



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PIGMENTOS CERÁMICOS
NANOESTRUCTURADOS (CoAl_2O_4 y $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$)."

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N :

RODRÍGUEZ CORONA PAOLA Yael

SOTO ALANÍS ERICK AGUSTÍN

ASESORA DE TESIS: DRA. ANA LETICIA FERNANDEZ OSORIO

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX

2006.



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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN



DEPARTAMENTO DE
EXÁMENES PROFESIONALES

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
P R E S E N T E

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ
Jefe 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:

Síntesis y caracterización de pigmentos cerámicos nanoestructurados

(CoAl_2O_4 y $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$)

que presenta el pasante: Erick Agustín Soto Alanís

con número de cuenta: 40202030-3 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 23 de Octubre de 2006.

PRESIDENTE Dra. Ana Leticia Fernández Osorio *Ana Leticia F. Osorio*

VOCAL MC. Ofelia Vega Vázquez *Ofelia Vega V.*

SECRETARIO MC. Marina Lucía Morales Galicia *Marina Morales*

PRIMER SUPLENTE Dra. America Rosalba Vázquez Olmos *America Olmos*

SEGUNDO SUPLENTE MC. Alejandro Solano Peralta *Alejandro Solano*



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR N. A. M.
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES



DEPARTAMENTO DE
EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
Jefe 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 :

Síntesis y caracterización de pigmentos cerámicos nanoestructurados
(CoAl_2O_4 y $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$)

que presenta la pasante: Paola Yael Rodríguez Corona
con número de cuenta: 40203897-9 para obtener el título de :
Ingeniera Química

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

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 23 de Octubre de 2006.

PRESIDENTE	<u>Dra. Ana Leticia Fernández Osorio</u>	<u>Ana Leticia Fernández Osorio</u>
VOCAL	<u>MC. Ofelia Vega Vázquez</u>	<u>Ofelia Vega Vázquez</u>
SECRETARIO	<u>MC. Marina Lucía Morales Galicia</u>	<u>Marina Lucía Morales Galicia</u>
PRIMER SUPLENTE	<u>Dra. America Rosalba Vázquez Olmos</u>	<u>America Rosalba Vázquez Olmos</u>
SEGUNDO SUPLENTE	<u>MC. Alejandro Solano Peralta</u>	<u>Alejandro Solano Peralta</u>

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos los apoyos brindados por:

☺ El Laboratorio de Materiales y Sensores del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCACET – UNAM)

☺ La Dirección General de Asuntos de Personal Académico (DGAPA) de la UNAM, por el proyecto PAPIME en 104 704.

Muchas gracias por que sin su apoyo no se hubiera realizado este gran sueño

DEDICATORIAS

Este trabajo esta dedicado a todas las personas que están en mi corazón, en especial para:

DIOS, POR DARME LA DICHA DE VIVIR Y BENDECIRME EN TODOS LOS PASOS QUE DOY.

MIS PADRES, MI EJEMPLO:

Mi mas sincero reconocimiento a quienes me dieron la vida, por su gran amor, por el apoyo incondicional en todas y cada una de mis decisiones, por inculcarme los valores que le dan sentido a mi vida, por enseñarme a luchar con tenacidad para alcanzar mis metas, por demostrarme que el deseo de superación permite salir adelante a pesar de los obstáculos que se presenten, por brindarme la oportunidad de tener una formación integra y por confiar en mi hasta el final. PAPAS les dedico con mucho cariño mis logros y mi trabajo como muestra de mi eterna gratitud y admiración.

NORMA PATRICIA, por su amor, dedicación, fortaleza, paciencia, apoyo y aliento. (Gracias gorda por sopórtame en mis malos ratos)

JORGE ALBERTO, por su responsabilidad, confianza e integridad (Gracias papaya por darme la oportunidad de superarme.)

MIS HERMANOS, MI ALEGRÍA:

PATY (†), por su cuidado incondicional

JORGE EDUARDO, por su protección, vitalidad, energía e ingenio.

A ti CoqueLalo gracias por los bellos momentos y por estar siempre conmigo. "Ojala pueda servirte de ejemplo para tu superación."

SIEMPRE LOS TENGO EN MI PENSAMIENTO Y EN MI CORAZÓN

A MIS ABUELITOS, TIOS Y PRIMOS:

Por apoyarme en todo momento, por sus consejos y por estar siempre pendientes de mi.

A MIS MAESTROS:

POR ESTAR SIEMPRE PRESENTES...

DRA. ANA LETICIA, por ser parte de esta aventura y su incondicional entusiasmo en esta tesis.

A MIS VERDADEROS AMIGOS:

POR LOS MOMENTOS INOLVIDABLES QUE COMPARTIMOS Y QUE NUNCA OLVIDAREMOS PERO EN ESPECIAL A:

LEONEL ALFONSO, Gracias por tus largas horas de conversación, apoyo, y amistad.

ERICK, Gracias por ser un buen amigo y por soportarme durante el tiempo que nos llevo hacer este trabajo.

DANY, Gracias por tus palabras de aliento cuando más lo necesitaba y por tu comprensión.

JAQUE, Gracias por los momentos inolvidables que pasamos juntas.

A MIS PROTECTORES:

HECTOR (†), RAMON AYUB (†), PABLO Y MIGUEL por su presencia espiritual que me impulsa cada día a tratar de ser mejor.

GRACIAS POR ESTAR SIEMPRE ALLI Y CONFIAR EN QUE TODO ESTO PODIA SER POSIBLE.

Paola Yael

“Soy invencible y estoy bendecida uso mi poder para bien”



“DUGA”

A MI MISMO:

Porque he llegado a la cumbre
gracias a mi talento, oportunismo y voluntad,
pero sobre todo a mi entusiasmo.

El entusiasmo despertará y
desarrollará las potencialidades
dormidas en mi ser; el entusiasmo,
el esfuerzo y la oportunidad son las
palancas prodigiosas con que
se mueve al mundo.

Me he formado un nuevo camino
de metas y alicientes, con
solo saber y comprender que
soy ÚNICO, AUTÉNTICO
e INTELIGENTE.

¡ Reta a tu grandeza
germen de la excelencia !

ERICK.

A MIS PADRES:

A quienes con todo su amor y
cariño me han motivado a seguir
adelante en todo momento.

A quienes sin escatimar
esfuerzo alguno, han sacrificado
gran parte de su vida para
apoyarme y educarme.

A quienes nunca podré pagar
todo lo que han hecho
por mí ni aún con las
riquezas más grandes
del mundo.

A quienes con el corazón
hoy les digo... ¡Padres
inicio el camino de la superación.

Por eso y más... ¡GRACIAS!

ERICK.

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	2

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES DE LOS PIGMENTOS CERÁMICOS

1.1 Historia	3
1.2 Definición de pigmento cerámico	4
1.3 Propiedades generales físicas y químicas	5
1.3.1. Composición química	5
1.3.2. Tamaño de partícula	5
1.4 Uso de los pigmentos cerámicos	8
1.5 Clasificación de los pigmentos cerámicos	9
1.6 Pigmentos coloreados	10
1.6.1. Pigmentos de óxidos de hierro III y pigmentos de hidróxido de hierro III	10
1.6.1.1 Pigmentos naturales de óxido de hierro	10
1.6.1.2 Pigmentos sintéticos de óxido de hierro	11
1.6.2. Producción de pigmentos de óxidos de metales	12
1.6.3. Pigmentos blancos	12
1.6.3.1 Producción	13
1.7 Pigmentos en la industria cerámica	14

CAPÍTULO 2 ESTRUCTURAS CRISTALINAS Y DESARROLLO DEL COLOR

2.1. Estructura Cristalina de los materiales	16
2.1.1. Sistemas cristalinos	16
2.1.2. Redes de Bravais	17
2.1.3. Descripción de la estructura cristalina de espinela	20
2.1.4. Selección del sitio en espinelas y otros sistemas	23
2.2. Historia del color	25
2.2.1 Teoría del color	26
2.2.2. Propiedades del color de los compuestos	27
2.2.3. Absorción de la luz	27
2.3. Antecedentes de nanotecnología	29
2.3.1. Comportamiento metálico	29
2.3.2. Comportamiento magnético	30
2.3.3. Propiedades ópticas	30
2.3.4. Propiedades físico-químicas de superficie	31
2.3.5 Antecedentes de pigmentos en nanoescala	31

CAPÍTULO 3. MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1 Método sol-gel	33
3.2 Difracción de Rayos X	35
3.2.1. Técnica de difracción de polvos	38
3.3. Espectroscopía UV-Visible	40
3.3.1. Teoría de la espectroscopía UV-Visible	40
3.3.2. Reflectancia difusa	43
3.4. Microscopía electrónica de alta resolución	44
3.4.1. Fundamentos de la técnica	44
3.4.2. Formación de la imagen	45
3.4.3. Formación del patrón de difracción de los electrones	45
3.4.4. Aplicaciones	46
3.5. Microscopía electrónica de barrido	47

CAPÍTULO 4. TRABAJO EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos empleados	48
4.2. Síntesis del pigmento CoAl_2O_4	50
4.2.1. Ruta de síntesis 1	50
4.2.2. Ruta de síntesis 2	53
4.2.3. Ruta de síntesis 3	54
4.3. Síntesis del pigmento $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$	56
4.3.1. Ruta de síntesis 1	56
4.3.2. Ruta de síntesis 2	57

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

5.1. Ruta de síntesis 1 para el pigmento CoAl_2O_4	59
5.1.1. Difracción de R-X	59
5.1.2. Medición del tamaño de partícula	61
5.1.3. Espectroscopía UV-Visible del pigmento CoAl_2O_4	62
5.1.4. Microscopía electrónica de barrido	64
5.2. Ruta de síntesis 2 para el pigmento CoAl_2O_4	65
5.2.1. Difracción de R-X	65
5.2.2. Medición del tamaño de partícula	65
5.3. Ruta de síntesis 3 para el pigmento CoAl_2O_4	66
5.3.1. Difracción de R-X	66
5.3.2. Medición del tamaño de partícula	67
5.3.3. Espectroscopía UV-Visible del pigmento CoAl_2O_4	67
5.3.4. Microscopía electrónica de alta resolución	68
5.4. Ruta de síntesis 1 para el pigmento $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$	69
5.4.1. Difracción de R-X	69
5.4.2. Medición del tamaño de partícula	70
5.4.3. Espectroscopía UV-Visible del pigmento CoAl_2O_4	70

5.4.4. Microscopía electrónica de barrido	71
5.5. Ruta de síntesis 2 para el pigmento $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$	72
5.5.1. Difracción de R-X	72
5.5.2. Medición del tamaño de partícula	74
5.5.3. Espectroscopia UV-Visible del pigmento CoAl_2O_4	75
5.5.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	76
5.6. Tabla de resultados experimentales	77
 CONCLUSIONES	 78
 BIBLIOGRAFIA	 79

INTRODUCCIÓN

Los pigmentos cerámicos son polvos finos (10 -30 μm) que se usan para impartir color en barnices, pinturas, tintas de impresión, plásticos, caucho, fibra textil sintética, cosméticos, cerámica estructural y vidrio.

Son de naturaleza inorgánica y no se disuelven en el medio al cual imparten color, la principal característica que presentan es su estabilidad térmica, ya que los procesos de manufactura de los productos a los que imparten color requieren de temperaturas elevadas.

La importancia de los pigmentos nanoestructurados es que se necesita muy poca cantidad de pigmento para cubrir grandes áreas superficiales, sin embargo, no podemos afirmarlo en este trabajo ya que requiere un trabajo de investigación posterior.

En este trabajo se presenta el estudio de dos pigmentos de tipo espinela (CoAl_2O_4 y $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$) los cuales se caracterizan por presentar estabilidad térmica arriba de 1400°C ,

El método de síntesis utilizado en este trabajo fue el método sol-gel empleando solventes acuosos y orgánicos, las técnicas de caracterización utilizadas fueron Difracción de rayos X, Espectroscopia UV- Visible mediante el método de reflectancia difusa y microscopía electrónica de barrido y de alta resolución. Para obtener tamaños de partícula nanoestructurados (1-100 nm.)

Los compuestos presentaron cambios dependiendo del tamaño de partícula, es decir se obtuvieron colores diferentes en el régimen de nanoescala.

El pigmento de CoAl_2O_4 ya se había sintetizado por Woo-Seok Cho y Masato Kakihana en 1999 ocupando como precursores Nitrato de cobalto, Nitrato de aluminio, ácido cítrico y etilenglicol.; pero para el pigmento de $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ se sintetiza por primera vez en tamaño "nano".

Esto se realizó en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (UNAM).

OBJETIVO GENERAL:

- ✦ Sintetizar dos pigmentos cerámicos mediante el método sol-gel para obtenerlos en tamaño de nanopartículas para su aplicación en la industria de la cerámica y pintura.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- ✦ Sintetizar pigmentos nanoestructurados de CoAl_2O_4 y $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ utilizando el método sol-gel.
- ✦ Determinar la temperatura a la cual se forma la espinela por medio de la técnica de difracción de rayos X.
- ✦ Caracterizar los pigmentos obtenidos con base a técnicas de difracción de rayos X y espectroscopía UV-Visible.
- ✦ Determinar la morfología de las nanoestructuras mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM).



ANTECEDENTES DE LOS PIGMENTOS CERÁMICOS

1.1. HISTORIA

Los pigmentos inorgánicos naturales han sido conocidos desde tiempos de la prehistoria. Hace 60000 años, en la Edad de Hielo se usó el ocre natural, como un material colorante. Las pinturas en la caverna en el Pleistoceno del sur de Francia, norte de España y África fueron hechas con carbón, ocre, magnesio y arcillas hace 30000 años [1]

En el año 2000 a.C. el ocre natural era quemado, algunas veces en mezclas con minerales de magnesio para producir pigmentos. El ultramarino de Egipto (espinela de cobalto aluminio) fue el primer pigmento azul. Para barnizar y colorear los ladrillos, los pigmentos cerámicos fueron muy utilizados por los chaldeans (tribu egipcia). Calcita y algunas fases de sulfato de calcio fueron los pigmentos blancos usados en ese tiempo [2]

Durante toda la Edad Media y hasta finalizar ésta no hubo adiciones notables en la coloración de materiales. Los nuevos desarrollos en el campo de los pigmentos ocurrieron durante el Renacimiento. El rojo carmín fue introducido a México por España [1].

La industria del pigmento comenzó en el siglo XVIII con productos como el azul cobalto en 1777, para el cual se requiere temperaturas superiores a 1000°C [3], y el verde cromo en 1778 (Los pigmentos de óxido de cromo Cr_2O_3

dan un tono de color verde oliva bastante oscuro. Químicamente son en gran parte inertes, y por tanto extremadamente resistentes. Los pigmentos de óxido de cromo se utilizan en muy diversos ámbitos para la coloración) [4].

En el siglo XIX los pigmentos de cobalto, pigmentos de óxido de fierro y pigmentos de cadmio fueron desarrollados rápidamente.

En el siglo XX los pigmentos se transformaron en objeto de la investigación científica. En las décadas pasadas, los pigmentos sintéticos como el rojo cadmio, azul manganeso, rojo molibdeno y óxidos con bismuto llegaron al mercado aplicándose en una amplia variedad de productos comerciales. [1]

1.2. DEFINICIÓN DE PIGMENTO CERÁMICO

La palabra "pigmento" (del latín pigmentum) significa un color en el sentido de materia colorante. En la edad media, esta palabra fue utilizada para todo tipo de extractos de plantas y vegetales, especialmente usados para darle color a las cosas.

Hoy en día la palabra pigmento se emplea para referirse a las sustancias que consisten de pequeñas partículas que imparten color, protección y modifican las propiedades magnéticas. La característica que distingue a los pigmentos de los colorantes es la baja solubilidad de los pigmentos en los solventes o en el medio aplicado. Generalmente los colorantes son de origen orgánico y los pigmentos de origen inorgánico de ahí su nombre de pigmentos inorgánicos o

pigmentos cerámicos sin embargo ambos se incluyen con el término de materiales colorantes.

Los pigmentos pueden ser caracterizados por su composición química y por sus propiedades ópticas [1].

1.3. PROPIEDADES GENERALES FÍSICAS Y QUÍMICAS

1.3.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA.

Con pocas excepciones, los pigmentos inorgánicos son óxidos, hidróxidos, silicatos, sulfatos o carbonatos (ver tabla 1), y normalmente consisten de polvos finos con estructuras cristalinas bien definidas.

Los pigmentos de mezcla han sido mezclados o pulverizados con pigmentos en estado seco (pigmentos de verde cromo son mezclados con amarillo cromo y acero azul). Si los componentes difieren en forma y tamaño de partícula, densidad, reactividad, o tensión de superficie, estos pueden segregar durante su uso [1].

1.3.2. TAMAÑO DE PARTÍCULA.

En los pigmentos inorgánicos comprende no solo son importantes las constantes ópticas (color), sino también su información geométrica: como el tamaño y forma de la partícula.

El término tamaño de partícula debe ser usado con cuidado dado que es la unidad individual de un pigmento que puede tener cualquier forma o estructura.

Por lo que los parámetros importantes relacionados a la distribución del tamaño de partícula están en la extensión de la distribución y al tamaño de cada partícula [1].

Los tamaños promedio de partícula de pigmentos inorgánicos están situados en el intervalo de 0.01-10 μm . El área específica de superficie también representa un promedio de la distribución del tamaño de partícula. Esto puede ser usado para calcular el diámetro de la distribución de la superficie [1].

TABLA 1. CLASIFICACIÓN DE PIGMENTOS COLORIDOS INORGÁNICOS [1]

Clase Química	Verde	Azul-verdoso	azul	violeta	Rojo	Anaranjado	amarillo	Café
pigmentos de oxido de hierro					Oxido de hierro rojo	Oxido de hierro anaranjado	Oxido de hierro amarillo	Oxido de hierro café
pigmentos de oxido de cromo	Oxido de cromo	hidrato de óxido de cromo verde				Cromo rutilo anaranjado	Níquel rutilo amarillo, cromo rutilo amarillo	Espinela zinc-fierro, Mn-Fe café
pigmentos mezclados de oxido de metales	Cobalto verde y azul							
Sulfitos y pigmentos sulfoselenuros						Sulfoselenuro de cadmio		Sulfito de cadmio (Cd, Zn)S
Pigmentos de cromatos	Cromato verde					Cromo anaranjado	Cromo amarillo, zinc amarillo, cromatos de tierras alcalinas	
Pigmentos ultramarinos	Ultramarino verde, azul, violeta y rojo							
Pigmentos azules de fierro			fierro azul					
otros			Manganeso azul	Cobalto, Manganeso violeta			Nápoles amarillo, bismuto de vanadio	

1.4. USOS DE LOS PIGMENTOS CERÁMICOS

Los pigmentos son empleados principalmente en pinturas, barnices, plásticos, colores de arte, tintas de impresión para papel y textiles decoración de pieles, materiales de construcción (cemento, ladrillos de concreto y azulejo- en su mayor parte en base a pigmentos de óxidos de hierro y óxidos de cromo), caucho, papel, cosméticos, esmaltes, etc. Pero su principal aplicación es en productos cerámicos (cerámica estructural: vajillas, pisos y recubrimientos)

Un pigmento de alta calidad debe mostrar gran estabilidad térmica, ser resistente a la luz, es decir no perder su color bajo exposiciones prolongadas a la luz; además de mostrar un aglomerado ligero.

Cuando se selecciona un pigmento para una aplicación se debe considerar parámetros como: fuerza de la tinta o iluminación en la aplicación de la eficiencia, y por lo tanto en la economía. Las siguientes propiedades también son importantes.

1) *Propiedades generales físicas y químicas:* composición química, humedad y contenido de sales, solubilidad al agua y a los ácidos, tamaño de partícula, densidad y dureza.

2) *Propiedades de estabilidad:* resistencia a la luz, clima, calor, químicos, propiedades anticorrosivas, retención de brillo [1].

1.5. CLASIFICACIÓN DE LOS PIGMENTOS CERÁMICOS.

Los pigmentos inorgánicos pueden ser clasificados como se muestra en la tabla 2. [1]

TABLA 2. CLASIFICACIÓN DE PIGMENTOS INORGÁNICOS

Término	Definición
Pigmentos blancos	El efecto óptico es causado por la dispersión ligera no selectiva (los ejemplos: dióxido de titanio TiO_2 y Óxido de Zinc ZnO)
Pigmentos Coloridos	El efecto óptico es causado por la absorción de la luz en la región del visible. (Los ejemplos: los pigmentos rojos y amarillos de óxido de cadmio, los pigmentos del azul de ultramar, el amarillo de cromo, el azul cobalto).
Pigmentos Negros	El efecto óptico es causado por la absorción ligera no selectiva (ejemplo: pigmento del negro de carbón, óxido de fierro negro)
Pigmentos del lustre	El efecto óptico es causado por la reflexión.
Pigmentos del efecto del metal	La reflexión regular ocurre en las plaquetas principalmente planas y paralelas del pigmento (ejemplo: escamas del aluminio)
Pigmentos de Nacreous	La reflexión regular ocurre en las plaquetas paralelas altamente refractivas del pigmento (ejemplo: dióxido titanio en la mica)
Pigmentos de interferencia	El efecto óptico de los pigmentos coloridos del lustre es causado principalmente por el fenómeno de interferencia (ejemplo: óxido del hierro en la mica)
Pigmentos luminiscentes	El efecto óptico es causado por la capacidad de absorber la radiación y de emitirla como luz de una longitud de onda más larga.
Pigmentos fluorescentes	La luz de una longitud de onda más larga se emite después de la excitación sin retraso (ejemplo: sulfuro plata-dopado de zinc)

1.6. PIGMENTOS COLORIDOS

Los pigmentos coloridos dependen de los valores de los coeficientes de la longitud de onda, tamaño de partícula, forma de la partícula y de sus distribuciones para impartir color [1].

Los pigmentos coloridos inorgánicos incluyen óxido férrico y los pigmentos que contienen cromo entre otros. En este trabajo se estudian los pigmentos coloridos a base de óxidos de metales de transición y específicamente los que tienen estructura de espinela [1].

1.6.1. PIGMENTOS DE ÓXIDO DE FIERRO (III) Y PIGMENTOS DE HIDRÓXIDO DE FIERRO (III)

La importancia de los pigmentos de hidróxido y óxido de hierro se basa en las características que presentan estos, tales como: bajo costo, baja toxicidad, estabilidad química, amplia variedad de colores como el amarillo, anaranjado, rojo, café, etc. Los pigmentos naturales y sintéticos de óxido de hierro tienen composiciones y estructuras cristalinas bien conocidas [1].

1.6.1.1. PIGMENTOS NATURALES DE ÓXIDO DE FIERRO

Los pigmentos naturales de óxido de hierro son muy utilizados para fabricar pegamento, aceite y sobre todo para la producción de crayones y gises. A continuación se mencionan ejemplos de los pigmentos naturales de óxido de hierro.

- 1) α -FeOOH, goethita: presentan colores que van del verde-amarillo a café-amarillo dependiendo del tamaño de partícula.
- 2) γ -FeOOH, lepidocrocita: presentan colores que van del amarillo a anaranjado dependiendo del tamaño de partícula.
- 3) α -Fe₂O₃, hematita: presentan colores que van del rojizo a violeta dependiendo del tamaño de partícula.
- 4) γ -Fe₂O₃, maghemita: color café.
- 5) Fe₃O₄, magnetita: color negro [1].

1.6.1.2. PIGMENTOS SINTÉTICOS DE ÓXIDO DE FIERRO

Los pigmentos sintéticos tienen una opacidad alta, buena profundidad de luz, absorción fuerte de rayos ultravioleta, buena resistencia química y estabilidad de calor bajo condiciones ambientales normales.

Los pigmentos del óxido de hierro han tenido un importante crecimiento debido al color puro que presentan; a sus propiedades consistentes (físicas y químicas) y a la fuerza en el tintado [1]

La desventaja con el pigmento de óxido férrico que se produce sintéticamente es su falta de brillo comparada a otros pigmentos inorgánicos.

1.6.2. PRODUCCIÓN DE PIGMENTOS DE ÓXIDOS DE Fe (III)

Los pigmentos formados por la mezcla de óxidos de metales transición se producen generalmente por la reacción de los componentes en estado sólido (a 800-1400°C) las reacciones son mas fáciles si estos componentes están finamente divididos para ser mezclados. Los reactivos generalmente son óxidos, hidróxidos, carbonatos o nitratos finamente divididos que se mezclan en suspensiones acuosas. Estas materias primas son disponibles en el comercio con gran pureza y fineza. La coprecipitación de los hidróxidos o de los carbonatos de soluciones acuosas no es requerida. Las mezclas mojadas se secan generalmente antes de la calcinación. La cual se realiza continuamente en hornos rotatorios. La temperatura a la cual se forman los pigmentos de óxidos de metales generalmente puede ser reducida agregando agentes. Después de la calcinación, los productos se muelen a la fineza deseada. Los productos calcinados son lavados, secados y molidos.

1.6.3. PIGMENTOS BLANCOS

Los pigmentos blancos incluyen al rutilo (TiO_2), al blanco de zinc (ZnO), al sulfuro del zinc (ZnSO_4), al lithopone (un pigmento mezclado producido del sulfuro del zinc y del sulfato de bario), y carbonato blanco (Na_2CO_3). Las características ópticas de los pigmentos blancos son resultado de su baja absorción a la luz.

El rutilo es un pigmento natural formado sobre todo por la cristalización del magma con el titanio y bajo contenido de fierro.

Las reservas de rutilo en el mundo se estiman en 28×10^6 ton. (2003), incluyendo las reservas masivas del mineral de Piampaludo en Italia, que están en disputa [1].

1.6.3.1. PRODUCCIÓN

Los pigmentos de dióxido de titanio son producidos por dos procesos principalmente, proceso sulfato y proceso cloruro. Las materia primas para la producción de TiO_2 son la ilmenita y el rutilo [1].

El proceso sulfato, depende de la interrupción de la ilmenita (FeTiO_3) de la materia prima del titanio o la escoria del titanio con el ácido sulfúrico concentrado relativamente puro 150-220°C.

El TiO_2 es precipitado por la hidrólisis de la solución del sulfato que contiene los sulfatos coloreados de un metal pesado, a veces en mayor concentración que las impurezas, estas se quitan en gran parte en etapas futuras de purificación. El hidrato después se calcina, se muele y finalmente es tratado.

El proceso cloruro, los contenidos de titanio en la ilmenita, leucoxeno, escorias de titanio son cloradas a 700-1200°C. El tetracloruro de titanio es separado de otros cloruros por destilación.

1.7. PIGMENTOS EN LA INDUSTRIA CERÁMICA

En la industria cerámica, los pigmentos son de vital importancia ya que proporcionan el acabado final de cualquier pieza ornamental. Hoy en día la investigación en el campo de los pigmentos para cerámica se encuentra enfocada al aumento en la gama de colores disponibles aunado al incremento en la estabilidad tanto química como térmica de los mismos. La temperatura a la cual es estable el pigmento debe ser suficiente para lograr el terminado deseado, ya que influye la textura y la apariencia final del producto. Así, los pigmentos de cerámica son sustancias inorgánicas empleadas en vidriados, cuerpos de cerámica, muebles de baño, porcelanas, etc. y deben resistir altas temperaturas (mayores a 1100°C) así como la agresión química debida al fundido y en ciertos casos durante periodos largos [5].

La mayoría de los pigmentos de cerámica son óxidos, carbonatos y aluminatos y son preparados con mezclas de óxidos y silicatos en materias primas.

Las arcillas utilizadas para producir la cerámica presentan distintos colores antes y después de la cocción, unas son blancas, otras rosas y algunas moteadas en tanto que las arcillas utilizadas para hacer loza generalmente dan tonos anaranjados y marrón oscuro al cocerse, aunque algunas dan amarillo. Gran parte de la coloración de las arcillas que se encuentran en la naturaleza se debe a la presencia de fierro que les da tonalidades marrones y naranjas según la proporción en que se encuentre; a mayor cantidad de fierro el color será más oscuro. La presencia de cal en la pasta produce coloración amarilla. Los metales puros casi no se utilizan para colorear la cerámica ya que sus óxidos y

carbonatos son más fáciles de mezclar con las arcillas y barnices. El color del compuesto del metal no proporciona indicación alguna del color que producirá al ser mezclado con arcillas y barnices al ser cocido.

Otro punto a considerar es la presencia de algunos óxidos metálicos que no sirven como pigmentos y pueden llegar a alterar el color producido por aquellos que si lo son, por ello la composición de la pasta y las condiciones del baño y el vidriado son de vital importancia en el color de la pieza final. Un claro ejemplo es el óxido de cromo: en el vidriado de plomo a baja temperatura produce un rojo vivo, naranja o amarillos; en distintos vidriados y dentro de un intervalo de temperatura muy amplio produce gran variedad de verdes, en mezclas calcinadas que contengan óxidos de zinc, produce pardos y marrones y si el óxido es de estaño produce una gama de colores que van del rojo carmín al rosa [5].



ESTRUCTURAS CRISTALINAS Y DESARROLLO DEL COLOR

2.1. ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS MATERIALES

Los materiales sólidos se pueden clasificar de acuerdo a la regularidad con que los átomos o iones están ordenados uno con respecto al otro. Un material cristalino es aquel en que los átomos se encuentran situados en un arreglo repetitivo o periódico dentro de grandes distancias atómicas; tal como las estructuras solidificadas, los átomos se posicionarán de una manera repetitiva tridimensional en el cual cada átomo está enlazado al átomo vecino más cercano. Todos los metales, muchos cerámicos y algunos polímeros forman estructuras cristalinas bajo condiciones normales de solidificación [6].

2.1.1. SISTEMAS CRISTALINOS

La celda unitaria es el agrupamiento más pequeño de átomos que conserva la geometría de la estructura cristalina, y que al apilarse en unidades repetitivas forma un cristal con dicha estructura [6].

La estructura cristalina de un sólido depende del tipo de enlace formado, del tamaño de los átomos (o iones) y la carga eléctrica de los iones en su caso.

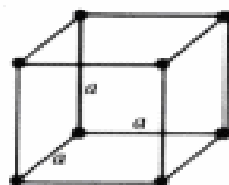
En si los sistemas cristalinos se distinguen entre sí por la longitud de sus aristas de la celda (llamados constantes o parámetros de la celda) y los ángulos entre los bordes de ésta. Los diferentes sistemas cristalinos se

forman por el apilamiento de capas de átomos siguiendo un patrón particular. Estos sistemas se pueden dividir en 7 los cuales son: cúbico, tetragonal, ortorrómbico, romboédrica (o trigonal), hexagonal, monoclinico y triclínico. La Figura 1 muestra las relaciones de los parámetros de red [6].

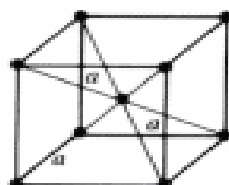
2.1.2. REDES DE BRAVAIS

Son las diferentes opciones disponibles para el apilamiento de átomos en forma de celdas unitarias derivadas de los siete sistemas cristalinos. Por ejemplo, existen tres opciones para la celda cúbica:

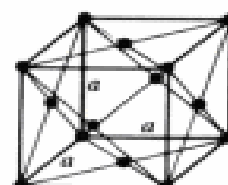
1. Átomos en las esquinas del cubo.
2. Un átomo adicional en el centro del cubo.
3. Un átomo adicional en cada cara del cubo [6].



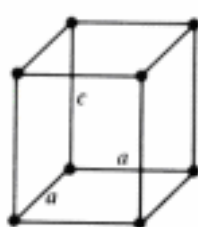
Cúbico simple (P)
Cúbico $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



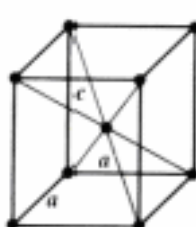
Cúbico centrado en el cuerpo (I)



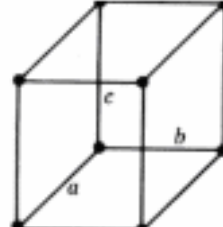
Cúbico centrado en la cara (F)



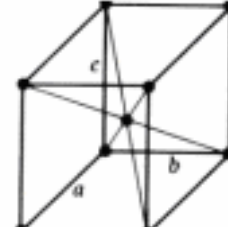
Tetragonal simple (P)
Tetragonal



Tetragonal centrado en el cuerpo (I)
 $a = b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



Ortorrómbico simple (P)
Ortorrómbico



Ortorrómbico centrado en el cuerpo (I)
 $a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

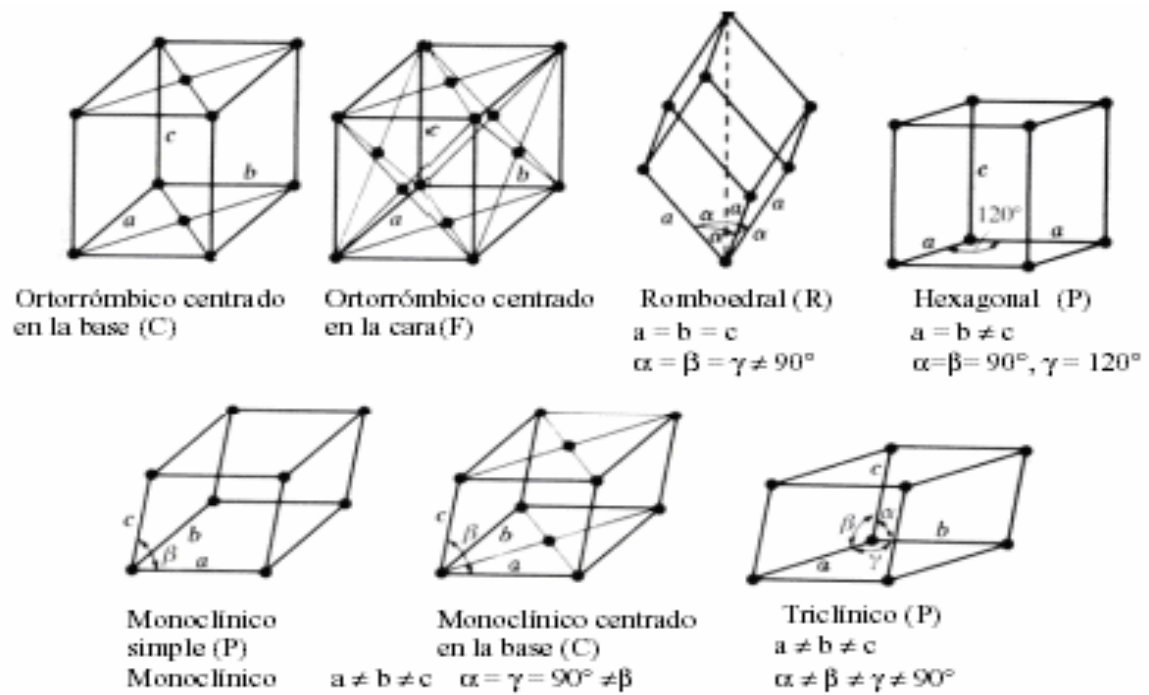


Figura 1. Sistemas cristalinos

Las redes de Bravais agrupadas en los 7 sistemas cristalinos los podemos ver en la tabla 3.

TABLA 3. SISTEMAS CRISTALINOS Y REDES DE BRAVAIS. (EL SÍMBOLO $\neq$ IMPLICA NO IGUALDAD POR RAZONES DE SIMETRÍA. PODRIA OCURRIR IGUALDAD ACCIDENTAL) [6].

SISTEMA	LONGITUDES AXIALES Y ANGULOS	REDES DE BRAVAIS	SIMBOLO DE RED
CUBICO	$\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$	Simple	P
		Centrado en cuerpo	I
		Centrado en caras	F
TETRAGONALL	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$	Simple	P
		Centrado en cuerpo	I
ORTOROMBICO	$\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$	Simple	P
		Centrado en cuerpo	I
		Centrado en las bases	C
		Centrado en caras	F
ROMBOEDRICO	$\alpha = \beta = \delta \neq 90^\circ$	Simple	P
HEXAGONAL	Dos ejes iguales coplanares a 120° el tercer eje a ángulos rectos Tres ejes distintos, un par a ángulos rectos $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \delta = 120^\circ$	Simple	P
MONOCLINICO	Tres ejes distintos, un par a ángulos rectos $a \neq b \neq c$ $\alpha = \delta = 90^\circ \neq \beta$	Simple	P
		Centrado en las bases	C
TRICLINICO	Tres ejes distintos, con distancias inclinaciones y ninguno a ángulos rectos $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \delta \neq \beta$	Simple	P

2.1.3. DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE ESPINELA

Los pigmentos preparados en este trabajo presentan estructura de tipo espinela, que se representa con el grupo espacial $Fd3m$. La celda unitaria de espinela, consiste en dos unidades moleculares AB_2X_4 y es representada por dos octaedros, con dos posiciones atómicas [7].

Cuatro celdas primitivas, como se muestra en la figura 2, combinan formas convencionales de celdas cúbicas de espinela. La estructura presenta 8 fórmulas unidad ($8AB_2O_4$) la cual consta de 32 aniones, 8 cationes divalentes y 16 cationes trivalentes para dar un total de 56 átomos por celda unitaria.

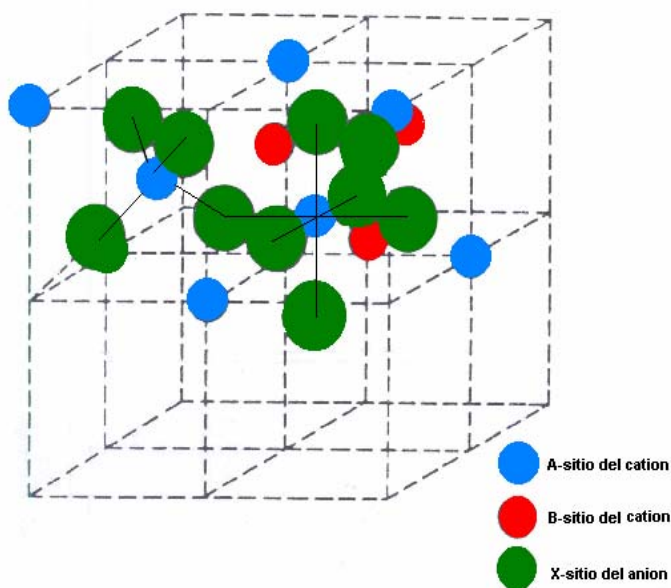


Figura 2. Celda unitaria de espinela

Los iones oxígeno presentan una estructura de empaquetamiento cúbico compacto, cuyos intersticios octaédricos y tetraédricos son ocupados por cationes pequeños. Este tipo de estructura se observa en la figura 3.

Por cada ion oxígeno se genera dos sitios tetraédricos y un sitio octaédrico dando un total de 64 sitios tetraédricos y 32 sitios octaédricos de los cuales se ocupan 1/8 de sitios tetraédricos (8) y la mitad de los sitios octaédricos (16) [7].

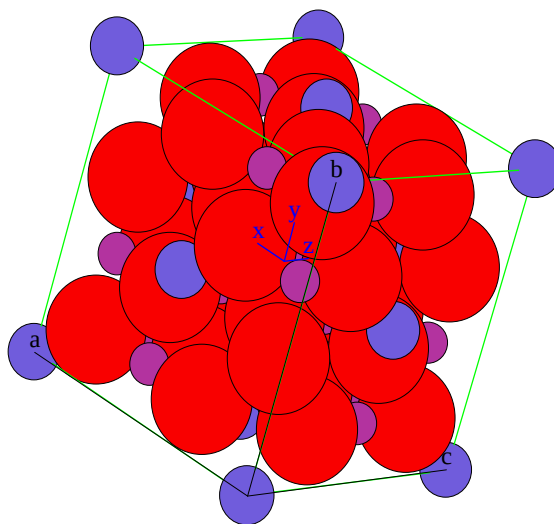


Figura 3. Estructura de espinela que muestra un empaquetamiento cúbico compacto.

Algunos ejemplos de espinelas son:

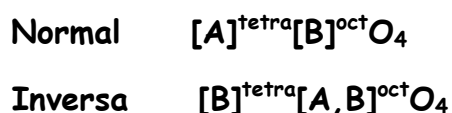
MgAl_2O_4 , CoFe_2O_4 , CoAl_2O_4 , MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 y CuFe_2O_4 entre otros.

Los compuestos con estructura de espinela tienen sus cationes divalentes y trivalentes en estos intersticios tetraédricos y octaédricos.

Verwey y Heilmann [7], fueron los primeros que introdujeron los términos de espinela normal e inversa.

Las espinelas presentan la fórmula $A^{II}B_2^{III}O_4$, donde A^{II} puede ser un metal del Grupo IIA o un metal de transición en estado de oxidación +2 y B^{III} es un metal del Grupo IIIA o un metal de transición en estado de oxidación +3. Los iones óxido forman una red cristalina cúbica de empaque compacto con ocho intersticios tetraédricos y cuatro octaédricos por "molécula" de AB_2O_4

La fórmula para distinguir entre una espinela normal y una espinela inversa es la siguiente:



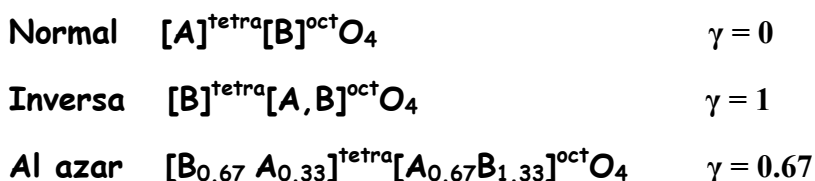
tet = tetraédrico

oct = octaédrico

La estructura de espinela para compuestos AB_2O_4 es de tres tipos:

1) A^{+2}, B^{+3} , 2) A^{4+}, B^{2+} y 3) A^{6+}, B^{+} conocidos como espinelas 2:3, 4:2 y 6:1 respectivamente.

La distribución de los cationes puede ser cuantificada utilizando el parámetro, γ , el cual corresponde a la fracción de cationes A^{2+} en el sitio octaédrico:



En tanto que el grado de inversión se puede determinar por difracción de rayos X de polvos, absorción infrarroja, resonancia magnética nuclear de sólidos, resonancia paramagnética electrónica, difracción de neutrones y espectroscopia Mössbauer [8].

Las longitudes de los enlaces en sitios tetraédricos y octaédricos varían en función de la temperatura, por expansión térmica y por cambio en el grado de inversión. Los enlaces catión-oxígeno en sitios tetraédricos tienden a disminuir en tamaño con la temperatura; debido a la ocupación de los sitios octaédricos por cationes trivalentes pequeños. En algunas espinelas el volumen se incrementa con la temperatura, pudiendo ser en algunos casos anormalmente alto [8].

2.1.4. SELECCIÓN DEL SITIO EN ESPINELAS Y OTROS SISTEMAS

Pueden obtenerse más información respecto a la estabilidad relativa de la coordinación octaédrica respecto a la tetraédrica mediante el estudio del sitio preferente en ciertos cristales, como las espinelas.

En las llamadas espinelas *normales*, tales como $MgAl_2O_4$, el ion Mg^{2+} ocupa un octavo de los intersitios tetraédricos y el Al^{3+} ocupa la mitad de los intersticios octaédricos. Este es el arreglo más estable ya que produce un número de coordinación de cuatro para el ion divalente y de seis para el ion trivalente. Aun más interesantes son aquellas espinelas que presentan la llamada estructura *inversa*, en donde los iones A^{II} y la mitad de los iones B^{III} han intercambiado posiciones; esto es, los iones A^{II} ocupan intersticios octaédricos junto con la mitad de los iones B^{III} , mientras que la mitad de los

iones B^{III} se sitúan en intersticios tetraédricos. Un ejemplo de una espinela inversa es el $NiFe_2O_4$.

Todas las espinelas de cromo, $A^{II}Cr_2^{III}O_4$, muestran una estructura normal como consecuencia de la fuerte preferencia por el sitio octaédrico manifestada por el Cr^{III} .

Otros dos óxidos metálicos, Mn_3O_4 y Co_3O_4 , también tienen estructura normal.

Otros ejemplos con estructura de espinela se presenta en la tabla 4. Se debe señalar que la correlación entre los resultados experimentales y las predicciones mediante la teoría del campo cristalino es notable.

TABLA 4. DISTRIBUCIÓN TEÓRICA Y EXPERIMENTAL DE LOS CATIONES EN LAS ESPINELAS, $A^{II}B_2^{III}O_4$ @ [8].

B A	Al^{3+}		Ga^{3+}		Fe^{3+}		Cr^{3+}		Mn^{3+}		V^{3+}		Co^{3+}	
	Exp.	Teo	Exp.	Teo	Exp.	Teo	Exp.	Teo	Exp.	Teo	Exp.	Teo	Exp.	Teo
Mg^{2+}	0.881	O	I	O	I	O	N	N		N	N	N		N
Zn^{2+}	N	O	N	O	N	O	N	N	N,T	N	N	N		N
Cd^{2+}	N	O	N	O	N	O	N	N	N	N		N		N
Mn^{2+}	N	O		O	I	O	N	N	N	N	N	N		N
Fe^{2+}	N	I		I	I	I	N	N		N	N	I+N		N
Co^{2+}	N	I		I	I	I	N	N		N		I+N	N	N
Ni^{2+}	$\frac{3}{4}I + \frac{1}{4}N$	I	I	I	I	I	N	N		I+N		I		I
Cu^{2+}	I	I		I	0.861,T	I	N	N		N		I		N

@ Abreviatura: N = normal; I = inversa; O = no puede haber predicción.

2.2. HISTORIA DEL COLOR

La primera definición de los colores fue hecha por Aristóteles (384-322 a.C.) quién aseveró que se conforman de la mezcla de cuatro elementos básicos (tierra, fuego, agua y cielo) y otorgó un papel fundamental a la incidencia de luz y sombra sobre los mismos. Siglos más tarde, Leonardo Da Vinci (1452-1519) definió al color como propio de la materia, y estableció una escala de colores básicos: el blanco como principal ya que permite recibir a todos los demás colores, amarillo para la tierra, verde para el agua, azul para el cielo, rojo para el fuego y negro para la oscuridad y con la mezcla de estos colores obtenía todos los demás. Finalmente, Isaac Newton (1642-1727) estableció un principio hasta hoy aceptado: "la luz es color". En 1665 Newton descubrió que la luz del sol al pasar a través de un prisma, se dividía en varios colores conformando un espectro. Estos colores son: violeta, azul, verde, amarillo, anaranjado y rojo [5].

De acuerdo a la antigua Academia Francesa de Pintura se consideran como colores primarios aquellos que por mezcla producen todos los demás colores: el rojo, el amarillo y el azul. El blanco y negro son llamados colores acromáticos, ya que son percibidos como "no colores". El ojo humano distingue unos 10,000 colores empleando sus tres dimensiones físicas: saturación, brillantez y tono, para poder experimentar la percepción [5].

2.2.1. TEORÍA DEL COLOR

El color es un atributo que percibimos de los objetos cuando hay luz. Esta es constituida por ondas electromagnéticas que se propagan aproximadamente a 3×10^8 m/s. Esto significa que nuestros ojos reaccionan a la incidencia de la energía y no a la materia en sí.

La luz blanca está formada por seis colores y cuando incide sobre un cuerpo algunos de estos colores son absorbidos y otros reflejados; por lo tanto cuando vemos una superficie roja, realmente estamos viendo una superficie de un material que contiene un pigmento que absorbe todas las ondas electromagnéticas que contiene la luz blanca con excepción de la roja, la cual al ser reflejada, es aceptada por el ojo humano y decodificada por el cerebro como el color denominado rojo.

El espectro electromagnético se divide en distintos tipos de radiación de acuerdo a su longitud de onda, estos son: rayos gamma, rayos X, ultravioleta, visible, infrarrojo, microondas y radio. La luz visible está comprendida entre los 380 y 770 nm. Un cuerpo opaco, es decir no transparente absorbe gran parte de la luz que lo ilumina y refleja una parte más o menos pequeña; cuando este cuerpo absorbe todos los colores contenidos en la luz blanca, el objeto parece negro; cuando refleja todos los colores del espectro, el objeto se observa blanco.

2.2.2. PROPIEDADES DEL COLOR

Todos los colores tienen 4 propiedades que son : tono, saturación, brillo y luminosidad.

- ✦ TONO: Matiz o croma es el atributo que diferencia el color y por el cual se designan los colores: verde, violeta, anaranjado, etc.
- ✦ SATURACIÓN: Es la intensidad cromática o pureza del color
- ✦ BRILLO: Es la cantidad de luz emitida por una fuente lumínica o reflejada por una superficie.
- ✦ LUMINOSIDAD: Es la cantidad de luz reflejada por una superficie en comparación con la reflejada por una superficie blanca en iguales condiciones de iluminación.

2.2.3. ABSORCIÓN DE LA LUZ

Si un compuesto absorbe la luz de un color, vemos el complemento de ese color. Por ejemplo, cuando la luz blanca (que contiene un amplio espectro de todas las longitudes de onda visibles) pasa con una sustancia que absorba la luz roja, el color observado es verde; el verde es el complemento del rojo, el color que predomina visualmente cuando la luz roja se resta de blanco. Un ejemplo de química de coordinación, es el color azul profundo de las soluciones acuosas de los compuestos de cobre (II) conteniendo el ion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. El color azul es una consecuencia de la absorción de la luz cuya λ se encuentra entre 600 y 1000 nanómetros (cerca del máximo 800 nanómetros; véase figura 4).

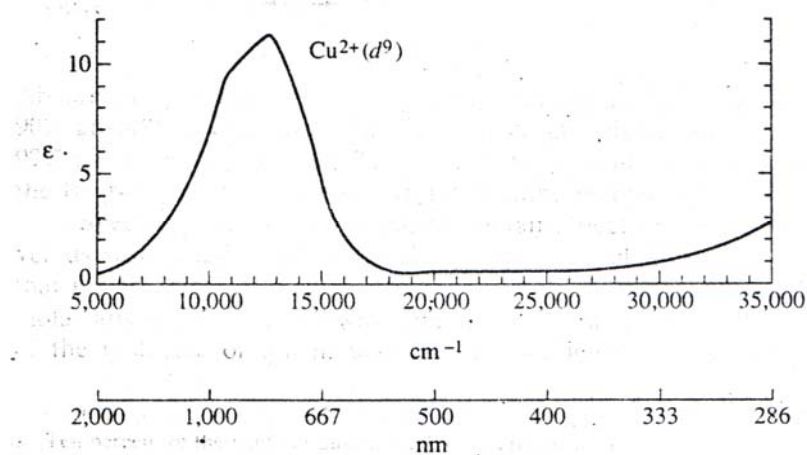


Fig. 4 Espectro de absorción de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

No es siempre posible hacer una predicción simple del color directamente del espectro de absorción, en gran parte porque muchos compuestos de coordinación contienen dos o más bandas de absorción de diversas energías e intensidades.

Los colores principales del espectro visible se dan en la tabla 5 [10].

TABLA 5. TABLA DE COLORES COMPLEMENTARIOS [10].

RANGO DE LA LONGITUD DE ONDA (nm)	NUMERO DE ONDAS (cm^{-1})	COLOR	COLOR COMPLEMENTARIO
<400	>25,000	ULTRAVIOLETA	-----
400-450	22,200-25,000	VIOLETA	AMARILLO
450-490	20,400-22,200	AZUL	ANARANJADO
490-550	18,200-20,400	VERDE	ROJO
550-580	17,200-18,200	AMARILLO	VIOLETA
580-650	15,400-17,200	ANARANJADO	AZUL
650-700	14,300-15,400	ROJO	VERDE
>700	<14,300	INFRAROJO	-----

2.3. ANTECEDENTES DE NANOTECNOLOGIA

La palabra "nanotecnología" es usada extensivamente para definir las ciencias y técnicas que se aplican a un nivel de nanoescala, medidas extremadamente pequeñas: "nanos" (10^{-9} nm), que permiten trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos.

Cuando se manipula la materia a tal escala, aparecen fenómenos y propiedades totalmente nuevas. Por lo tanto, los científicos utilizan la nanotecnología para crear materiales, aparatos y sistemas novedosos y poco costosos con propiedades únicas.

En dichos materiales, donde un enlace químico está presente, la deslocalización de los electrones de valencia puede ser importante, y puede variar con el tamaño del sistema. Este hecho, asociado con los cambios estructurales y con la variación del tamaño puede llevar a diferentes propiedades físicas y químicas, dependiendo del tamaño de la especie química. Ahora se puede demostrar que muchas de las propiedades dependen del tamaño de las partículas a nanoescala, incluyendo propiedades magnéticas, ópticas, puntos de fusión, calores específicos y, además actividad superficial [11].

2.3.1. COMPORTAMIENTO METÁLICO

En pequeñas partículas el comportamiento metálico cesa con la disminución del tamaño. Por supuesto, esto quiere decir que un átomo metálico simple puede no comportarse como un metal. En realidad grupos de hasta 100 átomos no muestran tal comportamiento; sin embargo, la región de 100 a

10000 átomos, conforme a esta teoría muestra efectos de tamaño cuántico y probablemente una transición de comportamiento metálico a no metálico. Esto es, hay una modificación gradual de características del estado sólido [12].

2.3.2. COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO

Para comprender el comportamiento de las nanopartículas magnéticas es necesario mencionar que el magnetismo se origina en metales como Ni, Co y Fe (metales ferromagnéticos) debido a electrones deslocalizados. El siguiente criterio se establece para la existencia del ferromagnetismo: (1) ya que debe haber electrones en bandas de energía parcialmente llenas para que los niveles de energía vacantes estén disponibles y así los electrones desapareados se muevan; (2) la densidad de los niveles en la banda debe ser alta para que ocurra la alineación del spin con solo un pequeño incremento de energía; (3) la red del cristal debe tener un espaciamiento apropiado para que los spines de los electrones d en un átomo puedan alinearse con los spines de un átomo vecino [13].

2.3.3. PROPIEDADES ÓPTICAS

Las nanopartículas, sean metálicas o semiconductoras, muestran propiedades ópticas únicas. Básicamente, cuando una partícula metálica es bastante pequeña, los átomos se comportan colectivamente como un todo para formar un "orbital molecular" dentro del cual ocurre la absorción de luz visible [11].

2.3.4. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE SUPERFICIE

Si las nanopartículas son bastantes pequeñas (1-10 nm.), una porción significativa del total de los átomos, se encuentran en la superficie; por ejemplo, una partícula de 3 nm tiene el 50% de átomos en la superficie. En suma se puede esperar diferencias intrínsecas en las propiedades fisicoquímicas de la superficie debido a características inusuales como la morfología y los defectos, quizás en altas concentraciones y estados electrónicos que afectan la superficie.

Los sólidos dan una gran área superficial, dependiendo de si están en forma de polvos finos, granulares o simples cristales, es decir, el área superficial depende del tamaño de partícula. Por ejemplo, el MgO tiene una densidad de 3.58 g cm^{-3} y por lo tanto un cristal simple de MgO en la forma de cubo perfecto y masa de 3.58 g puede tener un volumen de 1 cm^3 . El cristal puede tener seis caras, cada una con área de 1 cm^2 , y por lo tanto el área superficial del cristal es de 6 cm^2 ó $6 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Ahora bien, si una muestra de polvos finos en la cual cada partícula es también un cubo perfecto de $10 \mu\text{m}$ de dimensión, se pulveriza en un mortero, el polvo ahora contiene $(10^3)^3 = 10^9$ cristales, cada uno con un área superficial de $6 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ (que multiplicado por 10^9 es igual a $6 \times 10^3 = 6000 \text{ m}^2/\text{g}$) [11].

2.3.5. ANTECEDENTES DE PIGMENTOS EN NANOESCALA

En 1999 Woo-Seok Cha y Masato Kakihana [23] sintetizaron el pigmento CoAl_2O_4 en nanocristales de Co-Al con un precursor orgánico.

La síntesis del pigmento cerámico CoAl_2O_4 en nanocristales se llevó por una técnica de polimerización utilizando como precursores Nitrato de cobalto, Nitrato de Aluminio, ácido cítrico y etilenglicol. La formación de los nanocristales ocurre cuando el etilenglicol está a 350°C por 2 horas. Ellos propusieron este método para sintetizar al pigmento con un precursor polimérico.

Los resultados que obtuvieron estos dos investigadores fueron que a 500°C obtuvieron los nanocristales (estructura cúbica centrada en caras), esto por medio de la técnica de difracción de Rayos X.

En el 2004 R.A. Candeia y M. Bernardi [24] realizaron la síntesis y caracterización de la espinela CaFe_2O_4 obtenido por el método de precursores orgánicos. La caracterización fue realizada por tratamiento térmico, difracción de rayos X, adsorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido y reflectancia difusa.

La espinela se obtuvo a 700°C y con el resultado del espectro de UV-Visible de este pigmento se observó una banda de absorción entre 650 y 750 nm teniendo un color complementario verde.

Para el pigmento $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ aún no se encuentran datos reportados en nanopartículas, así que es la primera vez que se realiza la síntesis de este pigmento.

En el laboratorio de Química de los Materiales Cerámicos y Difracción de Rayos X de la FES C-1 (UNAM).



MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La síntesis de los pigmentos que se estudian en este trabajo, se llevaron acabo mediante el método sol-gel y se dará una breve descripción de las técnicas empleadas en su caracterización.

3.1. MÉTODO SOL-GEL

Este método se distingue por el incremento en la viscosidad, el cual ocurre en un punto de la secuencia de pasos, los cuales constan de:

- a) formación del sol.
- b) tratamiento del sol para formar un gel
- c) calentamiento del gel para eliminar el disolvente, descomponer aniones precursores para permitir el reordenamiento del sólido y favorecer la cristalización.

En el proceso sol-gel, la síntesis de óxidos inorgánicos es llevada a cabo por precursores inorgánicos y organometálicos [14].

En el proceso de sol-gel una solución de compuestos metálicos o una suspensión de partículas muy finas en un líquido (referido como sol) son convertidas en una

masa muy viscosa (el gel). Se distinguen dos diferentes procesos de sol-gel, dependiendo de si un sol o una solución son utilizados.

Al iniciar con un sol, los materiales en gel consisten en partículas coloidales identificables que pueden estar juntas al mismo tiempo por fuerzas superficiales en una red. El material gelificado en muchos casos puede consistir en una red de cadenas poliméricas formadas por reacciones de hidrólisis y condensación.

El término sol-gel es usado generalmente para describir la preparación de materiales cerámicos por un proceso que implica la preparación de un sol, la obtención del gel, y la eliminación del líquido. Un *sol* es una suspensión de partículas coloidales en un líquido o una solución de moléculas poliméricas con un tamaño determinado. El término gel se refiere a la masa semirígida formada cuando las partículas coloidales son acomodadas en forma de una red o cuando las moléculas poliméricas están inter-unidas [15].

En el caso de partículas de geles multicomponentes, se han empleado varias rutas para su preparación, incluyendo:

1. Coprecipitación de mezclas de óxidos o hidróxidos
2. Mezcla de soles de diferentes óxidos o hidróxidos
3. Mezcla de soles y soluciones

En la técnica de coprecipitación, la aproximación general es la mezcla de diferentes soluciones salinas o soluciones de alcóxidos para dar la composición requerida, seguida por hidrólisis con agua. El material precipitado es

usualmente referido a un gel, pero en forma diferente a los geles producidos de dispersiones de partículas coloidales, normalmente no son dispersables en agua. El éxito del método depende en controlar la concentración de los reactivos, el pH y la temperatura de la solución producida de la mezcla de los productos con la homogeneidad química deseada [16], [17].

En este trabajo las técnicas empleadas en la caracterización de los pigmentos sintetizados fueron:

- ✦ Difracción de Rayos X (XRD).
- ✦ Espectroscopia UV- Visible (Método de reflectancia difusa).
- ✦ Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).
- ✦ Microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

Históricamente mucho del entendimiento que tenemos de los arreglos atómicos y moleculares en los sólidos han sido resultado de investigaciones mediante rayos-X. La difracción ocurre cuando una onda encuentra una serie de obstáculos espaciados regularmente, tal que son (1) capaces de dispersar la onda, y (2) que los espacios son comparables en magnitud a la longitud de onda. Por otro lado, la difracción es consecuencia de las relaciones específicas de las fases que se establecen entre dos o más ondas que han sido dispersadas por obstáculos [10].

Considerando las ondas 1 y 2 de la figura 5, las cuales tienen la misma longitud de onda (λ) y están sobre el mismo plano $O-O'$, y suponiendo que ambas ondas son dispersadas de tal manera que siguen diferentes trayectorias. La relación de fase entre las ondas dispersadas, dependen de la diferencia del patrón de longitud del camino recorrido. Una posibilidad es que esta diferencia de longitud del camino recorrido sea un número integral de longitudes de onda. Como se nota en la Figura 5(a), estas ondas dispersadas (ahora denotadas $1'$ y $2'$) están en fase. Se dice que se refuerzan mutuamente (interferencia constructiva) y, cuando las amplitudes son añadidas, la onda resultante se intensifica como se muestra en la parte derecha de la figura 5. Esta es una manifestación de difracción, y la referimos como un rayo difractado compuesto de un gran número de ondas dispersadas, que se refuerzan unas con otras.

Otras relaciones de fase son posibles entre las ondas dispersadas que no resultan en un reforzamiento mutuo. La otra situación extrema se demuestra en la Figura 5(b), donde la diferencia de las longitudes de los caminos recorridos después de la dispersión es un número integral de la mitad de la longitud de onda. Las ondas dispersadas están fuera de fase esto es, se cancelan las amplitudes correspondientes o se anulan una a la otra, interfieren destructivamente (p.ej. la onda resultante tiene una amplitud cero), como se indica en el lado derecho de la Figura 5. Es claro que una relación de fase intermedia entre estos dos casos extremos es posible, dando como resultado un reforzamiento parcial [6].

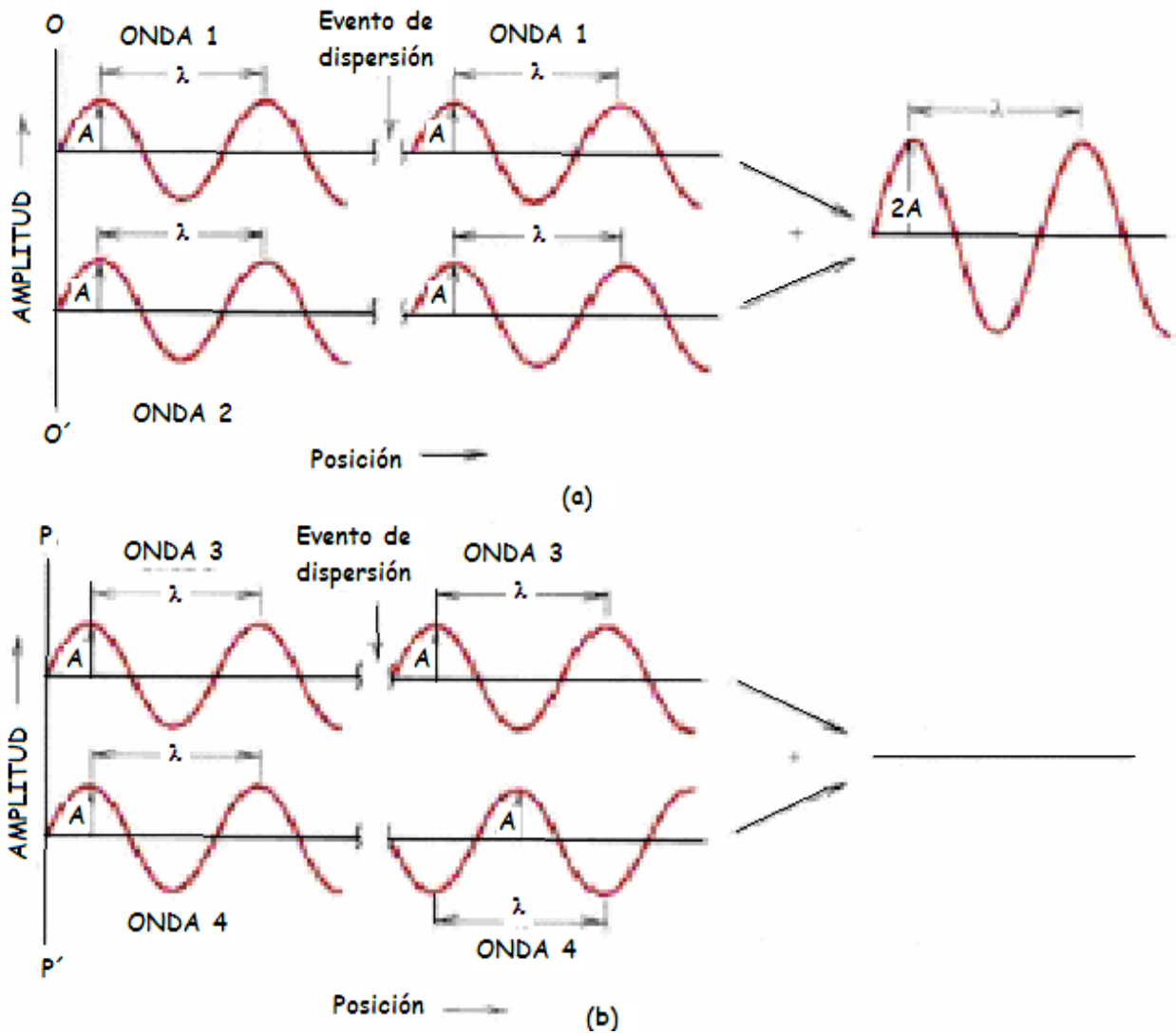


Figura 5. (a) Demostración de como dos ondas (1 y 2) que tienen la misma longitud de onda y que están en fase después del evento de dispersión (1' y 2') interfieren constructivamente una con la otra.
 (b) Demostración de como dos ondas (3 y 4) que tienen la misma longitud de onda y que llegan a estar fuera de fase después del evento de dispersión (3' y 4'), interfieren destructivamente una con la otra.

3.2.1. TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X POR EL MÉTODO DE POLVOS.

Una técnica común de difracción consiste en utilizar polvos del espécimen en estudio, el cual consiste de partículas orientadas al azar que están expuestos a una radiación-X monocromática. Cada partícula de polvo es un cristal, y teniendo una gran cantidad de éstos con orientaciones al azar asegura que algunas partículas estén apropiadamente orientadas, de manera que cada grupo posible de planos de difracción sea capaz de difractarse.

El difractómetro es un aparato usado para determinar los ángulos a los cuales la difracción ocurre en una muestra, sus características se muestran en la Figura 6. Una muestra *S*, en forma de una placa se coloca de manera que la rotación se lleve a cabo en el eje *O*. Este eje es perpendicular al plano de la página. El haz de rayos-X monocromático es generado en el punto *T*, y las intensidades de los haces difractados son detectadas por un contador *C*. La muestra, la fuente de rayos-X y el contador son todos coplanares.

El contador se encuentra en un dispositivo móvil, el cual también puede ser rotado alrededor del eje *O*; su posición angular en términos de 2θ se marca en una regla graduada. El contenedor y la muestra están mecánicamente acoplados, de tal manera que la rotación de la muestra en un ángulo 2θ está acompañada por una rotación del contador *n* de 2θ ; esto asegura que los ángulos incidentes y de reflexión se mantengan igual uno con respecto al otro.

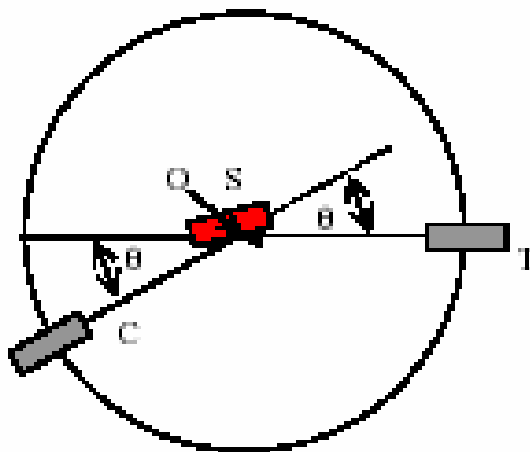


Figura 6. Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos-X; T= fuente de rayos-X, S= muestra, C = detector y O= eje de rotación alrededor del cual rota el detector y la muestra.

Como el contador se mueve a una velocidad constante, un medidor gráfico automáticamente la intensidad de los rayos difractados (monitoreados por el contador) como una función de 2θ . 2θ es el de ángulo de difracción, el cual se mide experimentalmente [10].

3.3. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

Las transiciones de electrones entre los niveles de energía más alejados están asociadas con los cambios de energía en una zona de $\sim 10^4$ a 10^5 cm^{-1} o 10^2 a 10^3 KJ mol^{-1} . Estas distancias energéticas están en la zona cerca del infrarrojo entre el visible y el ultravioleta y muchas veces están asociadas al color. Varios tipos de transiciones electrónicas ocurren y pueden detectarse espectroscópicamente, se muestran algunos en el esquema de la figura 7.

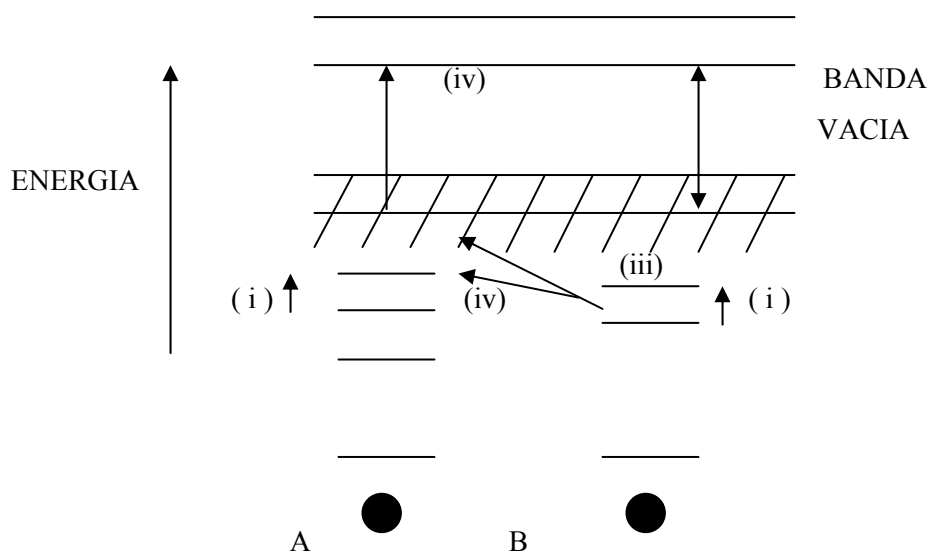


Figura 7. Posible transición electrónica en un sólido.

3.3.1. TEORÍA DE LA ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

Los átomos A y B son átomos vecinos de algún tipo de estructura sólida; pueden ser, por ejemplo un anión y un catión de un cristal iónico. En las capas interiores el electrón está localizado en átomos individuales en tanto que las

capas externas pueden traslaparse desde bandas deslocalizadas de niveles de energía.

Generando diversos tipos de transiciones las cuales se indican a continuación:

(i) La promoción de un electrón de un orbital localizado en un átomo de alta energía por un orbital quieto localizado en el mismo átomo. La banda espectroscópica de absorción está asociada con esas transiciones de vez en cuando se conoce como una banda excitada.

Las transiciones de esta categoría incluyen:

- (a) transiciones entre orbitales d-d y orbitales f-f en compuestos de metales de transición
- (b) transiciones en niveles externos en compuestos de metales pesados
- (c) transiciones asociadas con defectos cristalinos tales como electrones atrapados o centros de color de haluros alcalinos

(ii) La promoción de un electrón de un orbital localizado en un átomo de alta energía a un orbital localizado en un átomo adyacente. Las bandas de absorción asociadas se conocen como espectros de transferencia de carga. Las transiciones son usualmente "transiciones permitidas" según las reglas de selección espectroscópicas y por lo tanto las bandas de absorción son intensas.

(iii) La promoción de un electrón desde un orbital localizado en un átomo a una banda de energía deslocalizada, banda de conducción, la cual es una característica del estado sólido.

(iv) La promoción de un electrón desde una banda de energía (banda de valencia) a otra banda de mayor energía (banda de conducción). La magnitud de

la banda vacía en semiconductores (Si,Ge,etc) puede ser determinada espectroscópicamente; un semiconductor típico tiene una banda vacía de 1 eV, 96 KJ mol⁻¹ cuya posición esta en la región UV- visible [18].

En este trabajo se utilizó la técnica de UV-Visible, el método empleado es el de reflectancia difusa de polvos). De los espectrofotómetros generalmente se obtiene un espectro o un gráfico de absorbancia contra longitud de onda. Este espectro es resultado de transiciones entre estados de energía diferentes y puede dar valiosa información sobre estos estados, la estructura y enlace de la molécula o ion. En la figura 8 se muestran los espectros de Cr²⁺, Cr³⁺ y de Ni²⁺ en solución acuosa. Así como sus configuraciones electrónicas.

Configuración electrónica en estado basal	Electrones de valencia
--	------------------------

	4s	3d
Cr [Ar] 4s ¹ 3d ⁵	↑	↑ ↑ ↑ ↑
Ni [Ar] 4s ² 3d ⁸	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↑

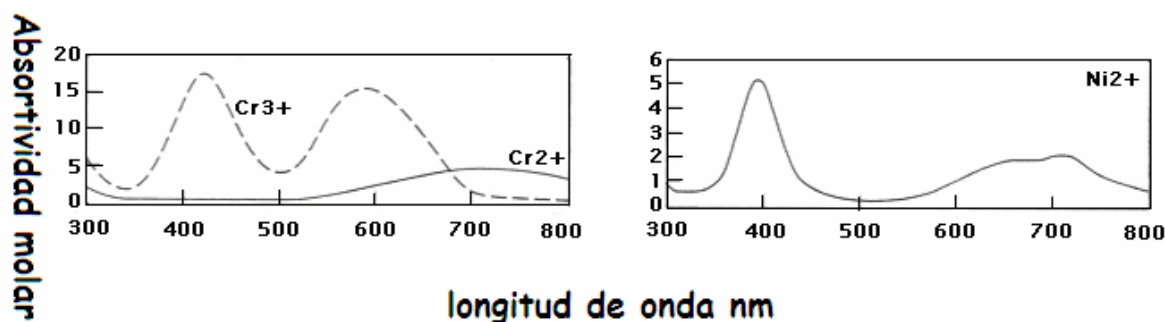


Figura 8. Espectro de absorción de iones de metales de transición

3.3.2. REFLECTANCIA DIFUSA

La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión (figura 9) y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débilmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda.

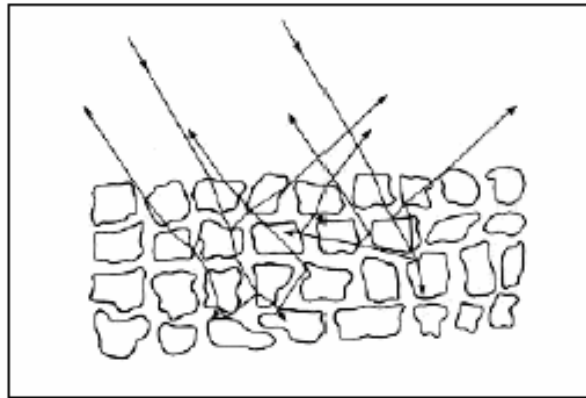


Fig 9. Reflectancia difusa.

La reflectancia difusa se explica por la teoría de Kubelka-Munk. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión [19].

3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HRTEM)

3.4.1. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA

En el microscopio electrónico de transmisión (MET o TEM) se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.). El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada, es decir, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra mejor calidad de imágenes se puede obtener.

3.4.2. FORMACIÓN DEL PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE ELECTRONES:

Los electrones en su comportamiento ondulatorio, pueden ser difractados al atravesar una muestra cristalina dando lugar a un patrón de difracción que contiene información acerca de la estructura cristalina de ésta.

3.4.3. FORMACIÓN DE LA IMAGEN:

Los electrones muestran características tanto de onda como de partícula. Cuando se atiende a su comportamiento ondulatorio se pueden observar variaciones tanto en la amplitud como en la fase de la onda al atravesar la muestra y ambos tipos de variación dan lugar al contraste en la imagen. (Se define el contraste como diferencias en intensidad entre dos zonas adyacentes). Así, en TEM se hace una distinción fundamental entre contraste de amplitud y contraste de fase. En la mayoría de situaciones ambos tipos contribuyen a la formación de la imagen pero uno de ellos tiende a dominar.

En las imágenes de contraste de amplitud se obtienen imágenes de campo claro o campo oscuro seleccionando mediante diafragmas o aperturas, el haz directo o los haces dispersados, respectivamente. Dentro del contraste de amplitud existen dos tipos principales: contraste debido al grosor o masa de la muestra y el contraste debido a la difracción de los electrones. En el primer caso el contraste se produce debido a la dispersión incoherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y depende fuertemente del número atómico y del grosor de la misma. Este contraste es el más importante en el caso de muestras no cristalinas, como polímeros, y es el contraste factor crítico en muestras biológicas. El contraste de difracción se produce debido a la dispersión coherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y

está controlado por la estructura cristalina y la orientación de la misma. Se da cuando la dispersión de los electrones se produce a un ángulo determinado y por tanto sólo aparece en muestras cristalinas.

Las imágenes de contraste de fase se forman seleccionando más de un haz de electrones y generalmente se asocia con la microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) aunque a bajos aumentos también se produce este tipo de contraste.

3.4.4. APLICACIONES DE LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Las aplicaciones de la técnica son muy numerosas tanto en Ciencia de Materiales, como en Ciencias Biomédicas algunas de ellas se mencionan a continuación:

- ✚ Determinación de la morfología: forma dimensiones y posición de microcristales o partículas observadas en la muestra.
- ✚ Determinación de la cristalografía: posición de los planos cristalinos, estudio de los defectos, etc.
- ✚ Determinación de la composición: composición química de fases o mezcla de fases. [20].

3.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Mediante microscopía electrónica de barrido se puede determina la textura, topografía y características de la superficie de polvos y piezas sólidas.

En la microscopía electrónica de barrido, el haz de electrones es enfocado a una pequeña "mancha", de 50 a 100 Å de diámetro, sobre la superficie de la muestra. El haz de electrones es registrado sistemáticamente como una mancha sobre una pantalla de televisión. La imagen es formada por la señal emitida de los electrones secundarios y rayos X, los cuales son emitidos por la muestra.

Ambos, los rayos X y electrones secundarios son empleados para análisis químico y para aumentar una imagen de la superficie de la muestra, respectivamente [21].

Una limitación de la microscopía electrónica de barrido es que el límite inferior de resolución es de aproximadamente 100 Å. Un avance reciente es el desarrollo de la microscopía electrónica de transmisión de barrido. La cual combina las propiedades del barrido de la microscopía (MEB) con la alta resolución obtenida con la microscopia electrónica de transmisión (MET).

La microscopía electrónica convencional trabaja con voltajes de 5-30 kV para la aceleración de electrones, mientras que la microscopía electrónica de barrido de bajo voltaje utiliza de 0.5-5 kV [22].



TRABAJO EXPERIMENTAL

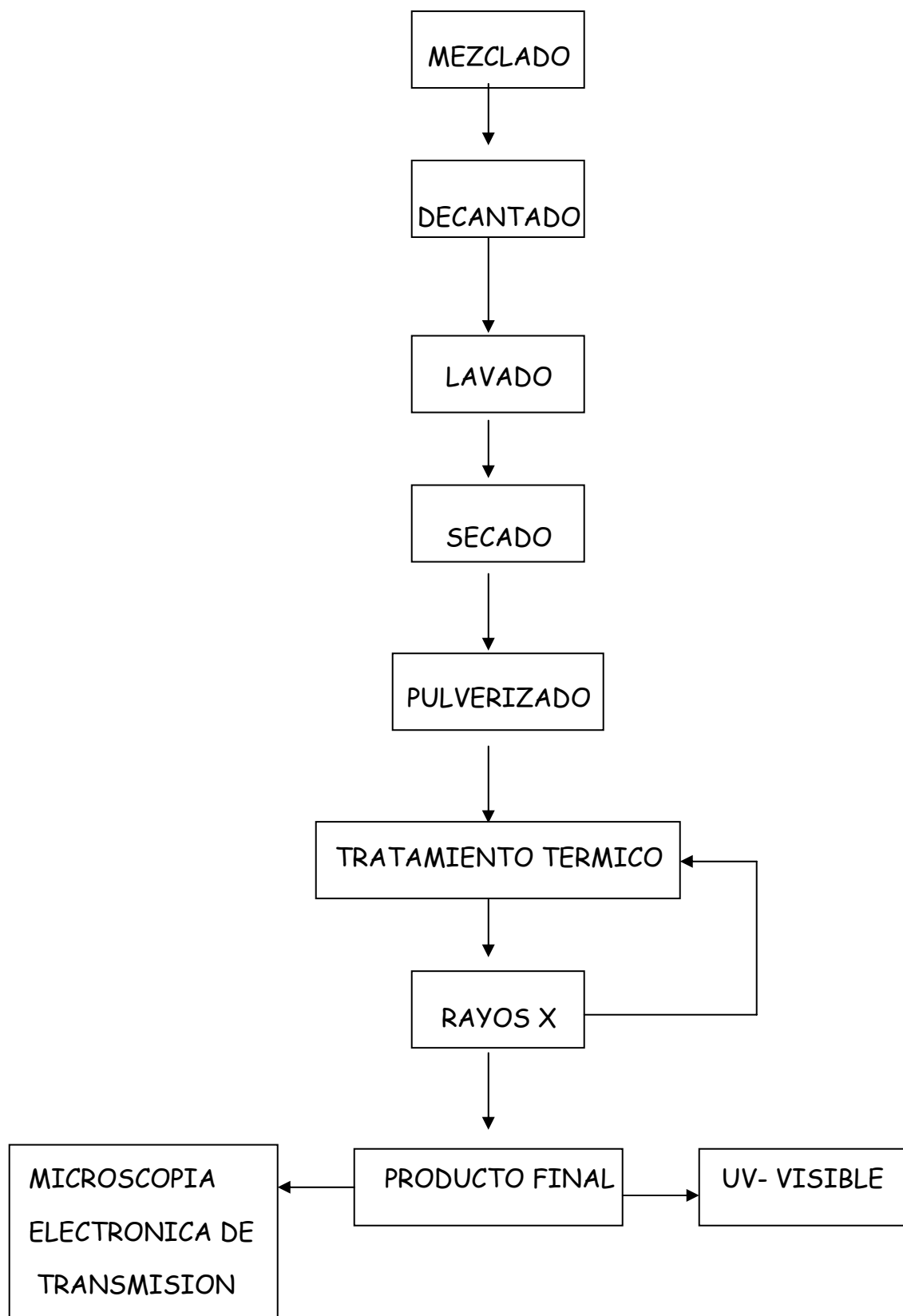
4.1. REACTIVOS EMPLEADOS

La síntesis de los pigmentos cerámicos se realizó mediante el método de sol-gel y el método de reacción en estado sólido; utilizando reactivos grado analítico marca Baker y se usaron sin purificación posterior.

TABLA 6. DATOS DE LOS REACTIVOS.

REACTIVO	FÓRMULA	PESO MOLECULAR g/mol
Cloruro de cobalto hexahidratado	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237.93
Cloruro de aluminio hexahidratado	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	241.93
Acido Oxálico	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126.07
Acetato de Zinc	$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	219.5
Nitrato de Litio	LiNO_3	68.95
Iso-propóxido de Titanio	$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	284.26
Metoxietanol	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	76.1
Acetato de Cobalto	$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	213.06
Iso-propóxido de Aluminio	$\text{AlOCH}(\text{CH}_3)_2$	204.25
Óxido de Zinc	ZnO	81.38
Dióxido de Titanio	TiO_2	79.90
Hidróxido de Amonio	NH_4OH	35

DIAGRAMA GENERAL PARA EL MÉTODO SOL-GEL



4.2 SÍNTESIS DEL PIGMENTO CoAl_2O_4

Para obtener el pigmento CoAl_2O_4 se realizaron tres rutas de síntesis utilizando el método sol-gel.

4.2.1 RUTA DE SÍNTESIS 1

Se utilizó el método de sol-gel partiendo de cloruro de cobalto y cloruro de aluminio en solución acuosa.

PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES

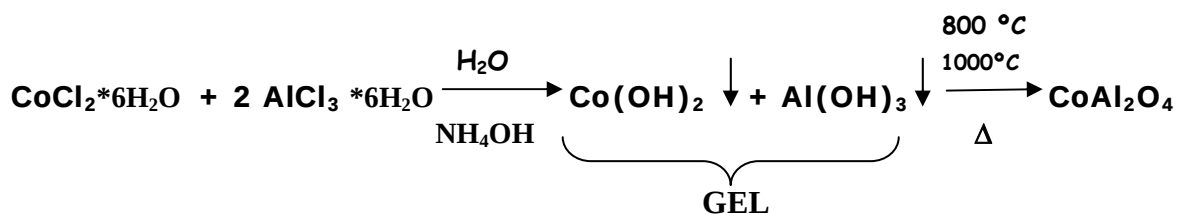
Se prepararon las soluciones con las siguientes características.

✚ 20 ml de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 M.

✚ 20 ml de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2 M.

MEZCLADO

Se mezclaron la solución de cloruro de cobalto de concentración 1M con una solución de cloruro de aluminio 2M, con agitación constante por 10 minutos, a una temperatura de 22.2°C . Se agregó NH_4OH puro hasta obtener un gel de color rosa claro. La reacción química que se realizó fue la siguiente:



LAVADO

Una vez obtenido el gel, se lavó 4 veces con agua destilada con el fin de eliminar los iones que quedaron en solución: NH_4^+ y Cl^- que pueden ser considerados como impurezas.

SECADO

El producto obtenido se secó, utilizando una estufa a una temperatura de 70°C durante 24 horas con el fin de eliminar el exceso de agua presente.

PULVERIZADO

El pulverizado se llevó a cabo una vez que el producto está completamente seco, esto es con el fin de obtener partículas finas y uniformes. La muestra se pulverizó en un mortero de ágata.

TRATAMIENTO TÉRMICO

Se realizó el tratamiento térmico al gel de $\text{Co}(\text{OH})_2 \text{ Al}(\text{OH})_3$, en un intervalo de temperatura de 100, 200, 300, 500, 700, 800 y 1000°C durante 2 horas a cada temperatura.

DETERMINACIÓN DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Se obtuvieron los difractogramas de los compuestos en un difractómetro de Rayos X D5000 de Siemens, con radiación $\text{K}\alpha$ de Cu y condiciones de operación de 30 kV y 20 mA. El software del difractómetro incluye un banco de datos de difracción clasificado (JCPDF) con el cual se puede identificar los pigmentos por medio del número de tarjeta.

El tamaño de partícula se determinó con la ecuación de Scherrer utilizando datos de difracción (ver 5.1.2).

ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

Se obtuvieron los espectros UV-Visible de un espectrómetro UV-Visible Ocean Optics USB 2000 fibra óptica.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA (SEM Y HRTEM)

La morfología de las partículas se estudio a partir de la técnica de microscopía electrónica de barrido en un microscopio electrónico JEOL modelo FEG 2010 FASTEM y para microscopía de alta resolución en un microscopio electrónico JEOL modelo 2000.

4.2.2. RUTA DE SÍNTESIS 2

Se utilizó el método de sol-gel partiendo de cloruro de cobalto y cloruro de aluminio en solución acuosa modificando el precursor de la ruta de síntesis 1 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ por NH_4OH).

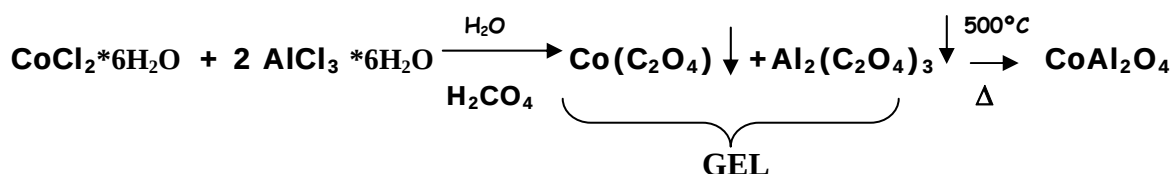
PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES

Se prepararon las soluciones con las siguientes características.

- ✚ 20 ml de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 M.
- ✚ 20 ml de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2 M.

MEZCLADO

Se mezclaron la solución de cloruro de cobalto de concentración 1M con una solución de cloruro de aluminio 2M, con agitación constante por 10 minutos, a una temperatura de 20°C . Se agregó Acido Oxálico hasta obtener un gel de color rosa claro. La reacción química que se realizó fue la siguiente:



Una vez obtenido el gel, se lavó 4 veces con agua destilada con el fin de eliminar los iones que quedaron en solución: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ y Cl^- que pueden ser considerados como impurezas. El producto obtenido se secó, se pulverizó y se realizó el tratamiento térmico en un intervalo de temperatura de 100, 200, 300 y 500°C .

4.2.3. RUTA DE SÍNTESIS 3

Se utilizó el método sol-gel partiendo de acetato de cobalto e iso-propóxido de aluminio en metoxietanol.

PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES

Se prepararon las soluciones con las siguientes características

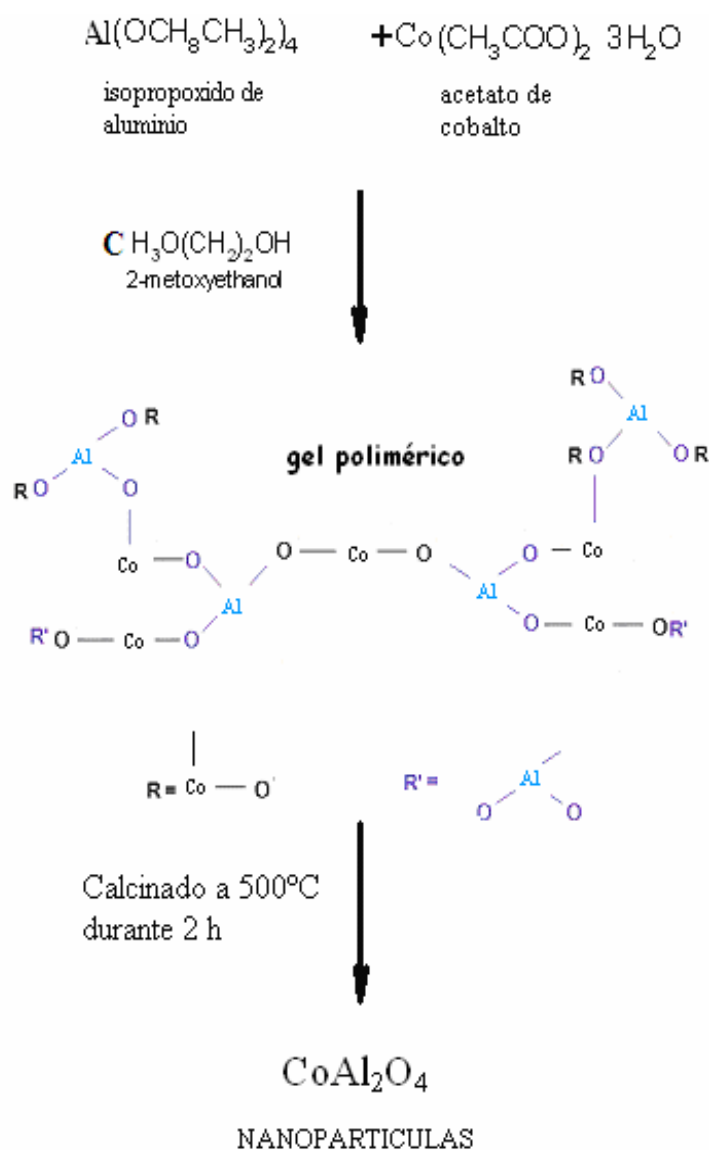
✚ 20 ml de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1 M.

✚ 20 ml de $\text{AlOCH}(\text{CH}_3)_2$ 2 M.

NOTA: Estas soluciones fueron preparadas con metoxietanol

MEZCLADO

Se mezclaron la solución de acetato de cobalto de concentración 1M con una solución de iso-propóxido de aluminio 2M, con agitación constante por 30 minutos, a una temperatura de 24°C. Después se dejó sedimentar y se decantó obteniendo polvos finos de color rosa. La reacción química que se realizó fue la siguiente:



El producto obtenido se secó, utilizando una estufa a una temperatura de 70°C durante 24 horas con el fin de eliminar el exceso de solvente presente. Después se pulverizó para obtener partículas finas y uniformes y se realizó el tratamiento térmico en un intervalo de temperatura de 200, Y 500°C.

4.3. SÍNTESIS DEL PIGMENTO $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$

Para la síntesis del pigmento $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ se realizaron 2 rutas de síntesis. La primera ruta de síntesis se realizó por el método de reacción en estado sólido y la segunda por el método sol-gel.

4.3.1. RUTA DE SÍNTESIS 1

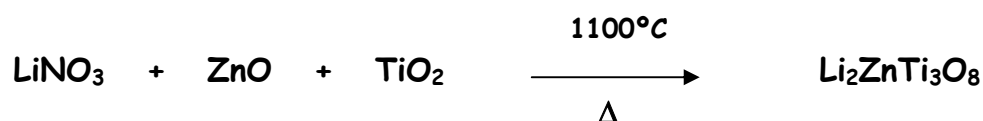
Esta se realizó con el método de reacción en estado sólido partiendo de Nitrato de Litio, Óxido de Zinc y Dióxido de Titanio.

REACTIVOS UTILIZADOS



MEZCLADO

Se mezclaron 2.758g de LiNO_3 , 1.627 g de ZnO y 4.794g de TiO_2 polvos finos de color blanco. La reacción química que se realizó fue la siguiente:



Estos polvos se pulverizaron con el fin de obtener partículas finas y uniformes. Posteriormente se realizó el tratamiento térmico, en un intervalo de temperatura de 700 y 1100°C.

4.3.2. RUTA DE SINTESIS 2

Esta se realizó con el método sol-gel partiendo de Acetato de zinc, Iso-propóxido de Titanio y Nitrato de Litio en un solvente orgánico (metoxietanol).

PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES

Se prepararon las soluciones con las siguientes características

- ✦ 20 ml de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 M.
- ✦ 20 ml de LiNO_3 2 M.
- ✦ 20 ml de $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 3 M

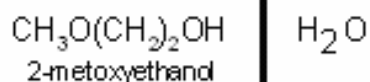
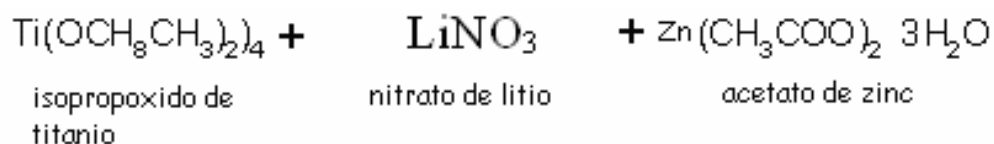
NOTA: Estas soluciones se prepararon con metoxietanol.

MEZCLADO

Se mezcló la solución de acetato de zinc de concentración 1M con una solución de nitrato de litio 2M y agregamos 18.41 ml de iso-propóxido de titanio, con agitación constante por 30 minutos, a una temperatura de 21.5°C

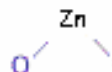
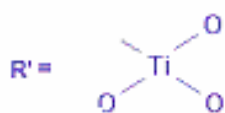
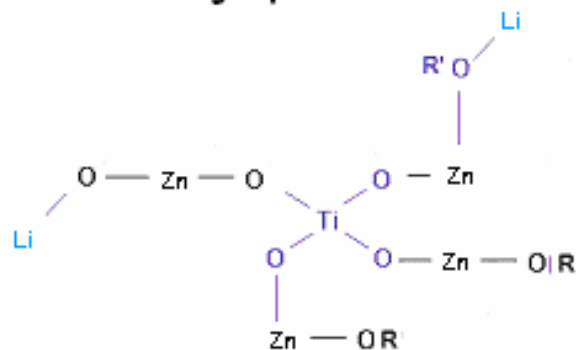
Se obtuvo una solución en donde se formó un precipitado de color blanco agregándole agua para obtener la mayor cantidad de precipitado.

La reacción química que se realizó fue la siguiente:



↓

gel polimérico



↓

Calcinado a 800°C durante
2 horas



NANOPARTICULAS

El producto obtenido se secó durante 2 semanas al medio ambiente con el fin de eliminar el exceso de solvente presente. Se pulverizó para obtener partículas mas finas y uniformes. Posteriormente se realizó el tratamiento térmico en un intervalo de temperatura de 200, 500, 600 y 800°C .



RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 RUTA DE SÍNTESIS 1 PARA EL PIGMENTO CoAl_2O_4

Se obtuvo un sólido de color azul.

5.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las figuras 10 y 11 pertenecen al pigmento obtenido por la ruta de síntesis llevadas a 800 y 1000 ° C respectivamente por que a temperaturas menores se observó una estructura amorfa por medio de los difractogramas.

En los difractogramas las reflexiones de color negro pertenecen a la muestra y las reflexiones de color verde corresponden al difractograma de CoAl_2O_4 del banco de datos del difractómetro.

Se puede observar que en los dos difractogramas se formó la espinela de CoAl_2O_4 en fase única, la cual se pudo identificar con la tarjeta 44-0160 que corresponde a una estructura cúbica centrada en las caras (espinela) con un grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ y parámetros de red 8.086 Å. ya que se pueden indexar todas las reflexiones.

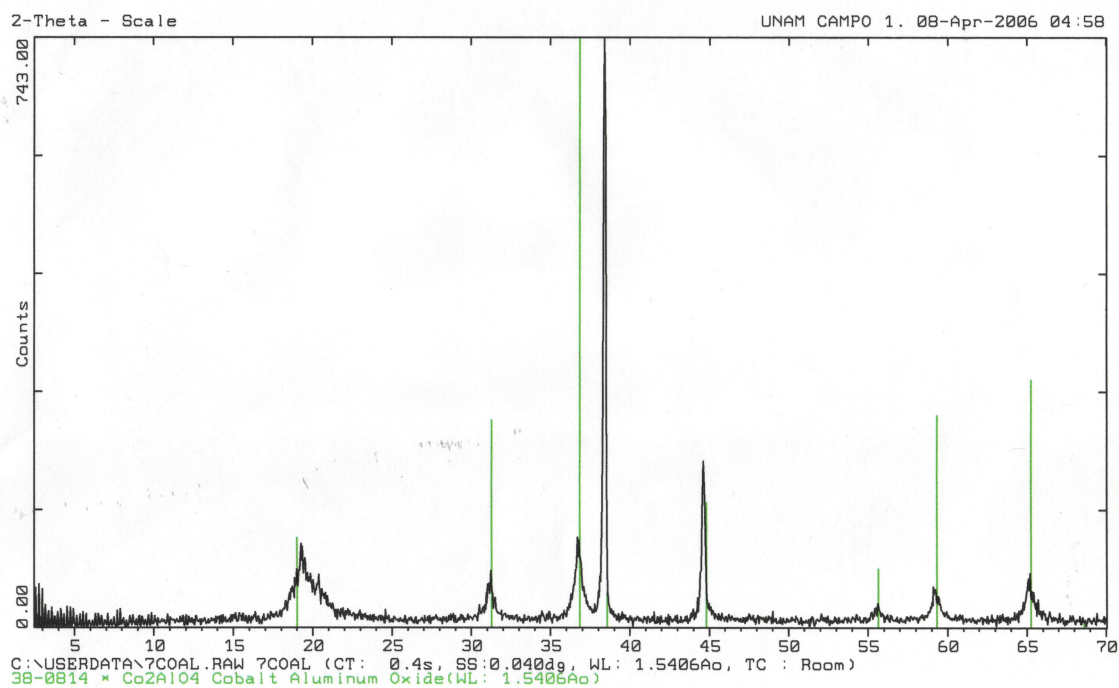


Fig. 10 Difractograma del compuesto CoAl_2O_4 obtenido a 800°C

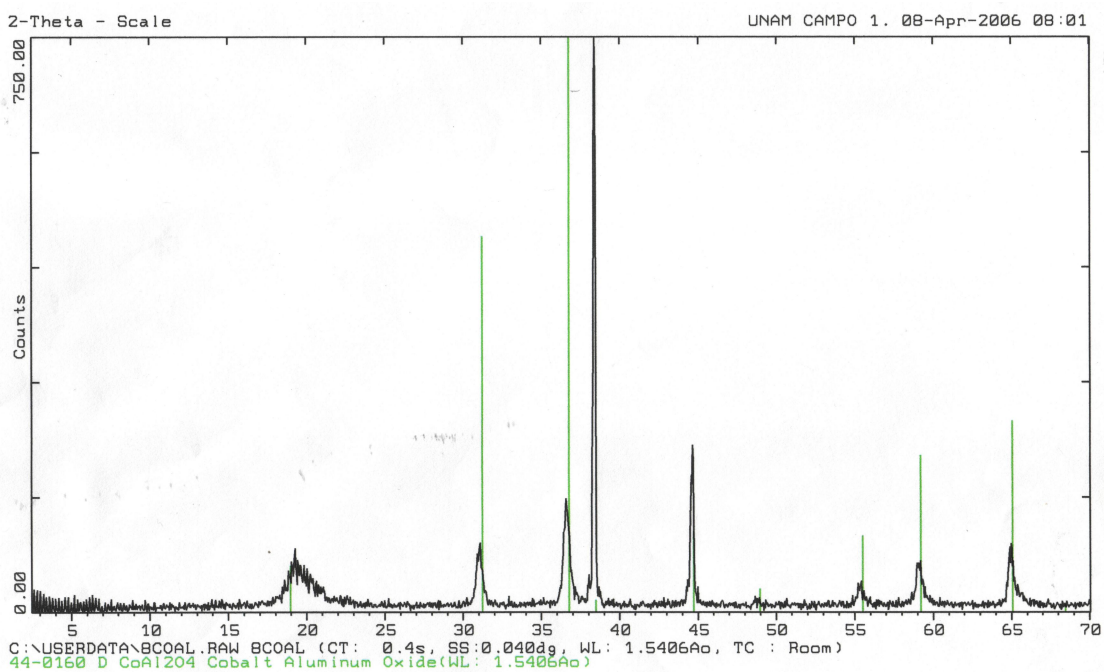


Fig. 11 Difractograma del compuesto CoAl_2O_4 obtenido a 1000°C

5.1.2. MEDICIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

El tamaño de partícula se calculó utilizando la ecuación de Scherrer para las reflexiones ubicadas en 36.6° , 38.2° y 65.1° , los cuales son datos obtenidos de los dos difractogramas anteriores (fig. 11 y 12).

Ecuación de Scherrer [1] :

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde:

t es el diámetro del cristal ($1.5406 \text{ \AA}$).

λ es la longitud de onda de rayos X

θ es el ángulo de Bragg

β se obtiene de la fórmula siguiente ($\beta = B - b$)

Donde B es la diferencia $2\theta_2 - 2\theta_1$ (θ es el valor del ángulo de Bragg de las reflexiones en un difractograma), $b = 0.16$ y β se expresa en radianes.

Para el difractograma de la figura 10 se obtuvo un tamaño de partícula de 31.03 nm , que es adecuado para considerarlo como una nanopartícula.

La figura 11 muestra el difractograma de la espinela CoAl_2O_4 obtenida a 1000° C , el cálculo de tamaño de partícula se hizo con las misma reflexiones mencionadas anteriormente obteniéndose un tamaño de partícula de 83.27 nm

Sin embargo, en la figura 11 se aprecia que las reflexiones se hacen más angostas (comparados con la figura 10) lo que implica un cambio en el tamaño de partícula en la espinela, el cual aumenta de 31.03 a 83.27 nm . Esto revela que a mayor temperatura aumenta el tamaño de partícula.

5.1.3 ESPECTROSCOPIA UV- VISIBLE DEL PIGMENTO CoAl_2O_4

La figura 12 muestra el espectro UV-Visible de CoAl_2O_4 . Se observan bandas de absorción a 236.38 nm que se encuentra dentro de la región ultravioleta y a 581.51 nm que pertenece a la región del visible esta banda de absorción se debe a transiciones electrónicas de Co^{2+} en coordinación tetraédrica.

La banda de absorción máxima cae en el intervalo de 581.51 corresponde al anaranjado y el color del pigmento es azul.

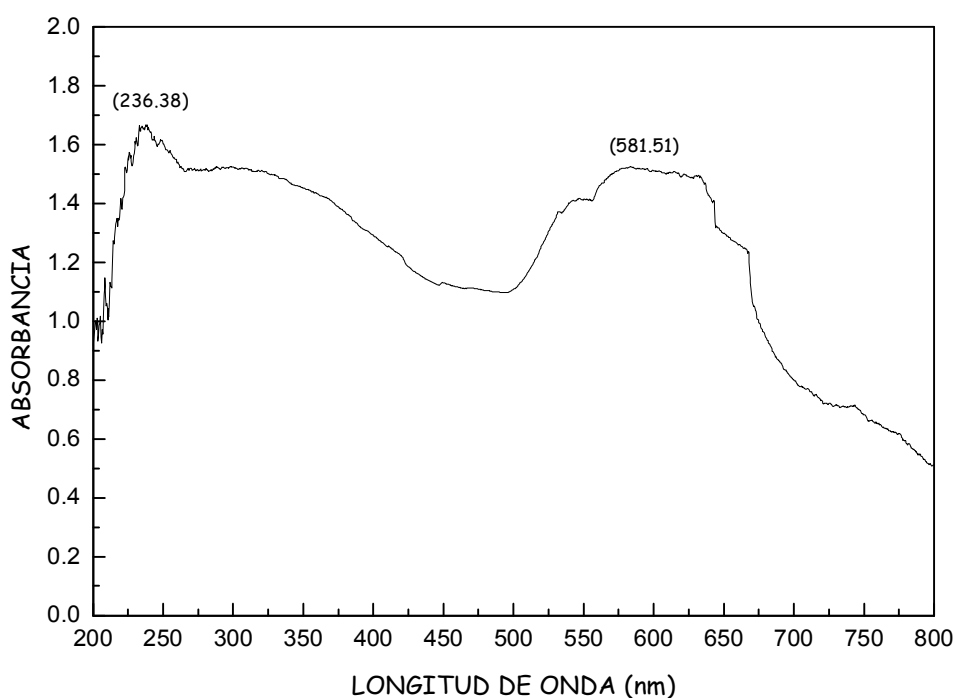


Fig. 12 Espectro de absorción de CoAl_2O_4 obtenido a 800°C

La figura 13 muestra el espectro UV-Visible de CoAl_2O_4 . Se observan bandas de absorción a 297.95 nm que se encuentra dentro de la región ultravioleta y a 584.5 nm que pertenece a la región del visible esta banda de absorción se debe a transiciones electrónicas de Co^{2+} en coordinación tetraédrica. La banda de absorción máxima corresponde al anaranjado y el color del pigmento es azul.

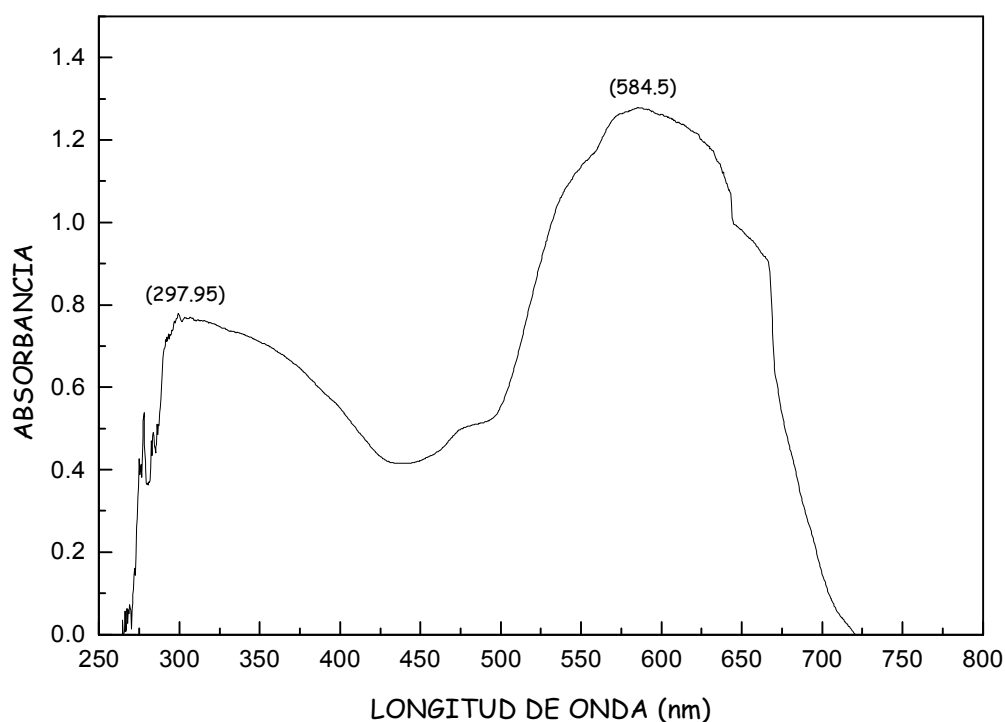


Fig. 13 Espectro de absorción de CoAl_2O_4 obtenido a 1000°C

5.1.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La figura 14 muestra una micrografía electrónica de barrido de CoAl_2O_4 . El hábito cristalino de las espinelas es en forma de octaedros como lo muestra la figura 14 (b).

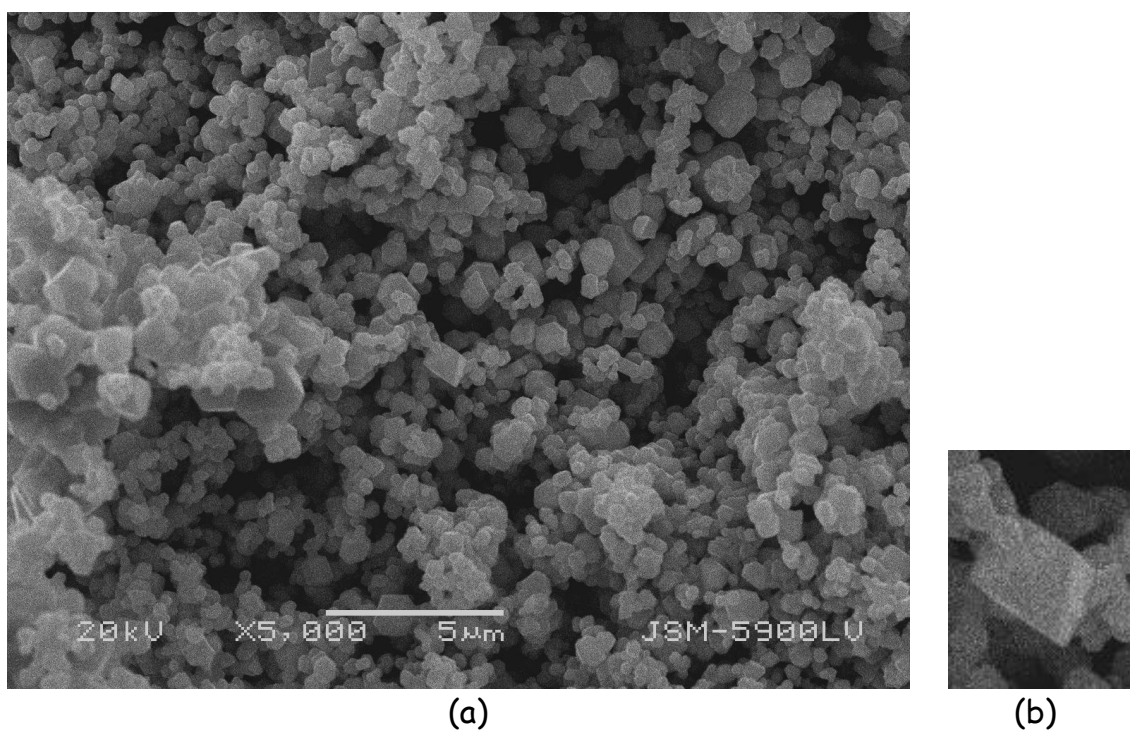


Fig 14. Micrografía (SEM) de CoAl_2O_4 obtenido a 1000°C . (a) Vista completa y (b) Acercamiento

5.2. RUTA DE SÍNTESIS 2 PARA EL PIGMENTO CoAl_2O_4

5.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La figura 15 pertenece al pigmento obtenido en esta síntesis llevado a 500°C , las reflexiones de color verde corresponden al difractograma de CoAl_2O_4 del banco de datos del difractómetro.

Se puede observar apartir del difractograma que a esta temperatura se formó la espinela de CoAl_2O_4 para la síntesis 2 también en fase única, la cual se logró identificar con la tarjeta 44-0160 que corresponde a una estructura cúbica centrada en caras (espinela) con un grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ y parámetros de red $8.086\text{ \AA}$, ya que se pueden indexar todas las reflexiones.

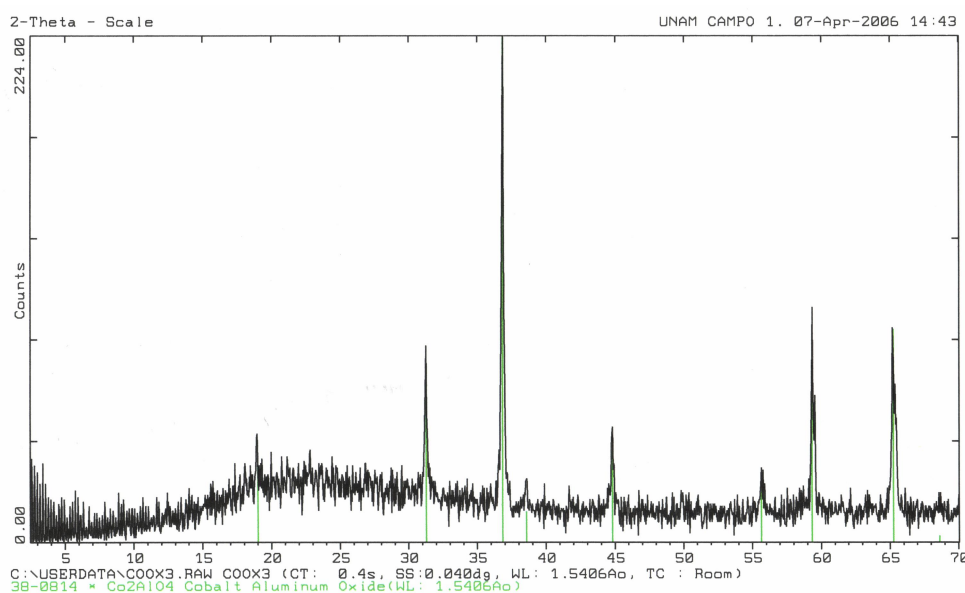


Fig. 15 Difractograma de CoAl_2O_4 obtenido a 500°C

5.2.2. MEDICIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

El tamaño de partícula se calculó utilizando la ecuación de Scherrer para las reflexiones ubicadas en 36.8° , 59.4° y 65.4° , los cuales son datos obtenidos del difractograma anterior (fig. 15). Para dicho difractograma se obtuvo un tamaño de partícula de 36.27 nm , que es adecuado para considerarlo como una nanopartícula.

5.3 RUTA DE SÍNTESIS 3

5.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La figura 16 pertenece al pigmento obtenido en esta síntesis llevado a 500 ° C. Se puede observar que en el difractograma se formó la espinela de CoAl_2O_4 en fase única, la cual se pudo identificar con la tarjeta 44-0160 que corresponde a una estructura cúbica centrada en las caras (espinela) con un grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ y parámetros de red 8.086 Å. ya que se pueden indexar todas las reflexiones.

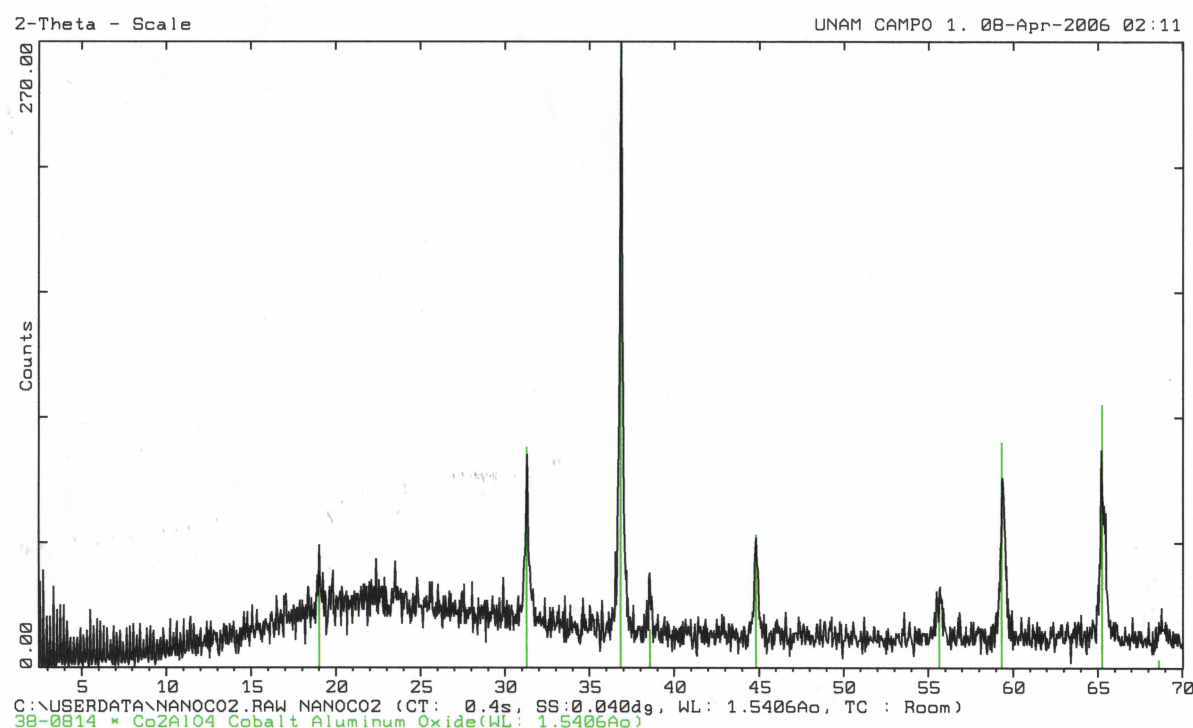


Fig. 16 Difractograma de CoAl_2O_4 obtenido a 500°C

5.3.2. MEDICIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

El tamaño de partícula se calculó utilizando la ecuación de Scherer para las reflexiones ubicadas en 36.9° , 59.5° y 65.2° , los cuales son datos obtenidos del difractograma anterior (fig. 16).

Para el difractograma de la figura 16 se obtuvo un tamaño de partícula de 17.97 nm, que es considerado como una nanopartícula.

5.3.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE DEL PIGMENTO CoAl_2O_4

La figura 17 muestra el espectro UV-Visible del compuesto CoAl_2O_4 obtenido a partir de la ruta 3. Se observan bandas de absorción a 238.44 nm que se encuentra dentro de la región ultravioleta y a 587.49 nm que pertenece a la región del visible esta banda de absorción se debe a transiciones electrónicas de Co^{2+} en coordinación tetraédrica.

La banda de absorción máxima se encuentra en el intervalo de 587.49 que corresponde al anaranjado y el color del pigmento es azul.

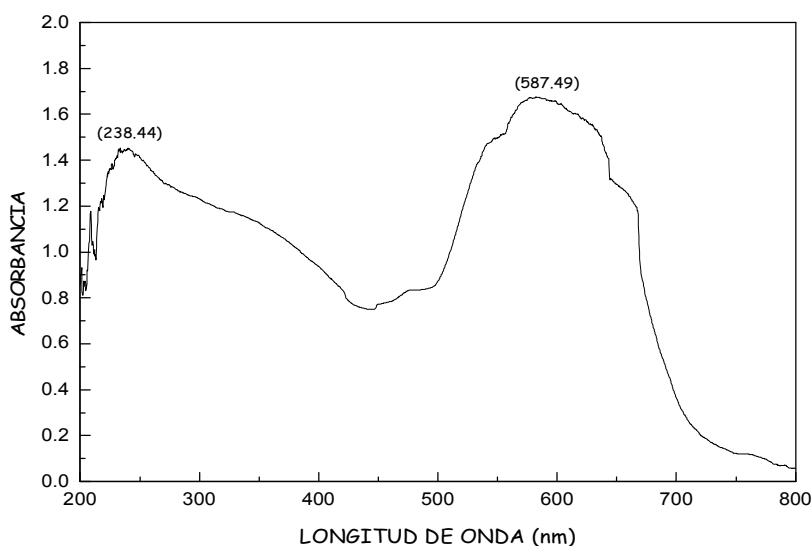


Fig. 17 Espectro de absorción de CoAl_2O_4 obtenido a 500°C .

5.3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN

La figura 18 muestra una micrografía electrónica de alta resolución de CoAl_2O_4 a 500°C . Se puede observar que las partículas presentan forma de octaedros, que corresponden a CoAl_2O_4 .

Se puede apreciar un tamaño de partícula de 12.60 nm, el cual está cercano al determinado con la ecuación de Scherrer que es 17.97 nm.

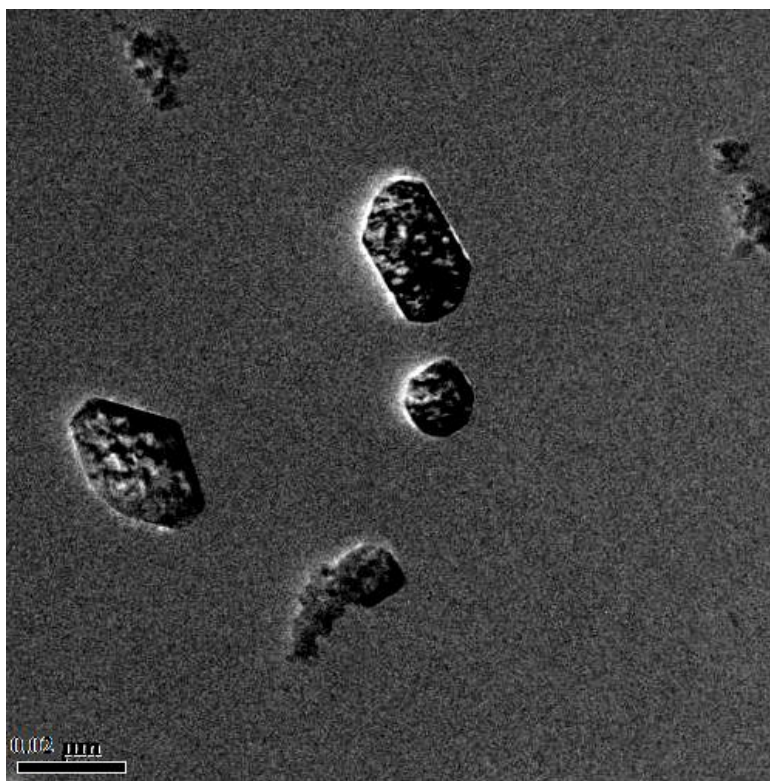


Fig. 18. Micrografía de HRTM de CoAl_2O_4 obtenido a 500°C .

5.4. RUTA DE SÍNTESIS 1 PARA EL PIGMENTO $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$

Se obtuvo un sólido de color azul turquesa.

5.4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La figura 19 pertenece al pigmento obtenido en esta síntesis llevado a 1100°C .

Se puede observar que en el difractograma se formó el pigmento de $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ en fase única, la cual se pudo identificar con la tarjeta 44-1037 que corresponde a una estructura cúbica primitiva con un grupo espacial $P4_332$ y parámetros de red $8.39\text{ \AA}$, ya que se pueden indexar todas las reflexiones.

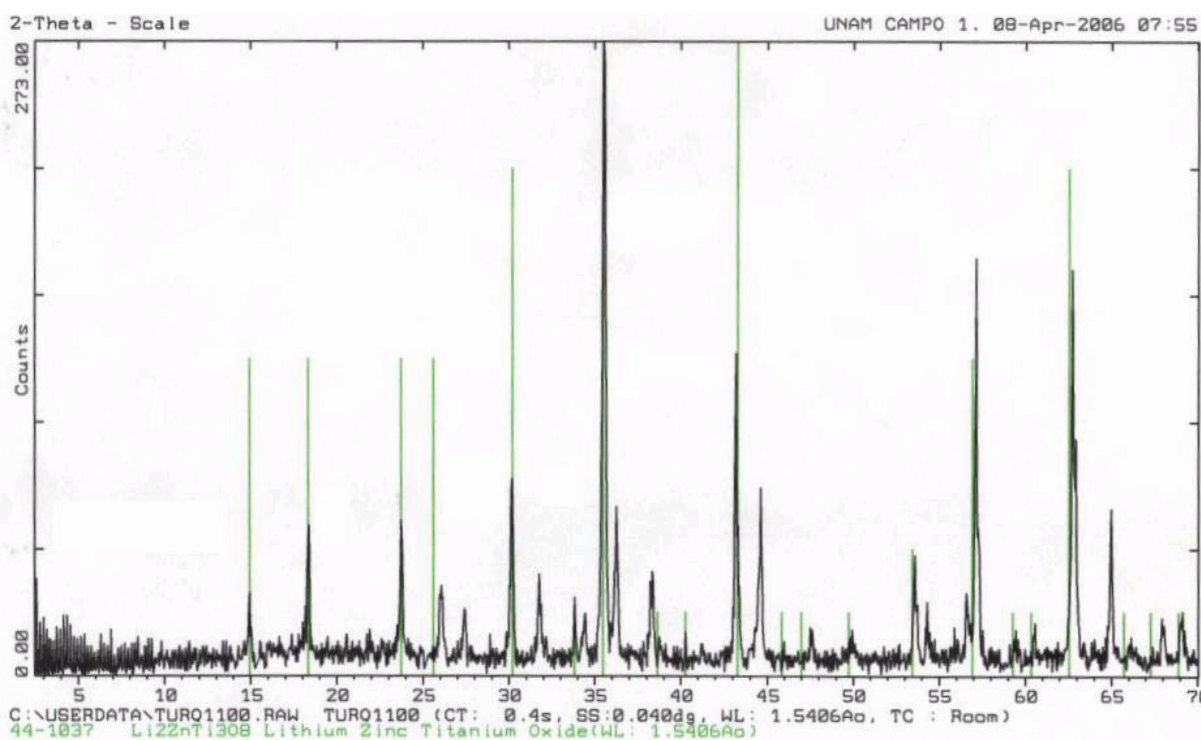


Fig. 19. Difractograma de $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ obtenido a 1100°C

5.4.2. MEDICIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

El tamaño de partícula se calculó utilizando la ecuación de Scherrer para las reflexiones ubicadas en 35.5° , 57.2° y 62.8° , los cuales son datos obtenidos del difractograma anterior (fig. 19). Para el difractograma de la figura 19 se obtuvo un tamaño de partícula de 31.15 nm, que puede ser considerado como una nanopartícula.

5.4.3. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE DEL PIGMENTO $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$

La figura 20 muestra el espectro UV-Visible del pigmento de $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$. Se observan bandas de absorción a 296.44 nm que se encuentra dentro de la región ultravioleta. El color del pigmento es turquesa pálido.

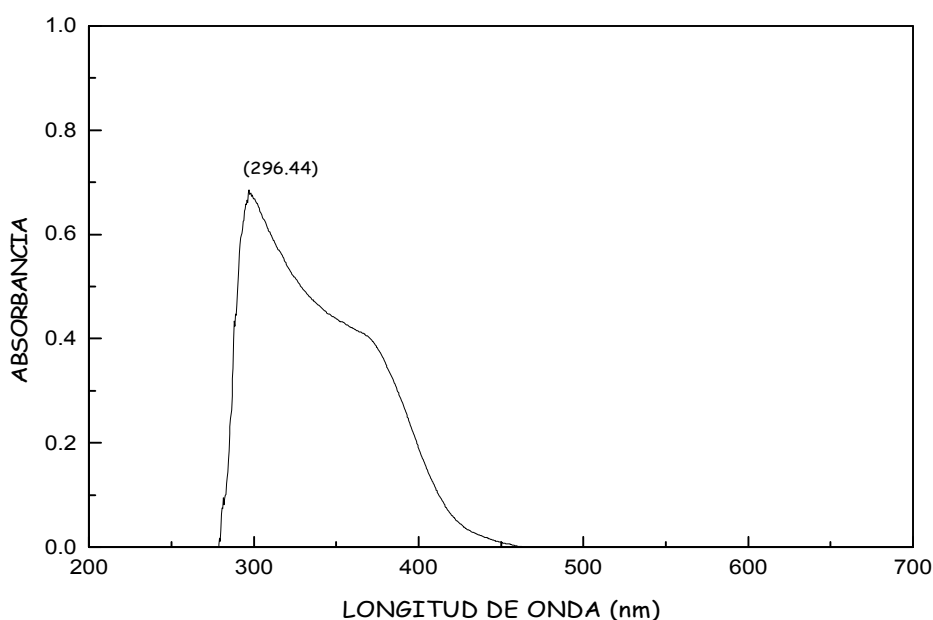


Fig. 20. Espectro de absorción de $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ obtenido a 1100°C

5.4.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La figura 21 muestra una micrografía electrónica de barrido. Se puede observar un aglomerado que presenta partículas hexagonales. Esto se puede comprobar debido a que en un sistema cúbico primitivo, el hábito cristalino es en forma hexagonal.

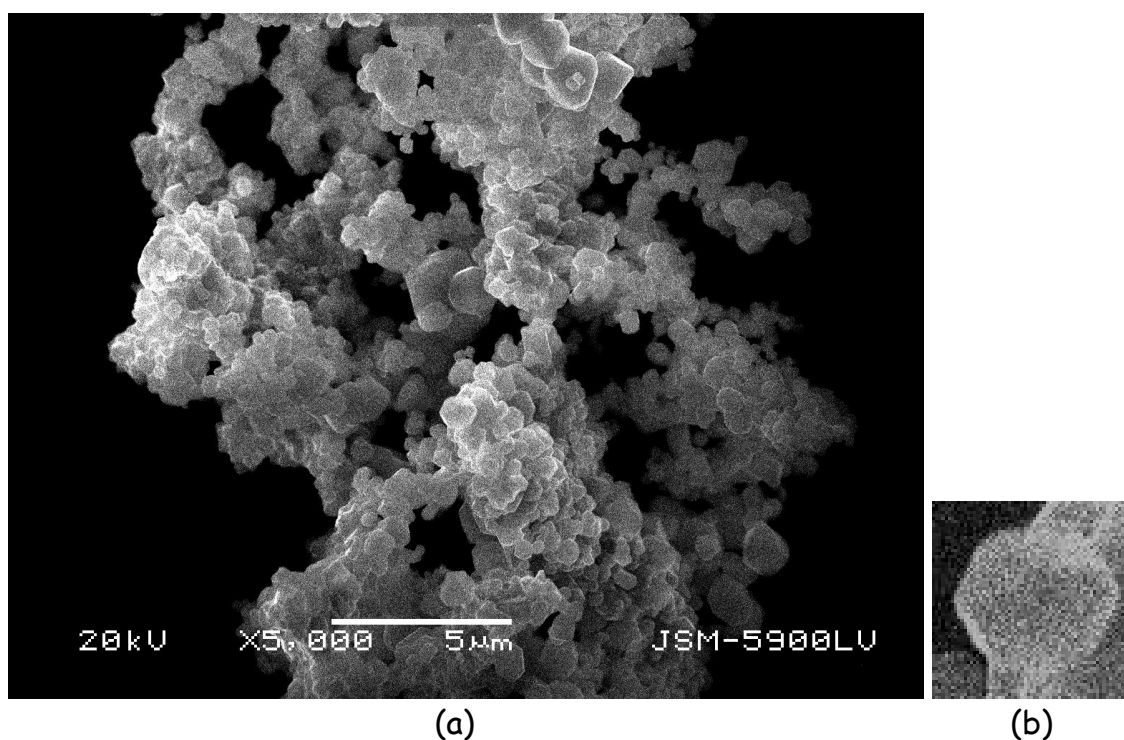


Fig. 21. Micrografía de SEM de $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ obtenido a 1100°C (a) Vista completa y (b) Acercamiento.

5.5. RUTA DE SÍNTESIS 2 PARA EL PIGMENTO $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$

5.5.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las figuras 22, 23 y 24 pertenecen a los pigmentos obtenidos en esta síntesis llevados a 500, 600 y 800 °C.

Se puede observar que en los tres difractogramas se formó el pigmento de $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ en fase única, la cual se pudo identificar con la tarjeta 44-1037 que corresponde a una estructura cúbica primitiva con grupo espacial $P4_332$ y parámetros de red 8.39 Å, ya que se pueden indexar todas las reflexiones.

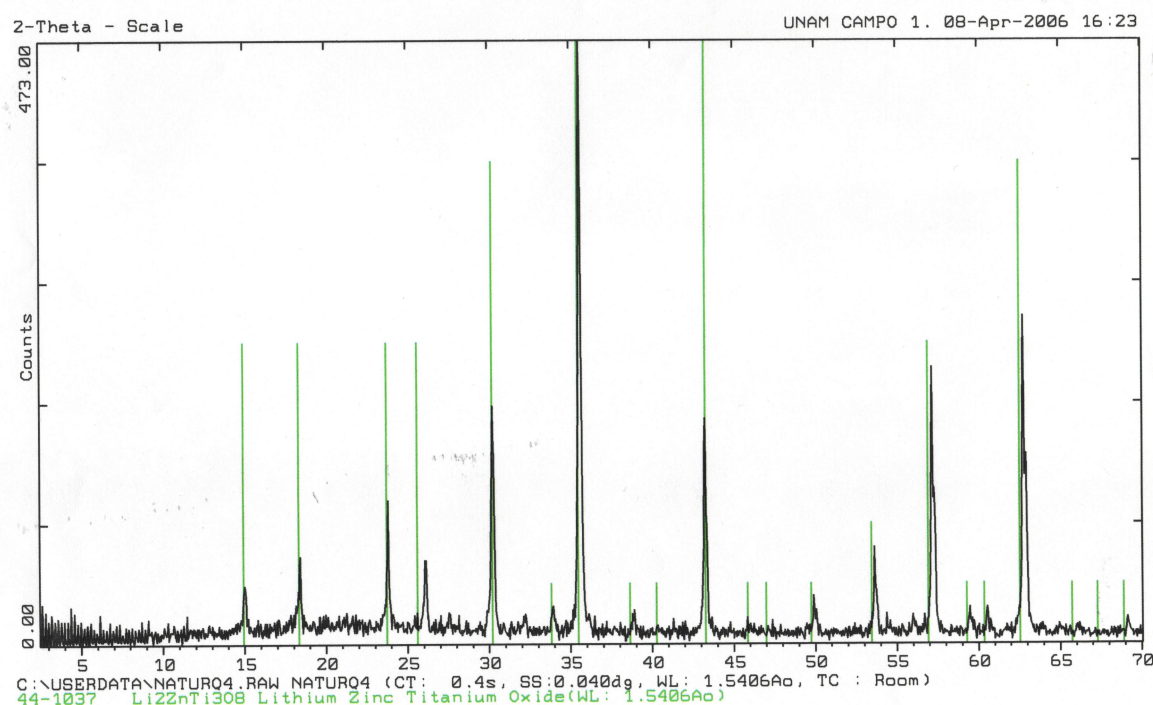


Fig. 22. Difractograma de $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ obtenido a 500°C

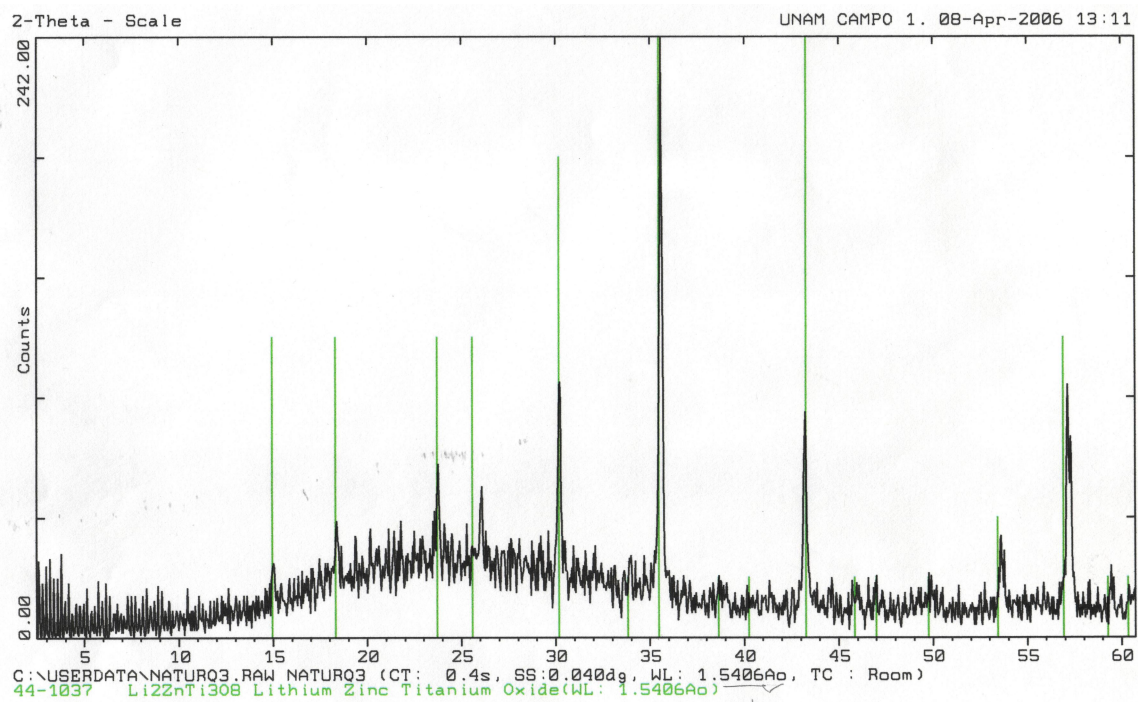


Fig. 23. Difractograma de $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ obtenido a 600°C .

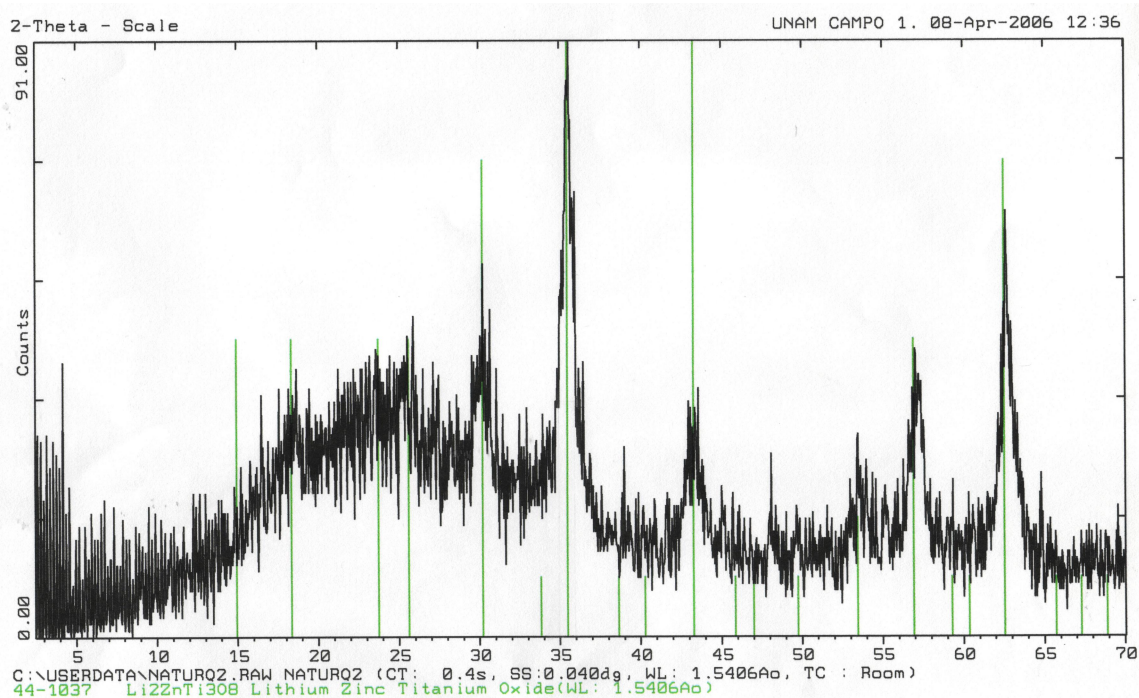


Fig. 24. Difractograma de $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ obtenido a 800°C .

5.5.2. MEDICIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

El tamaño de partícula se calculó utilizando la ecuación de Scherrer para las reflexiones ubicadas en 35.6° , 57.2° y 62.9° , los cuales son datos obtenidos de los dos difractogramas anteriores (fig. 22, 23 y 24).

Para el difractograma de la figura 22 se obtuvo un tamaño de partícula de 9.13 nm, que es considerado como una nanopartícula.

La figura 23 muestra el difractograma de $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ llevada a 600°C , el cálculo de tamaño de partícula se hizo con las misma reflexiones mencionadas anteriormente obteniéndose un tamaño de partícula de 27.15 nm.

La figura 24 muestra el difractograma de $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ llevada a 800°C , el cálculo de tamaño de partícula se hizo con las misma reflexiones mencionadas anteriormente obteniéndose un tamaño de partícula de 35.25 nm.

Sin embargo, en la figura 23 y 24 se aprecia que las reflexiones se hacen más angostas (comparados con la figura 22) por lo que se registra un cambio en el tamaño de partícula en la espinela, el cual aumenta de 9.13 nm a 27.15 y 35.25 nm. Esto revela que a mayor temperatura aumenta el tamaño de partícula. (ver tabla 7).

5.5.3. ESPECTROSCOPIA UV- VISIBLE DEL PIGMENTO $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$

La figura 25 muestra el espectro UV-Visible de $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$. Se observan una banda de absorción a 297.57 nm que se encuentra dentro de la región ultravioleta.

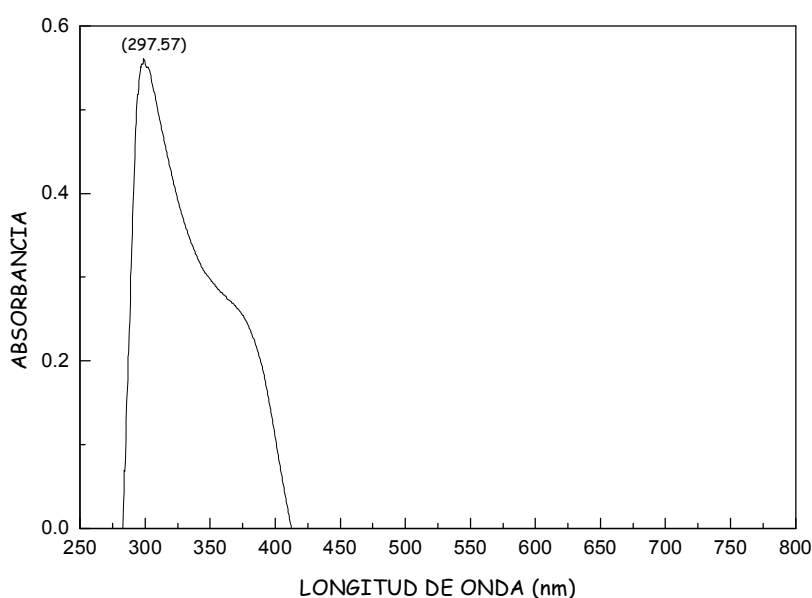


Fig. 25. Espectro de absorción de $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ obtenido a 800°C

Esta banda es característica de transferencia de carga [25], de ligantes al catión Ti^{4+} como:



siendo Ti^{3+} con configuración $3d^1$, el que imparte el color en este pigmento.

5.5.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMICION DE ALTA RESOLUCIÓN

En la fig. 26 (a) se puede apreciar un tamaño de partícula de 22.85 nm, el cual está muy cercano al determinado con la ec.de Scherrer que es 27.15nm.

En la fig. 26 (b) se puede apreciar un tamaño de partícula de 32.85 nm, el cual está muy cercano al determinado con la ec.de Scherrer que es 35.25nm.

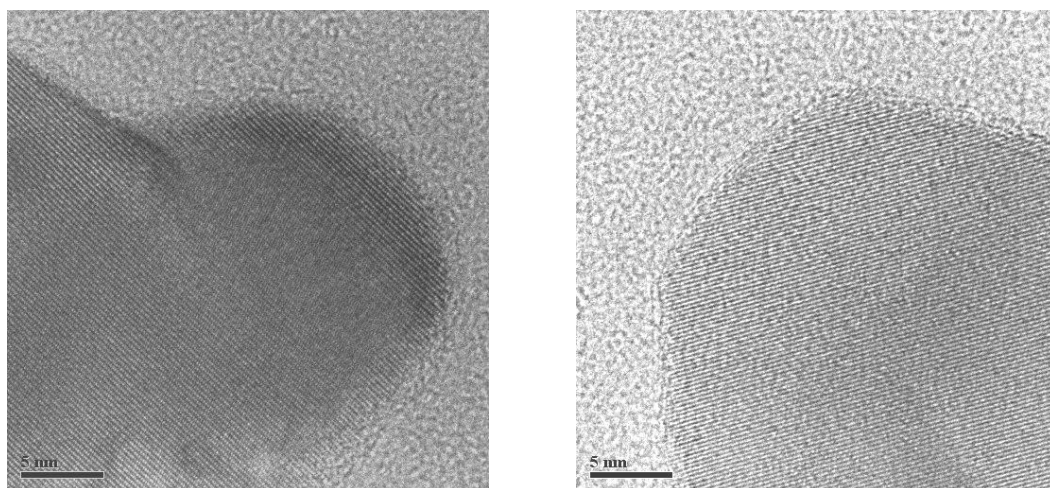
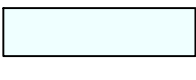
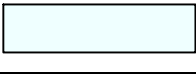


Fig. 26. Micrografías de HRTEM de $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ (a) obtenido a 600°C y (b) obtenido a 800°C.

TABLA. 7 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Pigmento	Tamaño de partícula (nm)	Temperatura (°C)	Color	λ máx. de absorción (nm)
CoAl ₂ O ₄ (Ruta 1)	31.03	800		581.51
	83.27	1000		584.5
CoAl ₂ O ₄ (Ruta 2)	36.27	500		-----
CoAl ₂ O ₄ (Ruta 3)	17.97	500		587.49
Li ₂ ZnTi ₃ O ₈ (Ruta 1)	31.15	1100		296.44
Li ₂ ZnTi ₃ O ₈ (Ruta 2)	9.13	500		297.57
	27.15	600		
	35.25	800		

CONCLUSIONES

El mejor método para la obtención de nanopartículas es donde interviene el gel polimérico para ambos pigmentos.

Se caracterizaron los pigmentos obtenidos a base de técnicas de difracción de Rayos-X, espectroscopia UV-Visible, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Por medio de difracción de rayos X se pudieron obtener las temperaturas a las cuales se formó la espinela.

La morfología de las nanopartículas del pigmento CoAl_2O_4 es en forma de octaedros; mientras que para el pigmento $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ son de forma hexagonal.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gunter B., *"Industrial Inorganic Pigments"*, Wiley, Alemania, 1998.
2. West A., *"Solid State Chemistry and its Applications"*, Wiley, Estados Unidos, 1990.
3. Ullman, *"Encyclopedia of Industrial Chemistry"*, Wiley, Vol. 20, 1992.
4. Benzing G., *"Industrial Pigments"*, Ebingen, Alemania, 1999.
5. Christie R. *"La Química del Color"*, Arribia, España.
6. Barceinas J., Juárez A., *"Ciencia e Ingeniería de los Materiales"*, España, 1999.
7. Johnson R., *"Coordination Chemistry"*, Science REV, 1986.
8. Huheey J., *"Química Inorgánica"*, Harper & Row Latinoamericana, México, 1981.
9. Verwey E., Heilman E., *"Physical Properties and Cation Arrangements of Oxides with Spinel Structures"*, Estados Unidos, 1990.
10. Alonso M., Finn E., *"Campos y ondas"*, Fondo Educativo Interamericana, 1970.
11. Klabunde J., *"Nanoscale Materials in Chemistry"*, Wiley, 2001.
12. Harrison M., Edward P., *"In the Metallic and Nonmetallic States OF Matter"*, Taylor & Francis, Londres, 1985.
13. Cullity B., *"Introduction to Magnetic Materials"*, Addison Wesley, 1972.
14. Hench L., Ulrich D., *"Science of Ceramics Chemical Processing"*, Wiley, Nueva York, 1986.

15. Bruce R., *"Encyclopedia of Inorganic Chemistry"*, Wiley, Vol VII, Inglaterra.
16. Rahaman M., *"Ceramic Processing and Sintering"*, Marcel Dekker Inc., Nueva York, 2003.
17. Birdi K., *"Handbook of Surface and Colloid Chemistry"*, Estados Unidos, 2003.
18. Dun T., *"The Visible and Ultra-violet Spectra of Complex Compounds"*, DCMA, Estados Unidos, 2000.
19. Kubelka P., Munk F., *Z Tech. Physic*, Vol 12 p.p. 593-598.
20. Emel O., *"Journal of the Electronic Microscopy"*, 21, 1121(2001).
21. Helmut G., *"Handbook of Analytical Techniques"*, Wiley, Alemania.
22. Lever A., *"Inorganic Electronic Spectroscopy"*, Elseiver, Estados Unidos, 1984.
23. Woo-Seok, Kakihana M., *"Crystallization of ceramic pigment CoAl_2O_4 nanocrystals"*, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 287, 1999.
24. Candeia R., Bernardi M., *"Synthesis y characterization of spinel pigment CaFe_2O_4 "*, *Materials letters*, Vol. 58, 2004.

Cox J., *"Transition metal oxides"*, Clarendon Press, Estados