



A
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

10521

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

7

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
DEL PIGMENTO $(Al_{2-x}Cr_x)O_3$ ”**

T E S I S :
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
I N G E N I E R O Q U I M I C O

P R E S E N T A :
ENRIQUE LABRADA HERNÁNDEZ

ASESOR: M. EN C. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2003

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

3

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRÉSPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: Q. Ma. del Carmen Cecilia Mijares
Jefa del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

La tesis: Síntesis y caracterización del pigmento (Al₂-xCrx)O₃

que presenta el pasante: Enrique Labrada Hernández
con número de cuenta: 9555538-8 para obtener el título de:
Ingeniero Químico

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

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 25 de Octubre de 2002

- PRESIDENTE M. en C. Ana Leticia Fernández Osorio *Ana Leticia Fernández Osorio*
- VOCAL Dr. Adolfo Obaya Valdivia *Adolfo Obaya Valdivia*
- SECRETARIO Dra. Susmi Rodríguez Romo *Susmi Rodríguez Romo*
- PRIMER SUPLENTE I.Q. Gilberto Atilano Avaya Ventura *Gilberto Atilano Avaya Ventura*
- SEGUNDO SUPLENTE Dra. Esther Apacino Valdés *Esther Apacino Valdés*

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

AGRADECIMIENTOS

A DIOS, POR DARMELA VIDA

A MI PADRE, QUE NO ESTA FISICAMENTE
PERO ESTA EN MI MENTE Y EN MI CORAZÓN

A MI MADRE, CON GRATITUD

A MIS HERMANOS, CON GRATITUD Y AMOR

A NORMA, POR SU COMPRENSIÓN, COOPERACIÓN Y
ESTÍMULO

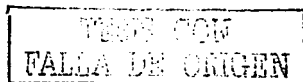
A MIS AMIGOS, POR SU APOYO

A MIS MAESTROS, SINODALES Y ASESOR,
POR SU VALIOSA AYUDA Y GUIA EN ESTE TRABAJO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CONTENIDO

Capítulo 1		
1.1	Objetivos	3
1.2	Introducción	4
1.3	Generalidades.....	9
1.4	Clasificación de los pigmentos	11
1.5	Sistemas cristalinos.....	12
1.6	Propiedades físicas y químicas.....	14
1.7	Interacción de la radiación con el medio.....	18
1.8	Compuestos complejos	20
Capítulo 2	Procesos de fabricación de pigmentos y sus aplicaciones	
2.1	Pigmentos blancos	27
2.1.1	Óxido de titanio (TiO_2)	28
2.1.2	Aplicaciones del (TiO_2).....	30
2.1.3	Óxido de zinc (ZnO)	32
2.1.4	Aplicaciones del (ZnO)	33
2.2	Pigmentos coloreados	33
2.2.1	Óxido de hierro (Fe_2O_3)	33
2.2.2	Aplicaciones del (Fe_2O_3)	34
2.3	Pigmentos de óxido de cromo(Cr_2O_3)	35
2.3.1	Aplicaciones del (Cr_2O_3)	35
2.4	Pigmentos de anaranjados de molibdeno	36
2.4.1	Aplicaciones de anaranjados de molibdeno	36
2.5	Pigmentos de mezcla de óxidos	37
2.5.1	Aplicaciones de mezcla de óxidos	39
2.6	Pigmentos de cadmio	39
2.6.1	Aplicaciones de Pigmentos de cadmio	40
2.7	Aspectos ambientales	41
Capítulo 3	Experimentos y resultados	
3.1	Preparación de muestras	43
3.2	Obtención de Difractogramas	44
3.3	Obtención de espectros en visibleInfrarrojo cercano	49



3.4	Morfología	52
3.5	Determinación del tamaño de partícula	55
Capítulo 4	Discusión de resultados	
4.1	De la síntesis	56
4.2	Del desarrollo del color	59
4.3	Del tamaño de partícula	63
	Conclusiones	64
	Referencias bibliográficas	66

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo I

1.1 Los objetivos de este trabajo son:

- 1.- Sintetizar el pigmento $(Cr_xAl_{2-x})O_3$
- 2.- Determinar su estructura cristalina mediante la técnica de difracción de rayos X.
- 3.- Determinar su color mediante la espectroscopía Visible-Infrarrojo cercano.
- 4.- Determinar la morfología de partículas por medio de micrografías obtenidas de microscopía electrónica de barrido.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.2 Introducción

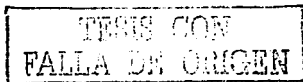
El color de los materiales es producido por la absorción de la luz y las propiedades físicas y químicas del material. En sistemas orgánicos esta absorción se debe principalmente a transiciones electrónicas en sistemas conjugados. Así, el número de colorantes orgánicos es superior a 6000. En cambio en sistemas inorgánicos la variedad de pigmentos es del orden de 50 [1].

Los pigmentos inorgánicos son estables a temperaturas elevadas y resisten al ataque de sistemas químicos corrosivos. Debido a esto su aplicación principal es sobre materiales cerámicos, por lo que en adelante serán referidos como pigmentos cerámicos.

Los pigmentos cerámicos tradicionales aparecen en los primeros productos cerámicos de los egipcios y los chinos en el año 5000 A.C y sus formulaciones son ampliamente conocidas. Los pigmentos actuales caracterizados por su limpieza de color, brillantez y nitidez, son formulaciones estrictamente guardadas, la mayor parte de ellas han sido producto de una experiencia más que de un desarrollo científico.

Los pigmentos cerámicos producidos y comercializados como polvos finos, son una parte integral de la industria química. Se usan para colorear plásticos, fibras, hule, vidrio, cementos, esmaltes, tintas impresoras, cosméticos, marcadores y lápices de colores y se usan también como recubrimientos cerámicos. En todas estas aplicaciones los pigmentos son dispersos, no se disuelven en el medio que van a colorear, sino que forman una mezcla heterogénea [2].

En la naturaleza, los pigmentos cerámicos contribuyen al color de rocas y minerales. La historia es rica con ejemplos del uso de pigmentos



inorgánicos, la conservación de dibujos primitivos realizados en épocas prehistóricas desde hace 30000 años encontradas en muros de cuevas al Sur de Francia y Norte de España; estos ejemplos demuestran que una de las características importantes de los pigmentos cerámicos es su larga estabilidad a través del tiempo [3].

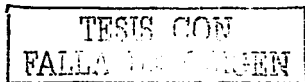
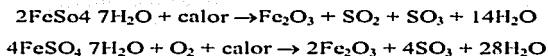
Las características más importantes de los pigmentos cerámicos se deben a sus propiedades ópticas, estas son principalmente determinadas por las propiedades físicas del pigmento (estructura cristalina, tamaño de partícula forma de aglomeración, etc) y por las propiedades químicas (composición química, estabilidad, pureza, etc.) [3]

Los pigmentos cerámicos se clasifican de acuerdo a la figura 1.1 [4]

Dentro de los pigmentos cerámicos existe una marcada deficiencia de pigmentos rojos, es por eso que en este trabajo se seleccionó una clase específica de pigmentos rojos para su estudio, los óxidos rojos de hierro Fe_2O_3 . Estos pigmentos tienen buen poder cubriente y poder colorante, además de que generalmente no reaccionan con el medio en que se aplican.

La mayoría de ellos tienen resistencia a la pérdida de brillo y a la decoloración cuando se someten a altas temperaturas; así mismo, la mayoría de ellos tienen también excelente retención y son extremadamente inalterables a la luz.

Los pigmentos óxidos rojos y marrones sintéticos, se obtienen mediante la calcinación de la capa rosa, que es un sulfato ferroso deshidratado. Tienen lugar las dos reacciones siguientes:[4,9]



Existen rojos y marrones de capa rosa en una escala de tonos que va del rojo medio al marrón oscuro, los cuales se hacen considerablemente más bajos en luminosidad que los rojos kroma, variando el tiempo y la temperatura de la calcinación.

Los pigmentos de óxido naturales se encuentran en la tierra en diferentes partes del mundo. La mayoría de ellos se obtienen ahora con un tamaño medio de diámetro de partícula de alrededor 3 μm y un tamaño máximo de 30-40 μm , existe una gran variedad de estos pigmentos; por mencionar algunos:

Óxido rojo del Golfo Pérsico. Este pigmento es mineral de hierro hematites molido que se halla en la isla de Ormuz en el Golfo Pérsico. Contiene aproximadamente 72% de Fe_2O_3 y el resto es principalmente sílice.

Óxido rojo español. Es también un mineral de hierro hematites que proviene de diferentes yacimientos de España y contiene aproximadamente el 85% de Fe_2O_3 , y el resto se compone principalmente de sílice y carbonato de calcio. Es de un tono rojo medio, un poco más oscuro que el óxido del Golfo Pérsico y considerablemente más pardo.

La mayoría de los pigmentos de óxido de hierro naturales tienen un costo muy bajo y por tanto no tienen el color bien normalizado. Generalmente son gruesos y difíciles de moler, además de que tienden a sedimentarse en el envasado, a menos que los recubrimientos hayan sido debidamente formulados.

No se usan mucho en recubrimientos de superficies de alta calidad especialmente aquellos que deben tener mucho brillo y un cuidadoso

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

control de color, y no se usan casi nunca para colorear. Los óxidos de hierro sintéticos que están estrictamente normalizados en color y porder colorante son mucho más apropiados en tales productos. Los óxidos naturales de bajo costo se emplean principalmente en tintas para impresora y pinturas de conservación para fábricas, estructuras de acero, vagones y barcos, etc. Tales pinturas se fabrican en enormes cantidades y han sido seleccionadas a causa de sus propiedades protectoras y duración más que su aspecto. [4,10].

Los pigmentos objeto de este estudio son los de mezcla de óxidos, figura 1.1 (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO) los cuales se dan la solución sólida $(Cr, Al_{2-x})O_3$. Este pigmento muestra alta estabilidad térmica de aproximadamente $1500^\circ C$ y es prácticamente inerte, lo cuál lo hace resistente a ambientes ácidos y alcalinos, y no presenta toxicidad.

Este pigmento es de color rojo, y de un tono que no lo presentan los rojos de hematita.

TRAM CON
FALLA DE ORIGEN

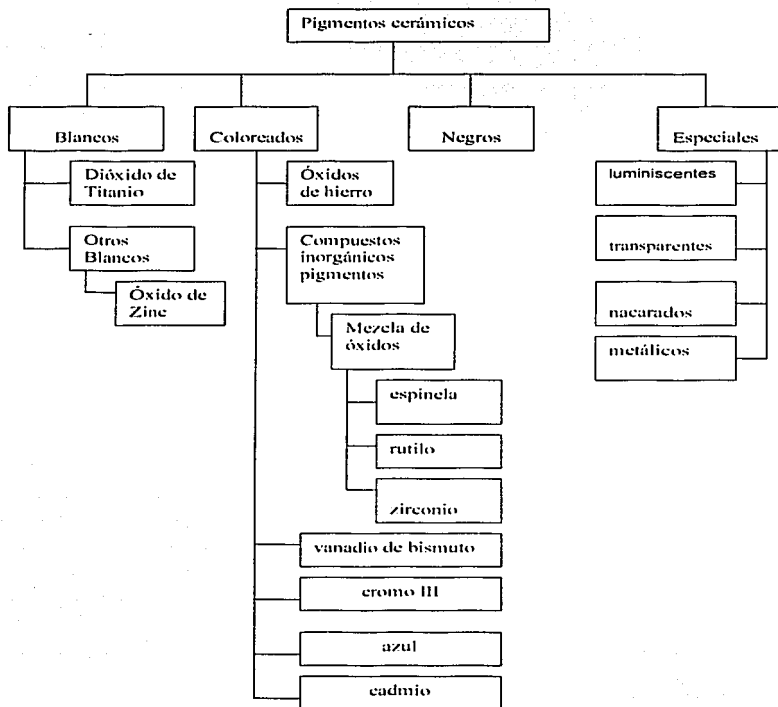


Figura 1.1 Clasificación de pigmentos cerámicos

THE S. MOM
FALLA DE ORIGEN

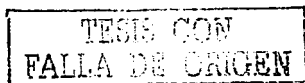
1.3 Generalidades

La historia de los pigmentos inorgánicos, se documenta con los hallazgos Arqueológicos, como son la preservación de dibujos primitivos hechos hace 30,000 años en eras prehistóricas, encontradas en las paredes de cuevas en el Sur de Francia, Norte de España y Norte de África, etc. Así mismo cuando se abrieron las pirámides de los antiguos faraones egipcios, los arqueólogos quedaron maravillados ante los colores tan bien conservados que utilizaban los antiguos pintores egipcios para decorar los sepulcros de los monarcas. Estos ejemplos demuestran las características importantes de los pigmentos inorgánicos son su estabilidad duradera a través del tiempo. figura 1.2 [3]

Los hallazgos de arqueólogos documentan también el uso del color rojo para propósitos estéticos, religiosos, y otros, desde los tiempos más antiguos.

Originalmente, se definían los pigmentos como polvos finos usados para colorear varios medios de aplicación, esta definición se ha estado extendiendo, y en los años noventa muchos materiales en forma de polvo, como polvos metálicos y polvos que tienen propiedades magnéticas y anticorrosivas, también son clasificados como pigmentos. En algunos casos, se usan también pigmentos como materiales crudos para preparar otros pigmentos o químicos, ejemplo, Fe_2O_3 TiO_2 etc. y en algunas otras aplicaciones, se usan como catalizadores en reacciones orgánicas [4,5]

Químicamente, los pigmentos inorgánicos son materiales simples que pueden ser óxidos, sulfuros, silicatos, cromatos, fosfatos, carbonatos. La preparación en laboratorio de estos materiales puede ser bastante simple,



pero la producción a nivel industrial requiere atención en el proceso de manufactura. [4]



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 1.2 Representa las pinturas prehistóricas de las cuevas de Lascaux Francia, datan aproximadamente en el año 30000 en épocas prehistóricas, y fueron realizadas con pigmentos rojos y ocre soplados a través de huesos huecos sobre la roca, o aplicaciones con juncos o ramas aplastadas después de mezclarlos con grasa animal.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.4 Clasificación de los pigmentos

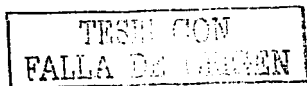
Los pigmentos se clasifican en dos tipos:

- a) Pigmentos inorgánicos (Pigmentos Cerámicos)
- b) Pigmentos orgánicos (Colorantes)

En términos de estabilidad térmica los pigmentos inorgánicos son generalmente superiores a los pigmentos orgánicos.

Los pigmentos inorgánicos presentan la variación del color limitada. Normalmente se sintetizan en solución acuosa o en estado sólido. Se conoce que los colores de los pigmentos pueden ser cambiados agregando pequeñas cantidades de minerales, por ejemplo, los pigmentos cerámicos rojizos pueden ser preparados colocando Cr^{3+} en alúmina, objeto de estudio de este trabajo [1,2,3].

Comercialmente, los pigmentos inorgánicos sintéticos son más importantes que los pigmentos naturales y por ello serán objeto de estudio.



1.5 Sistemas Cristalinos

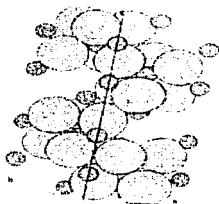
La mayoría de los sólidos inorgánicos presentan estructuras cristalinas que se agrupan dentro de los 7 sistemas cristalinos como lo muestra la tabla 1.1 [6,23]

Dimensiones de la Celda unitaria.	Clase del cristal	Ejemplo
$x=y=z \alpha=\beta=\omega=90^\circ$	Cúbico	NaCl, $MgAl_2O_4$
$x=y=z \alpha=\beta=\omega=90^\circ \beta \neq 90^\circ$	Tetragonal	K_2NiF_4 , TiO_2 $BaTiO_3$
$x=y \neq z \alpha=\beta=\omega=90^\circ$	Ortorrómico	YBa_2CuO_7
$x \neq y \neq z \alpha=\omega=90^\circ \beta \neq 90^\circ$	Monoclínico	KH_2PO_4
$x \neq y \neq z \alpha \neq \omega \neq \beta \neq 90^\circ$	Triclinico	
$x=y \neq z \alpha=\beta=90^\circ \omega=120^\circ$	Hexagonal	$LiNbO_3$
$x=y \neq z \alpha=\beta=\omega \neq 90^\circ$	Trigonal/Rombohedral	$BaTiO_3$

Los pigmentos cerámicos exhiben entonces estructuras cristalinas generalmente de tipo espinela (fcc), granate (bcc) y corundum (hcp).

La estructura tipo corundum es una estructura hexagonal representativa del Al_2O_3 (a alumina), en el pigmento $(Al_{2-x}Cr_x)O_3$ substituyendo algunos iones de Al^{3+} por Cr^{3+} . Como los radios iónicos del Al^{3+} y del Cr^{3+} son: (0.57 0.64 Å) respectivamente, la estructura original no se modifica como lo muestra la figura 1.3a y 1.3b [7,8]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 1.3a estructura tipo corundum estructura hexagonal representativa del Al_2O_3 (a alúmina), en el pigmento $(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$

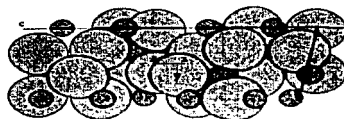


Figura 1.3b estructura tipo corundum es una estructura hexagonal representativa del Al_2O_3 (a alúmina), en el pigmento $(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.6 Propiedades Físicas y Químicas

Generalmente los pigmentos cerámicos deben ser estables a temperaturas elevadas, de aproximadamente 1200 ° C que son las temperaturas requeridas dentro de los procesos de manufactura de los materiales cerámicos. Son insolubles en el medio sobre el cual se van a aplicar, es decir únicamente proporcionan el color al medio en el cual se aplican pero no reaccionan con el, sino que forman una mezcla heterogénea. [9,10]

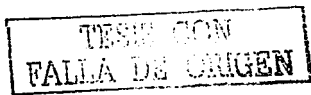
Un pigmento ideal debe ser resistente a la luz, a la acción de la atmósfera, a la humedad, así como a la presencia de ambientes ácidos, alcalinos y compuestos sulfurados tales como hidrógeno sulfurado o el bismuto de carbono y otros [11]

1.6.1 Propiedades Físicas

Las propiedades físicas son importantes para determinar la calidad de los pigmentos.

Las características físicas más importantes son:

- a) Tamaño de la partícula
- b) Aglomeración
- c) Estructura cristalina



Tamaño de la partícula

Dentro de la propiedad física más importante del pigmento es el tamaño de la partícula requeridos para pigmentos deben estar entre 0.1-10 μ m.

La opacidad de un pigmento es la habilidad de prevenir una transmisión de luz a través del medio en que se aplica. cuando la luz entre y golpea una partícula del pigmento la luz puede absorberse o puede ser dispersada por la partícula. Los pigmentos blancos dispersan toda la radiación del espectro visible; los pigmentos negros hacen lo opuesto, la absorbancia como resultado de color se debe a que las partículas del pigmento absorben sólo ciertas porciones del espectro visible.

La opacidad de los pigmentos será una función del tamaño de partícula de pigmento y se debe a la diferencia entre los índices de refracción del pigmento y del medio en el cual se aplican.[11,12]

Aglomeración

Cualquier aglomeración de partículas del pigmento puede afectar su opacidad.

Muchos estudios se han realizado en perfeccionar el tamaño de la partícula y prevenir alguna aglomeración de las partículas para lograr una opacidad de pigmento máximo. La aglomeración no es deseable en los pigmentos cerámicos, ya que afecta las propiedades reológicas de las pastas cerámicas. [1,13]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Estructura cristalina

Todos los pigmentos cerámicos exhiben estructuras cristalinas. Las impurezas o materiales presentes en el pigmento, la presencia de varias fases cristalinas, y el tamaño de partícula, pueden determinarse usando la técnica de Difracción de rayos -X. [14,15]

1.6.2 Propiedades químicas

Las propiedades químicas más importantes son:

- a) Pureza
- b) estabilidad Térmica
- c) Resistencia química

Pureza

El contenido de impurezas, y la estequiometría son determinados por el análisis químico instrumental. El uso de métodos analíticos instrumentales está aumentando porque éstos son normalmente más rápidos, y pueden usarse para determinar concentraciones muy pequeñas de elementos.

Los espectros de absorción atómica y métodos de fluorescencia de rayos-X son las técnicas instrumentales más utilizadas para determinar composiciones químicas de pigmentos inorgánicos. [1,4]

El análisis químico de componentes principales se lleva a cabo para determinar la estequiometría del pigmento, la presencia de elementos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

indeseables, como los metales pesados, incluso en cantidades pequeñas, puede hacer el pigmento inutilizable por razones de contaminación ambiental.

Químicamente, los pigmentos pueden contener uno o varios compuestos, como los óxidos. Por ejemplo, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 [12]

Para que un pigmento sea de alta calidad debe presentarse en fase única y contener impurezas en mínima proporción (0.01%). [3,25]

La estabilidad Térmica

Esta propiedad química del pigmento es la más importante por su habilidad de mantener el color cuando es expuesto a las altas temperaturas, principalmente en los casos en que se aplica a cerámica estructural, plástico y pinturas. [3]

La resistencia química

Los pigmentos deben ser resistentes a varios ambientes químicos agresivos como son ácidos y álcalis. Esto significa que no deben reaccionar con ácidos ni con bases, deben ser químicamente inertes [3,11]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.7 Interacción de la radiación con el medio

La ley de Beer-Lambert, o simplemente ley de Beer, establece que la absorbancia de una muestra es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente. La fracción de la luz que pasa a través de la muestra (la transmitancia) se relaciona de manera logarítmica y no lineal con la concentración de la muestra como lo muestra la siguiente ecuación 1-A: [11,40]

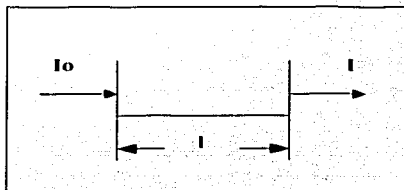


Figura 1.4 Esquema que ilustra el principio de la medición espectrofotométrica

$$\text{Log } I_0 / I = A = \epsilon l c \quad \text{Ecuación 1-A}$$

donde

A = absorbancia

I_0 = radiación incidente

l = espesor de la muestra (cm)

c = concentración (mol L^{-1})

ϵ = coeficiente de extinción ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Así el color de un cuerpo se percibe como resultado de las transiciones electrónicas, que absorben energía.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$E = h \nu = hc/\lambda$$

Donde:

E= Energía

h= Constante de Planck= 6.6262×10^{-34} J.s

ν = frecuencia c/λ (s^{-1})

c= velocidad de la luz en el vacío

λ = La longitud de onda (visible nm) [11,24]

Una parte de la región visible del espectro electromagnético está bien definido y se sabe que cubre el intervalo de longitud de onda comprendido entre 400 a 700nm. Los colores complementarios se muestran en la tabla 1.2 [18]

λ (nm)	Color (Abs.)	Color complementario
< 400	U.V:	
400-450	Violeta	Amarillo
450-490	Azul	Naranja
490-550	Verde	Rojo
550-580	Amarillo	Violeta
580-650	Naranja	Azul
650-700	Rojo	Verde
> 700	I.R.	

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.8 Compuestos complejos

El término de compuestos complejos se aplica a todos aquellos compuestos en los que el número de enlaces por uno de los átomos es mayor que el que se puede esperar a partir de consideraciones ordinarias sobre la valencia.

La mayoría de los ligandos tienen átomos con un par de electrones no compartidos que ceden al ión metálico, y en general el ión metálico tenderá a alcanzar un número de coordinación tan alto como le sea posible. Los iones de la primera serie de transición son bastante pequeños por eso el número máximo de ligandos que pueden continuar es de seis; es importante señalar que los números de coordinación se asignan solo a complejos que están completamente caracterizados.

La variedad de colores que muestran los diferentes complejos es interesante, por ejemplo el ión $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ presenta coordinación octaédrica en solución acuosa y es de color rosa, mientras que el $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ que presenta coordinación tetraédrica es de color azul en solución acuosa.

La mayoría de los colores de complejos se deben a transiciones electrónicas entre niveles cuyas diferencias de energía corresponden a longitudes de onda en la región visible del espectro electromagnético (cuando un fotón de luz visible es absorbido, el color complementario es el que se observa). En complejos estas transiciones son frecuentemente referidas como transiciones $d \rightarrow d$ porque implican orbitales d del metal (los orbitales t_{2g} y e_g ó e_g y t_{2g}) en complejos octaédricos, respectivamente. Los colores producidos están relacionados con el desdoblamiento de campo cristalino, Δ , que depende de factores tales

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

como la geometría de complejos, la naturaleza de los ligandos y el estado de oxidación del ión metálico central [28]. El espectro electrónico de los complejos de metales de transición puede proporcionar información valiosa respecto al enlace y la estructura de complejos; en algunos espectros de complejos se observa que el número de bandas varía.

En la interpretación de los espectros electrónicos es importante conocer las absorciones esperadas para un complejo dado; aquí se requiere conocer diagramas de niveles de energía para el complejo de interés así como las reglas de selección que gobiernan las transiciones electrónicas. En este trabajo utilizamos la teoría de campo cristalino para explicar el color que presentan los compuestos complejos, en que aparecen metales de transición, los cuales se caracterizan por presentar orbitales d parcialmente llenos.

Los 5 orbitales d que presentan los iones de metales de transición se clasifican en dos grupos los t_{2g} y los e_g los cuales presentan una diferencia de energía que dependerá de la configuración electrónica del ión así como de su número de coordinación.

Las figuras 1.5 1.6 muestran el desdoblamiento de campo cristalino para campos octaédricos y tetraédricos respectivamente. [9.11.17]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

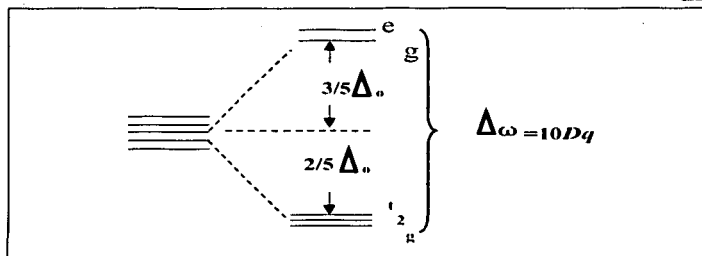


Figura 1.5 Desdoblamiento de los 5 orbitales d por un campo octaédrico.

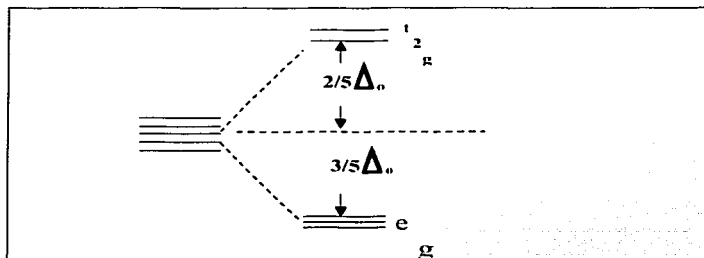


Figura 1.6 Desdoblamiento de los 5 orbitales d por un campo tetraédrico. A manera de ejemplo consideramos a un complejo d^1 el ión Ti^{3+} en soluciones acuosas presentan coordinación octaédrica y color púrpura, el único electrón ocupa el nivel más bajo de energía y presenta una transición que puede ser presentada como $t_{2g}^1 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^0 e_g^1$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El espectro de absorción se muestra en la figura 1.7 revela que esta transición ocurre a un máximo de 20300 cm^{-1} la cual corresponde a 243 KJ/mol .

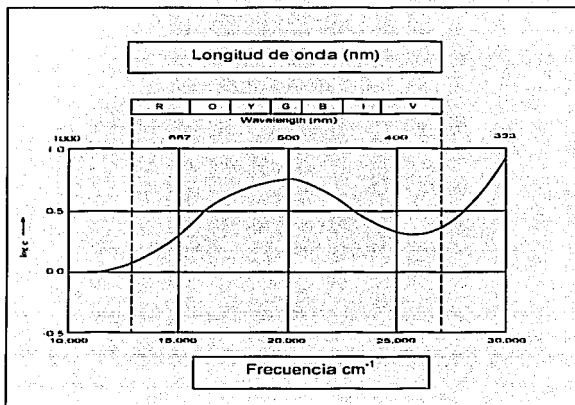


Fig. 1.7 Espectro de absorción del $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Es conveniente señalar que el color que muestran los complejos de metales de transición es el color complementario, en el caso de complejos sólidos de óxidos inorgánicos el método usado para obtener los espectros de absorción en visible es el de reflectancia difusa.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La tabla 1.3 muestra energías preferenciales de coordinación para los iones de metales de transición, la primera columna nos indica el número de electrones en orbitales d para cada ión.

Tabla 1.3 Datos de Teoría de Campo Cristalino para Iones de Metales de transición en Complejos Acuosos

No.de Elec.d	Ion	Edo.Fund Campo Octaédrico	Edo.Fund. Campo Tetraédrico	Energías De Est. C.O. KJ/mol	Energías De Est. En C.T. KJ/mol	Ener.Preferent. Sit. KJ/mol	Oct.
3	Cr^{3+}	t_{2g}^3	$e_g^2 t_{2g}^1$	251.0	55.6	195.4	
4	Mn^{3+}	$t_{2g}^3 e_g^1$	$e_g^2 t_{2g}^2$	150.0	44.4	105.9	
5	Mn^{2+}	$t_{2g}^3 e_g^2$	$e_g^2 t_{2g}^3$	0	0	0	
5	Fe^{3+}	$t_{2g}^3 e_g^2$	$e_g^2 t_{2g}^3$	0	0	0	
6	Fe^{2+}	$t_{2g}^4 e_g^2$	$e_g^3 t_{2g}^3$	47.7	31.4	16.3	
7	Co^{2+}	$t_{2g}^5 e_g^2$	$e_g^4 t_{2g}^3$	71.5	62.8	8.8	
8	Ni^{2+}	$t_{2g}^6 e_g^2$	$e_g^4 t_{2g}^4$	122.6	27.2	95.4	
10	Zn^{2+}	$t_{2g}^6 e_g^4$	$e_g^4 t_{2g}^6$	0	0	0	

El color que presentan los pigmentos se relacionan con la presencia de metales de transición (cromóforos) dentro de estructuras cristalinas, específicamente con transiciones electrónicas relacionadas con orbitales d y f incompletos que predominan sobre otras causas de color, incluyendo el fenómeno de dispersión y difracción y electrones

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

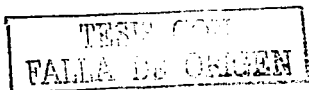
atrapados en vacancias debidas a defectos cristalinos como ocurre en zirconia, toopacio y diamante.

Los colores en pigmentos cerámicos se deben a la absorción de la radiación en la región visible (400-700nm), en el infrarrojo cercano (700-2500nm) y en la ultravioleta (300-400nm) atribuibles a transiciones electrónicas $d \rightarrow d$, de transferencia de carga metal-metal; y transferencia de carga oxígeno-metal [11,28], el color en espinelas se origina cuando los electrones son excitados en niveles de energía 3d incompletos dentro de los metales de transición; las energías relativas de los orbitales 3d son controlados por energías repulsivas entre iones o ligandos coordinados al catión y sus electrones que ocupan los 5 orbitales d.

Los principales parámetros derivados de bandas de absorción en el espectro son: el parámetro de desdoblamiento de campo cristalino, el cual contribuye a propiedades termodinámicas y los parámetros de Racah que proveen una medida de carácter covalente del enlace catión-anión.

Los factores que contribuyen el espectro de campo cristalino de óxidos inorgánicos son:

- 1.- Tipo de anión que coordina al catión, por ejemplo oxígeno en silicatos y en espinelas sin embargo puede ser H_2O y O^{2-} en hidratos simples y óxidos, OH en micas arcillas, en enlaces puente Si-O en granates y olivinas y en enlaces puente en Si-O Si en piroxenos y anfíboles.
- 2.- La valencia del catión, el desdoblamiento de campo cristalino es más grande para cationes trivalentes (Cr^{3+} Fe^{3+}) que para divalentes (Cr^{2+} Fe^{2+}).
- 3.- El número de coordinación del catión, Δ disminuye en las series octaédral > cúbico > dodecaédral > tetraédral, como resultado, las



energías de estabilización del campo cristalino pueden ser más altas para coordinación octaédral, como en olivinas, piroxenos, espinelas en la coordinación cúbica en granates es mayor que para los correspondientes cationes en perovskita cuyos cationes presentan coordinación 8-12 y para sitios tetraedrales en espinelas. [23,28]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 2 Procesos de Fabricación de pigmentos y sus aplicaciones

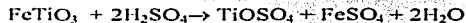
2.1 Pigmentos blancos

Son principalmente el dióxido de titanio, el óxido de zinc, el sulfato de zinc y las mezclas de sulfuro de zinc y sulfato de bario llamados litopones.

Los cristales de dióxido de titanio pueden existir en una de las tres formas cristalinas; rutilo, anatasa y brookita. Rutilo y anatasa cristalizan en sistema hexagonal y brookita en ortorrómbico, solamente rutilo y anatasa presentan buenas propiedades pigmentarias. Comparado con otros pigmentos blancos del dióxido de titanio tiene el más alto índice de refracción, dando pinturas blancas con el más alto poder cubriente de $38\text{m}^2/\text{g}$. Estos pigmentos se usan en la producción de pinturas lacas, plásticos, papel, tintas impresoras, fibras sintéticas, hule, cerámica, cemento blanco y cosméticos.

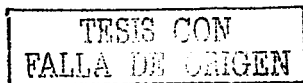
El dióxido de titanio es el pigmento inorgánico más usado, en 1993 se produjeron 3.7×10^6 toneladas.

El proceso de manufactura inicia con el mineral denominado ilmenita, mediante la reacción:



En la etapa final se obtiene TiO_2 en forma de gel el cual se calcina a 900°C para obtener el pigmento.

El óxido de zinc se usa como pigmento, sin embargo su principal aplicación es en el proceso de vulcanizado sintético y en recubrimientos [4,34]



2.1.1 TiO_2 óxido de titanio

En la fabricación de TiO_2 se han usado dos procesos: a) el proceso del sulfato y b) el proceso del cloro, que por cierto es un proceso más actual. La economía de los dos procesos depende de los materiales crudos disponibles.

a) El proceso del sulfato

Los materiales crudos en forma de polvo fino o de tierra fina se preparan por medio de una reacción exotérmica con ácido sulfúrico concentrado convierte al mineral en sulfatos solubles de titanio y hierro, se introduce un exceso de hierro para impedir la reoxidación posterior. El polvo fino digerido se disolvió en agua fría y se separo, para prevenir su precipitación durante la hidrólisis. Después de separar el hierro, se ajusta el contenido de ácido sulfúrico a una alta concentración y el dióxido de hierro, se ajusta el contenido de ácido sulfúrico a una alta concentración y el dióxido de titanio es precipitado por hidrólisis a una temperatura de 95 a 110 ° C. Se adicionan cristales de TiO_2 o se forman antes de la hidrólisis para asegurar el rendimiento de 93 a 96% de TiO_2 y obtener un producto descado en tamaño de partícula óptimo de 0.2 μm . El producto de la hidrólisis se lava con Ti(III) en solución para quitar y absorber los iones de metales pesados (Fe, Cr, Mn, V), y entonces se calcinó a temperaturas entre 800 y 1000° C . De esta manera puede producirse el pigmento TiO_2 en el proceso de calcinación que depende en la opción de aditivos que determinan las características del producto.

TRABAJO CON
FALLA DE ORIGEN

La figura 2.1 Muestra el proceso de fabricación del (TiO_2) usando sulfato [4,34].

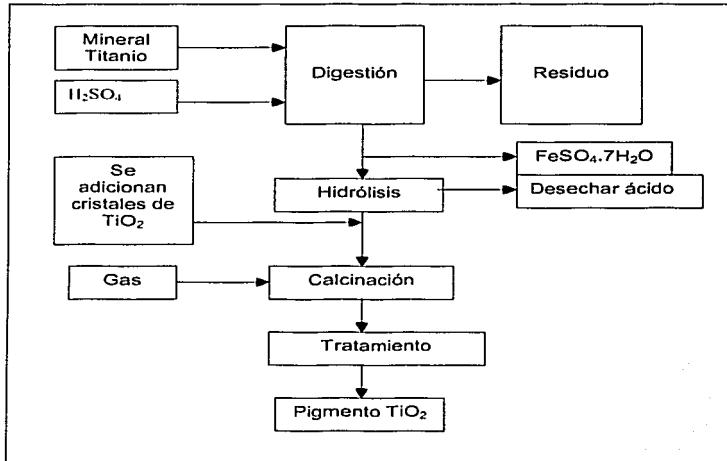


Figura 2.1 Proceso de fabricación del TiO_2 usando sulfato

b) el proceso del cloruro

En el proceso del cloro para obtener el TiO_2 para pigmentos natural o sintéticos, las materias primas se tratan con cloro al 90% en un reactor de lecho fluidizado con el coque de aceite. El TiCl_4 se produce crudo con el propósito de reducir impurezas y bajar la valencia de los compuestos. Se destila el titanio producido y entonces el tetracloruro es

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

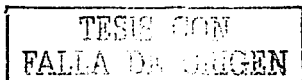
rico en pureza. Finalmente se realiza la combustión con puro oxígeno hasta obtener el pigmento TiO_2 [4,24]

La figura 2.2 Muestra el proceso de fabricación del TiO_2 usando cloro. [4,24]

2.1.2 Aplicaciones

El dióxido de titanio es el pigmento más importante en las aplicaciones industriales modernas: pinturas, plásticos, caucho, linóleo, papeles cementos, cosméticos, cerámicas estructurales, tintas de impresoras y láminas. Se usa mucho por excelentes propiedades de cubrimiento, estabilidad térmica y por sus valores de blancura y brillo [4,22]

En los últimos 30 años se han realizado mejoras en la calidad de las pinturas gracias a la introducción oportuna del dióxido de titanio. [22]



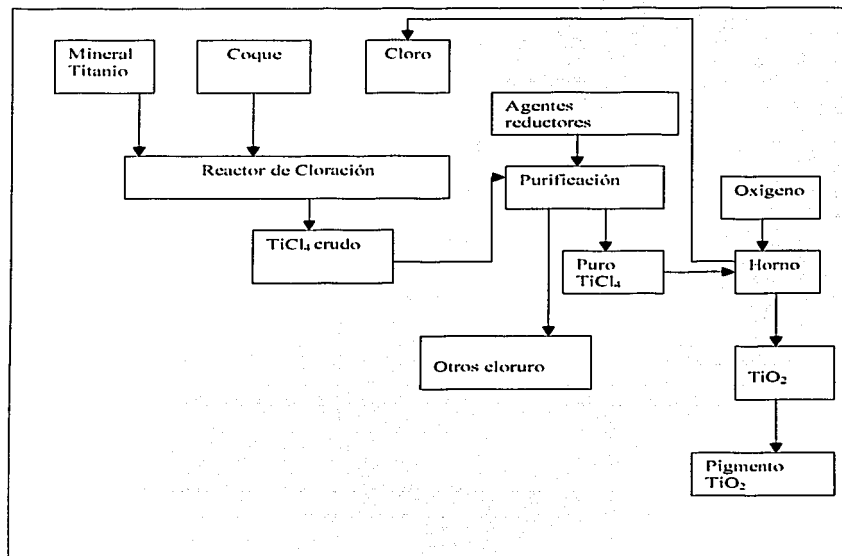


Figura 2.1.2 Proceso de fabricación del TiO₂ usando cloro

TESTE CON
FALLA DE ORIGEN

2.1.3 Óxido de zinc

Se obtiene a partir de los siguientes procesos:

a) Fabricación del óxido de zinc (ZnO) por el proceso francés el cual esta constituido por las siguientes etapas:

Fusión de Zn metálico

Evaporación del Zn

Fase de vapor, oxidación con el aire a ZnO.

En la fabricación de zinc blanco por el proceso francés el zinc metálico se funde y se evapora para oxidarlo en fase vapor al óxido de zinc con el aire. Si el material de arranque no es suficientemente puro, el zinc tiene que ser purificado por la evaporación y la condensación por el paso de la oxidación. El tamaño de la partícula y la forma de los cristales de óxido de zinc pueden ser controladas por las condiciones de la oxidación.

Después de la combustión el ZnO es precipitado de la mezcla de ZnO/aire estableciendo las cámaras en que la fracción del óxido de zinc toma su lugar su tamaño [4,25].

c) Fabricación del óxido de zinc por el proceso del Húmedo-químico el cual esta constituido por las siguientes etapas:

Fabricación del óxido de zinc por el proceso Húmedo-químico:

Precipitación de hidróxido de zinc o carbonato.

Calcinación

El zinc se precipita del zinc purificado las soluciones de sal como el hidróxido carbonato básico se lava se filtra y se seca. El pigmento se obtiene por las calcinaciones subsecuentes. Los pigmentos convenientes para las aplicaciones particulares puede obtenerse variando la

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

precipitación y condiciones de calcinaciones. En las temperaturas de calcinaciones bajas las partículas particularmente finas son el carbonato muy básico, los óxidos de zinc húmedo-químicamente producidos particularmente puros. [4,25]

2.1.4 Aplicaciones

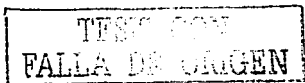
Los óxidos de zinc son principalmente usados en la industria de caucho ya que sirven como un activador en el proceso de vulcanización, su dureza baja y la compatibilidad alta con los polímeros son importantes para su utilización en los productos de vulcanización, pinturas, plásticos, farmacias y cosméticos para formar jabones de zinc ya que estos impiden el ataque de capas por el hongo y mejoran la resistencia de envejecimiento debido a la absorción de rayos ultra violeta. [4,25,26]

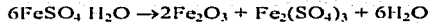
2.2 Pigmentos Coloreados

2.2.1 Fe_2O_3 Óxido de hierro

Entre los pigmentos coloreados se encuentran los óxidos de hierro que presentan el 40% de la producción total de este tipo de pigmentos; son goethite $\text{FeO}(\text{OH})$, hematita Fe_2O_3 y magnetita Fe_3O_4

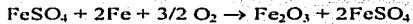
El segundo pigmento más usado es el óxido de hierro con un consumo anual de 650×10^3 toneladas. Estos pigmentos se aplican en productos de construcción y recubrimientos. El mayor volumen de producción de pigmentos sintéticos de hierro se obtienen en dos etapas, la primera es la calcinación de: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$ la segunda





La deshidratación de goethite da un pigmento de baja densidad, de 4.5g/cm^3 y tamaños de partícula de 0.3 a $4\mu\text{m}$, con índices de refracción de 2.94 a 3.22 .

La preparación de óxidos rojos implican procesos hidrotérmicos o precipitación directa y crecimiento de partículas de óxidos de hierro, según:



La hematita proporciona los colores rojos que van de oscuros a claros.

Los óxidos de hierro amarillos son goethita, $\frac{1}{2}\text{FeO}(\text{OH})$, varía de amarillo claro a oscuro. Esta variación es determinada por el tamaño de partícula que va de 0.1 - $0.8\mu\text{m}$.

Sin embargo son términos inestables arriba de 177°C , temperatura a la cual se transforman en hematita, [7,30]

2.2.2 Aplicaciones

Se usan óxidos de hierro naturales y sintéticos para la producción de ferritas duras o suaves aplicables en materiales cerámicos, electrónicos y magnéticos para la radio, televisión y tecnología del teléfono, para los imanes adhesivos, para los rotores en los dinamos, motores de DC, para los centros del transformador, calculadoras electrónicas y hornos de alta frecuencia. Esto suma a una producción mundial anual de más de 300×10^3 toneladas.

Los pigmentos con tamaños de partícula menos de $0.01\mu\text{m}$ son conocidos como los pigmentos transparentes, son principalmente usados

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

en las pinturas metálicas y en las lacas para proteger la madera y pinturas de los rayos ultravioleta. [7.24]

2.3 Pigmento de Óxido de Cromo (III)

El óxido de cromo (Cr_2O_3) ya estaba en el uso en 1802 como una mancha verde en la fabricación de porcelana, debido a su estabilidad térmica. Alguna variación de color es posible cambiando el tamaño de partícula de pigmento (0.3 a $0.5\mu\text{m}$). Como el tamaño de partícula muestra los cambios coloridos que van desde el verde amarillento al verde azulado.

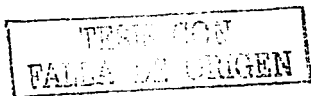
Su fabricación consiste en la reducción del dicromato de sodio o de potasio en un calcinador a 1200°C . El producto de la reacción se lava minuciosamente para la eliminación de las sales solubles y después se trituran y se seca.



2.3.1 Aplicaciones

la capacidad de producción para Cr_2O_3 es de 53×10^3 toneladas anuales. En Europa Occidental. Se usan 50% en las pinturas y capas, 19% en los materiales de la construcción, 8% en plásticos 10% en esmaltes y cerámicas y 13% para la fabricación del metal de cromo [7.25,30]

Como refleja radiación Infrarrojo, se utiliza en dispositivos de camuflaje en la industria militar.



2.4 Pigmentos de Anaranjados Molibdeno

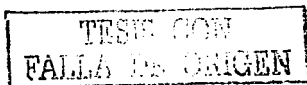
Los anaranjados de molibdeno comenzaron a usarse como productos comerciales hacia 1935. Se preparan por la coprecipitación de cromato de plomo y molibdeno de plomo ($PbMoO_4$), además también con sulfato de plomo. El molibdeno, de plomo es blanco y la coprecipitación de cromato de plomo y sulfato de plomo da un producto amarillo claro, pero la presencia de molibdeno de plomo coprecipitado produce una estructura particular que da un bello color anaranjado.

Los anaranjados de molibdeno son más brillantes que los anaranjados de cromo. Se fabrican en tonos que tienen una compensación muy variable; una calidad típica contiene 81% de cromato de plomo y 11% de molibdeno de plomo.

Los anaranjados de molibdeno se caracterizan por su color intenso y brillante, gran capacidad de cubrimiento y elevada intensidad de tintura [4,31]

2.4.1 Aplicaciones

Se usan muchas clases de pinturas, esmaltes y lacas y son especialmente útiles mezclados con entonadores rojos orgánicos para producir colores rojos claros económicos de buena brillantez, además tan bien son útiles en recubrimientos para pisos y en tintas de imprenta [4,26]



2.5 Pigmentos de Mezcla de Óxidos

Los pigmentos a base de óxidos se clasifican como óxidos complejos, son soluciones sólidas o compuestos que consisten de más de dos óxidos, cada pigmento tiene una estructura cristalina; de acuerdo a sus estructuras cristalinas, la asociación de productos de pigmentos coloreados (CPMA) ha clasificado 53 pigmentos inorgánicos dentro de 14 categorías, sin embargo algunos como Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ y el CoLiPo_4 no son mezcla de óxidos sin embargo aparecen dentro de esta clasificación por ser coloreados.

El color se debe a la incorporación de cromóforos dentro de la estructura de un óxido huésped, por ejemplo espinela, rutilo o granate; la mayoría de los óxidos huéspedes son incoloros cuando se encuentran en estado puro, es la estabilidad de estos óxidos los que proporciona a estos pigmentos alta estabilidad térmica y resistencia química, los óxidos huésped típicos son zirconia ZrO_2 , Circón, ZrSiO_4 ; casiterita SnO_2 espinelas, MgAl_2O_4 , corundum Al_2O_3 ; rutilo TiO_2 y granate $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ los cromóforos son iones de metales de transición como Fe, Cr, Mn, Co, Cu, y V, y de tierras raras: Ce, Pr, y Nd.

Los pigmentos a base de mezcla de óxido dan la incorporación de color que dan los iones de metales de transición en una celdilla del óxido, dependiendo del tamaño de la partícula y propiedades de pigmentos (0.2 a $2\mu\text{m}$) en pigmentos cerámicos de (0.1-10 μm) resultados que en muchos casos se caracteriza por la estabilidad térmica y química alta y así es conveniente para el colorante de esmaltes y cerámicas.

En la fabricación de pigmentos a base de mezcla de óxidos se realiza a temperaturas de 1000 a 1300° C. El tamaño de la partícula del pigmento



que va de 0.2 a 2 μm puede controlarse variando la temperatura de calcinación.

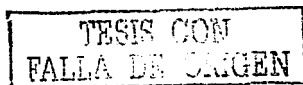
Las mezclas de óxidos que tienen un medio particular se clasifican según tamaño de partículas, de 0.1 a 10 μm para pigmentos cerámicos en algunos casos fabricados a temperaturas más altas de 1400° C. Los tamaños de la partícula primarios más altos son necesarios porque una solubilización más fuerte de las partículas tienen lugar durante el encendido del esmalte o cerámico. El componente a ser esmaltado o vidrio es entonces intensamente y colorantes disparada a las temperaturas entre 500 y 1200 ° C.

La estabilidad térmica de los pigmentos de mezcla de óxidos son particularmente importantes en vista de que la estructura de espinela, corundum, rutilo, así como el circón, granate están favorecidas en las altas temperaturas.

El intervalo de colores puede aumentar considerablemente incorporando algunos iones, dentro de la estructura cristalina del pigmento, así por ejemplo el azul, puro cobalto del pigmento azul-rojo-teñido que pueden cambiarse a espinela aluminio así en un verde teñido el pigmento azul por la incorporación adicional de cromo. La incorporación extensa de níquel y titanio lleva a una estructura de espinela del titanio inversos con un color verde intenso.

La estructura de espinela del zinc-hierro-castaño se convierte en un pigmento negro reemplazando el zinc por el cobre.

El parámetro de red de rutilo es particularmente conveniente para dar el color, incorporar los iones, casi todos los iones de metales de transición pueden acomodarse en los parámetros de red del rutilo.



Los pigmentos de mezcla de óxidos, son obtenidos por la incorporación del color que dan los iones de metales de transición en los parámetros de red de la mezcla de óxidos [4,8]

2.5.1 Aplicaciones

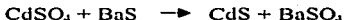
Los pigmentos de mezcla de óxidos son principalmente usados en la industria de pinturas plásticos, esmaltes y en cerámica. [8]

2.6 Pigmentos de Cadmio

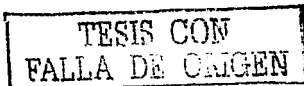
Los rojos y castaños de cadmio son un grupo de pigmentos basados en sulfoseleniuros de cadmio. Se expanden puros y con el sulfato de bario como extendedor.

Los del segundo grupo se llaman litropones de cadmio y se usan mucho más que los colores de cadmio puros.

Sulfuro de cadmio. Este pigmento se prepara tratando una solución acuosa de sulfato o cloruro de cadmio con una solución de un sulfuro de metal alcalino o con ácido sulfúrico, y separando el precipitado por filtración, se lava después, se tritura húmedo, se seca. El litopón de cadmio se prepara por reacción del sulfato de cadmio y sulfuro de bario disueltos; se precipita juntamente sulfuro de cadmio y sulfato de bario.



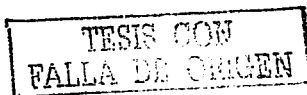
El precipitado se filtra, se calcina, se coloca agua, se tritura húmedo, se seca y se pulveriza.



Los colores de cadmio y los litopones se producen en colores de amarillo primavera, amarillo anaranjado, rojo castaño. El amarillo primavera y el amarillo claro son tonos que se preparan precipitando pequeñas cantidades de sulfuro de zinc juntamente con el sulfuro de cadmio. Los tonos rojo y castaño se preparan incorporando compuesto de selenio al sulfuro de cadmio; los tonos castaños tienen mayor cantidad de selenio que los rojos. El selenio puede introducirse disolviendo selenio metálico en la solución del sulfuro de un metal alcalino antes de la precipitación, o bien mezclando selenio metálico con el precipitado antes de la culminación. Los rojos y castaños de cadmio se llaman por eso sulfoseleniuros de cadmio. [4,34]

2.6.1 Aplicaciones

Los pigmentos de cadmio se caracterizan por buena resistencia al calor y a los álcalis, pero resisten más a los ácidos, aun diluidos, no se destiñen y tienen una estabilidad bastante buena a la luz cuando se usan como color sólido, pero pueden mostrar una estabilidad defectuosa cuando se usan para teñir pigmentos blancos. Los colores de cadmio puro se usan sólo para colores de artísticos. Los litopones de cadmio se usan en esmaltes y lacas cuando requiere que resistan al calor y a los álcalis. [4]



2.7 Aspectos ambientales

Algunos pigmentos contienen metales pesados, entonces la producción y uso están fuertemente regulados. Varias organizaciones han formulado disposiciones, algunas se refieren a niveles permisibles para compuestos de cadmio, incluyendo vapores con una concentración máxima de 5 p.p.m/m³ de aire, sobre un periodo de 8 horas, aunque el 80% de pigmentos de cadmio se usan en la industria plástica actualmente su producción va disminuyendo.

La situación para cromato de plomo y molibdato de plomo, es similar, se usan solamente para pintar señalamientos de tráfico y automóviles su producción ha disminuido de 5-7%.

La tabla 2.1 menciona aquellos metales regulados por leyes federales en E.U. que pueden estar presentes en pigmentos inorgánicos.

Los pigmentos contribuyen a la diversión y belleza del mundo; la investigación debe dirigirse a desarrollar pigmentos inorgánicos aceptables en el ambiente, cuando son producidos bajo condiciones controladas no liberan metales tóxicos y son seguros en cuanto a producción y uso [32]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 2.1 Elementos presentes en pigmentos inorgánicos regulados por leyes federales en E.U.

Regulación Federal

Elemento	RCRA	SARA	OSHA	CWA	CAA
Al				+	
Ag	+				
As	+	+		+	+
Ba	+	+		+	
Ba		+		+	
Cd	+	+	+	+	+
Co		+		+	+
Cr	+	+		+	+
Cu		+		+	
Hg	+	+		+	+
Mn		+			+
Mo				+	
Ni		+		+	
Pb	+	+	+	+	+
Sb	+	+		+	
Se	+	+		+	
Ti				+	
Ti		+			
Zn				+	

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 3 Experimentos y resultados

3.1 Preparación de muestras

Para la síntesis del pigmento se utilizó el método de reacción en estado sólido, partiendo de una mezcla de óxidos que son: Al_2O_3 , Cr_2O_3 y MgO . Los reactivos que se utilizarán, son de alta pureza de marca Sigma Aldrich, pureza (99.9%) y con las siguientes proporciones:

Tabla 3.1 Proporciones de reactivos en la preparación del pigmento

Muestra	%mol(Al_2O_3)	%mol(Cr_2O_3)	%mol(MgO)	%mol total
M10	88.04	10	1.96	100
M20	80.91	10	9.09	100
M30	66.93	10	23.07	100
M55	56.67	10	33.33	100
M55	56.67	10	33.33	100

Después de pesar, mezclar, y triturar los reactivos se llevan a temperaturas ubicadas entre 1000-1500 ° C, por 5 horas y se da la siguiente reacción en estado sólido:



\downarrow \downarrow
 Espinela Rubí

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

3.2 Obtención de Difractogramas

Para la obtención de difractogramas se utilizó la difracción de rayos x empleando el método de polvos, en un difractómetro D-5000 Marca Siemens, que utiliza un monocromador de grafito y radiación $K_{\alpha Cu}$ con $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$, empleando las siguientes condiciones de operación: 20mA, 30Kv, en un intervalo de $2\theta = 2.5-70$

Para realizar las mediciones con difracción de rayos x de la síntesis del pigmento cerámico, el pigmento obtenido se muele perfectamente en un mortero posteriormente se toma una pequeña muestra y se coloca en el difractómetro D-5000.

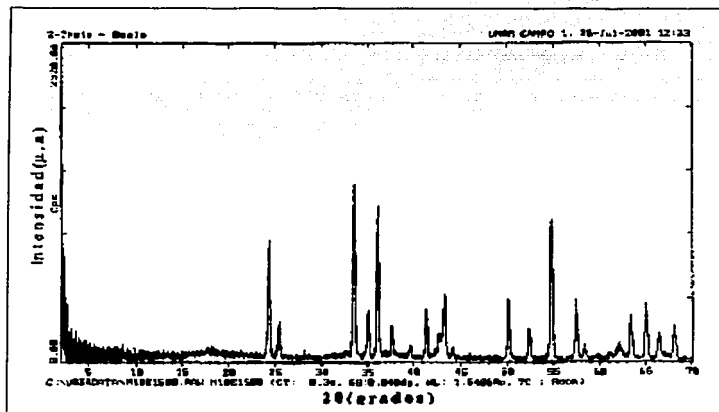


Figura 3.2.1 Difractograma de M10 a 1500 ° C

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

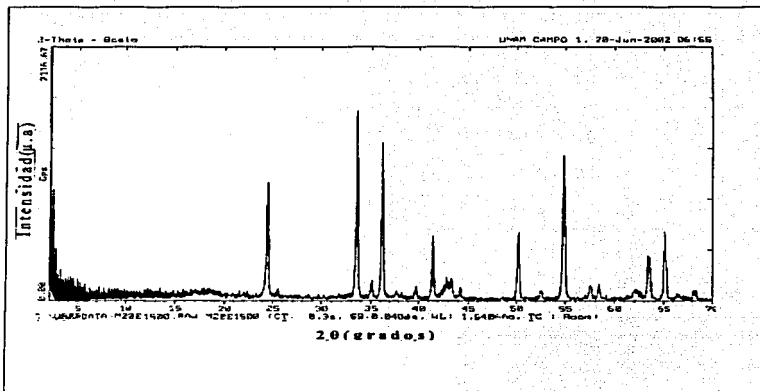


Figura 3.2.2 Difractograma de M20 a 1500 ° C

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

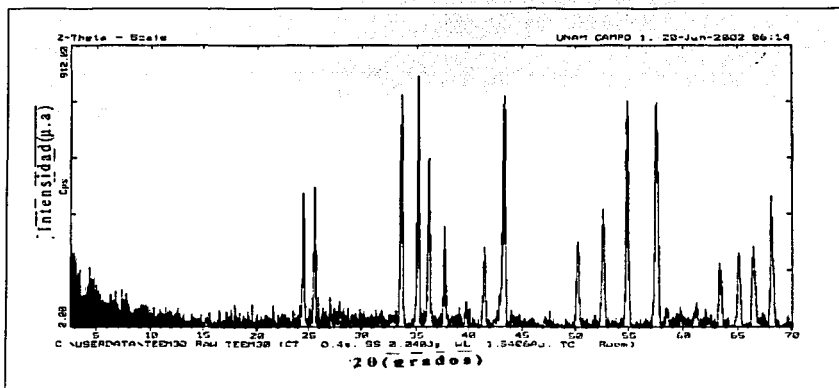


Figura 3.2.3 Difractograma de M30 a 1500 ° C

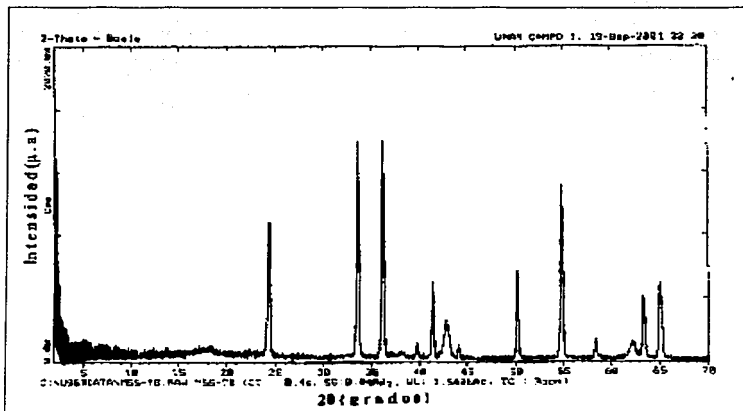


Figura 3.2.4 Difractograma de M55 a 1000 ° C

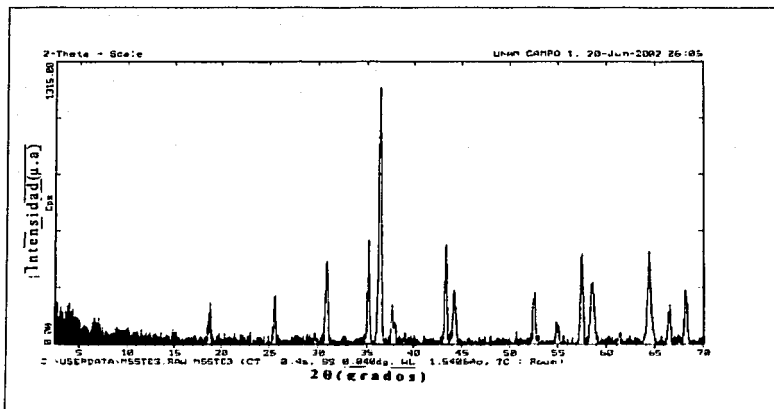


Figura 3.2.5 Difractograma de M55 a 1500 ° C

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.3 Obtención de espectros en visible e IR cercano.

Los espectros se obtuvieron de un espectrómetro Marca Nicolette, de alta resolución para un intervalo de λ (longitud de onda) comprendido en UV, V.e IR cercano.

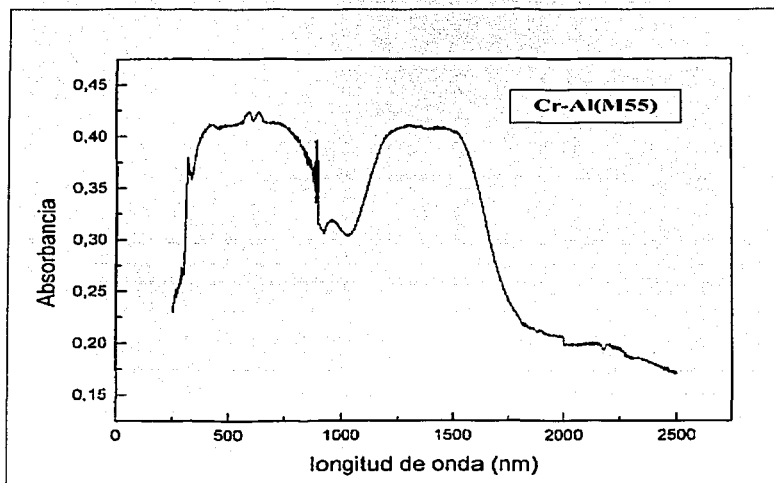


Figura 3.3.1 Espectro de reflectancia difusa de la muestra M55(Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO)

Este espectro presenta 3 bandas de absorción: 580,640,750 (nm). Todas son características del Cr^{3+} en posición octaédricos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

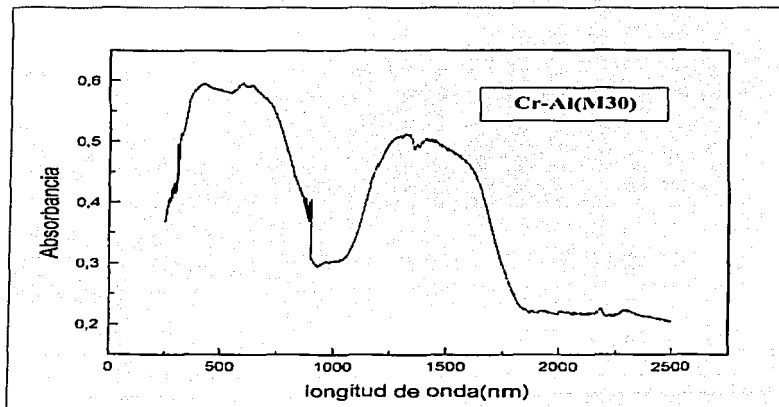


Figura 3.3.2 Espectro de reflectancia difusa de la muestra M30(Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO)

Este espectro presenta 3 bandas de absorción: 585,800,1200 (nm).

Todas son características del Cr^{3+} en posición octaédricos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

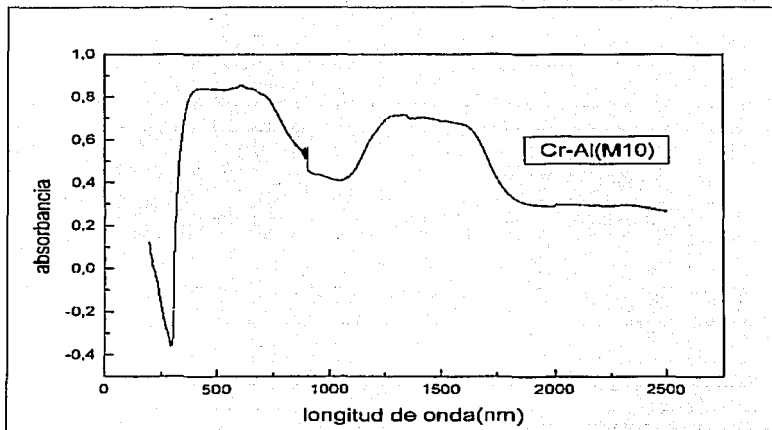


Figura 3.3.3 Espectro de reflectancia difusa de la muestra M10 (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO)

Este espectro presenta 3 bandas de absorción: 590,750,1400 (nm). Todas son características de Cr^{3+} en posición octaédricos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.4 Morfología

Se obtuvieron micrografías, mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido. En un microscopio electrónico de barrido Marca JOEL modelo JEM 6100.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

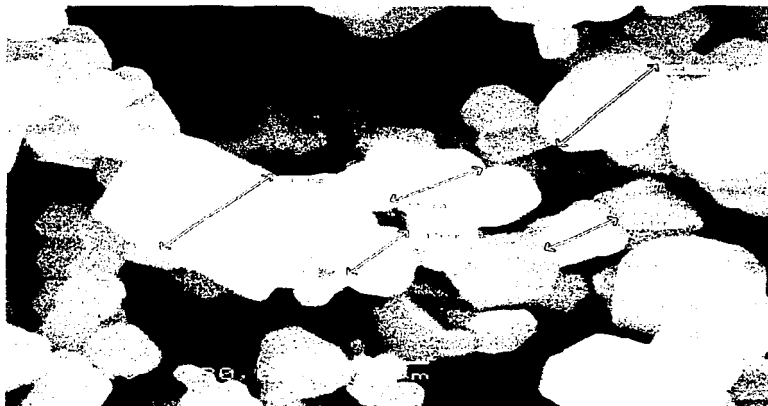


Figura 3.4.1 Pigmento N155 a 1500 °C con mediciones de partícula

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Figura 3.4.1 Pigmento NISS a 3500°C

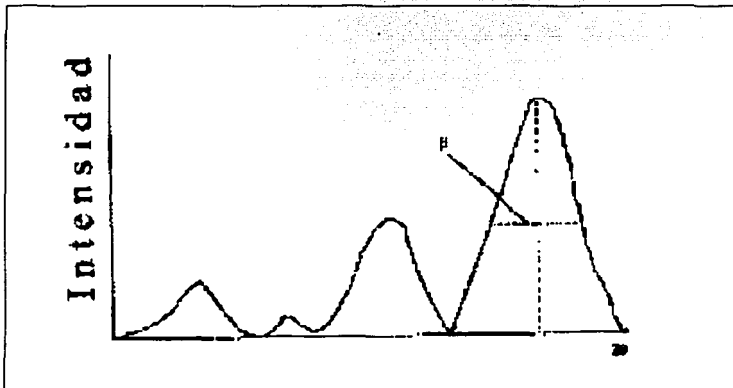
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.5 Determinación del tamaño de partícula

El tamaño de partícula se determinó con la técnica de difracción de rayos X mediante la ecuación de Scherrer:

$$D = K\lambda / B \cos\theta$$

Donde: D está relacionada con el tamaño promedio del cristal, λ es el ancho a la mitad de la reflexión máxima, K es una constante cercana a la unidad que está relacionada con la forma del cristal.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 4 Discusión de Resultados

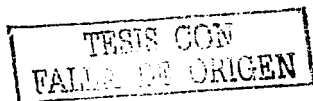
4.1 De la síntesis

Se realizaron 5 síntesis con diferentes concentraciones iniciales de reactivos y se llevaron por 5h de 1000- 1500 ° C, la muestra preparada con mayor concentración de Al_2O_3 y de MgO fue en la que se obtuvieron mejores resultados, de acuerdo a los análisis de difracción de rayos X.

La reacción propuesta es:



De acuerdo al diagrama de fases $MgO-Al_2O_3$ el cual aparece en la figura 4.1 se puede apreciar que a una concentración de 56.67% en mol de Al_2O_3 y una concentración de 33.33% en mol de MgO , y llevado a 1500° C se cae en un punto sobre la línea en donde aparecen dos fases, la fase espinela ($MgAl_2O_4$) y la fase corundum (Al_2O_3), como lo muestra el difractograma de la figura 4.2 correspondiente a la muestra M 55 en donde se pueden identificar claramente las dos fases.



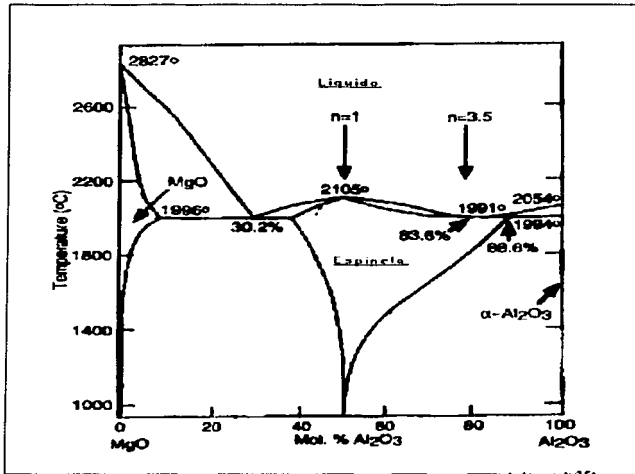


Figura 4.1 Diagrama de fases del sistema MgO-Al₂O₃

En las muestras de menor concentración, por ejemplo en la M30 en donde aparece 23% de MgO ligeramente menor a 33.33% se observa que no se forma la fase espinela, y aparece corundum y reflexiones de otros óxidos que no corresponden a las fases esperadas.

En M 10 y en M 20 las concentraciones de reactivos no caen dentro de la línea binaria del diagrama de fases, y en M20 se identifican reactivos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El agregar una concentración fija de Cr_2O_3 significa que este reactivo reacciona con el corundum que no forma la fase espinela y entonces la solución sólida equivalente al pigmento y que es $(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ para x ubicado entre 0 y 2, este sistema es un ejemplo muy clásico de solución tipo corundum, la cual es hexagonal de empaquetamiento compacto en donde los iones trivalentes Cr y Al ocupan de los sitios octaédricos generados en la celda unitaria de la estructura.

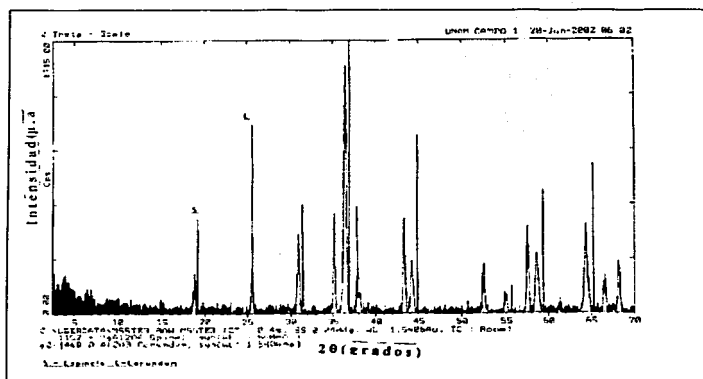


Figura 4.2 Corresponde a la muestra M55 en donde se pueden identificar las 2 fases espinela (MgAl_2O_4) y corundum (Al_2O_3).

Los difractogramas de soluciones sólidas, no presentan un difractograma único sino que aparece un difractograma correspondiente a una de las fases. En este caso puede ser el de alúmina ó del óxido de cromo, pero con variaciones en el parámetro de red, en este caso el ión Cr^{3+} es más

grande que el Al^{3+} de tal manera que se presenta una distorsión en la estructura hexagonal y esto se observa mejor en los espectros de reflectancia difusa.

La estructura cristalina de alúmina de cromo es de tipo corundum (hexagonal) al igual que el pigmento rojo $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ al cual se le conoce como rubí, y al compuesto MgAl_2O_4 se le conoce como espinela, éste es de color blanco.

El agregar el MgO hace posible la reacción de sustitución de Al^{3+} por Cr^{3+} dentro de la estructura de corundum, esto facilita la reacción debido a que termodinámicamente es más fácil formar el MgAl_2O_4 , al formarse éste quedan vacancias dentro de la estructura y en éstas entre el Cr^{3+}

El que estén presentes ambas fases no afecta significativamente al pigmento ya que la espinela presenta gran estabilidad térmica y no tiene color.

4.2 Del desarrollo del color

El Cr^{3+} muestra configuración electrónica $3d^3$ con solo tres electrones desapareados en los 5 orbitales 3d, y está rodeado de 6 oxígenos, presenta coordinación octaédrica distorsionada, presenta 5 orbitales d entre los cuales se distribuyen en sus electrones, pero estos orbitales se agrupan en dos clases de orbitales: e_g y t_{2g}

Dos transiciones electrónicas ocurren la ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ y la ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ la primera corresponde a absorción de amarillo verde y la segunda a absorción violeta. En las muestras M10 y M30 se aprecian bandas de absorción características del ión Cr^{3+}

En el reactivo Cr_2O_3 , con máximos en 590 y 585nm respectivamente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En M55 en donde aparece la fase correspondiente a la solución sólida, características de dos bandas muy angostas de absorción, se presenta una absorción a 580 nm, el color que presenta el pigmento es rojizo, efectivamente el color de acuerdo a la tabla 1.2 correspondería al violeta, sin embargo el corrimiento se debe a que la estructura de alúmina se distorsiona cuando se sustituyen iones Cr^{3+} por Al^{3+} , además de que la intensidad del color depende en gran manera del tamaño de partícula. Además no tenemos parámetros de comparación puesto que no existen datos publicados de espectros de rubí policristalino con tamaños de nanopartículas. El ión Cr^{3+} substituye directamente al Al^{3+} entrando a un sitio de simetría octaédrica distorsionada a prisma trigonal, parte de la estructura cristalina de alúmina se presenta en la figura 4.3 el arreglo de iones oxígeno alrededor del ión Cr^{3+} se muestra en Figura 4.4 existen tres iones oxígeno en un triángulo en el plano arriba de los iones Cr^{3+} los triángulos son diferentes en tamaño están girados uno respecto al otro un ángulo de 4.3°

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

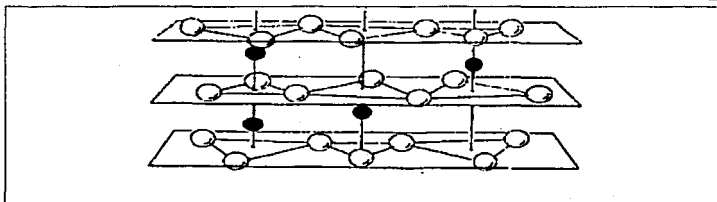


Figura 4.3 El ión Cr^{3+} substituye al Al^{3+} entrando a un sitio de simetría octaédrica, distorsionada a prisma trigonal

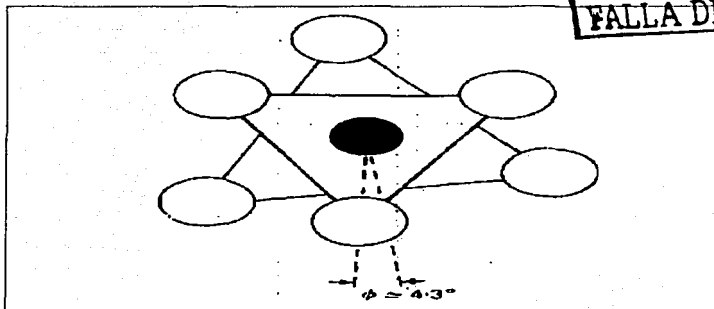


Figura 4.4 Representa el arreglo de iones oxígeno alrededor del ión Cr^{3+}

La distorsión a prismas trigonales da los siguientes términos de energía electrostática adicional: un término de energía causado por encogimiento de triángulos a lo largo del eje trigonal, otro término debido a desplazamiento de Cr^{3+} y Al^{3+} a lo largo del eje trigonal de su posición a otro, y otro término debido a la rotación de un triángulo con respecto al otro.

Estas distorsiones causan desdoblamiento en niveles de energía, el octaedro se desdobla en dos estados trigonales.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las transiciones electrónicas en Cr^{3+} , $3d^3$, deben ser consideradas en absorción y en luminiscencia, las transiciones electrónicas que corresponden a absorción se ubican en la región visible del espectro electromagnético y corresponden a un intervalo ubicado entre 400-700nm, las de luminiscencia de ubican en I.R.

En los espectros obtenidos se pueden apreciar dos bandas de absorción intensas ubicadas en nm correspondientes a transiciones permitidas de espín, ellas son: ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ y ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ las cuales se deben a transiciones del Cr^{3+} octaédricamente coordinado y existen picos débiles debidos a transiciones prohibidas de espín ellas son: ${}^4A_2 \rightarrow E(G)$ y ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1(G)$. En el espectro de reflectancia difusa que muestra en figura M30, aparecen 3 bandas 585,800 y de 1200 nm, siendo la más intensa la de 585nm. Estas transiciones corresponden a transiciones d d.

En el aspecto de reflectancia difusa corresponde a M55 aparecen tres bandas extras 580, 640, 750 nm, siendo la más intensa la de 580nm, estas corresponden a luminiscencia debido a que Cr^{3+} distorsiona la estructura de corundum.

Numerosos estudios han mostrado que variaciones en la composición de las muestras, de soluciones sólidas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, presentan bandas de absorción que muestran un corrimiento al rojo con incrementos en la concentración de Cr^{3+} debido a la expansión de sitios octaédricos porque Cr^{3+} es mayor en tamaño que Al^{3+} en la estructura de corundum.

En el Cr_2O_3 el cual es verde, la distancia entre $\text{Cr}^{3+}\text{-O}$ es de 197pm y la distancia entre $\text{Al}^{3+}\text{-O}$ es de 186pm, entonces las transiciones permitidas de espín en Cr^{3+} son entre 16600 y 21700 cm^{-1} , el color cambia de rubi rojo a verde, cuando existe aproximadamente un 40% mol de Cr_2O_3 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.3 Del tamaño de partícula.

De la cc. de Scherrer utilizando los difractogramas se obtiene un tamaño de partícula de $0.8 \mu\text{m}$, para el pigmento M 55

De las micrografías de barrido se aprecia que está formada de octaedros casi perfectos, los cuales corresponden a la fase espinela y las otras formas corresponden a la fase de corundum.

TESIS CON
FALLA EN EL ORIGEN

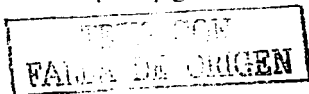
Conclusiones

La síntesis de pigmentos rojos estables a temperaturas elevadas ha sido motivo de estudios recientes debido a que dentro de los pigmentos cerámicos se conocen solo los rojos a base de hierro, los cuales no muestran estabilidad térmica; la síntesis del rubí policristalino por el método de reacción en estado sólido objeto del presente trabajo, es uno de ellos.

La síntesis involucra dos etapas en la reacción química, relacionadas con la formación de la fase espinela y al de rubí; al agregar MgO tuvo por objeto modificar tonos en las diferentes estequiometrías, sin embargo solo en una estequiometría se logró formar la fase obteniéndose un color rojizo totalmente diferente al rojo brillante que exhibe el rubí mono cristalino.

En este trabajo se sientan las bases para continuar la investigación relacionada con los colores resultantes cuando se aplica a diferentes cuerpos cerámicos (porcelanas, vidrio, recubrimiento, automotivas, etc.) de la misma manera se debe investigar otra ruta química de bajas temperaturas para abatir costos, de hecho los procesos cerámicos que involucran temperaturas elevadas de síntesis son de alto costo.

La discusión sobre la síntesis se basó en el diagrama binario de fases MgO- Al₂O₃, lo ideal hubiera sido contar con el diagrama de fases ternario el MgO-Al₂O₃- Cr₂O₃, lamentablemente este diagrama no existe. El color presentado por el pigmento presenta un corrimiento al violeta en base a algunos autores de tablas de colores complementarios, lo cual no quiere decir que el pigmento obtenido no muestre color rojizo.



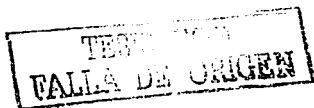
El tamaño de partícula obtenido es de $0.8 \mu\text{m}$, es un tamaño óptimo para aplicaciones como pigmento.

La identificación por la técnica de difracción de rayos X así como las microscopias identifican la fase claramente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Referencias Bibliográficas

- 1.- Feng Ren, Shingo Ishida Naboyuki Takeuchi (1992) Chromium based ceramic colors *Ceramic Bulletin*, vol. 71, N0 5 759-764
- 2.- Patton T.C. (1973) *Pigment Handbook*, wiley, New York, pg. 289-293
- 3.- Howng W:Y and Thorn R.J.(1980) *Phys. Chem, Solids*, New York pg. 41,75-81
- 4.- Buchner Schliebs. Winter (1988) *Industrial Inorganic Chemistry* New York, Pg. 518-78
- 5.- R.G.Burns (1989) "*Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*" Cambridge University Press, Cambridge, pg. 60-74
- 6.- Nassau,k (1981) "*The Physics and Chemistry of Color*, Wiley, New York, pg. 77-106
- 7.- Richard A..Eppler, 1994 "*Determining The Crystal Phases in Ceramic Pigments by X ray Diffraction*" *Ceram.Eng.Sci.Proc.* **15**[1] pg.63-7
- 8.-Krk Othner. (1988) *Encyclopedia of chemical Technology*, **Vol.4**, Wiley-Interscience, New York, pg.102-108



9. Burgyan A. (1983) "Classification the Mixed Metal Oxides Inorganic Pigments" *Ceram Bull.* **62**[9] pg.1001-1004

10 Ranjan K. Pati y Panchanan Pramanik, (2000) "Low-temperature Synthesis of Nanocrystalline $MgAl_2O_4$ Spinel Powder" *J. Am. Ceram. Soc.* **83** [7] pg.1822-1825

11.- Wood B.J., Kirkpatrick, R.J. y Montez B., (1986) "Order Disorder Phenomena in $MgAl_2O_4$ Spinel", *Am mineral.* **71** pg.999-1004

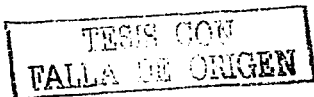
12.- Dunn T.M.(1970) "The Visible and Ultra-Violet Spectra of Complex Compounds" *Modern Coordination Chemistry*, Interscience New York, **Cap.IV.**

13.- Fred Basolo y Johnson Ronald C. (1986) "Coordination Chemistry" British Library Cat. Science Reviews.. **Cap. 2.** pg. 26-37.

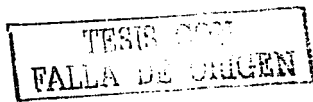
14.- Lever A.B.P. "Inorganic Electronic Spectroscopy" 1984, Elsevier, pg. 626-680

15.- Review (1987) "Optical Spectroscopic" in *Mineralogy. soc. Of Am.* **Vol.18** pag. 110-120

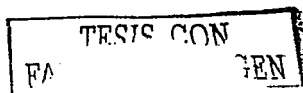
16.- Ikeda K.Y. Nakamura y Matsumoto, K (1997) "Optical Spectra of Synthetic Spinel in the System $MgAl_2O_4.MgCr_2O_4$ " **.80**[10] pg. 2672-2276,



- 17.- Figgis B.N. (1966) *Introduction Ligand Fields* Wiley New York, pg. 63-69
- 18.-Escardino Agustín, Mestre Sergio, Barba Antonio (2000) "Synthesis Mechanism of an Iron-Chromium Ceramic Pigment" *J.Am.Ceram.Soc.***83** [1], pg.29-32
- 19.- Batsanov S.S.,(1972) "*In Preparative Methods in Solid State Chemistry*", Ed. P.Hagenmuller, Academic Press, New York, pg.133-146
- 20.- Jorgensen, C.K. (1962) *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, London: Pergamon, pg. 103-110
- 21.Murdock. S.H. Wise. T.D, (1989) " The effect of pigment particle size on glaze color ". *Ceram. Eng.Sci.Proc.* **10** [1-2] pg.55-64
- 22.- Bohren C.F. y Huffman D.R., (1983) " *Absorption and scattering of light by small particles*". *Wiley-Interscience*, New York, 1983, pg. 12-19
- 23.- Hahn. H. (1993) " *Microstructure and Properties of Nanostructured Oxides*" *Nanostruct. Mat.* Vol. 2 pg. 251-265
- 24.- Carter.R.(1985) "*Ceramic Colours: Problems Past and Present*". pg. 1050-1059



- 25.- Wienand H. (1984) *Modern Paint and Coatings* New York pg. 38-48
- 26.- Novonny. M. (1994) Environmentally Friendly pigments, presented at Industrial Inorganic Chemicals *Society of Chemistry*. London. pg. 1320-29
- 27.- Sheppard. L.M.(1994) International trends in powder technology *J.of Am.Cer.Soc. Vol. 68* No.5 pg. 979-986
- 28.- Cremer.M.(1985) *Pigments Extenders Supplement London* pg. 16-25
- 29.- Sthepen H. y Terry D. (1990). Predicting the colour of a ceramic glaze *Ceramic.Bull. Vol. 82, No 2* pg. 228-232
- 30.- Buurgyan. A. (1983). Classification the mixed metal oxides inorganic pigments *Cer.Soc.Bull. Vol. 62, No.9* pg. 1001-1004
- 31.- Worrall W.E. (1995). *Clays and Ceramic Raw Materials*. New York pg. 11-15
- 32.- Novotny M. (1994) Environmentally Friemndly Pigments, presented at Industrial Inorganic Chemical Group *Royal Society of Chemistry*. London. pg.100-105



NO BALL
NO TITLES