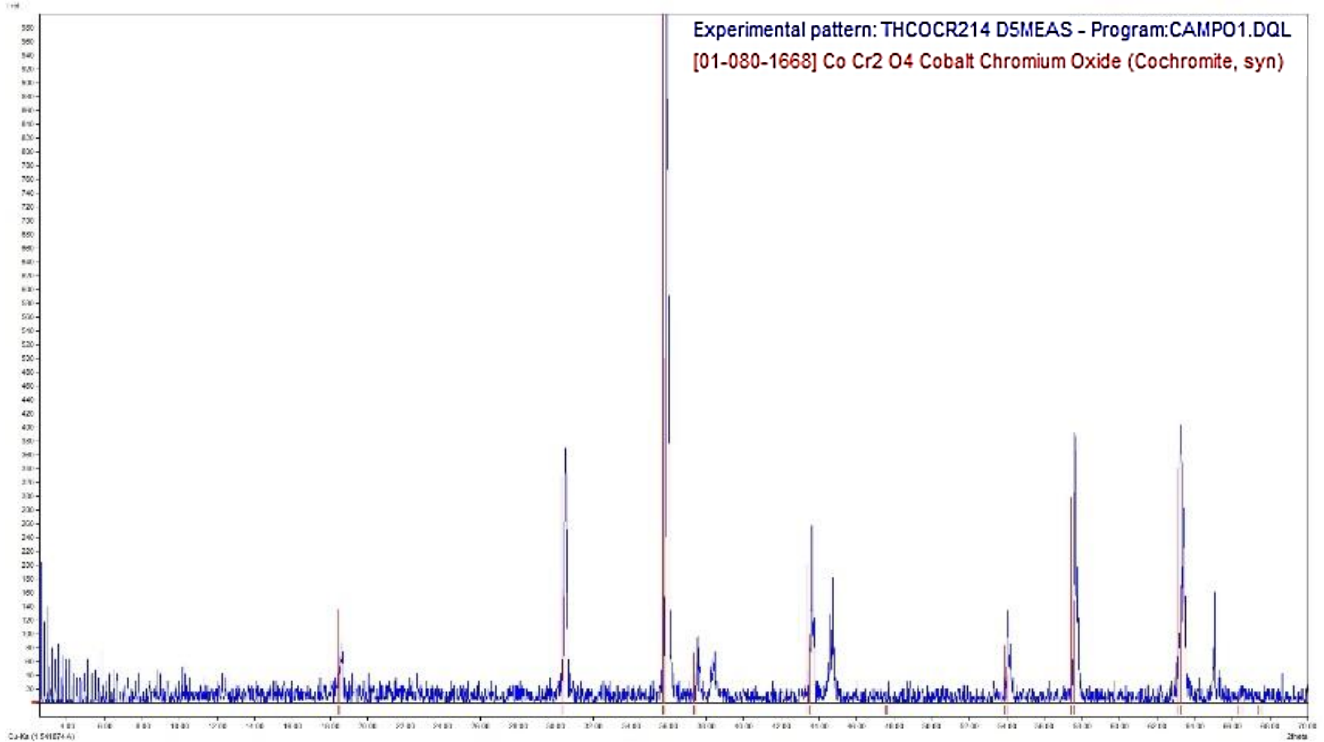


Fig. 4.2. Patrón de difracción de CoCr_2O_4 llevado a 1400°C con identificación

Se identifica con la tarjeta de datos cristalográficos número 01-080-1668 del ICDD [95] que reporta el compuesto CoCr_2O_4 con estructura cúbica centrada en caras, el grupo espacial que la representa es el $\text{Fd}3\text{m}$ con parámetro de red 8.33 \AA . Se observan dos picos de difracción ubicados en $2\theta = 18.2$ y 37.9° que no corresponden a la fase y que no se logró identificarlos.

La celda unitaria de espinelas contiene 8 fórmulas unidad, es decir lleva $8\text{CoCr}_2\text{O}_4$ en esta celda se ocupan 16 sitios octaédricos y 8 tetraédricos; los sitios octaédricos están ocupados por 16 iones Cr^{3+} y los sitios tetraédricos están ocupados por 8 iones Co^{2+} . Corresponde a una espinela normal de color verde-azul

4.1.2 Sistema Co_2CrO_4

La Figura 4.3 muestra los patrones de difracción de CoCr_2O_4 llevado a temperaturas de 900, 1200 y 1400°C por dos horas

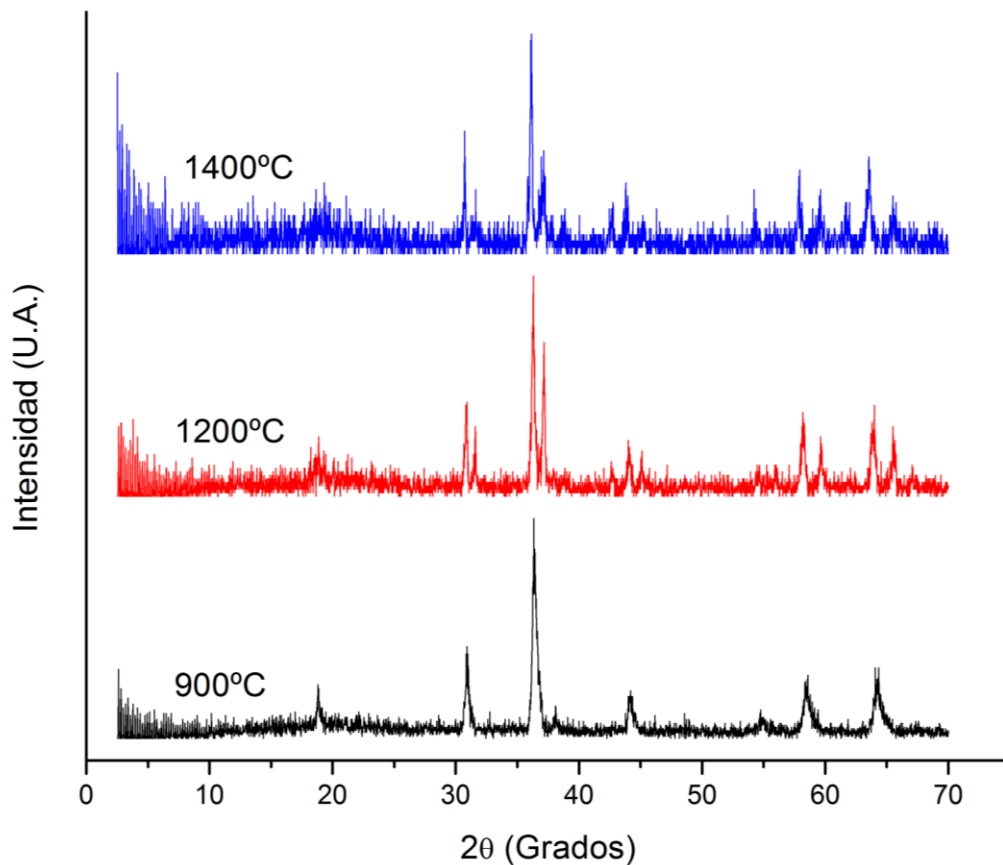


Fig. 4.3.- Patrones de difracción de Co_2CrO_4 a diferentes temperaturas

Se observan patrones de difracción diferentes, es decir que corresponden a compuestos diferentes con sus propias estructuras cristalinas.

La Figura 4.4 muestra el patrón de difracción de Co_2CrO_4 llevado a 900°C con identificación basada en el software Diffracc-Plus del difractómetro de Rayos X.

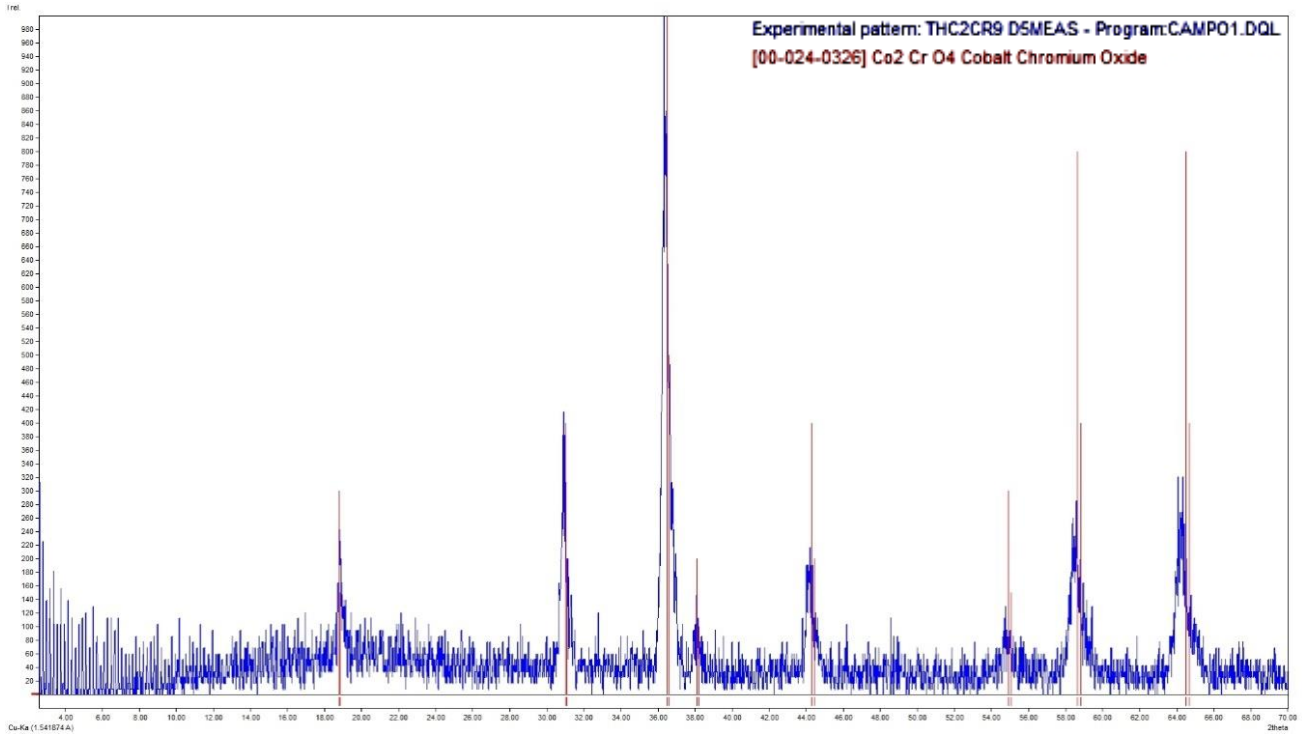


Fig. 4.4. Patrón de difracción de Co_2CrO_4 llevado a 900°C con identificación

El patrón de difracción de la muestra obtenida a 900°C se identifica con la tarjeta de datos cristalográficos número **00-024-0326** como Co_2CrO_4 , con estructura cúbica centrada en caras correspondiente a una espinela normal, con grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ y parámetro de celda unitaria $a = 8.17 \text{ \AA}$. La celda unitaria de espinelas contiene 8 fórmulas unidad, es decir lleva $8\text{Co}_2\text{CrO}_4$ en esta celda se ocupan 16 sitios octaédricos y 8 tetraédricos; los sitios octaédricos están ocupados por 8 iones Cr^{3+} y 8 iones Co^{3+} ; y los sitios tetraédricos están ocupados por 8 iones Co^{2+} .

Los patrones de difracción de las muestras obtenidas a 1200 y 1400°C muestran tener estructuras cristalinas diferentes a la de tipo espinela. A 900°C se obtiene la estructura de espinela, la cual a 1200 y 1400°C se descompone a otras fases cristalinas. Este pigmento es un polvo de color negro.

Se puede afirmar que esta estructura Co_2CrO_4 es menos estable que la estructura de CoCr_2O_4

4.2 Tamaño de cristalito

4.2.1 Sistema CoCr_2O_4

El tamaño de cristalito se calculó mediante la ecuación de Scherrer utilizando el software X Powder [96] para todos los picos de difracción del difractograma.

La Tabla 4.1 muestra el tamaño de cristalito de las muestras llevadas a diferentes temperaturas.

Tabla 4.1. Tamaño de cristalito de CoCr_2O_4 a diferentes temperaturas.

Pigmento	900°C	1200°C	1400°C
CoCr_2O_4	33.71 nm.	35.30 nm.	46.14 nm.

El tamaño de cristalito aumenta conforme aumenta la temperatura, el proceso de crecimiento cristalino involucra difusión de iones, la cual se incrementa con la temperatura.

Este pigmento se obtuvo con tamaños de cristalito ubicados en el régimen de nanoescala, a diferencia del pigmento comercial que posee un tamaño de cristalito de 35 μm .

4.2.2 Sistema Co_2CrO_4

La Tabla 4.2 muestra el tamaño de cristalito de las muestras llevadas a diferentes temperaturas.

Tabla 4.2. Tamaño de cristalito de Co_2CrO_4 llevado a diferentes temperaturas.

Pigmento	900°C	1200°C	1400°C
Co_2CrO_4	29.3 nm.	34.12 nm.	43.24 nm.

Presenta tamaños de cristalito en el régimen de nanoescala.

4.3 Espectros de Absorción de UV-Visible.

4.3.1 Sistema CoCr_2O_4

La Figura 4.5 muestra el espectro de absorción del CoCr_2O_4 llevado a 1400°C .

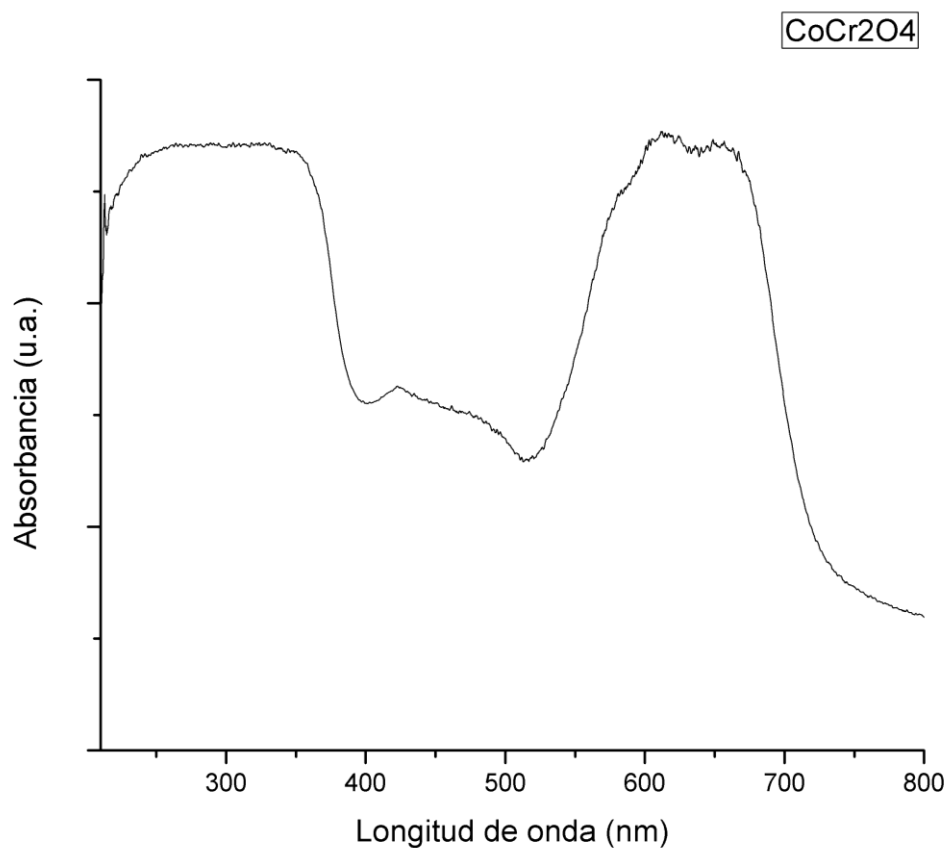


Fig. 4.5 Espectro de absorción del CoCr_2O_4 llevado a 1400°C .

Se observan 5 bandas de absorción con máximos en 340, 410, 560, 620 y 650 nm. Las dos primeras corresponden a las transiciones ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{F})$, ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F})$ del ion Cr^{3+} en sitios octaédricos.

Las otras tres bandas corresponden a las transiciones ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$

${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$, ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ del ion Co^{2+} en sitios tetraédricos.

La banda de mayor intensidad es la ubicada en 620 nm que corresponde a un color rojo dentro del espectro electromagnético, que de acuerdo al disco de colores complementarios (Figura 4.6) corresponde al color azul-verde.

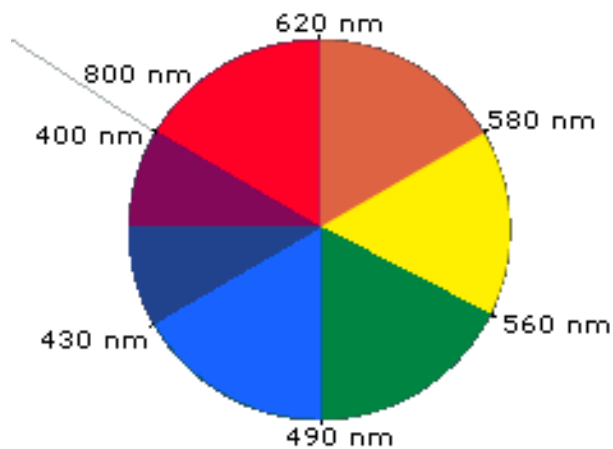


Fig. 4.6. Disco de colores complementarios. Consultado el 18/03/2020 de la URL <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.htm>

4.3.2 Sistema Co_2CrO_4

La Figura 4.7 muestra el espectro de absorción del Co_2Cr_4 llevado a 900°C .

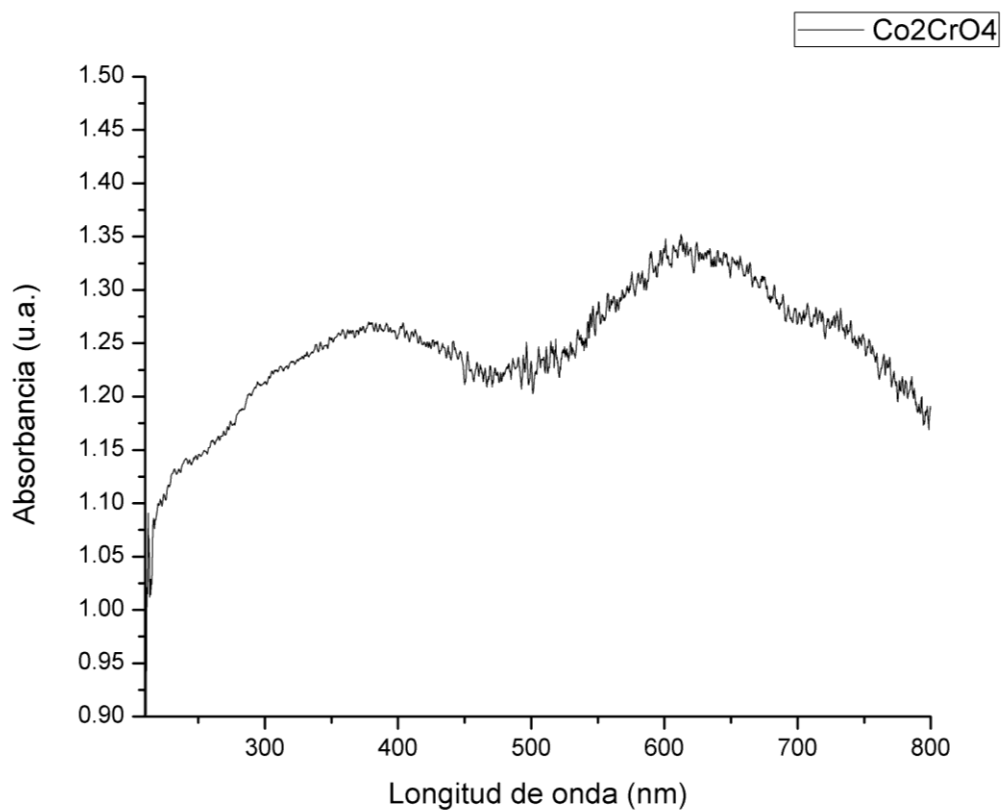


Fig. 4.7 Espectro de absorción del Co_2Cr_4 llevado a 900°C .

Se observan 5 bandas de absorción con máximos ubicados en 390, 480, 510, 605 y 700 nm.

La banda ubicada en 390 nm se asigna a la transición electrónica transiciones ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ del ion Cr^{3+} en sitios octaédricos, las bandas de muy baja intensidad ubicadas en 480 y 510 nm se asignan a las transiciones electrónicas ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3H)$, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3H)$ del ion Co^{3+} en sitios octaédricos. La banda ubicada en 605 nm corresponde a la transición electrónica ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ del ion Co^{2+} en sitios tetraédricos.

La banda ubicada en 700 nm se asigna a la transición electrónica ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$ del ion Cr^{3+} en sitios octaédricos. Estas bandas cubren completamente el espectro visible por lo que el pigmento es de color negro. Este color se debe a la presencia de iones Cr^{3+} en sitios octaédricos.

Este pigmento desarrolla color negro debido a la presencia del ion Co^{3+} en sitios octaédricos.

4.4 Parámetros colorimétricos (CIE)

4.4.1 Sistema $CoCr_2O_4$

La Tabla 4.3 muestra los parámetros del color de este pigmento ($CoCr_2O_4$ llevado a $1400^\circ C$). Se obtuvieron del espectro de absorción utilizando el software CIELab que viene integrado en el espectrofotómetro de UV-Visible.

Tabla 4.3. Parámetros del color del pigmento $CoCr_2O_4$ a $1400^\circ C$

Pigmento	L^*	a^*	b^*
$CoCr_2O_4$	41.5	-27.2	-11.5

El sistema el cual es recomendado por la Comisión Internationale de l'Éclairage (CIE) y que se usa ampliamente es el CIELab system. Consiste de dos ejes perpendiculares a^* y b^* , representan el matiz o el color. El tercer eje es luminosidad representado por L^* perpendicular a los ejes a y b [negro (0) a blanco (100)]. Valores positivos de a^* representan el color rojo y negativos los verdes, mientras valores positivos de b^* representan el color amarillo y negativos el azul.

4.4.2 Sistema Co_2CrO_4

La Tabla 4.4 muestra los parámetros del color de este pigmento (Co_2CrO_4 llevado a 900°C). Se obtuvieron del espectro de absorción utilizando el software CIELab que viene integrado en el espectrofotómetro de UV-Visible

Tabla 4.4. Parámetros del color del pigmento Co_2CrO_4 llevado a 900°C

Pigmento	L^*	a^*	b^*
Co_2CrO_4	18.34	-3.2	2.1

4.5 Imágenes de microscopía electrónica de barrido

4.5.1 Sistema CoCr_2O_4

La Figura 4.8 muestra las imágenes de SEM del pigmento obtenido a 1400°C .

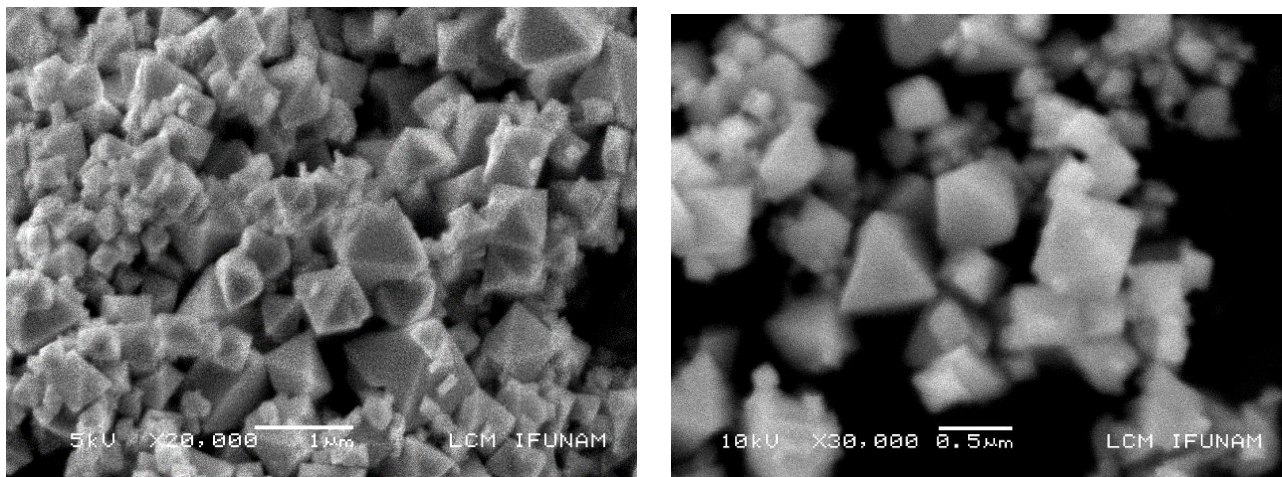


Fig. 4.8. Imágenes de SEM del pigmento CoCr_2O_4 obtenido a 1400°C .

Se observan partículas en forma de octaedros, de varios tamaños, las más pequeñas coinciden con el tamaño de cristalito obtenido mediante la ecuación de Scherrer. Las partículas observadas no presentan gran aglomeración

4.5.2 Sistema Co_2CrO_4

La Figura 4.9 muestra las imágenes de SEM del pigmento obtenido a 900°C .

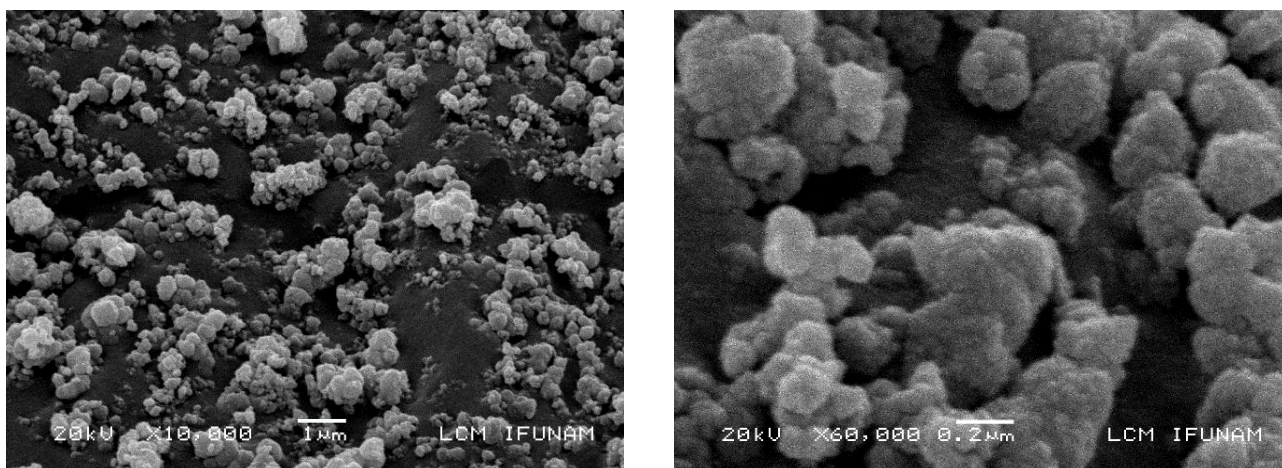


Fig. 4.9. Imágenes de SEM del pigmento Co_2CrO_4 obtenido a 900°C .

Se observan partículas de forma esférica de aproximadamente $0.4 \mu\text{m}$ de diámetro, el tamaño de cristalito coincide con el calculado mediante la ecuación de Scherrer. Las partículas presentan una gran aglomeración.

4.6 Aplicación del pigmento

4.6.1 Sistema CoCr_2O_4

La Figura 4.10 muestra una fotografía normal del pigmento CoCr_2O_4 .

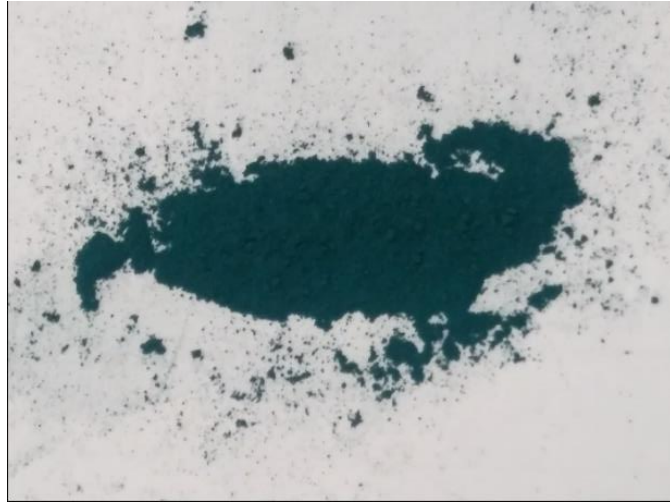


Fig. 4.10. Fotografía del pigmento CoCr_2O_4 .

Se observa un polvo muy fino de color azul-verde.

La Figura 4.11 muestra una fotografía del pigmento aplicado sobre porcelana.



Fig. 4.11 Pigmento CoCr_2O_4 aplicado sobre porcelana.

El pigmento impartió color azul-verde a la porcelana, se puede afirmar que es un buen pigmento ya que su color no cambia al formar la fase vítrea (al mezclarse con el esmalte), además este pigmento es de alta temperatura ya que es estable hasta los 1400°C.

4.6.2 Sistema Co_2CrO_4

La Figura 4.12 muestra una fotografía del pigmento Co_2CrO_4 .



Fig. 4.12. Fotografía del pigmento Co_2CrO_4 .

Este pigmento es un polvo fino de color negro.

La Figura 4.13 muestra una fotografía del pigmento aplicado sobre porcelana.

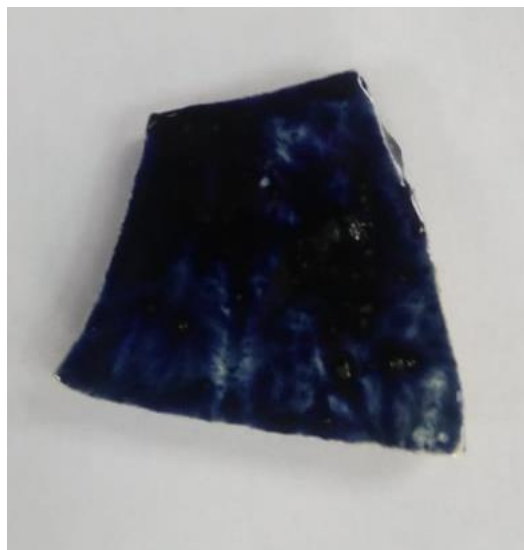


Fig. 4.13. Pigmento Co_2CrO_4 aplicado sobre porcelana.

Este pigmento impartió un color azul intenso o negro-azulado a la porcelana, mostró un buen poder cubriente a esta temperatura (900°C) sin embargo el pigmento era de color negro, pero impartió un color negro-azulado casi azul oscuro, esto le resta calidad, además se puede afirmar que solo es estable a esta temperatura, a temperaturas más elevadas cambia la fase cristalina y cambia su color.

La Tabla 4.5 muestra los resultados finales resumidos.

Tabla 4.5. Tabla Final de resultados

Pigmento	Est. Cristalina	Tam. de Crist. (nm)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Color	Est. Térmica (°C)
CoCr₂O₄	Cúbica centrada en caras.	85.14	620	Azul-verde.	1400 °C
Co₂CrO₄	Cúbica centrada en caras.	29.3	605	Negro	900°C

Conclusiones

El método de co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico resultó ser un buen método para obtener los pigmentos CoCr_2O_4 y Co_2CrO_4 . Para el primero la temperatura de síntesis fue de 1400°C y para el segundo fue de 900°C .

Mediante difracción de rayos X se identificó la composición química de estos pigmentos así como sus estructuras cristalinas. Presentaron fases cristalinas únicas, es decir no apareció otra fase cristalina, con tamaños de cristalito ubicados en el régimen de nanoescala.

Los espectros de absorción mostraron bandas asignadas a las transiciones electrónicas de los tres iones presentes en estas estructuras. Fue posible determinar el color de estos pigmentos mediante los espectros con los parámetros colorimétricos del método CIE.

Utilizando el método SEM se pudo determinar la morfología de los pigmentos, el pigmento CoCr_2O_4 presentó partículas con geometría octaédrica y con tamaños de partícula ubicados al nivel de nanoescala y sin aglomeración. Las partículas del pigmento Co_2CrO_4 presentaron forma esférica y con tamaño de partícula igual en nanoescala, a diferencia del otro pigmento, se observa una gran aglomeración.

Se puede afirmar que el pigmento CoCr_2O_4 es un buen pigmento de alta temperatura que imparte su mismo color a los productos que va a colorear, no así el pigmento Co_2CrO_4 que no imparte su mismo color, y no es de alta temperatura.

Referencias

- [1] Kriznar, A., Hofler, J., Ruiz-Conde, A., & Sanchez-Soto, P. J. (2007). Archaeometric characterization of pigments and mortars from Gothic wall paintings (13-15th Centuries). pp 25-30.
- [2] Buxbaum, G., & Pfaff, G. (2005). Industrial Inorganic Pigments. Germany: Wiley-VCH, pp. 13-15.
- [3] Völz, H. G., & al., e. (2006). Inorganic Pigments. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, p. 56.
- [4] Smith, H. M. (2002). High performance pigments. High Performance Pigments, p 19.
- [5] E. Hartmunt, Inorganic coloured pigments today. (1992). Vincentz Hannover. pp 75-77.
- [6] P. M. T. Cavalcantea, M. Dondi, G. Guarini, F. Barrosa, A. B. d. Luza (2007). Dyes Pigments. (74), pp 26-33.
- [7] Buxbaum, G., & Pfaff, G. (2005). Industrial Inorganic Pigments. Germany: Wiley-VCH, pp. 20-28.
- [8] D. Association, (1982). Classification and Chemical Description of the Mixed Metal Oxide Inorganic Colored Pigments. DCMA. Washington. pp 10-15.
- [9] Colombo, P., Brusatin, G., Bernardo, E., & Scarinci, G. (2003). Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 7, pp 225–239.
- [10] NOM-005-SSA1-1993, Salud Ambiental. Pigmentos de cromato de plomo y de cromomolibdato de plomo, extracción y determinación de plomo soluble.
- [11] Cullinane Jr., M. J., Jones, L. W., & Malone, P. G. (1986). Handbook for Stabilization/Solidification of Hazardous Wastes. (U.S. Environmental Protection Agency, Ed.). Cincinnati, Ohio. pp 55.
- [12] Trezza, M. A., & Scian, A. N. (2007). Waste with chrome in the Portland cement clinker production. J. Hazard. Mater., 147, pp 188–196.
- [13] Reife, A., & Freeman, H. S. (Eds.). (1996). Environmental chemistry of dyes and

- pigments. John Wiley & Sons. pp 96-101.
- [14] Reife, A., & Freeman, H. S. (2000). Pollution Friedlander, S. K. Smoke, dust, and haze. New York: Oxford University Press. pp 36-44.
- [15] Prevention in the Production of Dyes and Pigments. Textile Chemist & Colorist & American Dyestuff Reporter, 32(1). pp 175-179.
- [16] Libuś, W. (1964). On the formation of tetrahedral cobalt (II) complexes in solutions. In Theory and Structure of Complex Compounds. Pergamon. pp. 537-550.
- [17] Teoría del campo cristalino. Huheey J. E. (1997). Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad (4ª ed). México D.F: Oxford University Press pp 26-29.
- [18] Teoría del campo cristalino. Huheey J. E. (1997). Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad (4ª ed). México D.F: Oxford University Press pp 30-33.
- [19] B.F.G. Jhonson, (1997), Inorganic Chemistry, Chemistry of Transition Elements. Royal Society of Chemistry. Reino Unido, pp 22-28.
- [20] R.G. Burns. (1993). Mineralogical Applications of Crystal Field Theory, Cambridge University Press, Cambridge. pp 16-22.
- [21] B.F.G. Jhonson, (1997), Inorganic Chemistry, Chemistry of Transition Elements. Royal Society of Chemistry. Reino Unido, pp 10-19.
- [22] B.F.G. Jhonson, (1997), Inorganic Chemistry, Chemistry of Transition Elements. Royal Society of Chemistry. Reino Unido, pp 2-8.
- [23] Miessler, G. L. and Tarr, D. A. (2003) Inorganic Chemistry 3rd edition, New Jersey: Pearson Prentice Hall. pp 40-41.
- [24] Teoría del campo cristalino. Huheey J. E. (1997). Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad (4ª ed). México D.F: Oxford University Press pp 36-39.
- [25] Huheey J.E. Espectros electrónicos de los complejos. (1997). Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad. (4ª ed.). México D.F: Oxford University Press. pp 105-110.
- [26] R.G. Burns. (1993). Mineralogical Applications of Crystal Field Theory, Cambridge

- University Press, Cambridge. pp 8-10.
- [27] Teoría del campo cristalino. Huheey J. E. (1997). *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad* (4ª ed). México D.F: Oxford University Press pp 32-36.
- [28] B.F.G. Jhonson, (1997), *Inorganic Chemistry, Chemistry of Transition Elements*. Royal Society of Chemistry. Reino Unido. pp 1-12.
- [29] Miessler, G. L. and Tarr, D. A. (2003) *Inorganic Chemistry* 3rd edition, New Jersey: Pearson Prentice Hall. pp 45-55.
- [30] Libuś, W. (1964). On the formation of tetrahedral cobalt (II) complexes in solutions. In *Theory and Structure of Complex Compounds*. Pergamon. pp. 537-550.
- [31] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its Applications*. Sheffield: John Wiley & Sons, Inc. pp. 210-215.
- [32] Tanabe, Yukito; Sugano, Satoru (1954). "On the absorption spectra of complex ions I". *Journal of the Physical Society of Japan* 9 (5). pp 753–766.
- [33] R.G. Burns. (1993). *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*, Cambridge University Press, Cambridge. pp 22-26.
- [34] R.G. Burns. (1993). *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*, Cambridge University Press, Cambridge. pp 16-20.
- [35] R.G. Burns. (1993). *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*, Cambridge University Press, Cambridge. pp 30-38.
- [36] Al-Mamun, M., Su, X., Zhang, H., Yin, H., Liu, P., Yang, H.,... & Zhao, H. (2016). Strongly coupled CoCr_2O_4 /carbon nanosheets as high performance electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Small*, 12(21). pp 2866-2871.
- [37] Mączka, M., Ptak, M., Kurnatowska, M., & Hanuza, J. (2013). Synthesis, phonon and optical properties of nanosized CoCr_2O_4 . *Materials Chemistry and Physics*, 138(2-3). pp 682-688.
- [38] Li, S., Zhao, G., Bi, H., Huang, Z., Lai, H., Gai, R., & Du, Y. (2006). Synthesis and anomalous magnetic properties of CoCr_2O_4 nanocrystallites with lattice distortion. *Journal*

of magnetism and magnetic materials, 305(2). pp 448-451.

- [39] Manoharan, S. S., & Patil, K. C. (1992). Combustion synthesis of metal chromite powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(4). pp 1012-1015.
- [40] Edrissi, M., & Keshavarz, A. R. (2012). Synthesis of cobalt chromite nanoparticles by thermolysis of mixed Cr³⁺ and Co²⁺ chelates of 2-mercaptopyridin N-oxide. *Nano-Micro Letters*, 4(2). pp 83-89.
- [41] Abbasi, A., Hamadani, M., Salavati-Niasari, M., & Mazhari, M. P. (2017). Hydrothermal synthesis, characterization and photo degradation of organic pollutants of CoCr₂O₄/Ag nanostructure and thermal stability of epoxy acrylate nanocomposite. *Advanced Powder Technology*, 28(10). pp 2756-2765.
- [42] Cui, H., Zayat, M., & Levy, D. (2005). Sol-gel synthesis of nanoscaled spinels using propylene oxide as a gelation agent. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 35(3). pp 175-181.
- [43] Jasaitis, D., Beganskienė, A., Senvaitienė, J., Kareiva, A., Ramanauskas, R., & Juškėnas, R. (2011). Sol-gel synthesis and characterization of cobalt chromium spinel CoCr. *chemija*, 22(2). pp 125-130.
- [44] Han, A. J., Ye, M. Q., Zhang, Z. M., Liao, J. J., & Li, N. (2013). Crystal structure and optical properties of CoCr₂O₄-NiCr₂O₄ solid solutions prepared by low-temperature combustion synthesis method. In *Advanced materials Research* 10 (616). Trans Tech Publications. pp. 1877-1881.
- [45] Betancur-Granados, N., & Restrepo-Baena, O. J. (2017). Flame spray pyrolysis synthesis of ceramic nanopigments CoCr₂O₄: The effect of key variables. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(15). pp 5051-5056.
- [46] Al-Mamun, M., Su, X., Zhang, H., Yin, H., Liu, P., Yang, H.,...& Zhao, H. (2016). Strongly coupled CoCr₂O₄/carbon nanosheets as high performance electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Small*, 12(21). pp 2866-2871.
- [47] Zhou, Q., Wang, J., Zheng, R., Gong, Y., & Lin, J. (2018). One-step mild synthesis of Mn-based spinel MnII CrIII₂O₄/MnII MnIII₂O₄/C and Co-based spinel CoCr₂O₄/C

- nanoparticles as battery-type electrodes for high-performance supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 283. pp 197-211.
- [48] Koroleva, L. F. (2004). Synthesis of spinel-based ceramic pigments from hydroxycarbonates. *Glass and Ceramics*, 61(9-10). pp 299-302.
- [49] Kumar, D., Mohanty, P., Singh, V. P., Galivarapu, J. K., Banerjee, A., Ganesan, V., & Rath, C. (2014). Tuning of magnetic transition temperatures in nanoparticles of CoCr_2O_4 multiferroic by B-site mixing. *Materials Research Bulletin*, 54(325). pp 78-83.
- [50] Kazemizadeh, Z., Bahrami, Z., Khodadadi, A., & Nazari, F. (2015). Catalytic Removal of Methane Over Cobalt Chromite (CoCr_2O_4) Nanospinel for CNG Vehicles. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11(4). pp 275-280.
- [51] Chamyani, S., Salehirad, A., Oroujzadeh, N., & Fateh, D. S. (2018). Effect of fuel type on structural and physicochemical properties of solution combustion synthesized CoCr_2O_4 ceramic pigment nanoparticles. *Ceramics International*, 44(7). pp 7754-7760.
- [52] Yazdanbakhsh, M., Khosravi, I., Mashhoori, M. S., Rahimizadeh, M., Shiri, A., & Bakavoli, M. (2012). Synthesis, characterization and application of nano-sized Co_2CrO_4 spinel catalyst for selective oxidation of sulfides to sulfoxides. *Materials Research Bulletin*, 47(2). pp 413-418.
- [53] Lin, J. Y., Shao, L., Si, F. Z., Liu, S. B., Fu, X. Z., & Luo, J. L. (2018). Co_2CrO_4 nanopowders as an anode catalyst for simultaneous conversion of ethane to ethylene and power in proton-conducting fuel cell reactors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(8). pp 4165-4171.
- [54] Pechenyuk, S. I., Domonov, D. P., & Belyaevskii, A. T. (2008). Thermolysis of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 53(8). pp 1221-1226.
- [55] K.E.Sickafus, J.M.Wills. (1999). "Structure of spinel" *J.Am.Ceram.Soc.* 82(12). pp 3279-3292.
- [56] Tamhankar, S. S., & Doraiswamy, L. K. (1979). Analysis of solid-solid reactions: A review. *AIChE J*, 25(4). pp 561-582.
- [57] Chen, Z., Shi, E., Li, W., Zheng, Y., & Zhong, W. (2002). Hydrothermal synthesis and

- optical property of nano-sized CoAl_2O_4 pigment. *Materials Letters*, 55(5). pp 281-284.
- [58] Tamhankar, S. S., & Doraiswamy, L. K. (1979). Analysis of solid-solid reactions: A review. *AIChE J*, 25(4). pp 500-512.
- [59] Pechenyuk, S. I., Domonov, D. P., & Belyaevskii, A. T. (2008). Thermolysis of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 53(8). pp 1221-1226.
- [60] K.E.Sickafus, J.M.Wills. (1999). "Structure of spinel" *J. Am. Ceram. Soc.* 82(12). pp 3279-3292.
- [61] Buxbaum, G., & Pfaff, G. (2005). *Industrial Inorganic Pigments*. Germany: Wiley-VCH, pp. 45-47.
- [62] Aruna, S. T., Ghosh, S., & Patil, K. C. (2001). Combustion synthesis and properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ red ceramic pigments. *International journal of inorganic materials*, 3(4-5). pp 387-392.
- [63] Buxbaum, G., & Pfaff, G. (2005). *Industrial Inorganic Pigments*. Germany: Wiley-VCH, pp. 45-47
- [64] Merzhanov, A. G. (1992). SHS technology. *Advanced materials*, 4(4), pp 294-295.
- [65] Patil, K. C., Aruna, S. T., & Ekambaram, S. (1997). Combustion synthesis. *Current opinion in solid state and materials science*, 2(2), pp 158-165.
- [66] Skoog, D. A., West, D. M., Holer, F. J., & Crouch, S. R. (2000). *Fundamentos de Química Analítica* (9th ed.). México: CENGAGE Learning. pp 120-122.
- [67] De Jong, K. P. (Ed.). (2009). *Synthesis of solid catalysts*. John Wiley & Sons. pp 155-160.
- [68] Richardson, J. T. (2013). *Principles of catalyst development*. Springer. pp 140-157.
- [69] Ertl, G., Knözinger, H., & Weitkamp, J. (Eds.). (1997). *Handbook of heterogeneous catalysis*. pp 1325-1331.
- [70] Bartholomew, C. H., & Farrauto, R. J. (2011). *Fundamentals of industrial catalytic processes*. John Wiley & Sons. pp 159-163.

- [71] Andrew, S. P. S. (1981). Theory and practice of the formulation of heterogeneous catalysts. *Chemical Engineering Science*, 36(9). pp 1431-1445.
- [72] Koroleva, L. F. (2004). Synthesis of spinel-based ceramic pigments from hydroxycarbonates. *Glass and Ceramics*, 61(9-10). pp 299-302.
- [73] Kumar, D., Mohanty, P., Singh, V. P., Galivarapu, J. K., Banerjee, A., Ganesan, V., & Rath, C. (2014). Tuning of magnetic transition temperatures in nanoparticles of CoCr_2O_4 multiferroic by B-site mixing. *Materials Research Bulletin*, 33(8). pp 54, 78-83.
- [74] Skoog, D. A., West, D. M., Holer, F. J., & Crouch, S. R. (2000). *Fundamentos de Química Analítica* (9th ed.). México: CENGAGE Learning pp 122-127.
- [75] Buxbaum, G., & Pfaff, G. (2005). *Industrial Inorganic Pigments*. Germany: Wiley-VCH, pp. 22-25.
- [76] Maczka, M., Ptak, M., Kurnatowska, M., & Hanuza, J. (2013). Synthesis, phonon and optical properties of nanosized CoCr_2O_4 . *Mater. Chem. Phys.*, 29(138). pp 682–688.
- [77] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its Applications*. Sheffield: John Wiley & Sons, Inc. pp. 404.
- [78] Echlin P. (2009) *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer, New York. pp 82.
- [79] Goldstein J.I., Newbury D.E., Joy D.C., Lyman C.E., Echlin P., E.Lifshin, Sawyer L., Michael J. (2007) *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, New York. (3° Ed) pp 59-63.
- [80] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its Applications*. Sheffield: John Wiley & Sons, Inc. pp. 408.
- [81] B. Henderson y G. Imbusch. (1989) *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Londres: Clarendon Press. pp 78-90.
- [82] B. Henderson y G. (1989). Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Londres: Clarendon Press, pp 66-77.
- [83] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its Applications*. Sheffield: John Wiley

- & Sons, Inc. pp. 206-210.
- [84] A.B.P. Lever. (1989). *Inorganic Electronic Spectroscopy*. (2nd Ed). Elsevier, Amsterdam. pp 235-241.
- [85] Buxbaum, G., & Pfaff, G. (2005). *Industrial Inorganic Pigments*. Germany: Wiley-VCH, pp. 22-25.
- [86] Malacara, D. (2003). *Color vision and colorimetry: theory and applications*. Color Research & Application: Endorsed by Inter-Society Color Council, The Colour Group (Great Britain), Canadian Society for Color, Color Science Association of Japan, Dutch Society for the Study of Color, The Swedish Colour Centre Foundation, Colour Society of Australia, Centre Français de la Couleur, 28(1), pp 77-78.
- [87] Malacara, D. (2011). *Color vision and colorimetry: theory and applications*. Bellingham, WA: SPIE. pp 25-29.
- [88] Malacara, D. (2011). *Color vision and colorimetry: theory and applications*. Bellingham, WA: SPIE. pp 33-41.
- [89] Koenderink, J. J. (2010). *Color for the Sciences*. The MIT Press. pp 28-30.
- [90] Judd, D. B. (1961). Maxwell and Mordem Colorimetry. *The Journal of Photographic Science*, 9(6), pp 341-352.
- [91] Kilic, K., OnalUlsoy, B., Yildirim, M., &HakkiBoyac, I. (2007). Scanner-based color measurement in L* a* b* format with artificial neural networks (ANN). *Food Research Technology*. 36 (226). pp 121–126.
- [92] Yazdanbakhsh, M., Khosravi, I., Mashhoori, M. S., Rahimizadeh, M., Shiri, A., &Bakavoli, M. (2012). Synthesis, characterization and application of nano-sized Co₂CrO₄ spinel catalyst for selective oxidation of sulfides to sulfoxides. *Materials Research Bulletin*, 47(2). pp 413-418.
- [93] Echlin P. (2009) *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer, New York. pp 90.
- [94] Lin, J. Y., Shao, L., Si, F. Z., Liu, S. B., Fu, X. Z., &Luo, J. L. (2018). Co₂CrO₄ nanopowders as an anode catalyst for simultaneous conversion of ethane to ethylene and power in proton-conducting fuel cell reactors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(8).

pp 4165-4171.

- [95] Echlin P. (2009) Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer, New York. pp 90
- [96] West, A. R. (2014). Solid State Chemistry and its Applications. Sheffield: John Wiley & Sons, Inc. pp. 405.

Anexo 1. Cálculos estequiométricos

A. 1.1. Sistema CoCr₂O₄

Reacción por co-precipitación:

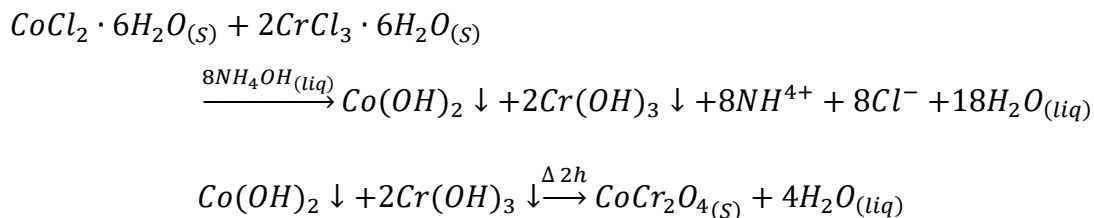


Tabla A 1.1 Pesos moleculares de los elementos que componen el sistema de trabajo
(Método de Coprecipitación)

Elemento	MM (g/mol)
Cr	51.996
Co	58.933
O	15.999
H	1.007

De acuerdo con la Tabla A 1.1, el compuesto CoCr₂O₄ tiene un peso molecular de 226.923 g/mol. Se sintetizó 1 g del compuesto en cuestión, para lo cual se realizaron los siguientes cálculos, por medio de los cuales se determinaron las cantidades a emplear de cada uno de los reactivos de partida.

$$\begin{aligned}
 1 \text{ g } CoCr_2O_4 &\left[\frac{1 \text{ mol } CoCr_2O_4}{226.923 \text{ g } CoCr_2O_4} \right] \left[\frac{1 \text{ mol } CoCl_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol } CoCr_2O_4} \right] \left[\frac{237.933 \text{ g RP } CoCl_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol } CoCl_2 \cdot 6H_2O} \right] \\
 &\left[\frac{100 \text{ g RA } CoCl_2 \cdot 6H_2O}{99.6 \text{ g RP } CoCl_2 \cdot 6H_2O} \right] = 1.052 \text{ g } CoCl_2 \cdot 6H_2O
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1 \text{ g } CoCr_2O_4 &\left[\frac{1 \text{ mol } CoCr_2O_4}{203.843 \text{ g } CoCr_2O_4} \right] \left[\frac{2 \text{ mol } CrCl_3 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol } CoCr_2O_4} \right] \left[\frac{266.45 \text{ g RP } CrCl_3 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol } CrCl_3 \cdot 6H_2O} \right] \\
 &\left[\frac{100 \text{ g RA } CrCl_3 \cdot 6H_2O}{99.6 \text{ g RP } CrCl_3 \cdot 6H_2O} \right] = 2.624 \text{ g } CrCl_3 \cdot 6H_2O
 \end{aligned}$$

A.1.2. Sistema Co₂CrO₄

Reacción por co-precipitación:

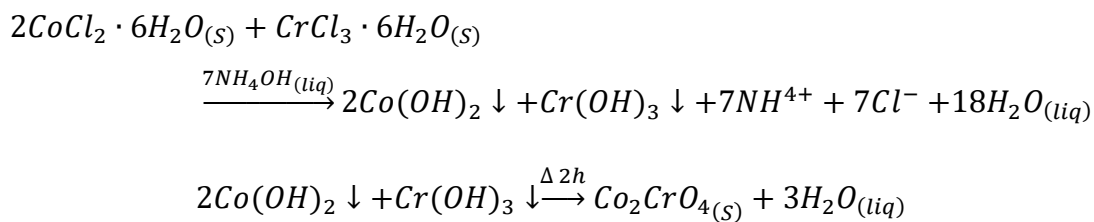


Tabla A 1.2 Pesos moleculares de los elementos que componen el sistema de trabajo
(Método de Coprecipitación)

Elemento	MM (g/mol)
Cr	51.996
Co	58.933
O	15.999
H	1.007

De acuerdo con la Tabla A 1.2, el compuesto Co₂CrO₄ tiene un peso molecular de 23397.8 g/mol. Se sintetizó 1 g del compuesto en cuestión, para lo cual se realizaron los siguientes cálculos, por medio de los cuales se determinaron las cantidades a emplear de cada uno de los reactivos de partida.

$$1 \text{ g } Co_2CrO_4 \left[\frac{1 \text{ mol } Co_2CrO_4}{226.923 \text{ g } Co_2CrO_4} \right] \left[\frac{2 \text{ mol } CoCl_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol } Co_2CrO_4} \right] \left[\frac{237.933 \text{ g RP } CoCl_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol } CoCl_2 \cdot 6H_2O} \right]$$

$$\left[\frac{100 \text{ g RA } CoCl_2 \cdot 6H_2O}{99.6 \text{ g RP } CoCl_2 \cdot 6H_2O} \right] = 2.105 \text{ g } CoCl_2 \cdot 6H_2O$$

$$1 \text{ g } Co_2CrO_4 \left[\frac{1 \text{ mol } Co_2CrO_4}{203.843 \text{ g } Co_2CrO_4} \right] \left[\frac{1 \text{ mol } CrCl_3 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol } Co_2CrO_4} \right] \left[\frac{266.45 \text{ g RP } CrCl_3 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol } CrCl_3 \cdot 6H_2O} \right]$$

$$\left[\frac{100 \text{ g RA } CrCl_3 \cdot 6H_2O}{99.6 \text{ g RP } CrCl_3 \cdot 6H_2O} \right] = 1.3123 \text{ g } CrCl_3 \cdot 6H_2O$$

Anexo 2. Tarjetas de datos cristalográficos de CoCr₂O₄ y Co₂CrO₄.

A. 2.1 Tarjeta CoCr₂O₄

01-080-1668

Jan 28, 2020 4:23 PM(ma)

Status Alternate QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Co Cr₂ O₄
 Empirical Formula: Co Cr₂O₄ Weight %: Co25.97Cr45.83O28.20 Atomic %: Co14.29 Cr28.57 O57.14
 ANX: AB2X₄ Compound Name: CobaltChromiumOxide Mineral Name: Cochromite,syn
 Common Name: cobalt dichromium oxide
 Radiation: CuKα : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/c:4.56

SYS: Cubic SPGR: Fd-3m(227)
 Author's Cell [AuthCella: 8.333(1)Å AuthCellVol: 578.63Å³ AuthCellZ: 8.00 AuthCellMolVol: 72.33
 Density [Dcalc: 5.21g/cm³ Dstruc: 5.21g/cm³ SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0002,30)
 Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned byICDDeditor) R-factor:0.014
 Space Group: Fd-3m(227) Molecular Weight:226.92
 Crystal Data [XtlCell a: 8.333Å XtlCellb: 8.333Å XtlCellc: 8.333Å XtlCell: 90.00° XtlCell: 90.00°
 XtlCell: 90.00° XtlCellVol: 578.63Å³ XtlCell Z: 8.00] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.000 c/b: 1.000]
 Reduced Cell [RedCell a: 5.892Å RedCellb: 5.892Å RedCellc: 5.892Å RedCell: 60.00°
 RedCell:60.00° RedCell: 60.00° RedCell Vol: 144.66Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: cF56.00

Subfile(s): Common Phase, Alternate Pattern, ICSD Pattern, Inorganic, Mineral Related (Mineral , Synthetic)

EntryDate: 07/27/2010 Last Modification Date:01/17/2013

References:

Type DOI Reference

Primary Reference Calculated from ICSD using POWD-12++ (2004).
 Structure "Study of Germanium spinels (Part 3)". Hirota, K., Inoue, T., Mochida, N., Ohtsuka, A. Nippon SeramikkusuKyokaiGakujutsuRonbunshi 98, 976 (1990).

DatabaseComments: ANX: AB2X₄. Analysis: Co1 Cr2 O4. Formula from original source: Co Cr₂ O₄. ICSD Collection Code: 69503. Wyckoff Sequence: e d a(FD3-MS). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (34) - 01-080-1668 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
18.4261	4.811060	136	1	1	1		74.6236	1.270770	62	5	3	3		111.5396	0.931658	17	8	4	0	
30.3125	2.946160	330	2	2	0		75.6364	1.256250	27	6	2	2		114.7343	0.914666	3	9	1	1	
35.7065	2.512490	999	3	1	1		79.6473	1.202760	18	4	4	4		115.8172	0.909205	1	8	4	2	
37.3515	2.405530	73	2	2	2		82.6205	1.166850	7	7	1	1		120.2556	0.888301	4	6	6	4	
43.4003	2.083250	200	4	0	0		87.5360	1.113540	27	6	4	2		123.7194	0.873536	36	9	3	1	
47.5223	1.911720	1	3	3	1		90.4742	1.084860	80	7	3	1		129.8347	0.850483	61	8	4	4	
53.8530	1.700970	84	4	2	2		95.3768	1.041630	30	8	0	0		133.7761	0.837498	2	9	3	3	
57.4123	1.603690	298	5	1	1		98.3361	1.018040	1	7	3	3		141.0129	0.817118	13	8	6	2	
63.0545	1.473080	341	4	4	0		99.3279	1.010520	1	6	4	4		145.9505	0.805582	45	9	5	1	
66.3048	1.408530	10	5	3	1		103.3225	0.982053	12	8	2	2		147.7413	0.801843	12	10	2	2	
67.3698	1.388830	1	4	4	2		106.3616	0.962212	45	7	5	1								
71.5532	1.317560	24	6	2	0		107.3847	0.955861	11	6	6	2								

A. 2.2 Tarjeta Co₂CrO₄

00-024-0326

Jan 28, 2020 4:21 PM(ma)

Status Primary QM: Blank Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Co₂ Cr O₄ Empirical
Formula: Co₂ CrO₄ Weight %: Co50.40Cr22.23O27.37 Atomic %: Co28.57 Cr14.29 O57.14
Compound Name: Cobalt ChromiumOxide

Radiation: CuK α : 1.5418Å Filter: NiBeta Intensity:Visual

SY: Cubic SPGR: Fd-3m(227) Author's Cell [AuthCella: 8.17Å AuthCell Vol: 545.34Å³
JSS/FOM: F(12) =8.2(0.063,23) Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDDeditor)

Space Group: Fd-3m (227) Molecular Weight: 233.86

Crystal Data [XtlCell a: 8.170Å XtlCell b: 8.170Å XtlCell c: 8.170Å XtlCell :90.00° XtlCell : 90.00°

XtlCell :90.00° XtlCell Vol: 545.34Å³] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.000 c/b: 1.000] Reduced Cell [RedCell
a: 5.777Å RedCell b: 5.777Å RedCell c: 5.777Å RedCell : 60.00° RedCell : 60.00° RedCell : 60.00° RedCell Vol:
136.33Å³]

Crystal (SymmetryAllowed): Centrosymmetric

Pearson: cF? Prototype Structure: MgAl₂O₄ Prototype Structure (Alpha Order): Al₂ MgO₄

Subfile(s): PrimaryPattern,Inorganic Last ModificationDate: 01/11/2013 Cross-Ref PDF #'s:04-006-7186

References:

Type	DOI	Reference
PrimaryReference		Hanck, Laitinen. J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 63(1971).

Database Comments: General Comments: Better agreement is obtained using a=8.18. Unit Cell Data Source: PowderDiffraction.

d-Spacings (12) - 00-024-0326 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

<u>2</u>	<u>d(Å)</u>	<u>l</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	*	<u>2</u>	<u>d(Å)</u>	<u>l</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	*	<u>2</u>	<u>d(Å)</u>	<u>l</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	*
18.7848	4.720000	30	1	1	1		44.3001	2.043000	40	4	0	0		76.2977	1.247000	10	5	3	3	
30.9931	2.883000	40	2	2	0		54.8994	1.671000	30	4	2	2		92.8759	1.063000	10	7	3	1	
36.4949	2.460000	100	3	1	1		58.6402	1.573000	80	5	1	1		97.8236	1.022000	5	8	0	0	
38.0996	2.360000	20	2	2	2		64.4757	1.444000	80	4	4	0		109.2821	0.944500	5	7	5	1	

