



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

SINTESIS DE PIGMENTOS DE $ZrSiO_4$ Fe POR
COPRECIPITACION

T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

NIEVES LOPEZ VELASCO



MEXICO, D. F.

1999.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

270855



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.

SINTESIS DE PIGMENTOS DE $ZrSiO_4$ -Fe
POR COPRECIPITACION

Jurado Asignado:

Presidente: Prof. CIRA PIÑA PEREZ
Vocal: Prof. MERCEDES MEIJUERO MOROSINI
Secretario: Prof. JOSE MARTIN ENRIQUE CARRETO CORTES
1er. Suplente Prof. MARGARITA CHAVEZ MARTINEZ
2do. Suplente Prof. JOSE GUADALUPE PEREZ RAMIREZ

Sitio donde se desarrollo el tema:

Dpto. de Química Inorgánica y Nuclear,
División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

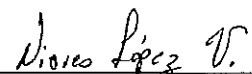
Asesor: M. en C. José Martín Enrique Carreto Cortés



Supervisor Técnico: Q.A. Marisela Olgúin Martínez



Sustentante: Nieves López Velasco



A

Cristina y Florencio

Gracias

Gracias

Por este momento

AGRADECIMIENTOS TECNICOS

Al M. Enrique Carreto Cortés, gracias por el apoyo profesional, su paciencia y dedicación que hicieron que concluyera una de las más deseadas metas.

A la Dra. Cira Piña por las facilidades proporcionadas para la realización de este trabajo, así como por sus valiosos comentarios.

Al Dr. Enello Torres de la Universidad de la Habana, Cuba por el apoyo técnico para la realización de los análisis Calorimétricos.

A la Q. I. Cecilia Salcedo Luna del Laboratorio de Rayos-X para polvos de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), de la Facultad de Química UNAM por el apoyo técnico brindado en la realización de este trabajo.

A la M. Mercedes Mejuero por sus valiosos comentarios técnicos en la realización de la aplicación del pigmento.

A la Q. Elba Quiroz Castro, gracias su valioso apoyo técnico en el Laboratorio de Q.I. para la realización del análisis espectroscópico.

Al Ing. Martín Parra García, gracias por el apoyo brindado durante la realización de este trabajo.

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
Capítulo I	4
ANTECEDENTES	
Pigmentos de Zircón	4
Color	6
Teoría del Campo Cristalino	9
Pigmentos	12
Clasificación de los Pigmentos Cerámicos	15
Difracción de Rayos X, por el Método de Polvos	17
a) Rayos-X	
b) Ley de Bragg	
Técnicas Calorimétricas:	23
a) Análisis Térmico Diferencial (ATD).	
b) Análisis Térmico Gravimétrico (ATG).	
Óxidos	30
Diagramas de Fase	33

Capítulo II 37

Parte Experimental 37

Preparación de muestras:

- a) Método cerámico
- b) Método por coprecipitación

Capítulo III 42

Resultados y Conclusiones

Análisis de Rayos X por el Método de Polvos 42

Método Cerámico 42

Método por Coprecipitación 45

a) Técnicas Calorimétricas (ATG y ATD)

b) Análisis de los Pigmentos por Reflectancia Difusa

Conclusiones 55

Bibliografía 57

INTRODUCCION

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

Un pigmento cerámico debe tener tres propiedades importantes: estabilidad a altas temperaturas, resistencia a la disolución en medios corrosivos y tener fuerza tintorial. Estos requerimientos limitan a los pigmentos cerámicos a un número muy pequeño de sistemas refractarios (1,2).

Los pigmentos cerámicos basados en el zircon, $ZrSiO_4$, han sido de gran importancia debido a que este material cumple con los requisitos de estabilidad que se desean en la obtención de todo pigmento de alta temperatura, puesto que no se disuelven fácilmente en el medio en que se encuentran además de presentar una alta estabilidad tintorial.

En la síntesis de estos materiales es frecuente el uso de mineralizadores, catalizadores o ligas, que tienen como función disminuir la temperatura de formación además de estabilizar los diferentes sistemas que se forman con este tipo de estructura, como lo son zircón-V, zircón-Pr y zircón-Fe. Otra característica de los materiales pigmentantes que presenta esta estructura es que, al añadir diferentes impurezas, así como concentraciones de éstas, se obtienen pigmentos con diferentes colores y tonalidades. Particularmente, los pigmentos con impurezas de hierro, sintetizados por el método cerámico; toman colores rosas o corales con diferentes tonalidades, según se varíe el porcentaje de hierro.

En el presente trabajo se reporta la síntesis de los pigmentos rosas de zircón-Fe sintetizados por el método cerámico y mediante un método no convencional en pigmentos, basado en la obtención de precipitados, los cuales incrementan la reactividad y rendimiento del sistema debido a que se tienen partículas más pequeñas que las obtenidas por el método de estado sólido (método cerámico).

OBJETIVOS

Los objetivos planteados en este trabajo son los siguientes: primero, realizar un estudio sistemático para encontrar las condiciones de síntesis y estabilidad térmica de los pigmentos cerámicos de $ZrSiO_4 - Fe$ a partir de polvos amorfos obtenidos por el método de coprecipitación, y segundo la posibilidad de determinar como se incorpora el Fe_2O_3 en la estructura cristalina del zircón para ser utilizado como pigmentos cerámicos

CAPITULO I

CAPITULO I

ANTECEDENTES

PIGMENTOS DE ZIRCON

La publicación de una patente en el año de 1948 sobre el pigmento conocido como azul-vanadio abrió un nuevo horizonte en el campo de los pigmentos cerámicos, especialmente los basados en la estructura del zircón, $ZrSiO_4$. Desde entonces, estos materiales han tenido un uso bastante amplio en el ámbito industrial, debido a que reúnen las tres propiedades básicas de todo pigmento cerámico: estabilidad a altas temperaturas, resistencia a la disolución en los vidriados durante la calcinación y una alta estabilidad tintorial.

A nivel industrial este tipo de pigmentos se producen por la calcinación directa, a más de 1100 °C, de una mezcla de ZrO_2 y SiO_2 , conjuntamente con el ion colorante y uno o más mineralizadores. La estructura cristalina del zircón acepta diferentes iones metálicos como impurezas, así como concentraciones de éstas, obteniéndose pigmentos con diferentes tonalidades. Así, de la mezcla del zircón con vanadio se obtienen pigmentos de coloración azul turquesa y verde, con praseodimio amarillo, con hierro rosas y corales, rojos de $CdSSe$ y pigmentos con diferentes tonalidades, rosas y negros impartidos por el oro y el carbón respectivamente.

En el caso de los pigmentos de zircón-vanadio y zircón-praseodimio se ha encontrado que éstos forman soluciones sólidas dentro del diagrama ternario y se ha propuesto que el ion de transición se incorpora en los huecos octaédricos ó en las posiciones del silicio dentro de la red cristalina del zircón. Durante el proceso de síntesis la sílice reacciona con el mineralizador, generalmente un fluoruro de metales alcalinos, formando especies volátiles de SiF_4 , las cuales transportan al silicio a la interfase de ZrO_2 , donde se lleva a cabo la reacción de formación del $ZrSiO_4$; en este proceso el ion dopante queda atrapado dentro de la red del zircón.

El mecanismo de formación para esta clase pigmentos, propuesto por Eppler haciendo uso de mineralizadores, fue estudiado mediante la técnica de marcado (marker), la cual proporciona información sobre el movimiento de los iones durante las reacciones, localizando el producto final después de la calcinación, figura 1 (1,6).

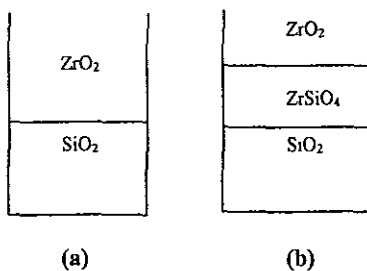


Figura 1. Esquema del experimento "marker" (a) antes de la reacción, (b) después de la reacción (1,6)

Para el caso de los rosas ó corales de zircón-Fe, se ha reportado que el silicio reacciona con el fluoruro del mineralizador para formar las especies de SiF_4 ; pero en este caso el ion cromóforo, Fe, no es una especie volátil que pueda difundirse fácilmente en el medio en que se encuentra, por lo que se ha propuesto que el Fe_2O_3 queda encapsulado por las partículas de zircón y no forma parte de la red de éste último, sin embargo aun no es claro este tipo de interacción (2)

COLOR

El color es una sensación de tipo individual y es una respuesta mental a un estímulo compuesto de luz variada en sus caracteres espectrales por medios químicos y físicos. La palabra color es utilizada comúnmente en distintas acepciones así, el psicólogo emplea esta palabra al referirse a la sensación producida en el observador humano cuando su retina es estimulada por la energía radiante. El comité de colorimetría de la Optical Society of America tiene la siguiente definición: *“El color se compone de aquellas características de la luz distintas de las del espacio y tiempo, siendo la luz aquel aspecto de la energía radiante que el hombre percibe a través de sensaciones visuales que se producen por el estímulo de la retina”*(3).

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

La absorción se da para un determinado intervalo de longitudes de onda de luz visible la cual, al ser detectada por la vista, produce en el cerebro el efecto de coloración del material. Por lo tanto, el color que se percibe corresponde a la luz visible que no fue absorbida por el objeto. Cada color corresponde una determinada longitud de onda; el ojo solo capta la luz reflejada cuya longitud de onda cae dentro del intervalo del espectro visible (4)

Por lo general el color que presentan los sólidos cristalinos está asociado con los iones metálicos de transición o transición interna. Dos efectos muy comunes ocurren cuando está presente algún metal de transición: el primero es dado por las transiciones electrónicas $d-d$ de estos iones metálicos, como por ejemplo los distintos matices de azul y verde que se presentan en los compuestos que tienen cobre. El segundo efecto es debido a la transferencia de carga, en el cual un electrón es transferido entre un anión y un catión, lo cual puede originar una intensidad del color, como el púrpura del permanganato de potasio.

El color es una característica muy importante de muchos productos cerámicos, entre los que se encuentran la cerámica de mesa, azulejos, esmaltes y algunos vidrios. Existen diversas formas para producir color en los materiales cerámicos, pero en general estos pueden ser coloreados por tres formas:

- a) La primera, cuando un material cerámico contiene iones de metales de transición generalmente será coloreado, sobre todo en el caso que sea vítreo. Aunque este método se usa para fabricar vidrio coloreado, es poco empleado para fabricar otros productos, ya que mediante esta vía no se puede conseguir una adecuada fuerza colorante ni la suficiente pureza del color.
- b) Una segunda forma de producir color en una cerámica es provocar la precipitación de una fase cristalina en una matriz vítrea durante el procesado. Por ejemplo, ciertos óxidos como los de titanio o de zirconio se disuelven en los materiales vítreos a altas temperaturas, de manera que, cuando esta se disminuye su solubilidad se reduce apreciablemente y tiene lugar la precipitación. Este método se utiliza para opacificar, es decir, para producir un color blanco opaco en la matriz vítrea. Para otros óxidos colorantes, diferentes a los que producen coloraciones blancas, este método carece de posibilidades de control para reproducir resultados, por lo que es usado en raras ocasiones.
- c) El método más común de obtener el color en los materiales cerámicos es el de dispersar una fase cristalina coloreada insoluble en una matriz, de tal forma que dicha fase cristalina, generalmente llamada pigmento, imparte su color a la matriz. Los materiales pigmentantes utilizados deben poseer como principal característica mantener su fuerza colorante aún después de haber sido sometidos a muy altas temperaturas, así como a los ambientes corrosivos en que se encuentren (5).

TEORÍA DEL CAMPO CRISTALINO

Esta teoría permite interpretar las propiedades químicas, magnéticas y estructurales de los compuestos de coordinación, y los espectros ópticos de los compuestos de transición en base a su valencia y número de coordinación dentro de la red cristalina, por ello resulta de gran interés para un conocimiento más exacto de la estructura de los pigmentos cerámicos. (5,7) En esta teoría se trata al ion metálico, en un complejo o en un medio cristalino, como si estuviera sometido por sus ligantes o vecinos más cercanos a una perturbación puramente electrostática; en este caso los ligantes y vecinos se tratan simplemente como cargas puntuales o dipolos de punto. Esta teoría se basa en la degeneración de los orbitales, en nuestro caso particular de los d , la cual desaparece cuando un átomo metálico está rodeado por un conjunto de cargas negativas o extremos negativos de los dipolos (5,8). A continuación se aplicará esta teoría para el caso del ion V^{4+} (configuración electrónica d^1), el cual es base de los pigmentos azules de vanadio-zircón

Considerando al ion V^{4+} aislado en el centro de una serie octaédrica (hexacoordinado) de cargas puntuales. El electrón del ion libre tendría la misma probabilidad de situarse en cualquiera de los cinco orbitales d . Sin embargo, algunos de los orbitales se concentran en regiones más próximas a los iones negativos, por lo que el electrón preferirá ocupar el orbital u orbitales en que pueda permanecer tan lejos como sea posible de las cargas negativas. Para un entorno octaédrico de seis cargas negativas, el ion posee dos tipos de orbitales d : tres de una clase, equivalentes

entre sí y denominados t_{2g} y dos de otra, también equivalentes, denominados e_g . Esto se representa esquemáticamente en el siguiente diagrama de niveles de energía:

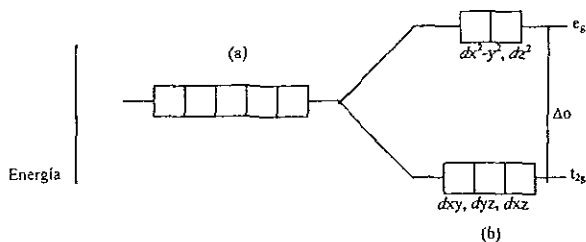


Figura 2: (a) conjunto de orbitales d antes de aproximarse los ligandos, (b) separación de los niveles para un entorno octaédrico.

La diferencia en energía entre estos dos grupos es la *energía de división del campo cristalino*, que se escribe como Δ_0 . La figura 2(a) muestra el conjunto degenerado de cinco orbitales d . La figura 2(b) muestra el efecto de los ligantes sobre estos orbitales. Todos los orbitales d se elevan en energía en la formación de un complejo octaédrico, pero los orbitales $d_x^2-y^2$ y d_z^2 se hallan a una energía superior que los otros tres por lo tanto el conjunto de menor energía consiste de tres orbitales de igual energía y esta triplemente degenerado; y es el orbital t_{2g} por que t es el símbolo que indica la degeneración triple. El de mayor energía está doblemente degenerado y

son los orbitales e_g donde e indica la degeneración doble. La diferencia en energía entre el conjunto t_{2g} y el conjunto e_g es la energía de división del campo cristalino, Δ_0 .

La división del campo cristalino Δ_0 es el resultado de la repulsión electrostática entre los ligantes negativos y los electrones en los orbitales del ion metálico.

Para que el electrón sea promovido de los orbitales t_{2g} a los orbitales e_g debe absorber la longitud de onda adecuada para vencer la diferencia energética Δ_0 que para V^{4+} , rodeado de iones oxígeno que tiene un valor de 269.1 KJ/mol, (5,6).

La teoría del campo cristalino con la división de los orbitales d producida por la repulsión electrostática de los ligantes produce un mecanismo que explica la absorción de la luz visible. La diferencia en energía entre t_{2g} y e_g corresponde a la energía de los fotones de la radiación visible o casi visible. Un complejo octaédrico de metal de transición puede absorber esta radiación, con lo cual los electrones pasan de los orbitales t_{2g} a los e_g de mayor energía. La absorción de la luz visible se atribuye a transiciones que involucran a los electrones de las moléculas y átomos que constituyen en la sustancia, (6,7,8).

PIGMENTOS

Los pigmentos son materiales sólidos insolubles, en agua y disolventes orgánicos, que tienen una alta resistencia física y química en el medio que se encuentran dispersos, principalmente al ataque de agentes químicos. Las propiedades generales de los pigmentos son: poder cubriente, finura, solidez e inocuidad (9,10). Los pigmentos se seleccionan de acuerdo a sus características tanto físicas como químicas y, consecuentemente, al uso que se le quieran dar. Históricamente, los pigmentos que son utilizados a temperaturas mayores a los $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, son conocidos como pigmentos cerámicos; estos materiales son altamente estables pero tienen un uso cerámico limitado ya que, generalmente, no se cuenta con vidriados que sean estables a temperaturas muy altas.

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

Compuestos de: Fe, Cu, Cr, Co, Cd, Hg, etc. son conocidos desde la antigüedad y siguen utilizándose actualmente. Sin embargo, la fabricación de pigmentos cerámicos se basa todavía en conocimientos empíricos y en el aspecto científicos los avances se consideran excepcionales, como es el caso de los pigmentos a base de óxidos de silicio, zirconio y vanadio.

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

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

Los pigmentos cerámicos a base de óxidos de Zr, Si y V, fueron patentados por primera vez en 1949 por C. Seabright en Estados Unidos, posteriormente Bystrikov y Cherepanov en Rusia y Taizo et Al., en Japón.

De los trabajos realizados surgieron diversas formulaciones al variar las cantidades de los óxidos señalados en presencia o ausencia del mineralizador, obteniendo pigmentos verdes, azules y a últimas fechas amarillos.

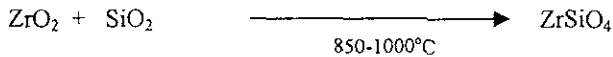
En los pigmentos azules y verdes, los óxidos en las proporciones señaladas en la tabla I y un mineralizador a base de óxido, hidróxido, carbonato o fluoruro de Sodio, Litio o Potasio en proporción de 0.5 a 5%, fueron calcinados de 850 a 1000°C en atmósfera de aire u oxígeno.

TABLA I Pigmentos azules y verdes de óxido de Zr, Si y V.

OXIDO	CONTENIDO (% EN PESO)
ZrO_2	De 35 a 80
SiO_2	De 55 a 10
V_2O_5	De 3 a 7

Pigmentos cerámicos Cuaderno de Posgrado Q I H, 1982, Cira Piña

Con el estudio de los resultados obtenidos delinearón las características del sistema determinando las fases cristalinas como ortosilicato de zirconio de acuerdo a la reacción siguiente



Esta fase cristalina la identificaron tanto en los pigmentos verdes como en los azules, no así en los amarillos. En el caso de los pigmentos verdes, comprobaron que una cantidad inferior al 2% de vanadio se incorpora en la red cristalina del $ZrSiO_4$ y en los azules la cantidad incorporada aumentó al 30% favorecida por la adición de los mineralizadores. Esto último provocó el estudio de diferentes mineralizadores. Concluyendo que el tipo y la cantidad del mineralizador rige los matices azules del pigmento. En los pigmentos amarillos, el óxido de vanadio se encuentra depositado en la superficie del óxido de zirconio (11).

CLASIFICACIÓN DE LOS PIGMENTOS CERAMICOS

En el pasado, los pigmentos cerámicos tenían que ser nombrados y clasificados en base a su color, mecanismo de formación y/o uso. Actualmente se ha realizado una clasificación racional de pigmentos inorgánicos de acuerdo a los requerimientos del acta de control de sustancias tóxicas (TSCA) la cual, cubre todas las sustancias químicas sean tóxicas o no, y que son fabricadas, procesadas o importadas en los Estados Unidos. La clasificación producida en 1977 de pigmentos cerámicos de la asociación de fabricantes de colores secos (DCMA-Dry Colour Manufacturers Assn.) se basa en clasificar a los pigmentos inorgánicos de acuerdo a su estructura cristalina. Cada categoría puede abarcar un intervalo en la concentración de sus óxidos y la presencia de impurezas, las cuales pueden ser alojadas en la celda cristalina huésped que constituye la fase, sin originar un cambio en la estructura. Este sistema de clasificación ha permitido la entrada de los pigmentos cerámicos en el índice de colores, publicado en el Reino Unido, el cual es oficialmente reconocido por muchos gobiernos para fines científicos y comerciales, (12).

CLASIFICACIÓN EN BASE A LA ESTRUCTURA DE LOS PIGMENTOS

ESTRUCTURA	DCMA (12) NUMERO	NOMBRE DEL PIGMENTO
<i>I. Baddeleyita</i>	1-01-4	Amarillos de zirconio vanadio
<i>II. Borato</i>	2-02-1	Rojo-azul de cobalto magnesio
<i>III. Corundo</i>	3-03-5	Rosa de cromo alúmina
	3-04-5	Rosa de manganeso alúmina
	3-05-3	Verde-negro de cromo
	3-06-7	Marrón de hierro (hematita)
<i>IV. Granates</i>	4-07-3	Verde de victoria
<i>V. Olivino</i>	5-08-2	Azul de cobalto silicato
	5-45-3	Azul de níquel silicato
<i>VI. Periclasa</i>	6-09-8	Cobalto níquel
<i>VII. Fenacita</i>	7-10-2	Azul de silicato de zinc-cobalto
<i>VIII. Fosfato</i>	8-11-1	Violeta de cobalto
	8-12-1	Violeta de cobalto litio
<i>IX. Priderita</i>	9-13-4	Rosa de níquel bario titanio
<i>X. Pirocloros</i>	10-14-4	Amarillos de plomo antimonio
<i>XI. Ruilo</i>	11-15-4	Amarillos de níquel antimonio titanio
	11-16-4	Amarillos de níquel niobio titanio
	11-17-6	Ante de cromo antimonio titanio
	11-18-6	Ante de cromo niobio titanio
	11-19-6	Ante de cromo tungsteno titanio
	11-20-6	Ante de manganeso cromo antimonio titanio
	11-21-8	Gris de titanio vanadio antimonio
	11-22-4	Amarillos de estaño vanadio
	11-23-5	Orquídea de cromo estaño
	11-24-8	Gris de estaño antimonio
	11-46-7	Marrón de manganeso cromo antimonio titanio
11-47-7	Marrón manganeso niobio titanio	

Fuente: A. Burgyan, R.A. Eppler., Clasificación of Mixed-Metal-Oxide Inorganic Pigments (12)

CONTINUACION

ESTRUCTURA	DCMA (12) NUMERO	NOMBRE DEL PIGMENTO
<i>XII. Efero</i>	12-25-5	Rosa de cromo estaño
<i>XIII. Espinela</i>	13-26-2	Azul de cobalto aluminio
	13-27-2	Azul grisáceo de cobalto estaño
	13-28-2	Azul de cobalto zinc
	13-29-2	Azul-verde de cobalto cromita
	13-30-3	Verde de cobalto cromita
	13-31-3	Verde de cobalto titanio
	13-32-5	Rosa de cromo alúmina
	13-33-7	Marrón de hierro cromita
	13-34-7	Marrón de hierro titanio
	13-35-7	Marrón de níquel ferrita
	13-36-7	Marrón de zinc ferrita
	13-37-7	Marrón zinc hierro cromita
	13-38-9	Negro de cobre cromita
	13-39-9	Negro de hierro cobalto
	13-40-9	Negro de hierro cobalto cromita
13-41-9	Negro de manganeso ferrita	
13-48-7	Marrón de cromo hierro manganeso	
13-49-2	Azul de cobalto estaño alúmina	
13-50-9	Negro de cromo hierro níquel	
13-51-7	Marrón de cromo manganeso zinc	
<i>XIV. Zircon</i>	14-42-2	Azul de zircon vanadio
	14-43-4	Amarillo de zircon praseodimio
	14-44-5	Rosa de zircon hierro

Fuente: A. Burgyan, R.A. Eppler, *Classification of Mixed-Metal-Oxide Inorganic Pigments* (12).**DIFRACCIÓN DE RAYOS X (MÉTODO DE POLVOS)**

En 1912 se estableció la naturaleza de los rayos X, y estos se definen como una radiación electromagnética con un alto contenido de energía, la cual es producida por la desaceleración que sufre un haz de electrones al impactarse contra los átomos de un blanco, generalmente un metal. De acuerdo con la longitud de onda, los rayos

X se pueden clasificar en el intervalo de 10^{-5} a 100 \AA ; las radiaciones que se utilizan en difracción de rayos X se encuentran en un intervalo de longitudes de onda más reducido entre 0.5 a 2.5 \AA .

La generación de rayos X es realizada por medio del tubo a alto vacío, el cual contiene cátodo (emisor de electrones) y un ánodo o blanco de Cu ó Mo, aunque también se emplea Fe, Ni, Ag ó W. Los electrones emitidos por el cátodo son acelerados a través de un campo de alto voltaje entre el blanco y el cátodo; al chocar con el blanco, los electrones quedan rápidamente en reposo y transfieren su energía cinética a los átomos de éste. Parte de la energía cinética se emite en forma de un espectro continuo de rayos X, el cual cubre un amplio intervalo de longitudes de onda. El haz de rayos X pasa hacia afuera del tubo a través de una delgada ventana de Be o un vidrio especial, el cual no absorbe la radiación emitida, figura 3 (13)

La radiación que se obtiene de un tubo de rayos X durante el impacto es probable producir dos tipos de espectro de rayos X: continuo y característico, figura 4.

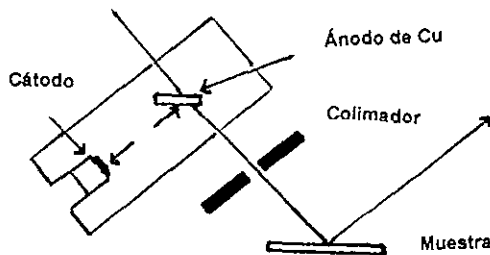


FIGURA: 3 PRODUCCIÓN DE RAYOS X

Se denomina espectro continuo porque la intensidad varía de manera continua con la longitud de onda y de forma análoga para cualquier metal del ánodo, posee un límite bien definido en el extremo de longitudes de onda mínimas de acuerdo con el voltaje aplicado.

El espectro característico está formado esencialmente por radiaciones cuyas energías varían de manera discreta. Se origina en el arreglo de los electrones del metal del ánodo, cuando uno de sus electrones, de las órbitas más internas, ha sido expulsado. Por ejemplo, la línea $K\alpha$ del espectro característico se debe a una transferencia de un electrón del nivel L al nivel K. En el espectro característico de un elemento existen líneas de las series K, L, M, etc., de acuerdo con las transiciones previstas por las Reglas de Selección. Este espectro se presenta después de un voltaje determinado y superpuesto al espectro continuo.

En la mayoría de los experimentos de difracción se utilizan las líneas de emisión $K\alpha$ del elemento del ánodo (o anticátodo); para aislar dicha línea se usan filtros. Cuando se tiene un tubo de rayos X con anticátodo de cobre, el elemento filtrante será una laminilla de níquel, la cual atenuará considerablemente el espectro continuo de las líneas de $K\beta$ de l cobre, permitiendo así solo el paso de líneas $K\alpha$,
(14).

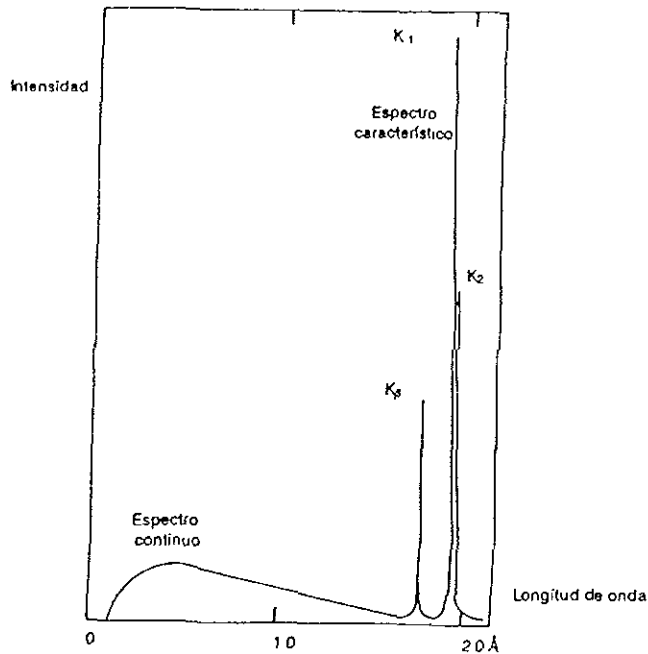
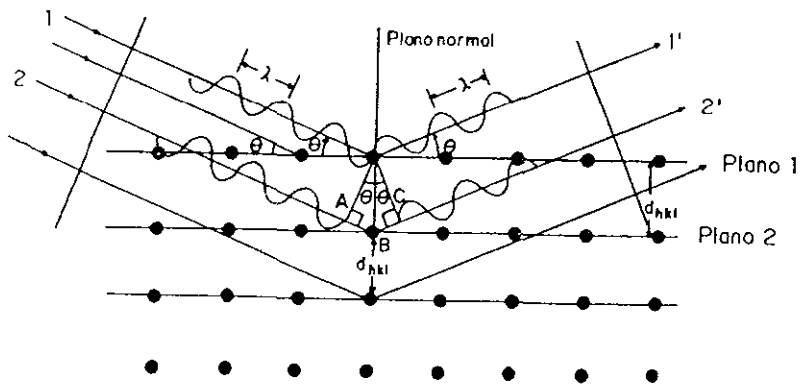


Figura 4 Espectro Continuo y Espectro Característico

LEY DE BRAGG

Históricamente la difracción de rayos X en cristales se ha tratado de dos maneras diferentes. La primera se debe a Von Laue, quien diseñó el primer experimento de difracción de rayos X y desarrolló el tratamiento matemático para explicar la difracción presentada en los cristales en una forma compleja y por tanto difícil de explicar. La segunda está basada en la ley de Bragg, la cual es mucho más simple y universalmente usada; éste método supone que los cristales están

constituidos por familias de planos, los cuales actúan como espejos semitransparentes, donde al incidir un haz monocromático de rayos X ocurre el proceso de la difracción, el cual se representa muy apropiadamente por uno de reflexión, figura 5 (14). La representación es similar a la reflexión de la luz en un espejo, aunque con algunas diferencias los rayos X penetran bajo la superficie del cristal y los rayos reflejados de la familia de planos atómicos sucesivos, pueden o no estar en la fase. La condición para lograr un máximo de intensidad reflejada es que la contribución de los planos sucesivos debe estar en fase.



Diferencia en la trayectoria: Δ

$$\Delta = ABC; \quad \Delta = 2AB$$

Pero

$$AB = d \text{ sen } \theta$$

Por lo que

$$\Delta = 2d \text{ sen } \theta$$

Si los planos dispersan el haz de rayos X en fase, Δ debe ser un número entero de longitudes de onda, λ , es decir, $n\lambda$ donde n es un número entero. Por lo tanto, la condición para la dispersión en fase es $n\lambda = \Delta$ es decir

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

Figura 5. Ley de Bragg.

Ecuación conocida como ley de Bragg. Así la relación que existe entre la longitud de onda del haz de rayos X, el ángulo de difracción y la distancia entre cada serie de planos atómicos de la red cristalina está descrita por la ecuación anterior donde:

n = número entero.

d = distancia interplanar.

θ = ángulo de Bragg

λ = longitud de onda de los rayos X incidentes

Esta ecuación que se utiliza en el proceso de difracción; es fundamental para su aplicación en el método de polvos

Entre las ventajas del análisis por difracción de rayos X por el método de polvos, se encuentran:

- Identificación de un compuesto cristalino puro o los componentes de una mezcla

- No hay destrucción de espécimen
 - Facilidad de identificación de polimorfos
 - Estudio de compuestos no estequiométricos
 - Cuantificación de las fases cristalinas como tales (especialmente polimorfos)
- único método que acepta cualquier tipo de material cristalino para su análisis, (14,15).

TECNICAS CALORIMETRICAS

(ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL Y TERMICO GRAVIMETRICO)

La disponibilidad en el mercado de modernos equipos de análisis térmico, ha logrado hacer de esta técnica un método de análisis altamente sofisticado y de uso rutinario en muchos laboratorios de investigación y control de calidad, lo que ha supuesto mayor versatilidad, seguridad y rapidez en la utilización de este método para proporcionar información de interés de los materiales en estudio.

En el año de 1969 el comité de nomenclatura de la Confederación Internacional de Análisis Térmico (CIAT) definió como análisis térmico a un grupo de técnicas instrumentales, en las cuales una propiedad física de la sustancia en estudio (muestra) es sometida a un programa de control de temperatura. Otra definición similar es la de Wendland quién afirma que los métodos de análisis térmico son técnicas en las cuales se registra algún parámetro físico de un sistema como función dinámica de la temperatura.

El esquema de un equipo de análisis térmico convencional es representado en la figura 6, en este se miden, simultáneamente, tres parámetros básicos: La temperatura de la muestra (T), usando un termopar, el tiempo (t) mediante el uso de un cronómetro y la propiedad física X, la cual depende de la técnica seleccionada (usando medidor un específico para X)

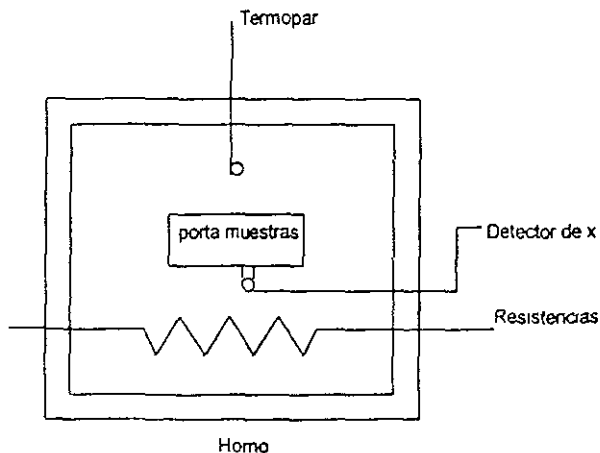


Figura 6. Esquema General de un Equipo de Análisis Térmico.

Análisis Térmico Diferencial (ATD).

El fundamento del ATD se conoce desde fines del siglo pasado, siendo Le Chatelier en 1889, quien en un horno de combustión de su propio diseño obtuvo la primera curva termodiferencial de una arcilla. Sin embargo, en las primeras décadas de este siglo la principal aplicación que tuvo fue el estudio de los cambios estructurales que presentaban los metales con la temperatura.

De forma general el ATD consiste en un horno en el cual se calientan dos sustancias bajo las mismas condiciones, una de ellas (muestra problema) es capaz de presentar cambios físicos o químicos con la temperatura; la otra sustancia (muestra de referencia) es térmicamente estable (inerte) en el intervalo de temperatura que se requiere para realizar el estudio. Cuando se produce alguna una reacción o cambio físico, se establece una diferencia de temperaturas entre las muestras. La diferencia de temperatura entre la muestra que experimenta cambios y el material de referencia, térmicamente estable, se debe esencialmente a:

- Reacciones endotérmicas, en las que se absorbe calor durante la reacción como por ejemplo en las arcillas tales reacciones se deben a la evaporación del agua generada por la deshidratación, Figura 5a

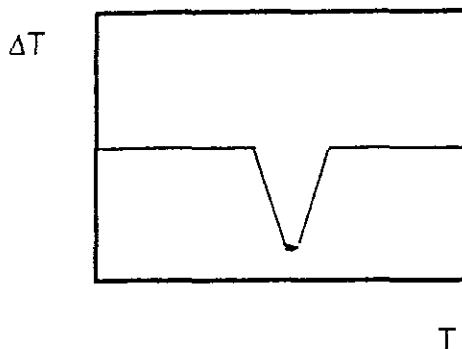
Registro Típico T vs T (termogramas)

Figura 7a Registro de una Transformación Endotérmica

- Reacciones exotérmicas en las que se cede calor en la reacción. Tales efectos se producen en la combustión de compuestos orgánicos, oxidación de sulfuros, desarrollo de nuevas fases cristalinas, nucleación y cristalización entre otros (16), figura 7b

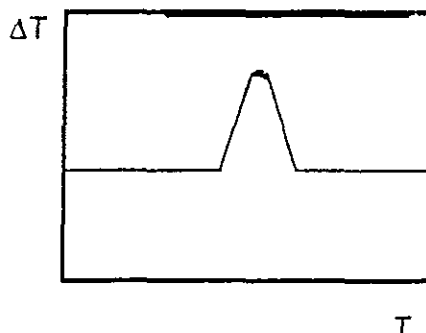


Figura 7b Registro de una Transformación Exotérmica.

Análisis Térmico Gravimétrico (ATG).

En el año de 1915 Onda construyó la primera termobalanza de utilidad práctica, la cual a partir de entonces ha sufrido una serie de transformaciones que multiplican sus posibilidades; esta técnica se basa en los cambios que se presentan en la masa de la muestra, en forma continua, en función de la temperatura (T) o del tiempo (t), previa programación lineal de la velocidad de calentamiento. En la figura 8 se presenta un esquema clásico del principio del Análisis Térmico Gravimétrico (ATG).

La balanza generalmente opera bajo el principio de balance a cero y sus brazos se mantienen en la posición de referencia por medio de un mecanismo activado por un sistema eléctrico que a su vez es regulado ópticamente. En este equipo la muestra (M) se calienta de forma que su temperatura aumente programadamente en el tiempo. El control de la temperatura se lleva a cabo mediante termopares, es posible escoger entre diferentes velocidades de calentamiento o mantener constante la temperatura del horno. La variación de masa se registra de forma automática, conjuntamente con la temperatura de la muestra obteniéndose un gráfico de Δm vs t, figura 9.

ANALISIS TERMICO GRAVIMETRICO

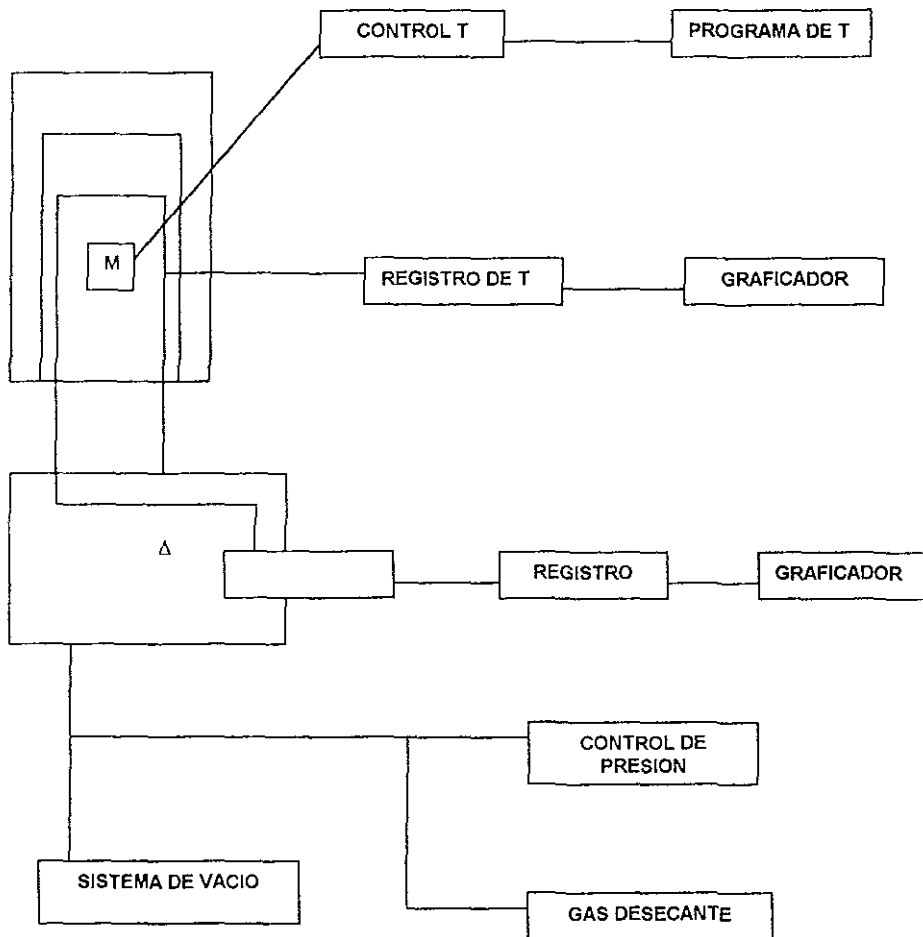


Figura 8 Esquema de Termobalanza

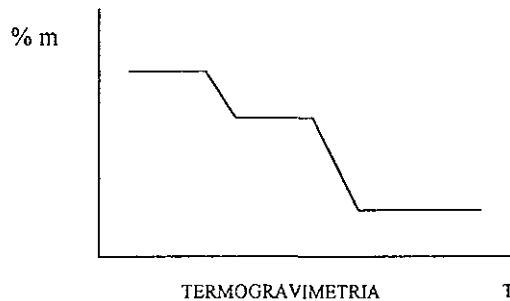


Figura 9 Curva Típica Termogravimétrica

Mediante el análisis de la curva TG, obtenida sin tomar precauciones especiales, es posible determinar los intervalos de temperaturas adecuados para diversos tratamientos térmicos en un material, la temperatura óptima de secado en muestras precipitadas para el análisis gravimétrico, así como la estequiometría de los diferentes procesos que se presentan en una reacción.

Mediante la interpretación cuantitativa de las pérdidas de peso es posible elucidar la naturaleza de las fases intermedias y caracterizar las distintas etapas de la descomposición de un material (16).

OXIDOS

Fe_2O_3

Por oxidación del Fe_3O_4 o calentando una de las modificaciones del $FeO(OH)$ (lepidocrocita) se obtiene el Fe_2O_3 , que se puede considerar como un ordenamiento cúbico compacto de iones óxido con los iones Fe (III) distribuidos al azar tanto sobre los intersticios octaédricos como los tetraédricos.

El óxido férrico (Fe_2O_3), es un sólido café rojizo que se encuentra en la naturaleza como el mineral hematita. Tiene la estructura del corindón, donde los iones óxido forman una ordenación hexagonalmente compacta, con iones Fe (III) ocupando intersticios octaédricos.

ZrO_2

El óxido de zirconio (ZrO_2) es un mineral natural que se llama badeleyita. También se le conoce como zirconia (ZrO_2) y es un material que ha generado una fuente de estudio por la relación que existe entre su estructura cristalina y sus aplicaciones mecánicas, eléctricas y ópticas que presentan tanto es su forma pura o parcialmente estabilizada. En la actualidad la zirconia (ZrO_2) en forma pura, parcial o totalmente sustituida por otros cationes, tiene diversas aplicaciones como la fabricación de detectores de oxígeno, de celdas en la industria refractaria, en joyería, como opacificante, etc. La Zirconia (ZrO_2) presenta tres formas polimórficas: Cúbica, Tetragonal y Monoclínica,(17,18).

- La forma cúbica es estable a altas temperaturas desde 2370 °C hasta el punto de fusión (2680 ± 15 °C) y tiene una estructura cristalina tipo *fluorita* en donde cada Zr^{4+} está coordinado a ocho oxígenos y los oxígenos que ocupan los huecos tetraédricos están coordinados a cuatro zirconios, con tamaño de celda unitaria $a = 5.09$ Å. Es de gran importancia industrial como refractario.

- La forma tetragonal es estable entre 1170-2370 °C tiene una estructura cristalina tipo *fluorita*, donde se ha estudiado que cada Zr esta coordinado por ocho oxígenos donde la mitad de ellos se encuentran a una distancia de 2.455 Å y la otra mitad a una distancia de 2.065, con una celda unitaria de $a = 5.14$ Å

- La forma monoclinica es estable a temperaturas menores de 1170 °C y cada Zr está coordinado a siete oxígenos de los cuales tres de ellos forman un plano triangular. (O_I) y los otros cuatro forman un plano cuadrado (O_{II}). El tamaño dela celda unitaria

SiO₂

La sílice a presión atmosférica tiene varios políformos, los cuales son estables en el intervalo de temperatura que a continuación se indica:

CUARZO \rightarrow 870 °C \rightarrow TRIDIMITA \rightarrow 1470 °C \rightarrow CRISTOBALITA \rightarrow 1710 °C Liq.

Las tres estructuras están construidas por capas de tetraedros de $[SiO_4]$, dos oxígenos son comunes para dos tetraedros, pero el arreglo de las cadenas es diferente para cada estructura. Además estos presentan modificaciones a bajas y altas temperaturas (α y β respectivamente) con los siguientes puntos de transición: α - β cuarzo a 573 °C, tridimita a 110-180 °C y α - β cristobalita a 218 °C, (18)

Dado que la SiO_2 tiene varias estructuras polimórficas sólo se mencionarán los parámetros de la celda unitaria del poliformo α -Cuarzo el cual muestra una simetría hexagonal: $a = 4.913$, $c = 5.405 \text{ \AA}$.

DIAGRAMAS DE FASE

El equilibrio de fases es una de las herramientas más útiles para el ceramista, ya que proporciona información práctica en cuanto al número, composición, cantidad, de las fases presentes así como de los componentes de un sistema, de tal forma que se puede diseñar el equilibrio de un proceso, conocer la trayectoria de cristalización, temperaturas, composiciones, y presiones de un sistema nuevo o ya conocido, para que de esta forma se pueda diseñar, modificar, optimizar o agregar cualquier otra variante a un determinado sistema.

Los diagramas de fases son más que un simple registro gráfico del estado físico de la materia, ellos son un medio de expresión y pensamiento que simplifica y hace más inteligible el conocimiento; por otro lado son un patrón del cambio que tiene lugar cuando las sustancias elementales son mezclas unas con otras y se calientan o enfrían, o bien se compriman o expandan. Las características básicas de construcción de todos los diagramas de fases son dictadas por una ley simple y natural, la regla de las fases de J. Williams Gibbs, que relaciona el estado físico de una mezcla con el número de sustancias de la cual está compuesta, además de las condiciones del medio con el que se esté trabajando.

En sistemas refractarios con altas temperaturas de fusión, la presión de vapor de las fases sólidas, al igual que las líquidas es despreciable en comparación con la atmosférica por lo que ésta no se considera como una posible variable.

Para tales sistemas se emplea la regla de las fases de Gibbs condensadas o expresadas por.

$$P + F = C + 1$$

P = es el número de fase presente en el equilibrio

F = es el número de grados de libertad o variables independientes.

C = es el numero mínimo de constituyentes necesarios para describir completamente las fases presentes en un sistema dado.

Para el estudio de sistemas en el estado sólido es muy importante alcanzar un estado de equilibrio verdadero. Para ello, un sistema debe mantener un equilibrio térmico, mecánico y químico en todo el sistema. La condición para alcanzar dicho equilibrio es que la energía libre sea mínima, $\Delta G = 0$.

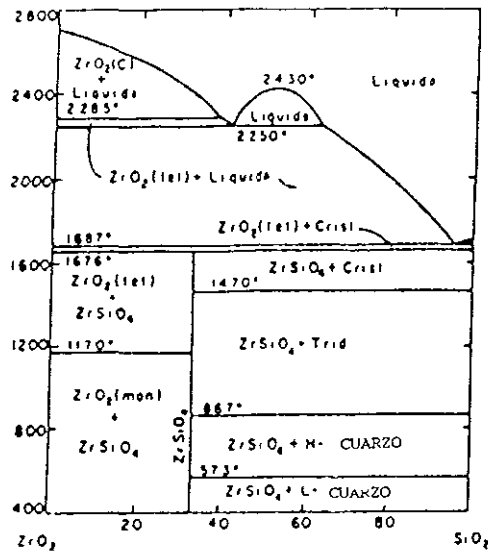
Los métodos para la determinación de los diagramas de fases pueden dividirse en dos clases generales: métodos estáticos, donde la temperatura de las muestras se mantiene constante hasta que alcanza el equilibrio, y métodos dinámicos donde se estudia el cambio de las propiedades de las s fases causadas por le efecto de la temperatura, ya sea por calentamiento o enfriamiento, (19,20).

Ventajas de los Diagramas de Fases

Los diagramas de fases es el registro de los cambios que ocurren en las cerámicas y ofrecen las siguientes ventajas:

- ⇨ La condición sobre la cual los cambios ocurren pueden ser registrados simple y claramente para un gran número de composiciones en un espacio relativamente pequeño.
- ⇨ La existencia de ciertas reglas de construcción reduce bastante el número de observaciones experimentales necesarias para determinar las relaciones de fase que existen en una serie total de composiciones.
- ⇨ El conocimiento de relaciones más la constitución de los compuestos, su estructura y propiedades hace que los diagramas de fases sean una guía invaluable en el control de procesos cerámicos y metalúrgicos, figura 10.

Este diagrama presenta la formación del compuesto binario $ZrSiO_4$, el cual se encuentra en equilibrio con las fases polimórficas del SiO_2 y del ZrO_2 conforme se incrementa la temperatura. La fase líquida y la fase zircón no se encuentra en equilibrio, debido a que este último es un compuesto intermedio de alta estabilidad térmica que se descompone en ZrO_2 (tetragonal) y SiO_2 (cristobalita) entre 1670 y 1687 °C.

FIGURA 10 Diagrama de Fases Binario $ZrO_2 - SiO_2$

Las transformaciones polimórficas que se presentan con el incremento en la temperatura tanto para el ZrO_2 como para el SiO_2 son las siguientes: el SiO_2 presenta transformaciones polimórficas a 573°, 867 y 1470 °C (alta "H" y baja "L" cuarzo, tridimita y cristobalita) Para el ZrO_2 , la transformación polimórfica de estructura monoclinica a tetragonal ocurre 1170 °C y de tetragonal a cúbica a 2285 °C.

El sistema presenta un domo de inmiscibilidad de líquidos entre 41 y 62 por ciento en peso de SiO_2 a partir de 2250 °C (21,27)

* C, mon y tet se refieren a la simetría cúbica, monoclinica y tetragonal, Crist = cristobalita, Trid = tridimita

CAPITULO II

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de muestras.

Con la finalidad de determinar los posibles cambios estructurales y/o composicionales, la síntesis de los pigmentos se realizó siguiendo el método tradicional (cerámico) y por coprecipitación. La metodología seguida para realizar la síntesis de los pigmentos, por ambos métodos, se describe a continuación

a) Método cerámico

Para la preparación de las muestras, se pesaron estequiométricamente en una balanza analítica los siguientes reactivos ZrO_2 (Merk), Fe_2O_3 (Aldrich), α -cuarzo SiO_2 (Aldrich) y 2% en peso de LiF (Aldrich) como mineralizador. Estos se mezclaron con acetona en un mortero de ágata, hasta la evaporación total de ésta (aproximadamente 10 minutos) con la finalidad de obtener una mezcla homogénea, reducir el tamaño de partícula y aumentar el área superficial de contacto entre los componentes.

Posteriormente las muestras se colocaron en crisoles de platino y se hicieron reaccionar en muflas eléctricas a diferentes temperaturas, esto dependiendo de la cantidad de Oxido Férrico (Fe_2O_3) presente en cada muestra. Puesto que la síntesis del zircón ($ZrSiO_4$) puro a partir de sus óxidos es difícil de realizar, debido a que tanto el Oxido de Zirconio (ZrO_2) como el Oxido de Silicio (SiO_2) son materiales refractarios, con puntos de fusión de $2700\text{ }^\circ\text{C}$ y $1710\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente, para favorecer la reacción, las muestras se molieron mecánicamente varias veces durante todo el proceso de reacción. En la tabla II se muestran las composiciones molares y temperatura de síntesis de algunas de las composiciones más representativas.

TABLA II

Composición (% en mol)

No. de Muestra	ZrO_2	SiO_2	Fe_2O_3	Min. *	T $^\circ\text{C}$
1	49.75	49.75	0.5	LiF	1150
2	49.25	49.25	1.5	LiF	1150
3	49.00	49.00	2.0	LiF	1150
4	48.75	48.75	2.5	LiF	1150
5	48.25	48.25	3.5	LiF	1150
6	48.00	48.00	4.0	LiF	1150
7	47.50	47.50	5.0	LiF	1150

* 2% en peso de mineralizador con respecto a la composición indicada.

b) Método por coprecipitación

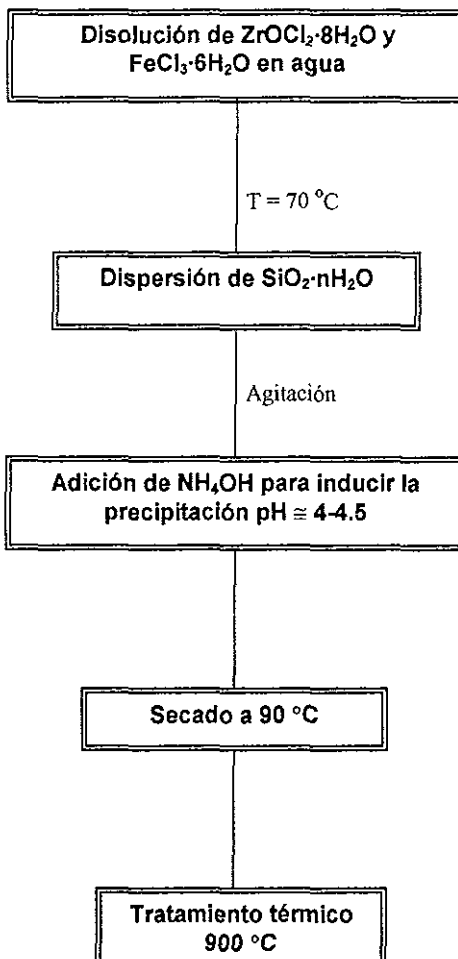
La síntesis de los pigmentos por el método de coprecipitación se realizó a partir de los siguientes precursores:

ÓXIDO	PRECURSOR	PUREZA
ZrO_2	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	99.0 %, Aldrich
SiO_2	$SiO_2 \cdot nH_2O$	83.3 %, Aldrich
Fe_2O_3	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	98.1 %, Baker

Los precipitados fueron preparados disolviendo las cantidades requeridas, de acuerdo a la tabla II, de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ en 100 ml de agua. Después de haber realizado la mezcla, las soluciones fueron calentadas a 70 °C para posteriormente adicionar el ácido silícico dispersado en 50 ml de agua; las soluciones obtenidas fueron agitadas vigorosamente durante 15 minutos. La formación de precipitados se llevó a cabo mediante la adición de NH_4OH a la solución hasta alcanzar un pH de 5.5 - 6.

Posteriormente, algunos de los precipitados fueron lavados con agua destilada y secados a 90 °C en una estufa eléctrica (Lindberg) durante doce horas. Una vez secas las muestras, se colocaron en crisoles de platino y fueron sometidas a diferentes, temperaturas en muflas eléctricas (Lindberg +/- 5 °C), en el intervalo de 100 a 900 °C durante doce horas en cada una de las temperaturas de estudio.

En el siguiente diagrama se sintetiza el método seguido para realizar la síntesis de los pigmentos mediante el método de coprecipitación:



Al finalizar cada tratamiento térmico, las muestras fueron molidas finamente en un mortero de ágata y posteriormente, algunas de las composiciones más representativas, se lavaron con agua caliente (~ 90 °C) con la finalidad de eliminar especies solubles.

La pureza de las fases y el proceso de la reacción para las muestras calentadas a diferentes temperaturas se determinó por difracción de rayos-X para polvos, en un difractómetro SIEMENS D5000, con radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1.5405$ Å)

Para determinar las diferentes transformaciones de fase que se presentan durante el proceso de síntesis, las muestras fueron analizadas por análisis térmico diferencial (ATD, Dupont) y análisis térmico gravimétrico (ATG, Dupont)

Con la finalidad de determinar los posibles entornos de coordinación así como el estado de oxidación del Fe en los pigmentos, las muestras fueron analizadas por espectroscopía ultravioleta-visible en el intervalo de 1400 a 200 nm, en un espectrómetro de reflectancia difusa para sólidos Cary-17 Varian

CAPITULO III

CAPITULO III

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

ANALISIS DE RAYOS-X POR EL METODO DE POLVOS

a) Método cerámico

En la tabla III se presentan los resultados obtenidos del análisis de difracción de rayos X realizado a los pigmentos sintetizados por el método cerámico, en ella se muestran la temperatura de síntesis, el tiempo de reacción así como las fases presentes en cada muestra

TABLA III. Composición para muestras sintetizadas por el método cerámico

No. de muestra	composición (% en mol)			Tiempo horas *	T °C	Fases presentes en Rayos-x
	ZrO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃			
1	49.75	49.75	0.5	150	1100	Zp + ZS
2	49.25	49.25	1.5	150	1100	Zp + ZS + LStrz
3	49.00	49.00	2.0	120	820	Z + ZStrz + Sp
					860	Z + ZS + Sp + LStrz
					1000	Zp + ZS + Strz + LStrz
					1100	Zp + ZS + LStrz
4	48.75	48.75	2.5	120	1100	Zp + ZS + LStrz
5	48.25	48.25	3.5	120	1100	Zp + ZS + LStrz
6	48.00	48.00	4.0	130	1100	Zp + ZS + LStrz
7	47.50	47.50	5.0	130	1100	Zp + ZS + LStrz

* 2% en peso de LiF como mineralizador con respecto a la composición indicada.

Z = ZrO₂

F = Fe₂O₃

F = Fe₂O₃

p = poco ≤ 30%

S = SiO₂

ZS = ZrSiO₄

LS = Li₂SiO₃

trz = trazas < 7%

El porcentaje indica la intensidad relativa respecto al 100%, correspondiente a ZrSiO₄ a 2θ=27.13°.

De la tabla anterior se puede observar que, mediante esta ruta de síntesis la formación de la fase de zircón ($ZrSiO_4$) es a partir de los 860 °C, lográndose el mayor grado de conversión hasta alcanzar los 1100 °C, requiriendo de periodos de reacción muy largos (hasta 150 horas de tratamiento en la mufla). En la figura 11 se muestran los difractogramas obtenidos, para la composición con 2% en mol de Oxido Férrico (Fe_2O_3), para cada una de las temperaturas de interés. Como puede apreciarse, la formación de pequeñas cantidades de zircón ($ZrSiO_4$) se inicia a partir de 820 °C, posteriormente a 860 °C se observa un incremento en la fase del silicato de zircón ($ZrSiO_4$) esta se atribuye a la fundición del LiF para dar lugar a la formación de las especies volátiles de SiF_4 las cuales, de acuerdo al mecanismo de formación propuesto por Eppler, se difunden dentro del sólido para reaccionar con la interfase de Oxido de Zirconio (ZrO_2) y dar lugar a la formación del zircón ($ZrSiO_4$). Posteriormente para que siga dando la difusión tanto de Oxido de Silicio (SiO_2) como del Oxido de Zirconio (ZrO_2) y consecuentemente el crecimiento de nucleos de zircón ($ZrSiO_4$) y obteniéndose el mayor grado de conversión, se requiere suministrar energía al sistema y esto se logra incrementado la temperatura hasta alcanzar los 1100°C durante 120 horas de tratamiento. Una vez finalizando dicho tratamiento térmico, se observa que los difractogramas muestran la presencia de pequeñas cantidades de la fase Oxido de Zirconio (ZrO_2) que queda sin reaccionar, así como la formación de Li_2SiO_3 , ésta última fase requiere del consumo de Oxido de Silicio (SiO_2), lo que provoca un cambio en la estequiometría 1:1 de Oxido de Zirconio (ZrO_2) y Oxido de Silicio (SiO_2) inicialmente calculada para la formación del zircón ($ZrSiO_4$).

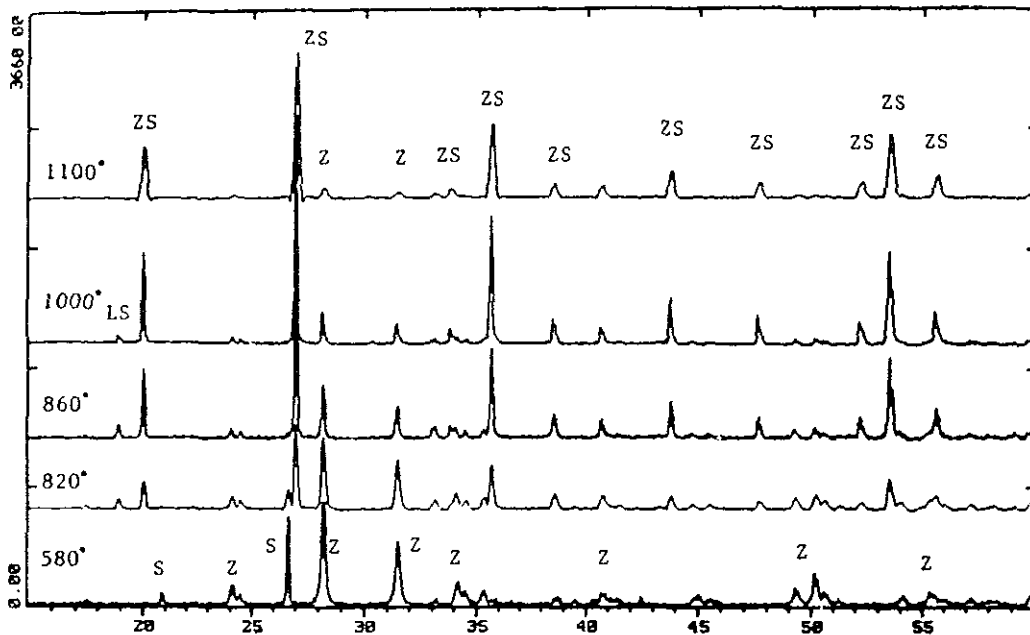


Figura 11. Difractogramas obtenidos a diferentes temperaturas para la composición 2% en mol de Fe_2O_3 , ZrO_2 : SiO_2 1:1 y 2% en peso de LiF como mineralizador

b) Método por coprecipitación

Las muestras obtenidas por esta ruta de síntesis fueron sometidas a diferentes temperaturas (en el intervalo de 25 a 1000 °C), así como tiempos para determinar los puntos de descomposición o formación de fases cristalinas, específicamente la formación del zircón.

Los resultados del análisis por difracción de rayos X, así como la temperatura a la cual se sometieron cada una de las muestras se presentan en la tabla IV.

TABLA IV. Composición de las muestras sintetizadas por coprecipitación a partir de precursores.

composición (% en mol)

No. de Muestra	ZrO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Tiempo horas *	T °C	Fases presentes en Rayos-x
1	49.75	49.75	0.5	0	Ambiente	NH ₄ Cl
				12	100	NH ₄ Cl
				12	200	NH ₄ Cl
				12	315	Material amorfo
				12	600	Material amorfo
				12	740	Z
				12	825	Z + ZSp
				12	860	Z + ZSp
				56	900	ZS + Ztrz
2	49.25	49.25	1.5	56	900	ZS+Ztrz
						48
3	49.00	49.00	2.0	12	900	ZS+Ztrz
4	48.75	48.75	2.5	12	900	ZS+Ztrz
5	48.25	48.25	3.5	12	900	ZS+Ztrz
6	48.00	48.00	4.0	100	900	ZS+Ztrz
7	47.50	47.50	5.0	100	900	ZS+Ztrz

Z = ZrO₂ZS = ZrSiO₄

p = poco ≤ 30%

trz = trazas < 7%

El porcentaje indica la intensidad relativa respecto al 100%, correspondiente a ZrSiO₄ a $2\theta=27.13^\circ$.

En el caso de aquellas muestras en donde no se lavó el precipitado antes de someterlo al tratamiento térmico, solo se detecta la presencia de NH₄Cl, el cual proviene de la adición de NH₄OH a las soluciones para alcanzar el pH deseado. La presencia de dicha fase se registra a temperaturas menores a los 315 °C. Una vez alcanzada esta temperatura el NH₄Cl se descompone y en el patrón de difracción no se observa ningún pico de difracción, indicando que el sistema se encuentra en fase amorfa.

Posteriormente la primera fase cristalina que se forma, a partir de la mezcla de polvos amorfos, es la de ZrO_2 a $740\text{ }^\circ\text{C}$. Al incrementar la temperatura hasta los $825\text{ }^\circ\text{C}$ se detecta la cristalización de pequeñas cantidades de una segunda fase cristalina, la cual corresponde a $ZrSiO_4$; dicha fase termina de formarse cuando se alcanzan los $900\text{ }^\circ\text{C}$, figura 12. Cabe mencionar que, cualitativamente, la cantidad formada de zircón permanece constante aun cuando las muestras sean sometidas a temperaturas más elevadas o a tiempos de reacción más largos que los reportados en la tabla IV.

Los resultados anteriores muestran una clara diferencia con respecto a los obtenidos mediante el método cerámico, donde para obtener cualitativamente el mismo rendimiento, se requieren de periodos de reacción más largos así como de altas temperaturas (por arriba de los $1100\text{ }^\circ\text{C}$). Esto se atribuye a que con el método de coprecipitación se obtienen partículas más pequeñas aumentando el área superficial de reacción y en estado amorfo, que hacen que se favorezca la difusión de especies en estado sólido.

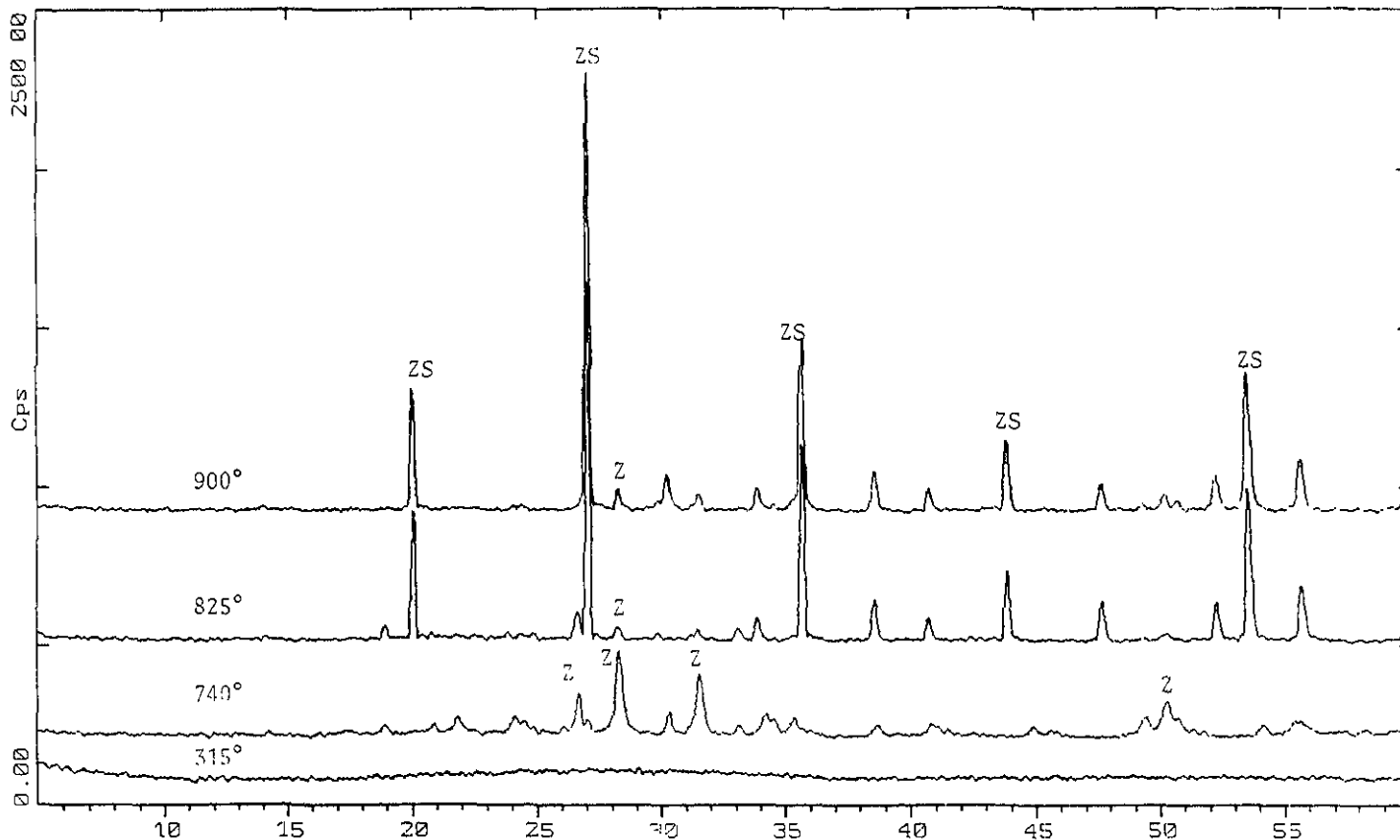


Figura 12: Difactograma a diferentes temperaturas para la composición 2% en mol de Fe_2O_3 , $ZrO_2:SiO_2$ 1:1, sintetizado por el método de coprecipitación

Técnicas Calorimétricas (ATG y ATD)

La determinación de las diferentes transformaciones de fase que se presentan durante el proceso de síntesis, de las muestras obtenidas por coprecipitación, se estudiaron haciendo uso de técnicas calorimétricas como lo son el análisis térmico diferencial y análisis térmico gravimétrico. La figura 13 muestra el termograma obtenido del análisis térmico gravimétrico realizado para la composición 2% en mol de Fe_2O_3 , en el podemos observar 2 pérdidas significativas de masa, la primera, alrededor de los 100 °C, se atribuye a la pérdida de agua. La segunda pérdida, a 310 °C, es atribuida a la descomposición NH_4Cl ; (5), el cual proviene de la reacción entre el HCl que inicialmente se tiene en la solución y el NH_4OH que se adiciona para ajustar el pH y lograr la formación del precipitado, esto concuerda con los resultados obtenidos por DRX. Las temperaturas, porcentajes de pérdida y atribución del tipo de proceso que se está llevando a cabo se presentan en la tabla V.

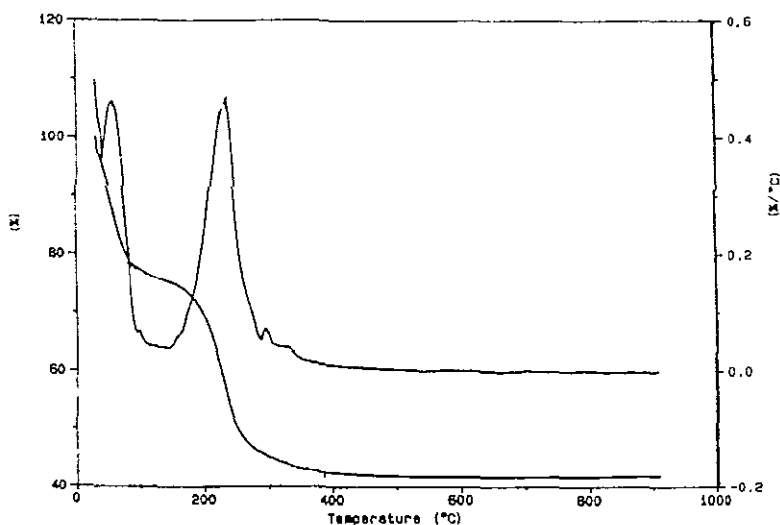


Figura 13. Termograma del análisis térmico gravimétrico para la composición 2% en mol de Fe_2O_3 .

Tabla V. Pérdida de masa observada en la figura 12

PESO INICIAL (mg)	PRIMERA PÉRDIDA (mg) A 100 °C; 25.4 % EN PESO	SEGUNDA PÉRDIDA (mg) A 310 °C; 36.8% EN PESO
50.6 mg	12.8524 evaporación de agua	13.892 descomposición de NH_4Cl
<i>peso final:</i>	37.7476	23.8556

El resultado del análisis térmico diferencial, realizado para la composición 2% en mol de Oxido Férrico Fe_2O_3 , se presenta en la figura 14; en este termograma se pueden observar 2 picos endotérmicos y dos exotérmicos. Las señales endotérmicas a 110 y 310 °C, pueden atribuirse a la pérdida de agua y descomposición de NH_4Cl respectivamente. El primer pico exotérmico a 739 °C se atribuye a la cristalización de Oxido de Zirconio (ZrO_2) monoclinica y el segundo a 795 °C corresponde a la cristalización del zircón ($ZrSiO_4$), esto concuerda con lo observado por difracción de rayos x. Los resultados obtenidos de éste análisis se resumen en la tabla VI.

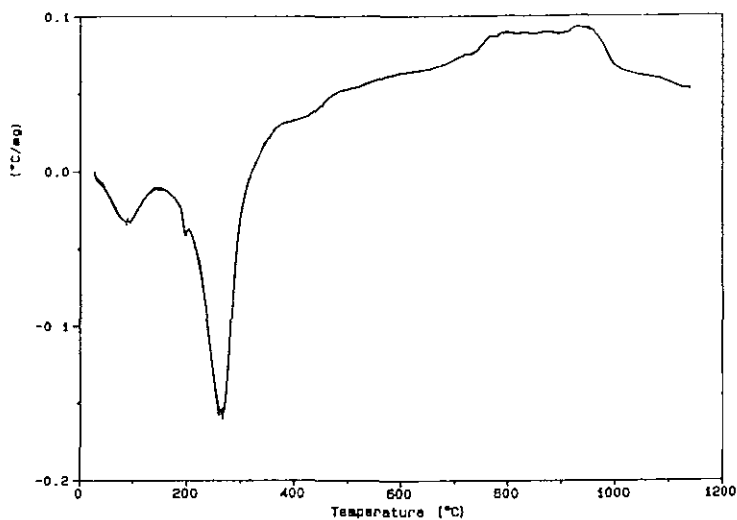


Figura 14. Termograma de análisis térmico diferencial obtenido para la composición 2% en mol de Fe_2O_3 .

Tabla VI. Asignación de los picos observados en la figura 14

TEMPERATURA (°C)	TIPO DE SEÑAL	TRANSFORMACIÓN ATRIBUIDA
110	Endotérmica	Evaporación de agua
310	Endotérmica	Descomposición de NH_4Cl
739	Exotérmica	Cristalización de ZrO_2 monoclinico
795	Exotérmica	Cristalización del $ZrSiO_4$

Análisis de los Pigmentos por Reflectancia Difusa.

En la figura 15 y 16 se muestran los espectros de reflectancia difusa (UV-Visible) correspondientes a la composición 2% mol de Fe_2O_3 , ZrO_2 : SiO_2 1:1, para las muestras sintetizadas por el método cerámico y por coprecipitación respectivamente. Para cada espectro se presentan 4 bandas: a 417, 480, 512 y 994 nm para el caso de la muestra obtenida por el método cerámico y a 428, 512, 617, y 848 nm para el pigmento sintetizado por el método de coprecipitación.

Las bandas a 417 y 428 nm son atribuidas a la transferencia de carga metal ligando (Fe - O) para cada espectro. Dicha transferencia es asociada con la intensidad del color del pigmento.

Debido a que las bandas de transferencia de carga son muy intensas, las bandas a 480, 512 y 994 nm, así como a 512, 617 y 848 nm, correspondientes a las distintas transiciones $d-d$, se presentan como señales muy débiles. Dichas bandas son atribuidas a la presencia del ion Fe^{3+} en un entorno octaédrico (2).

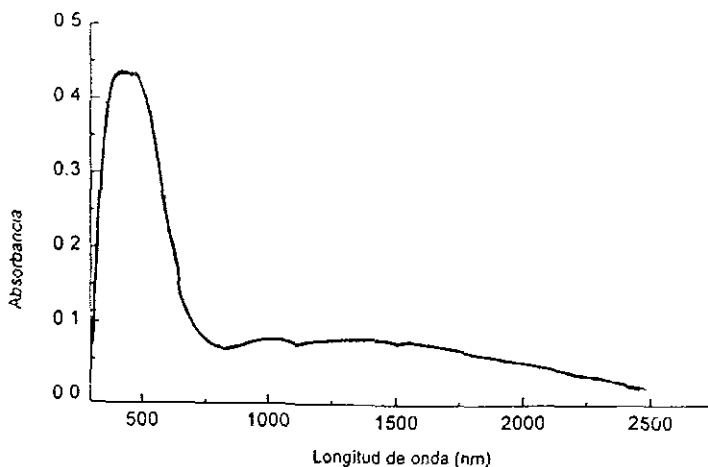


Figura 15. Espectro de reflectancia difusa correspondiente a la composición 2% en mol de Fe_2O_3 , obtenido por el método cerámico y calcinado a 900 °C.

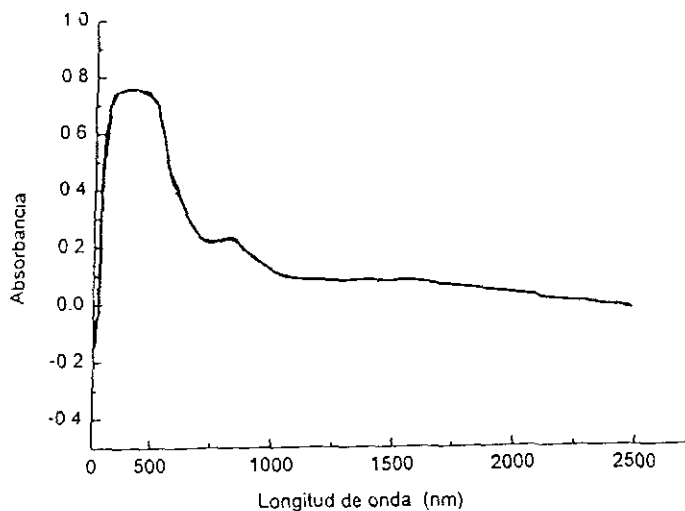


Figura 16. Espectro de reflectancia difusa correspondiente a la composición 2% en mol de Fe_2O_3 , sintetizado a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ por el método de coprecipitación.

Se observa que los pigmentos sintetizados por coprecipitación presentan colores y tonalidades rojizas a diferencia de los obtenidos por el método cerámico en donde se obtienen diferentes tonalidades rosas. Esto se atribuye a la formación de tamaños de partícula más pequeños, en los pigmentos sintetizados por coprecipitación, así como una mejor distribución del Fe_2O_3 dentro de las mismas. En la tabla VII se presenta el número de color de algunas de las composiciones más representativas sintetizadas tanto por el método cerámico como por coprecipitación

Tabla VII Número de color de los pigmentos sintetizados por ambos métodos.

	MÉTODO CERÁMICO	MÉTODO POR COPRECIPITACIÓN
<i>% en mol de Fe_2O_3</i>	<i>Número de Color</i> *	<i>Número de Color</i> *
0.5	Rosa 185	Café-rojizo 99
1.5	Rosa 150	Café-rojizo 148
2.0	Rosa 179	Café-rojizo 163
3.0	Rosa 135	Café-rojizo 102
4.0	Rosa 179	Café-rojizo 82
5.0	Rosa 180	Café-rojizo 137

* Código Universal de Colores E. Seguy.

La aplicación de los pigmentos a cuerpos cerámicos y vidriados a 1050 °C proporcionan 3 tonalidades rosas y 3 rojizas, dependiendo del método de síntesis empleado. Los colores y tonalidades de los pigmentos de bajo vidriado se presentan en la tabla VIII.

	MÉTODO CERÁMICO	MÉTODO POR COPRECIPITACIÓN
<i>% en mol de Fe_2O_3</i>	<i>Número de Color</i> *	<i>Número de Color</i> *
0.5	Rosa 70	Café-rojizo 252
3.0	Rosa 40	Café-rojizo 172
4.0	Rosa 84	Café-rojizo 101

CONCLUSIONES

- 1 Se logró realizar la síntesis de los pigmentos de $ZrSiO_4$ - Fe por el método de coprecipitación. Se observó que en dicha síntesis se presenta como una primera etapa la cristalización de la fase ZrO_2 a 740 °C.
- 2 Al incrementar la temperatura hasta los 825 °C se detecta la cristalización de pequeñas cantidades de una segunda fase cristalina, la cual corresponde a $ZrSiO_4$ y que termina de formarse a 900 °C.
3. Cualitativamente, la cantidad formada zircon permanece constante aun cuando las muestras sean sometidas a temperaturas mas elevadas o a tiempos de reacción más largos
Los pigmentos rosas obtenidos por la vía cerámica son sintetizados a 1100 °C y periodos de reacción bastante largos 150 horas; mientras que los pigmentos café-rojizo, obtenidos por coprecipitación son sintetizados a 900 °C con un tiempo de reacción de 12 horas
4. La síntesis de los pigmentos de $ZrSiO_4$ - Fe por la técnica de coprecipitación muestra una gran ventaja con respecto al método cerámico, donde para obtener el mismo rendimiento se requieren de periodos de reacción más largos así como de altas temperaturas

- 5 El color y tonalidad rojiza de los pigmentos sintetizados por coprecipitación al ser aplicados en un cuerpo cerámico a $1050\text{ }^\circ\text{C}$ son más intensos que los obtenidos por el método cerámico debido a que se obtienen tamaños de partículas más pequeños así como una mejor distribución del Fe_2O_3 dentro de las mismas.

- 6 Los resultados obtenidos por reflectancia difusa, realizado a los pigmentos, muestran bandas que pueden atribuirse a la presencia del ion Fe^{3+} en un entorno octaédrico.

BIBLIOGRAFÍA

1. R.A. Eppler, "Zirconia-Based Colors for Ceramic Glazes", Am. Ceram. Soc. Bull., 1977.
2. J.M.E. Carreto., Síntesis y Caracterización de los pigmentos cerámicos de Zirconio-Fe. Tesis de Maestría, División de Estudios de Posgrado, UNAM 1995.
3. Francis Sears W., Fundamentos de Física, Volumen I, Ed. Aguilar, 1976
4. J.M.E. Carreto., Estudio del Sistema $V_2O_5 - ZrO_2 - SiO_2$. Pigmento V - $ZrSiO_4$, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Puebla.1992.
5. F. Cotton y G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, Ed. Limusa, 1988.
6. M.A: Río, I. Jimenez, "Visión Estructural de los Pigmentos Cerámicos y pautas para la investigación de nuevos colores", Bol. Soc. Esp. Ceram.Vidrr. 13(3).
7. J. E. Huheey, Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad, Ed. HARLA, 1981
8. R. A. Eppler., Selecting Ceramic Pigments; Am. Ceram Soc. Bull., 66(11) 1600-16044(1987).
9. A Earnshaw, T.J. Hamington, Química de los Elementos de Transición, Ed. Manual Moderno 1977.
10. A. Duran, Pigmentos—Colorantes Prehispanicos y la Química del Color, Tesis de Licenciatura. 1993.

- 11 C Piña, "Pigmentos Cerámicos", Cuaderno de Posgrado 5, Q. I. II., DEPg., Química, UNAM 107-124 (1982)
12. A. Burgyan, R.A. Eppler., Classification of Mixed-Metal-Oxide Inorganic Pigments; Am. Ceram. Soc. Bull., 62(9) 1001-1003(1983).
- 13 A R. West, Solid State Chemistry and its Applications, Ed. John Wiley and Sons 1985.
- 14 M A. Castellanos Román, "Difracción de Rayos-x: Método de Polvos", Cuaderno de Posgrado 29, Q. I. VI DEPg., Química, UNAM 21-24(1990)
15. H H. Willard, L.L: Merritt, J:A: Dean, Métodos instrumentales de Análisis, Ed. CECSA (1984).
16. J.M: Carreto, "Curso Técnicas Modernas de Caracterización en la Ciencia y Tecnología de Suelos Arcillosos" Universidad Autónoma de Querétaro, Ed. UAQ, Junio 1998
17. P. Quintana, "¿Por qué zirconia?", Cuaderno de Posgrado 5, Q. I. II. DEPg., Química, UNAM 143-161, 1982
18. A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry; Ed. Oxford 1984.
19. E.M. Levin, C.R. Robbins and H.F. McMurdie, PhaseDiagrams for Ceramists, Vol. II 110, 112,1964.
20. P. Quintana, "Determinación del Equilibrio de Fases", Cuaderno de Posgrado1, Q.I. III, DEPg. Química, UNAM 140-153, 1981.
21. M.L. Chávez García, "Diagrama de Fases Superconductoras", Cuaderno de Posgrado 29, Q.I. VI. DEPg., Química, UNAM 69-80, 1990

22. R. Carter., Zircón-Ceramic Pigments; Ceram. Eng. Sci. Proc., 8(11-12), 1987.
23. Kirk Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química, Vol. 5, 496-506; 12, 181-227, Ed. UTEHA 1962.
24. Chi-Hang Li., Iron Zircon Pigments; Ceramic. Eng. Sci Proc., 1992
25. P J Durrant and B.Durrant, Introducción to Advanced Inorganic Chemistry, Ed. Longman, 1972.
26. J. Bermudez, Métodos de Difracción de Rayos x, Principios y Aplicaciones, Ed. PIRAMIDE, 1981
27. W.C Buttermann And W.R. Foster., Zircón Stability and the ZrO_2 - SiO_2 Phase Diagram; Amer Minera., 52 (6-7) 880- 885. 1967

FESTIVAL DE LA BIBLIOTECA