



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN**

**“SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PIGMENTOS  
CERAMICOS:  $ZrTiO_4$ ,  $Zr(Ti_{1-x}Co_x)O_4$ ,  $Zr(Ti_{1-x}Ni_x)O_4$ ”.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO**

**P R E S E N T A :**

**CARRARO PIZANO FORTUNATO**

**GONZÁLEZ BOLAÑOS ADOLFO**

**ASESORES: DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE  
EXAMENES PROFESIONALES

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
PRESENTE

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 los Pigmentos Cerámicos:  $ZrTiO_4$ ,  
 $Zr(Ti1-XCoX)O_4$ ,  $Zr(Ti1-XNiX)O_4$ ".

que presenta el pasante: Fortunato Carraro Pizaro  
con número de cuenta: 096291074 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 10 de noviembre de 2008.

PRESIDENTE

Dra. Ana Leticia Fernández Osorio

*Ana Leticia Fernández Osorio*

VOCAL

MC. Ofelia Vega Vázquez

*Ofelia Vega Vázquez*

SECRETARIO

IA. Natividad Venegas Herrera

*Natividad Venegas Herrera*

PRIMER SUPLENTE

Dra. María Inés Nicolas Vázquez

*María Inés Nicolas Vázquez*

SEGUNDO SUPLENTE

Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández

*Lidia Elena Ballesteros Hernández*



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DEPARTAMENTO DE  
EXAMENES PROFESIONALES

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

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 los Pigmentos Cerámicos:  $ZrTiO_4$ ,

$Zr(Ti_{1-x}Co_x)O_4$ ,  $Zr(Ti_{1-x}Ni_x)O_4$ ".

que presenta el pasante: Adolfo González Bolaños

con número de cuenta: 098114995 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 10 de noviembre de 2008.

PRESIDENTE	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	<i>Ana Leticia Fernandez Osorio</i>
VOCAL	MC. Ofelia Vega Vázquez	<i>Ofelia Vega V.</i>
SECRETARIO	IA. Natividad Venegas Herrera	<i>Natividad Venegas Herrera</i>
PRIMER SUPLENTE	Dra. María Inés Nicolas Vázquez	<i>María Inés Nicolas Vázquez</i>
SEGUNDO SUPLENTE	Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández	<i>Lidia Elena Ballesteros Hernández</i>

## **DEDICATORIAS:**

**A MIS PADRES:** Gracias por ser mi luz, mi guía y mi apoyo ya que sin ustedes nunca hubiese concretado este trabajo ni una educación universitaria; en especial a mi madre que siempre ha estado conmigo en las buenas y las malas, gracias por que me ha dado el ejemplo de luchar y nunca rendirme gracias mamá.

**A MI ASESORA:** Dra. Ana Leticia, gracias por la paciencia, el tiempo dedicado y brindarnos todo su apoyo en la realización de este trabajo.

**A MI FLAKA:** Gracias por ayudarme y alentarme en este largo y difícil trance de la titulación, por darme paciencia y no dejarme votar todo en momentos de desesperación, gracias Gaby.

**A MI FAMILIA:** Tania, Adrián y Samanta por darme aliento y apoyarme en todos los aspectos por ser mis confidentes y amigos.

**A MIS AMIGOS:** Fortunato, Euri, Toño, Omar, Kari, Israel, Yaz, Yulí, Ivan, Jonas, Caro, Beto, Nidia, Ana E, Ródrigo, Janette, Manuel, Miguel, Zaida, Yadira y a todos los amigos de la generación de IQ 29 por compartir tan buenos y gratos momentos.

**“En esta tierra un canto bendito,  
dulce y sagrado se anida en el alma  
de los humanos, la mar en quietud,  
el cielo estrellado, la tierra gentil,  
los hombres Hermanos”.**

Autor desconocido

**ADOLFO.**

A mis Padres, por su apoyo, su amor y comprensión que permanentemente me hacen sentir. Por enseñarme a luchar hacia delante, por su gran corazón y capacidad de entrega, pero sobre todo por enseñarme a ser responsable, gracias a ustedes he llegado a esta meta. Les dedico con mucho cariño mis logros y mi trabajo como muestra de mi eterna gratitud y admiración.

A mis hermanos y tíos, por su cariño, confianza, paciencia, apoyo y aliento.

A mis Amigos, Cuando te duele mirar hacia atrás y te da miedo mirar adelante, mira hacia la izquierda o la derecha y allí estaré, a tu lado.

Mucha gente entra y sale de mi vida a lo largo de los años. Pero solo los verdaderos amigos dejan huellas en mi corazón.

Un amigo verdadero es alguien que cree en ti aunque tú hayas dejado de creer en ti mismo. Un abrazo vale mil palabras. Un amigo más.

Al final, no nos acordaremos tanto de las palabras de nuestros enemigos, sino del silencio de los amigos. Cultivar un verdadero amigo requiere dedicación y tiempo.

La amistad es el ingrediente más importante en la receta de la vida. Una vida sin amigos es como vivir en una isla desierta, sin agua, sin alimentos, sin luz.

**"GRACIAS A POR TODO"**

**FORTUNATO**

## INDICE

Introducción

Justificación

Planteamiento del Problema

Objetivos

Hipótesis

### Capítulo 1.

1.0 Antecedentes.....	1
1.1 Pigmentos Cerámicos.....	2
1.1.2 Aplicación de los Pigmentos.....	3
1.1.3 Pigmentos Inorgánicos Coloridos.....	5
1.1.4 Clasificación de los Pigmentos Cerámicos.....	6
1.1.5 Color de los Pigmentos.....	7
1.1.5.1 Historia del color.....	7
1.1.5.2 Origen del color.....	7
1.1.5.3 Teoría del color.....	8
1.1.5.4 Propiedades del color.....	9
1.1.5.5 Absorción de Luz.....	9
1.2 Tipos de Pigmentos .....	10
1.2.1 Pigmentos de zirconio.....	10
1.2.2 Pigmentos dopados de zirconio.....	11
1.2.3 Teoría del campo cristalino.....	12
1.3 Nanotecnología.....	15
1.3.1 Nanociencia.....	16
1.3.2 Nanocristal.....	16
1.3.3 Comportamiento Metálico.....	16
1.3.4 Aplicaciones de la Nanotecnología.....	17



1.4 Métodos de preparación Industrial de Pigmentos C3ramicos.....	20
1.4.1 Los pigmentos en la industria de la cer3mica.....	20
1.4.2 Elaboraci3n de Pigmentos.....	20
1.4.3 Soluci3n S3lida y Compuestos no estequiom3tricos.....	22
1.4.3.1 Soluciones S3lidas Sustitucionales.....	22
1.4.3.2 Soluciones S3lidas Intersticiales.....	23
1.4.3.3 Mecanismos de soluciones s3lidas m3s complejas.....	24
1.4.3.4 Creaci3n de vacancias del cati3n.....	24
1.4.3.5 Creaci3n de vacancias de aniones intersticiales.....	25
1.4.3.6 Creaci3n de vacancias de ani3n.....	25
1.4.3.7 Doble sustituci3n.....	26
1.4.5 Pigmentos Blancos de TiO <sub>2</sub> .....	26
1.4.6 Los rojos de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	26
1.4.7 Estabilidad T3rmica.....	27
1.5 M3todos de S3ntesis de Nanop3rticula.....	28
1.5.1 M3todos Sol-Gel.....	28
1.6 Efectos para la Salud/ Toxicolog3a.....	28
1.6.1 Toxicidad de los pigmentos.....	28
1.6.2 Pigmentos de Di3xido de Titanio.....	28
1.6.3 Pigmentos de 3xido de Zinc.....	29
1.7 T3cnicas de Caracterizaci3n de Estructuras Cristalinas.....	31
1.7.1 Difracci3n de Rayos X.....	31
1.7.2 El Efecto del tama3o de Cristal sobre los patrones de difracci3n. Medici3n de tama3o de part3cula.....	35
1.7.3 Espectroscopia Uv- Visible.....	36
1.7.3.1 Reflectancia Difusa.....	37
1.7.4 Microscopia Electr3nica de Transmisi3n.....	38

## Capítulo 2. Trabajo Experimental

2.1 Síntesis del Pigmento $(\text{ZrTi})\text{O}_4$ .....	40
2.2 Reactivos Empleados.....	41
2.3 Método de Preparación.....	41
2.4 Síntesis del Pigmento $\text{Zr}(\text{Ti}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_4$ .....	43
2.4.1 Método de Preparación.....	43
2.5 Síntesis del Pigmento $\text{Zr}(\text{Ti}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_4$ .....	45
2.5.1 Método de Preparación.....	45
2.6 Caracterización de Estructuras Cristalinas Mediante Difracción de Rayos X.....	47
2.7 Determinación de Color Mediante Uv- Visible.....	47
2.8 Determinación De Su Morfología Mediante Microscopia Electrónica De Barrido (SEM).....	48

## Capítulo 3. Resultados y Discusión.

3.1 Pigmento $(\text{ZrTi})\text{O}_4$ .....	49
3.1.1 Difracción de Rayos X .....	49
3.1.2 Medición del Tamaño de Partícula.....	50
3.1.3 Espectro Uv-Visible Del Pigmento $(\text{ZrTi})\text{O}_4$ .....	51
3.1.4 Estabilidad Térmica.....	51
3.2 Pigmento $\text{Zr}(\text{Ti}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_4$ .....	53
3.2.1 Difracción de Rayos X .....	53
3.2.2 Medición del Tamaño de Partícula.....	54
3.2.3 Espectro Uv-Visible del Pigmento $\text{Zr}(\text{Ti}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_4$ .....	54
3.2.4 Estabilidad Térmica.....	55
3.2.5 Microscopia Electrónica De Barrido.....	56
3.3 Pigmento $\text{Zr}(\text{Ti}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_4$ .....	57
3.3.1 Difracción de Rayos X.....	57

3.3.2 Medición del Tamaño de Partícula.....	58
3.3.3 Espectro Uv-Visible del Pigmento $Zr(Ti_{0.9}Ni_{0.1})O_4$ .....	58
3.3.4 Estabilidad Térmica.....	59
3.3.5 Microscopia Electrónica De Barrido.....	60
Conclusiones.....	62
Bibliografía	

## INTRODUCCION

En este trabajo se estudian los pigmentos cerámicos a base de titanato de zirconio,  $ZrTiO_4$  el cual fue primeramente estudiado por Hund en 1985, presenta una estructura cristalina representada por el grupo espacial  $Pbcn$  que se caracteriza por ser una estructura anfitriona que puede alojar a una gran variedad de metales de transición en su red cristalina. Un grupo cuyos elementos incluyen los elementos de simetría de puntos y las traslaciones de un cristal se llama grupo espacial en donde la letra mayúscula indica el tipo de centrado seguida de las letras que caracterizan los planos de deslizamiento como se muestra en la siguiente figura.

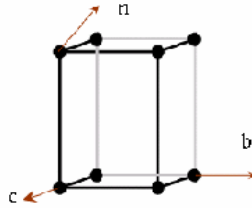


Figura representativa del grupo espacial  $Pbcn$ , donde P representa al sistema Ortorrómbico primitivo y las letras  $b$ ,  $c$  y  $n$  a sus planos de deslizamiento.

El efecto de insertar iones como: Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pr y V en concentraciones muy pequeñas dentro de la estructura del titanato de zirconio, les da características de dopantes, se relaciona con los mecanismos de desarrollo del color y con el comportamiento en aplicaciones cerámicas.

Los pigmentos a base de titanato de zirconio presentan altos índices de refracción (2.33-2.41) y temperaturas altas de fusión ( $\approx 1840^{\circ}\text{C}$ ).

Estos pigmentos presentan una estructura cristalina desordenada en donde los cationes Zr y Ti se distribuyen aleatoriamente en sitios octaédricos distorsionados, así como los iones cromóforos que se adicionan para impartir color.

Es posible desarrollar una gran variedad de colores desde verdes y amarillos pálidos (dopando con Co y Ni), naranjas (con Cr y V) y marrones (con Fe y Mn), debido principalmente a la absorción de la luz visible debidas a transiciones electrónicas de iones cromóforos. La falta de bandas de absorción debidas a transferencia de cargas en el espectro Uv-Visible genera colores menos intensos que los colores que presentan los pigmentos cerámicos comerciales.

El titanato de zirconio con tamaños de partícula de 5-10  $\mu\text{m}$  presenta un comportamiento tecnológico no adecuado, ya que puede disolverse en matrices cerámicas agresivas tales como esmaltes para azulejos y vajillas de cocina, entonces la máxima temperatura que puede resistir sin cambiar su color es de aproximadamente 1000°C.

El método de síntesis a utilizar es el método de sol-gel en solventes orgánicos y las técnicas para caracterizar los pigmentos son: difracción de rayos X, espectroscopia Uv-Vis y microscopía electrónica de barrido.

### **Justificación.**

En este trabajo se sintetizaran los pigmentos  $\text{Zr Ti}_{1-x}\text{A}_x \text{O}_4$  donde A es Co, Ni para  $x = 0.05$  en nanopartículas (1-100 nm) con la finalidad de observar cambios en temperaturas de síntesis así como variaciones en su comportamiento tecnológico.

Esto será aprovechado ya que al sintetizar los pigmentos y modificar sus propiedades permitirá mayor variedad en la tonalidad de colores, resistencia al medio ambiente, y un menor costo de producción en la industria de los cerámicos.

### **Problema:**

¿Cuáles son las características y comportamiento de los pigmentos:  $\text{ZrTiO}_4$ ,  $\text{Zr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_4$  y  $\text{Zr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4$ , si se sintetizan a través del método sol-gel?

**Objetivo General:**

Sintetizar y Caracterizar los pigmentos:  $ZrTiO_4$ ,  $Zr (Ti_{1-x} Co_x)O_4$  y  $Zr (Ti_{1-x} Ni_x)O_4$ , a través del método sol-gel en tamaños de nanopartículas con mayor gama de alternativas en pigmentos.

**Objetivos:**

- Sintetizar los pigmentos por medio del método sol-gel.
- Caracterizar sus estructuras cristalinas mediante difracción de rayos-X.
- Determinar sus propiedades ópticas mediante espectroscopia Uv-Visible.
- Determinar su morfología mediante microscopia electrónica de transmisión (SEM, TEM).

**Hipótesis.**

Si se logran sintetizar y desarrollar colores nuevos de estos pigmentos en el régimen de nanoescala (1 y 100 nm), para aplicarlos en vidrio, plástico y porcelana, ya que los reportados en la literatura en tamaños de micras presentan diferentes características, entonces se podrán definir las características y las propiedades de los pigmentos  $ZrTiO_4$ ,  $Zr (Ti_{1-x} Co_x)O_4$  y  $Zr (Ti_{1-x} Ni_x)O_4$ .

## **CAPITULO 1. ANTECEDENTES**

Los pigmentos inorgánicos naturales se conocen desde épocas prehistóricas. Hace 60,000 años, el ocre natural fue usado en el período glacial del pleistoceno como un material de coloración. Las pinturas rupestres de las épocas pleistocenas de la región sur de Francia, España del norte, y África del norte estaban hechos con color negro de carbón vegetal, de ocre, de manganeso, y arcillas, y debieron de haberse producido hace 30,000 años. En el año 2000 a.c., el ocre natural era quemado, algunas veces en mezclas con minerales de manganeso, para producir pigmentos rojos, violetas, y negros para alfarería. El sulfuro de arsénico y el amarillo de Nápoles (una mezcla de antimonio) fueron los primeros pigmentos amarillos claros. El azul ultramarino (lapislázuli) y el lapislázuli artificial (el azul egipcio y el aluminio de cobalto espinel) fueron los primeros pigmentos azules. El tierra verde, malaquita, y un hidroxiclurado de cobre preparado sintéticamente fueron los primeros pigmentos verdes. Los betunes coloridos para ladrillos (pigmentos cerámicos) fueron ampliamente usados por los Caldeos. La Calcita que consta de algunas fases de sulfato de calcio, y kaolinita fueron los primeros pigmentos blancos usados en aquel entonces.

La pintura, el esmalte y las técnicas de teñir cumplieron una condición de desarrollo en Egipto y Babilonia. Un lapislázuli sintético (un silicato de cobre y calcio) es todavía conocido como azul egipcio. El sulfuro del antimonio fue utilizado como pigmento negro, cinabrio como un pigmento rojo, el óxido de aluminio y de cobalto como pigmentos azules. Según Plutarch, los griegos y los romanos no estimaron el arte del tinte, e hicieron muy poca contribución al desarrollo de pigmentos nuevos. Pliny (23-79 d.c) describe el pigmento plomo rojo, el blanco de plomo, el cardenillo, y pigmento lacado con alumbre, así como también los pigmentos ya citados anteriormente. Ciertos tipos de tiza y arcilla fueron utilizados como pigmentos blancos [1].

La edad de la migración de la gente (4-6 d.c.) hasta el fin de la edad Media, no hubo adiciones notables para el rango de materiales de la coloración. La reinvención del pigmento amarillo de Nápoles y ciertas materias colorantes para géneros textiles de oriente fueron las únicas innovaciones. Los nuevos descubrimientos en el campo de pigmentos, ocurrieron durante los primeros años del Renacimiento. El carmín fue introducido en México por los españoles.

La industria de los pigmentos se inició en el siglo XVIII con productos como el azul de Berlín (1704), azul cobalto (1777), el verde de Scheele, y el amarillo cromo (1778).

En el siglo XIX, el azul ultramarino, el verde de Guignet, pigmentos de cobalto, los pigmentos del óxido de zinc, y los pigmentos de cadmio fueron desarrollados en forma rápida.

En el siglo XX, los pigmentos se empezaron a desarrollar en forma completa basados en la investigación científica [2].

Hace algunas décadas, pigmentos como el rojo sintético de cadmio, el azul de manganeso, rojo de molibdeno, y los óxidos mixtos con bismuto salieron al mercado. El dióxido de titanio con estructuras del anatasa y de rutilo, el óxido de zinc fueron introducidos como pigmentos blancos sintéticos. Los pigmentos de acabado metálico, los aperlados y los pigmentos de interferencia han adquirido mucha importancia [3].

### **1.1 Pigmentos Cerámicos**

La palabra “pigmento” es de origen latino (pigmentum) y originalmente no denotó un color en el sentido de una materia de la coloración, si no que estaba extendido a indicar decoración colorida (maquillaje). A finales de la Edad Media, la palabra fue también usada para todo género de planta y legumbre, especialmente usada para colorear, actualmente es usada todavía en este sentido en la terminología biológica; Está ocupada para obtener materias colorantes de planta o los organismos animales que se encuentran como cereales muy pequeños dentro de las células o las membranas de la célula, como los depósitos en tejidos finos, o suspendido en fluidos corporales [4].

Se define el pigmento cerámico como polvos finos que se usan para impartir color en diferentes medios en los cuales el pigmento no se disuelve en el medio si no que le proporciona un color. El medio puede ser plásticos, vidrios, porcelanas y todos aquellos productos cuyos procesos de manufactura requieren de altas temperaturas (900-1400°C) [5].



Un pigmento es la materia colorante que se usa para la pintura. Pueden reflejar toda la luz para producir un efecto, o absorber ciertas longitudes de onda para producir un efecto coloreado. Los pigmentos cerámicos se obtienen a partir de sustancias inorgánicas provenientes de cuevas y minas que se someten a una extracción selectiva para separar las partes colorantes que son sometidas a una serie de tratamientos (lavado, exposición al aire, al sol, quebrado, pulverizado, calcinado mediante cocción, molido, cocido y nuevo molido) para que el colorante adquiera la tonalidad deseada y el tamaño de partícula sea homogéneo [6].

### **1.1.2 Aplicación de los pigmentos**

La aplicación de las propiedades de los pigmentos dependen no sólo de su composición química si no que también de su aspecto físico y en una extensión mayor del proceso de fabricación. 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, azulejos, caucho, cosméticos, esmaltes, etc. Pero su principal aplicación es en productos cerámicos como la cerámica estructural: vajillas, pisos y recubrimientos [7].

Los pigmentos blancos son usados no sólo para colorear y cubrir, sino que se usan también para atenuar el color de pigmentos coloridos y negros. Deben tener un tono intrínseco mínimo de color [8].

Los pigmentos deben mostrar gran estabilidad térmica, ser resistentes a la luz, es decir no perder su color bajo exposiciones prolongadas a la luz; además de mostrar un aglomerado ligero.

Un tamaño de partícula para aplicaciones óptimas debe ubicarse entre 1–5  $\mu\text{m}$ , debe ser uniforme porque tiene influencia en el brillo y en el poder cubriente. Los recubrimientos de pintura no deben ser demasiados gruesos; por consiguiente los pigmentos con buena fuerza tintorial deben ser recubrimientos delgados.

Al escoger un pigmento para una aplicación particular, varios parámetros deben ser considerados. Las propiedades de la coloración, el color, fuerza tintorial, el aglomerado, es importante determinar la eficiencia de aplicación y por lo tanto la economía [9].

Las siguientes características son también importantes:

1. *propiedades generales químicas y físicas*: La composición química, la humedad y la sal contenida, contenido de materia soluble en agua y soluble en ácido, tamaño de la partícula, densidad, y la dureza.

2. *Las propiedades de estabilidad*: La resistencia hacia el clima ligero, calor, y los productos químicos y la resistencia a la corrosión.

3. *El comportamiento en carpetas*: La interacción con las propiedades de la carpeta, dispersibilidad, propiedades provisionales en ciertas carpetas, compatibilidad, y efecto solidificación.

### **Pigmentos inorgánicos**

Los pigmentos inorgánicos significativamente cambian nuestro ambiente; Son irremplazables para la coloración de materiales de construcción. Exteriorizan bien la luz y la resistencia al clima, resisten el ataque de calor y los productos químicos. Sus aplicaciones se extienden desde cemento armado para los colores del artista, pinturas del industrial para tonificadores en fotocopiadoras, colorear productos alimenticios para su uso como materias primas para catalizadores.

### **Pigmentos orgánicos**

Los pigmentos orgánicos tienen un amplio campo de aplicación son destinados a la coloración de materiales sintéticos. Actualmente entre los representantes mas importantes e encuentran los pigmentos especiales *azo, quinoacridona, dicentopirrolopirrol, carbazol violeta, perileno, varios compuestos policíclicos,y ftolacianinas espaciales* [10].

### 1.1.3 Pigmentos inorgánicos coloridos (referidos como pigmentos cerámicos).

El desarrollo del color en pigmentos coloridos depende de la radiación incidente, la longitud de onda, tamaño de partícula y forma de la partícula.

Los pigmentos coloridos inorgánicos incluyen óxido de metales de la primera serie de transición [11].

Los pigmentos coloridos se clasifican de acuerdo a los colores que presentan, como se aprecia en la tabla 1.1.

**Tabla 1.1 Clasificación de Pigmentos Coloridos Inorgánicos.**

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

### 1.1.4 Clasificación de los pigmentos cerámicos

Los pigmentos cerámicos se clasifican por su estructura cristalina, las estructuras más frecuentes son [12]:

- 1.- Cúbica: Zinc red cristalina mezclada (precipitado de CdS), red cristalina tipo espinela ( $\text{FeO}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ )
- 2.- Tetragonal: red cristalina de Rutilo estructura tipo rutilo ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ )
- 3.- Rómbica: red cristalina tipo goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ )
- 4.- Hexagonal: red cristalina tipo corundum ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ )
- 5.- Monoclínica: red cristalina tipo Monazite ( $\text{PbCr}_2\text{O}_4$ )

Existe otra clasificación basada en los efectos ópticos que se muestra en la tabla 1.2.

**Tabla 1.2 Clasificación de Pigmentos Inorgánicos.**

TÉRMINO	DEFINICIÓN
Pigmentos Blancos	El efecto óptico es causado por la dispersión ligera no selectiva (los ejemplos: dióxido de titanio $\text{TiO}_2$ y óxido de Zinc $\text{ZnO}$ ).
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 ultramar, el amarillo de cromo, el azul cobalto).
Pigmentos Negros	El efecto óptico es causado por la absorción ligera no selectiva (ejemplo: pigmento de negro de carbono, óxido de hierro negro).
Pigmento 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 de 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 de hierro en la mica).
Pigmento 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 mas larga se emite después de la excitación sin retraso (ejemplo: sulfato plata-dopado de zinc).

## **1.1.5 Color de los pigmentos**

### **1.1.5.1 Historia del color**

La primera definición de los colores fue hecha por Aristóteles (384 – 322 a.c.) quien aseveró que se conforman de la mezcla de cuatro 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 el negro para la oscuridad; con la mezcla de estos colores obtenía todos los demás. Finalmente fue Isaac Newton (1642-1727) quien estableció un principio hasta ahora aceptado: “luz de 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. Los colores son: violeta, azul, verde, amarillo, anaranjado y rojo [13].

### **1.1.5.2 Origen del color**

Existen al menos tres teorías físicas distintas para explicar los procesos mediante los que constituyentes intrínsecos, impurezas, defectos y estructuras cristalinas, producen el efecto visual denominado color [14]. Estas tres teorías son necesarias ya que cada una proporciona ideas en situaciones específicas, ellas son:

**Teoría del campo cristalino:** Esta teoría explica bien el color principalmente en cristales iónicos que contienen electrones desapareados, siendo dicho color originado por elementos metálicos transicionales con capas d parcialmente llenas, tales como V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu, o por elementos con capas f parcialmente llenas, tales como lantánidos y actínidos.

**Teoría del orbital molecular:** Esta teoría se aplica a diferentes tipos de situaciones en las que los electrones involucrados no están simplemente localizados sobre átomos o iones, como en el caso anterior, sino que deben considerarse presentes en orbitales multicéntricos.

**Color originado por efectos ópticos:** En este caso los electrones no están involucrados en la generación del color, originándose este debido a efectos ópticos tales como: refracción, dispersión, interferencia y difracción [15].

### 1.1.5.3 Teoría del color

La luz blanca esta formada por seis colores y cuando incide sobre un cuerpo algunos de estos colores son adsorbidos y otros reflejados; por lo tanto cuando vemos una especie 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 captada por el ojo humano y decodificada por el cerebro como el color denominado rojo.

El color es un atributo que percibimos de los objetos cuando hay luz. Esta es constituida por ondas electromagnéticas que se propagan a 298 800 kilómetros por segundo. Esto significa que nuestros ojos reaccionan a la incidencia de la energía y no a la materia en si. Los objetos devuelven la luz que no absorben, hacia su entorno. Nuestro campo visual, interpreta estas reacciones electromagnéticas que el entorno emite o refleja, como “color”.

El espectro electromagnético se divide en distintos tipos de radiación de acuerdo a su longitud de onda, estos son: gamma, rayos X, ultravioleta, infrarrojo, microondas y radio. La luz visible esta 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 del espectro, el objeto parece blanco.

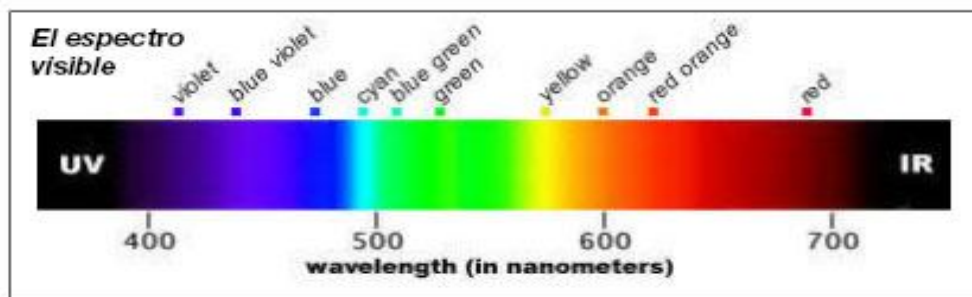


Fig. 1.1 Espectro de luz visible.

#### 1.1.5.4 Propiedades del Color

Todos los colores tienen cuatro propiedades: 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 de un 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.

#### 1.1.5.5 Absorción de luz

Si un compuesto adsorbe 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 absorbido es verde; el verde es el complemento del rojo, el color que predomina visualmente cuando la luz roja se resta de blanco [16].

Los colores principales del espectro visible se dan en la tabla 3

**TABLA 1.3 COLORES COMPLEMENTARIOS**

RANGO DE LA LONGITUD DE ONDA (nm)	NUMERO DE ONDA (cm <sup>-1</sup> )	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 – 15400	ROJO	VERDE
>700	<AZUL14,300	INFRAROJO	-----

## Ley de absorción de Beer-Lambert

Cuando una radiación electromagnética de intensidad  $I_0$  incide sobre un cuerpo de espesor  $l$  capas debe absorber radiación, la radiación transmitida es de intensidad  $I$  diferente a  $I_0$ . Se representa por la ecuación.

$$\text{Log } I_0 / I = A = \epsilon l c$$

Siendo  $A$  absorbancia,  $I_0$  intensidad de la radiación incidente,  $I$  la intensidad de la radiación transmitida,  $\epsilon$  coeficiente de extinción molar,  $l$  espesor del material y  $c$  concentración de las especies absorbentes. La ecuación de Beer-Lambert puede aplicarse ignorando los fenómenos de dispersión y reflexión de la luz [17]. Los espectros obtenidos proporcionan la variación de la reflectancia con la longitud de onda ( $\lambda$ ) [18].

## 1.2 Tipos de Pigmentos

### 1.2.1 Pigmentos de Zirconio

Los pigmentos basados en composiciones de titanato de zirconio se caracterizan por presentar gran estabilidad térmica, se reporta que resisten temperaturas arriba de 1200 °C [19,20].

Presentan una estructura cristalina de forma ortorrómbica del tipo  $\alpha$  PbO presentando distribuciones aleatorias de cationes en sitios octaédricos [21]. Como se muestra la celda unitaria del Titanato de zirconio en la figura 1.2.

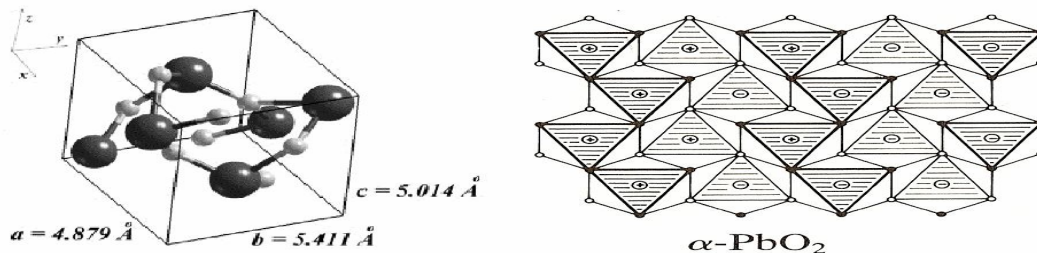


Fig.1.2 Celda unitaria de  $\text{ZrTiO}_4$  en donde las esferas negras son Oxigenos y la esferas grises representan a Titanio y Zirconio.



La estequiometría es muy importante ya que determina el color y otras propiedades químicas [22,23].

### **1.2.2 Pigmentos Dopados de Zirconio**

Las soluciones sólidas de titanato de zirconio ( $Zr_x Ti_{1-x} O_4$ ) con relación molar de 1:1 o de 1:2, representan un compuesto binario muy estable en el sistema Zr-Ti-O [24]. Se conocen dos tipos de estructuras: desordenada a altas temperaturas  $Zr_{1-x}Ti_xO_4$  y ordenada a bajas temperaturas  $ZrTiO_4$ . A altas temperaturas la fase cristalina es la estructura ortorrómbica  $\alpha-PbO_2$  [25]. Esta fase es estable por arriba de los 1100°C y persistentemente metaestable para temperaturas bajas debido a que el orden del proceso es lento, existe asociada con una transformación reconstructiva y manejada por las respectivas preferencias de los iones de Zr y Ti [26].

Estos dos tipos de orden estructural con diferentes estequiométricas ambas son estables por debajo de 1200 °C [27].

El titanato de zirconio muestra características prometedoras para la aplicación como pigmento cerámico debido a su alta temperatura de fusión (aprox.1840°C), un alto índice de refracción ( $n_x=2.33$ ,  $n_y=2.38$ ,  $n_z=2.48$ ) y una capacidad de organizar en su red cristalina una gran parte de los elementos de la tabla periódica. Es más, la presencia de un sitio octaédrico distorsionado es favorable para desarrollar intensos efectos cromáticos [28].

En los pigmentos cerámicos cristalinos con una estructura del tipo  $ZrTiO_4$ , se ha descubierto la capacidad de admitir una gran variedad de iones metálicos de transición en su estado basal. Recientemente, el efecto de Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pr y V dopando sobre la estructura de  $ZrTiO_4$  a sido reexaminado apoyándose con mecanismos de coloración y comportamiento de aplicaciones cerámicas [29]. Si bien los pigmentos de titanato de zirconio tienen una estructura desordenada, donde ambos Zr y Ti están distribuidos de forma aleatoria en los sitios octaédricos distorsionados, los cromóforos agregados sirven para impartir color en un intervalo del verde a el amarillo correspondiente esencialmente a la selectividad de absorción de la luz visible

explicada con la Teoría de campo cristalino de las transiciones electrónicas de los iones cromóforos [30].

### **1.2.3 Teoría del campo cristalino**

#### **Modelos de estructura electrónica**

Actualmente no existe un modelo unificado para interpretar las propiedades electrónicas de los óxidos de metales de transición, la gran diversidad de propiedades que presentan no permite elaborar un modelo único. La manera más simple de clasificar las teorías de estructura electrónica de sólidos, es diferenciar entre las que presentan puntos de vista locales y extensivos.

Una versión de una teoría que presenta punto de vista local es el modelo iónico el cual se concentra en las propiedades de iones individuales, presumen tener cargas enteras dadas por los diferentes estados de oxidación de los elementos presentes [31].

La contraparte es la teoría de bandas la cual calcula funciones de onda para electrones en una red periódica.

Se ha sugerido que la configuración electrónica basada en el modelo iónico es una base de gran utilidad para la clasificación simple de metales de transición.

La teoría de campo cristalino se fundamenta en argumentos iónicos. Existen modelos más sofisticados en donde muestran que el desdoblamiento de orbitales puede ser interpretado en términos de traslape de orbitales lo que significa presencia de enlaces covalentes, y a uno de estos modelos se le llama teoría de campo ligando para versiones no iónicas.

La teoría de campo cristalino es la que se acostumbra aplicar en redes cristalinas iónicas [32].

La teoría de campo cristalino es un modelo que describe las transiciones electrónicas en iones metálicos con configuración  $dn$  que son perturbados por sus ambientes químicos.

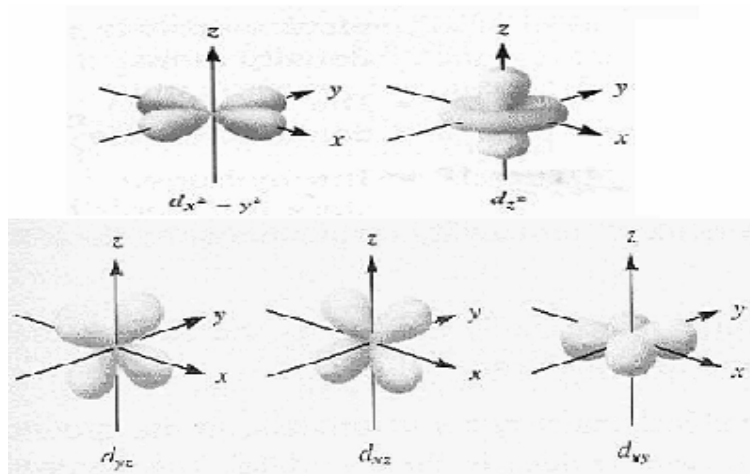
Para un ion metálico de transición con coordinación octaédrica, sus cinco orbitales  $d$  se dividen en dos grupos:  $e_g$  y  $t_{2g}$  a esto se le llama desdoblamiento de campo cristalino.

La energía de desdoblamiento se origina en fuerzas electrostáticas entre los orbitales  $d$  del metal y los aniones. Las configuraciones electrónicas para iones en sitios octaédricos se obtienen de la teoría de campo cristalino que arregla los electrones en los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, la repulsión electrónica entre los electrones es minimizada con espines paralelos en diferentes orbitales generando configuraciones de alto y bajo espín. Las excitaciones de campo cristalino son simples ya que implican arreglos de electrones dentro de orbitales del catión metálico, de la misma manera explica las transferencias de carga entre ligantes y catión central. Los cálculos teóricos de bandas de energía se ajustan casi perfectamente con los obtenidos de los espectros de absorción en UV-Visible.

La Teoría del Campo Cristalino considera al complejo como una entidad formada por un catión central rodeado de ligantes aniónicos o polares atraídos electrostáticamente por el catión. El enlace es esencialmente electrostático: existe atracción entre el catión (+) y los ligantes (-), pero al mismo tiempo existe repulsión entre los ligandos (-) y los electrones del átomo central (-).

La idea esencial del modelo aplicado a los complejos está en asumir que la esfera de coordinación de los ligandos alrededor del ion metálico se comporta como un conjunto de cargas puntuales negativas que interaccionan repulsivamente con los electrones del catión central (que también se comporta como una carga puntual). La teoría es muy sencilla, muy gráfica y esclarece correctamente la importancia de la simetría de los orbitales de un complejo.

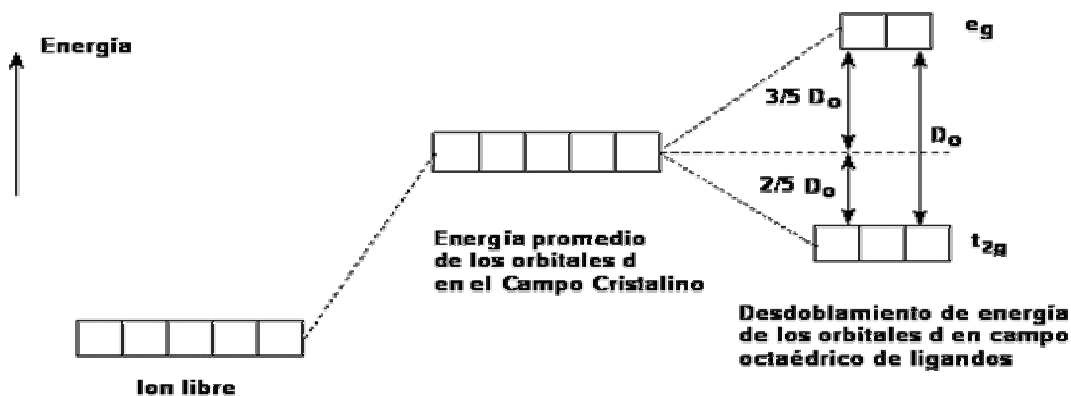
Los orbitales  $d$  son de dos tipos que responden a la orientación en el espacio: el  $d_{x^2-y^2}$  y el  $d_z^2$ , cuyos lóbulos descansan sobre los ejes y son mutuamente perpendiculares (Fig. 1.3 arriba), y el  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ , que se encuentran orientados a  $45^\circ$  entre los ejes de coordenadas (Figura 1.3 abajo).



**Fig.1.3. muestra los 5 orbitales d de metales transicionales .**

Los cinco orbitales **d** son degenerados, esto es, energéticamente indistinguible. Cuando los ligandos se acercan en las direcciones x, y y z al átomo central que se supone situado en el centro del octaedro coincidentemente con el centro del sistema de ejes, la energía de los orbitales **d** aumenta debido a que se produce una interacción de repulsión entre los electrones del átomo del metal y los electrones de los ligandos. Sin embargo, el aumento de energía no es de la misma magnitud para los cinco orbitales **d**, ya que los que se encuentran situados sobre los ejes se repelen más fuertemente con los electrones de los ligandos que los que se encuentran entre los ejes.

Este proceso puede ser considerado por partes en un diagrama energético como el que se muestra en la Figura. 1.4.



**Fig. 1.4 Efecto del campo octaédrico de ligandos sobre la energía de los orbitales "d" del átomo central.**

Primero, hay un incremento de la energía promedio de los orbitales  $d$  del átomo central, que es la que se observaría si todos estos tuvieran individualmente simetría esférica, de modo que serían igualmente afectados. Como lo anterior no se cumple, la energía de los orbitales  $d$  se desdobra en dos conjuntos pues dos orbitales son axiales y los tres restantes no lo son y por tanto, son afectados de modo diferente por el campo de ligandos. El conjunto axial de orbitales (llamado  $e_g$ ) aumenta su energía, ya que es el que más fuertemente se repele con los ligandos, mientras que el otro ( $t_{2g}$ ) la disminuye con respecto a la energía promedio (la energía es conservativa, por eso, en la medida que unos orbitales aumentan la energía, los restantes deben disminuirla). La diferencia de energía entre los orbitales  $e_g$  y  $t_{2g}$  se representa por el símbolo  $\Delta_o$ , y se denomina “energía de desdoblamiento del campo cristalino octaédrico”.

### **1.3 Nanotecnología**

La Nanotecnología es usada para definir las ciencias y técnicas que se aplican a un nivel de nanoescala, en medidas de “nanos” ( $10^{-9}$  m); que permite el control y la manipulación de la materia a nivel estructural y atómico. En otras palabras, es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nano escala.

Cuando se manipula la materia a tal escala se reconocen propiedades nuevas en los materiales, ya que cambian sus propiedades físicas y químicas lo cual se debe a efectos cuánticos. La conductividad eléctrica, la resistencia, la elasticidad, entre otras propiedades que se comportan en manera diferentes a que los mismos elementos a mayor escala. Ahora se puede demostrar que de las propiedades depende del tamaño de las partículas a nanoescala, incluyendo propiedades magnéticas, ópticas, puntos de fusión, calores específicos y actividad superficial.

Los progresos actuales pueden clasificarse más bien de nanociencia, conocimiento que sienta las bases para el futuro desarrollo de una tecnología basada en la manipulación, detallada de las estructuras moleculares [33].

### **1.3.1 Nanociencia**

Es un área emergente de la ciencia que se ocupa del estudio de los materiales de muy pequeñas dimensiones no tiene un área específica de investigación. Su propósito es conocer que pasa a escalas de 0.1 hasta los 100 nanómetros. La nanociencia trata de comprender que pasa a estas escalas, y la Nanotecnología busca manipularlo y controlarlo [34].

### **1.3.2 Nanocrystal**

Partícula nanoscópica que contiene de cientos a decenas de millares de átomos los cuales están dispuesto ordenadamente, siguiendo una estructura cristalina. Puesto que este orden cristalino debe terminar en la superficie del nanocrystal, los átomos de la superficie tienen menos "vecinos" que los que se encuentran en la superficie de una partícula mayor a 100 nm [35].

### **1.3.3 Comportamiento Metálico**

En pequeñas partículas el comportamiento metálico cesa con la disminución del tamaño. 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 [36].

### **1.3.4 Aplicaciones de la Nanotecnología**

Algunas de las aplicaciones de las nanopartículas son las siguientes:

**Farmacia:** quizás sea posible crear biomoléculas "Farmacia en una célula", que pueda ser posible lanzar nanopartículas contra el cáncer o productos químicos en respuesta a una señal de socorro de una célula afectada.

**Drogas terapéuticas:** es posible producir nuevas medicinas en estado sólido en nanopartículas. Las áreas de máxima superficie de estas pequeñas partículas

permiten que sean solubilizadas en el flujo de sangre donde partículas micro normales o partículas más grandes no pueden. Más del 50% de nuevas formulaciones de droga tienen problemas de solubilidad, esta simple transformación en forma nano abre las nuevas posibilidades para la síntesis y usos de drogas [37].

**Almacenamiento de información:** partículas finas producen tintas de mejor calidad en relación al color, cobertura y a inalterabilidad. También, "Nanoplumas" (puntas microscópicas con fuerzas atómicas) que pueden escribir cartas con características muy pequeñas de hasta 5 nm.

Actualmente, ya se han encontrado nanopartículas en módem de audio, cintas de video y discos, que están en función de las propiedades magnéticas y ópticas de partículas finas. Los futuros avances se harán con los tamaños más pequeños aplicados al control de coercitividad magnética y absorción óptica, para tener medios de almacenamiento mucho más densos.

La promesa de refrigeradores con nanopartículas magnéticas, sin necesidad de fluidos refrigerantes (Freón, HFC, etcétera), el éxito representaría beneficios importantes para la sociedad y el ambiente.

**Computadoras químicas/ópticas:** arreglos bidimensionales o tridimensionales de metales o nanopartículas semiconductoras que presentan propiedades ópticas y magnéticas especiales. Estos materiales prometen numerosas aplicaciones en la industria de equipo electrónico, incluyendo computadoras ópticas.

**Cerámicos y aislantes:** la compresión de partículas de cerámica en nano escala produce objetos sólidos más flexibles, aparentemente debido a la variedad de límites de tamaño que existen. Con el desarrollo adicional de las técnicas de compresión se pueden preparar materiales más densos y porosos, que se usan como reemplazos de metales en muchas aplicaciones.

**Precursores de película:** similar a su uso en tintas, soluciones metálicas coloidales han demostrado ser útiles como precursores para la formación de películas metálicas

finas cuando se usan en pinturas de spray, como coloides de oro- acetona usados para cubrir de dorado los artefactos de plata.

### **Química ambiental**

**Células solares:** nanopartículas semiconductoras, con tamaño armónico de brechas de banda, producen el potencial para células solares más eficientes, tanto para producción de electricidad como producción de hidrógeno.

**Purificación de agua:** polvos finos de metal reactivos (Fe, Zn) indican la alta reactividad hacia clorocarbonos en medio acuoso. Estos resultados han tenido exitosa implementación en membranas porosas de metal para la purificación de agua subterránea [38].

**Adsorbentes Destructivos:** Los óxidos metálicos nanoestructurados presentan alta reactividad de superficie intrínseca, grandes áreas superficiales y gases acídicos. Debido a que se observa adsorción química disociada, en éstos nuevos materiales que han sido llamados "Adsorbentes destructores", y están encontrando el uso en guerras biológicas, para la purificación de aire, y como una alternativa a la incineración de sustancias tóxicas.

**Sensores:** Se pueden preparar por compresión sustancias porosas semiconductoras en tamaño de nanopartículas. Estos materiales mantienen grandes áreas de superficie, y cuándo pasan por la adsorción de varios gases, su conductividad eléctrica cambia. Ya que mayor cantidad de gas es detectado (como dióxido de azufre) éste es adsorbido por unidad de masa comparado con polvos comprimidos normales, los cambios eléctricos son más pronunciados. Por lo tanto, el uso de nanopartículas produce una ventaja considerable en tecnología de sensor.

**Electrodos nanoestructurados:** Se pueden crear cristales de metal en nano escala. Los metales magnéticos como hierro pueden dar forma densa a sólidos magnéticos con propiedades magnéticas blandas (coercitividad baja y magnetización de saturación alta). Éstos materiales son usados para los transformadores.



**Polímeros mejorados:** Se producen efectos relevantes cuando se añaden nanopulvos a matrices de polímeros. Los nanopulvos pueden ser en forma de partículas finas o plaquetas, de tal forma que la fuerza del compuesto se incrementa y se obtienen materiales más fuertes, más ligeros, neumáticos resistentes, reemplazos para partes del cuerpo, plásticos retardantes de flama, reemplazos para metales [39].

**Autolimpiador y colorantes en pinturas:** ha sido demostrado que cuando las pinturas son dopadas con nanopartículas adsorbentes de luz, como  $\text{TiO}_2$  las pinturas son autolimpiadoras. El mecanismo por el que esto ocurre es relacionado con la foto oxidación de contaminantes por  $\text{TiO}_2$  en agua. Materiales orgánicos grasos que se adhieren a la pintura y pueden ser oxidados por el par de electrón formado cuando nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  absorben la luz solar. Por lo tanto, los materiales orgánicos son limpiados de la película de pintura. Es quizás sorprendente que la pintura misma no es atacada por este fuerte par oxidación / reducción, y son más duraderas que las que no son dopadas con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

**Fluidos magnéticos:** Ferro-fluidos son soluciones coloidales que contienen pequeñas partículas magnéticas estabilizadas con agentes tensoactivos. Éstos han sido conocidos desde el año 1960 y son importantes como los sellos de vacío, frenos viscosos. Con las mejoras, se pueden favorecer otras aplicaciones importantes; por ejemplo su uso como fluidos de enfriamiento, orientadores en nanoescala, magnéticamente controlados, ácidos magnéticos en la separación de minerales y separación de la chatarra de metal.

**Mejores Baterías:** Los materiales nanoestructurados en baterías de litio han demostrado ser muy ventajosos. Por ejemplo, investigadores en Fuji encontraron esto poniendo estaño nano - cristalino (7 - 10 nm) dentro de un vidrio amorfo formando una matriz de islas nanocristalinas de estaño cercadas por una red de óxido amorfo. La conductividad eléctrica puede ser mantenida dentro de tal electrodo. La ventaja de tal material nanoestructurado es que la estructura abierta del vidrio ayuda a acoplar la tensión relacionada con la expansión del volumen durante la inserción y retirar el litio del estaño. También, se cree que la naturaleza nanocristalina del estaño impide la formación de fases en tamaño grande, ya que tales aleaciones de Litio-Estaño, son nocivas para la batería. En general, la habilidad de preparar nanocristales metálicos

puede ser consolidada en electrodos de gran área superficial y tienen ciertas ventajas inherentes [40].

#### **1.4 Métodos de Preparación Industrial de Pigmentos Cerámicos**

##### **1.4.1 Los pigmentos en la industria de la cerámica**

En la industria de la 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 cerámicos 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 en la textura y la apariencia final. Los pigmentos de cerámica son sustancias inorgánicas, empleadas en vidrios, en cuerpos de cerámica, sanitarios, porcelana, etc. y tienen que resistir altas temperaturas (aun por encima 1100° C) junto con agresión química debida al fundido, en ciertos casos durante periodos largos. La mayoría de los pigmentos de cerámica son óxidos, espinelas, carbonatos y aluminatos y son preparados con mezclas de óxidos y silicatos como materia prima.

La presencia de algunos óxidos metálicos que no sirven como pigmentos 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 oxido de cromo: en un vidriado de plomo, a baja temperatura produce un rojo vivo, naranja o amarillo; 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 va del rojo carmín al rosa [41].

##### **1.4.2 Elaboración de pigmentos**

Los pigmentos utilizados en cerámica están formados por mezclas de componentes en estado sólido, que se obtienen por reacciones en solución, en estado sólido o aun por molienda, estas sufren un tratamiento térmico apropiado para obtener sustancias de estructura cristalina bien definida que pueden poseer color propio, o pueden ser coloreadas por inserción de cromóforos metálicos (alocrómicas).

En el caso de las sustancias alocrómicas la inserción de especies metálicas distintas a los iones reticulares en polvos de óxidos, es una de las practicas mas frecuente adoptadas para provocar modificaciones tanto en las propiedades del material como en la composición y relatividad de su superficie; dichas especies metálicas se denominan centros de color (Cr, Fe, Ti). La posibilidad de controlar y modular aspectos como la morfología de las partículas, su composición y reactividad superficial es muy importante en el caso de los pigmentos para cerámica. La distribución de tamaño de partícula y la porosidad gobiernan la capacidad de acomodo de los polvos y el estado de superficie real y la electrificación interfacial determina las interacciones entre partículas que a su vez afectan las condiciones de estabilidad de las suspensiones acuosas concentradas, precursoras de la cerámica.

El desarrollo de las técnicas de calcinación y su mejor comportamiento ha logrado un aumento en la variedad de colores para cerámicos produciendo colores más estables. El proceso de calcinación consiste en la molienda de los pigmentos y algún fundente; luego el material molido se seca y tuesta. Durante la cocción es necesario tomar en cuenta la superficie que ocupa el material extendido, el tiempo, la temperatura final y atmósfera del horno. Una vez horneado el material se vuelve a moler ya que es probable que se encuentre fundido o sintetizado. En ocasiones es necesario llevar a cabo varias calcinaciones moliendo el material con agua y añadiendo material sin calcinar en cada ocasión. Aunque los colores obtenidos por calcinación son muchos mas estables, no son totalmente inertes y su comportamiento esta condicionado por los demás materiales que intervienen en la preparación de las piezas [42].

### **1.4.3 Solución sólida y compuestos no estequiométricos**

Las soluciones sólidas son muy comunes en materiales cristalinos. Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener una composición variable. Con frecuencia algunas propiedades de los materiales como, conductividad, ferromagnetismo son modificadas por el cambio de composición de manera tal que las soluciones sólidas tienen grandes usos y pueden ser usadas para designar nuevos materiales con propiedades específicas.

Algunas soluciones sólidas son de una o dos tipos: en soluciones sólidas sustitutivas, el átomo o el ión que se introduce directamente substituyendo un átomo o un ión de la misma carga en la estructura padre; en la solución sólida intersticial, la especie introducida ocupa los sitios que normalmente están vacíos en la estructura cristalina y ningunos de los iones o los átomos salen hacia fuera. Comenzando con estos dos tipos básicos, una variedad considerable de mecanismos sólidos más complejos de las soluciones se puede derivar, teniendo la substitución y formación intersticial ocurren juntos o introduciendo los iones de diversa carga a éstos en la estructura huésped [43].

#### **1.4.3.1 Soluciones Sólidas Sustitucionales**

Un ejemplo de las soluciones sólidas sustitucionales es la serie que presenta la mezcla que los óxidos forman al reaccionar juntos:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a altas temperaturas. Ambas fases presentan la estructura cristalina del corindón (iones embalados cercanos aproximadamente hexagonales del óxido con los iones de  $\text{Al}^{3+}$ , de  $\text{Cr}^{3+}$  que ocupan dos tercios de los sitios octaédricos disponibles) y la solución sólida se puede formular según la distribución al azar sobre esos sitios octaédricos que se ocupen normalmente en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Así, mientras que cualquier sitio particular debe contener un  $\text{Cr}^{3+}$  o un ión de  $\text{Al}^{3+}$ , la probabilidad de que sea una o la otra se relaciona con la composición  $x$ . Cuando la estructura se considera ocupada en su totalidad, de todos los sitios se hace un promedio hacia fuera, es útil pensar en cada sitio como siendo ocupado por un catión medio que características, número atómico, tamaño, etc; sea intermedio entre los de  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  [44].

Se puede formar una gama de soluciones sólidas sustitucionales simples, pero hay ciertos requisitos mínimos que deben ser resueltos. Los iones que se están substituyendo tienen por necesidad la misma carga (de otra manera las vacantes o los intersticial también serían creados) y sean bastante similares de tamaño. De una revisión de los resultados experimentales en la formación de una aleación, se ha sugerido que una diferencia de 15 por ciento en los radios de los átomos del metal que se están substituyendo es la mayoría que puede ser tolerada si una gama substancial de soluciones sólidas es formada. Para las soluciones sólidas en sistemas no-metálicos, la diferencia limitadora de tamaño que es aceptable aparece ser un poco mayor de 15 por ciento, aunque es difícil cuantificar esto. Por otra parte es difícil

cuantificar los tamaños de los iones, entonces se utiliza el radio del cristal de Pauling (en Å) para los cationes de álcali como por ejemplo:  $\text{Li}^+$  0.60,  $\text{Na}^+$  0.95,  $\text{K}^+$  1.33,  $\text{Rb}^+$  1.48,  $\text{Cs}^+$  1.69. Los Radios de  $\text{K}^+$ , de  $\text{Rb}^+$  y de  $\text{Cs}^+$  parecen estar dentro del 15 por ciento de uno y es común conseguir soluciones sólidas entre, por ejemplo, las sales correspondientes de  $\text{Rb}^+$  y de  $\text{Cs}^+$ . Sin embargo las sales de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  comúnmente forman soluciones sólidas con una limitada gama de composición y el ión  $\text{K}^+$  es aproximadamente 40 por ciento mas grande que el ión  $\text{Na}^+$ . A veces,  $\text{Li}^+$  y  $\text{Na}^+$  se substituyen las gamas limitadas y excedente de composiciones y el  $\text{Na}^+$  es aproximadamente un 60 por ciento mas grande que el  $\text{Li}^+$ . La diferencia de tamaño de  $\text{Li}^+$  y de  $\text{K}^+$  aparece ser demasiado grande para cualquier gama de la solución sólida formada, sin embargo. Si uno utiliza los radios de Shannon y Prewitt basados en  $r_0^{2-}=1.26A^0$ , los efectos similares se consideran con respecto a las diferencias de tamaño de los cationes del álcali [45].

.En los sistemas que exhiben gamas completas de la solución sólida, es esencial que dos fases del extremo-miembro sean isoestructurales. De lo contrario no es necesariamente verdad, sin embargo, y apenas porque dos fases son isoestructurales no forman soluciones sólidas con uno; el  $\text{LiF}$  y el  $\text{CaO}$  ambos tienen la estructura de la sal de la roca pero no son miscibles con uno (no reacciona para formar soluciones sólidas) en el estado cristalino .

Mientras que gamas completas son favorecidas en soluciones sólidas en algunos casos; como por ejemplo  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  a altas temperaturas, es más común para tener solamente gamas parciales o limitadas de la solución sólida. En tales casos, la restricción de que las fases del extremo-miembro sea isoestructurales ningunos asimientos más largos.

En sistemas donde dos iones son remplazados por iones de tamaño considerablemente diferente, se encontró que generalmente un ión más grande puede sustituir parcialmente por uno más pequeño. Pero es muy difícil que ocurra a la inversa y se remplace un ión pequeño por uno más grande [46].

### 1.4.3.2 Soluciones sólidas intersticiales

Muchos metales forman las soluciones sólidas intersticiales en las cuales los átomos pequeños, como hidrógeno, carbón, boro, nitrógeno, etc, se pueden incorporar en el centro intersticiales vacíos dentro de la estructura del anfitrión del metal. El metal del paladio es bien conocido por su capacidad de ocluir volúmenes enormes de gas de hidrógeno y el hidruro del producto es una solución sólida intersticial del fórmula  $PdH_x$ :  $0 < x < 0.7$ , en la cual los átomos del hidrógeno ocupan sitios intersticiales dentro de la cara central de la estructura cúbica del metal del paladio. Aún es incierto si el hidrógeno está en agujeros octaédricos o tetraédricos y parece que los sitios ocupados pueden depender de la composición  $x$ . [47]

### 1.4.3.3 Mecanismos de soluciones sólidas complejas

Cuando ocurre la sustitución del catión pero los dos cationes presentan diferente estado de oxidación se dan cuatro posibilidades, que se resumen en la figura 1.2. Un esquema similar es posible para la sustitución del anión pero no se considera probable porque la sustitución del anión ocurre raramente en soluciones sólidas.

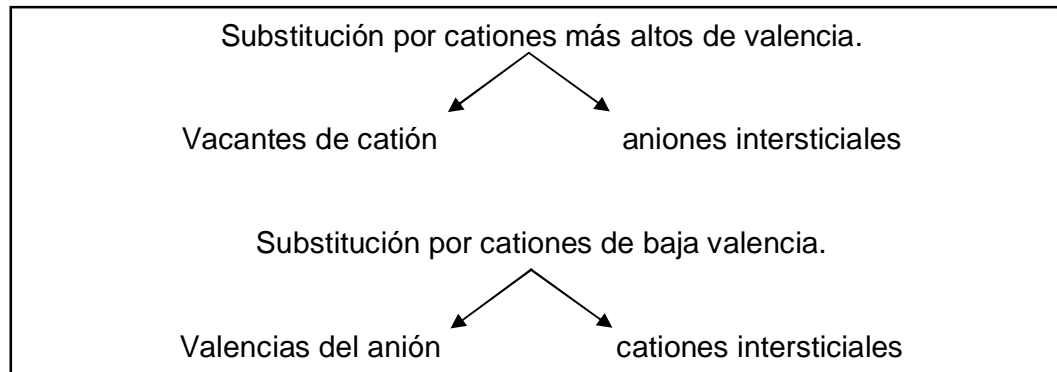


Figura 1.5 Esquema de varios mecanismos complejos de soluciones sólidas

### 1.4.3.4 Creación de vacancias del catión

Si el catión reemplazable de la estructura del anfitrión tiene una carga más baja que la del catión que lo está substituyendo, los cambios adicionales son necesarios para preservar electroneutralidad. Una forma es crear vacantes del catión. Así, el NaCl puede disolver una pequeña cantidad de, por ejemplo, el  $CaCl_2$  y el mecanismo de la

formación sólida de la solución implica el reemplazo de dos iones de  $\text{Na}^+$  por un ión de  $\text{Ca}^{2+}$ ; por lo tanto un sitio del  $\text{Na}^+$  sigue siendo vacante. La fórmula se puede escribir como  $\text{Na}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{V}_x\text{Cl}$ ;  $0 \leq x \leq 0.15$  a  $600^\circ\text{C}$ , en el cual V representa un sitio vacante del catión.

Muchos compuestos de metales de transición son no-estequiométricos porque el ión del metal de transición está presente en más de un estado de la oxidación, esto entonces da lugar a una gama de soluciones sólidas [48].

#### **1.4.3.5 Creación de vacancias de aniones intersticiales**

El otro mecanismo por el cual un catión de carga más alta puede sustituir a uno de carga más baja es crear, al mismo tiempo, los aniones intersticiales.

El fluoruro del calcio puede disolver cantidades pequeñas de fluoruro del Ytrio; el número total de cationes sigue siendo constante y, por lo tanto, los intersticiales del fluoruro se crean para dar la fórmula de la solución sólida  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{F}_{2+x}$ .

Estos iones intersticiales de  $\text{F}^-$  ocupan sitios grandes en la estructura de la fluorita en los cuales son rodeados por otros ocho iones de  $\text{F}^-$  en las esquinas del cubo [49].

#### **1.4.3.6 Creación de vacancias de anión**

Si el catión reemplazable de la estructura del anfitrión tiene carga más alta que el del catión que substituye, el balance de la carga pueda ser mantenido creando cualquier vacante del anión o los cationes intersticiales. Las vacantes del anión ocurren en el zirconia cúbico, cal-estabilizada  $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_{2-x}$ ;  $0.1 \leq x \leq 0.2$ . el zirconia cúbico tiene la estructura de la fluorita y en las soluciones sólidas con la cal el número total de cationes permanece constante; el reemplazo de  $\text{Zr}^{4+}$  por  $\text{Ca}^{2+}$  por lo tanto requiere la creación de las vacantes del óxido. Estos materiales son importantes como refractores y como ión del óxido que conduce los electrolitos sólidos [50].

#### **1.4.3.7 Doble sustitución**

En tales procesos dos sustituciones ocurren simultáneamente. Por ejemplo, en olivinos sintéticos,  $Mg^{2+}$  se puede sustituir por  $Fe^{2+}$  al mismo tiempo que  $Si^{4+}$  sustituido por  $Ge^{4+}$  dan soluciones sólidas  $(Mg_{2-x}Fe_x)(Si_{1-y}Ge_y)O_4$ . Los iones que substituyen pueden ser de diversa carga, proporcionando que prevalezca la electroneutralidad total [51].

#### **1.4.4 Pigmentos Blancos ( $TiO_2$ )**

Los pigmentos de dióxido de titanio son producidos por dos procesos principalmente, proceso sulfatado y proceso cloruro. Las materias primas para la producción de  $TiO_2$  son la ilmenita y el rutilo.

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 ilimita, leucoxeno, escorias de titanio son cloradas a 700-1200 °C. El tetracloruro de titanio es separado de otros cloruros por destilación [52].

#### **1.4.5 Los rojos de $Fe_2O_3$**

Los pigmentos formados por la mezcla de óxidos de metales transición se producen generalmente por la reacción de los componentes en estado sólido (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. La mezcla mojada 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 [53]. El rojo representativo es la hematina,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### **1.4.6 Estabilidad térmica**

La mayoría de las reacciones de síntesis de pigmentos se dan en estado sólido se requiere de temperaturas muy altas para llevarlas a cabo. El trabajar a condiciones muy altas de temperatura se traduce en mayor costo energético y algunas veces en volatilización de uno o más reactivos, lo cual influye en la estequiometría de la reacción. Estos son sustancias (generalmente haluros, boratos y óxidos) que tienen como función proveer una fase fluida en la que la energía de activación de la reacción sea menor, ya que facilita el transporte de los metales.

#### **1.5 Métodos de Síntesis de nanopigmentos.**

Para obtener tamaños finos de partículas se han propuesto varios métodos de síntesis tales como pirólisis de alcóxidos [54], método sol-gel [55] y de coprecipitación [56].

##### **1.5.1 Método Sol-gel**

El término sol-gel se utiliza generalmente para describir la preparación de materiales cerámicos por un proceso que implica (a) la formación del sol, (b) tratamiento del sol para formar un gel y (c) el calentamiento del gel para eliminar el disolvente, descomponer aniones precursores para permitir el reordenamiento del sólido y favorecer la cristalización. Un sol es una suspensión de partículas coloidales en un líquido o una solución de partículas 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.

Este método es frecuentemente usado para preparar óxidos metálicos vía hidrólisis de precursores reactivos de metales, usualmente alcóxidos en una solución alcohólica,

resultando en el hidróxido correspondiente. Posteriormente la condensación de las moléculas de hidróxido por la eliminación del agua se forma una red de hidróxido metálico. Cuando todas las especies de hidróxido son conectadas en una estructura de red, se consigue la gelación y se obtiene un denso gel poroso. El gel es un polímero de un esqueleto en tres dimensiones circundante de poros interconectados.

Se remueve el solvente del gel y se seca apropiadamente obteniéndose un polvo ultrafino de hidróxido metálico. El proceso experimental para la determinación de la estructura molecular de un compuesto comienza con la preparación de un cristal, una forma ordenada a nivel microscópico de dicha sustancia [57].

## **1.6 Efectos para la salud/toxicología**

### **1.6.1 Toxicidad de pigmentos**

Todos los pigmentos inorgánicos, salvo el dióxido de titanio, el negro de humo y los pigmentos de azul de ultramar, contienen metales pesados. Por esta razón es preciso tener algunos conocimientos básicos sobre estos metales y los pigmentos que los contienen. Los metales pesados se describen como metales con una densidad superior a  $4,5 \text{ g/cm}^3$ . Según esta definición, la mayoría de elementos químicos son metales pesados. La definición del término "metales pesados" sólo expresa sus características de densidad, pero no dice nada de su toxicidad o su comportamiento en el medio ambiente. Los metales pesados constituyen un componente natural de nuestro medio [58].

Al igual que todas las demás sustancias, los metales pesados pueden considerarse nocivos para el ser humano y la naturaleza si se sobrepasan determinadas concentraciones. El intervalo de concentraciones admisible en cada caso depende del tipo de metal pesado y de la forma en que está presente [59].

### **1.6.2 Pigmentos de dióxido de titanio**

El dióxido de titanio se encuentra en la naturaleza en las formas modificadas de rutilo, anatasa y brookita. El rutilo y la anatasa se fabrican industrialmente; desde el punto de

vista cuantitativo, son los pigmentos más importantes. El dióxido de titanio, como pigmento blanco, reviste una importancia especial, precisamente a causa de sus propiedades de dispersión de la luz, su estabilidad química, su comportamiento biológicamente inerte y su falta de toxicidad ya que los pigmentos no se consideran tóxicos [60]. El contacto con la piel no produce irritación. Puede producirse una ligera irritación de los ojos y en las vías respiratorias por abrasión mecánica [61]. Este pigmento suele aplicarse junto con compuestos orgánicos o inorgánicos incoloros de escasa solubilidad, que mejoran su resistencia a la intemperie, su solidez a la luz y su dispensabilidad en su fabricación y aplicación nunca se han registrado efectos crónicos ni físicos .

### **Aspectos ambientales**

Algunos métodos de fabricación de pigmentos de dióxido de titanio han sido objeto de crítica desde el punto de vista ecológico, pero hasta ahora no se han conocido efectos nocivos en el medio ambiente atribuibles al empleo de dichos pigmentos. No existen indicios de toxicidad para la fauna acuática [62]. Son insolubles y prácticamente inertes en la naturaleza.

#### **1.6.3 Pigmentos de óxido de zinc**

El óxido de zinc es un polvo fino de color blanco con propiedades anfóteras: reacciona con ácidos orgánicos e inorgánicos, pero también se disuelve en álcalis formando cincatos [63]. Para la fabricación de óxidos de zinc existen sobre todo dos procedimientos. En el método "francés" o "indirecto", se quema vapor de zinc, que se produce a partir del metal fundido; en el método "americano" o "directo", se quema vapor de zinc que se forma *in situ* mediante reducción pirolítica de residuos o menas de zinc [64].

El óxido de zinc se utiliza sobre todo en productos de caucho y cerámica, así como en vidrios ópticos, materiales de pintura y plásticos. El óxido de zinc también se integra en recubrimientos anticorrosivos. Otras aplicaciones industriales se encuentran en el papel, la fabricación de lubricantes, adhesivos, baterías y en la galvanización del acero [65].

En la industria cosmética y farmacéutica se utilizan variedades de alta pureza, concretamente para la fabricación de pomadas, cremas cutáneas y cremas especiales para bebés, pastas de dientes, cemento dental y desodorante. El óxido de zinc también se incorpora a abonos [66].

En cuanto a su toxicidad las categorías de alta pureza tienen una DL50 de >5.000 mg por kg de peso, incluidos los óxidos de zinc que contienen plomo [67]. El zinc es un elemento esencial para el ser humano, la fauna y la flora. El organismo humano contiene aproximadamente 2 gramos de zinc, recomendándose una ingestión diaria de 10 a 20 mg [68]. Si involuntariamente se ingieren mayores cantidades de óxido de zinc, al cabo de algunas horas puede producirse fiebre, náuseas e irritación de las vías respiratorias. Estos síntomas remiten rápidamente sin ningún efecto prolongado. El óxido de zinc es soluble en ácidos, por lo que puede ser absorbido por organismos vivos. Los iones zinc se encuentran en poliedros de coordinación, cuya variedad es asombrosa, conteniendo zinc tetra hasta heptavalente, lo que sin duda contribuye a sus múltiples funciones bioquímicas [69].

### **Aspectos ambientales**

Los pigmentos de óxido de zinc son prácticamente insolubles al agua, por lo que pueden eliminarse mecánicamente en plantas depuradoras. Una vez disueltos, sin embargo, es preciso eliminar los iones zinc del agua residual mediante precipitación química o floculación. A causa del comportamiento anfótero del zinc, la solubilidad del hidróxido de zinc es más baja con un pH de alrededor de 8.

Mientras que el zinc es un elemento vital para el crecimiento celular de los mamíferos, toda pequeña concentración puede ser letal para la vida acuática. Una aportación excesiva de zinc inhibe el crecimiento y la fotosíntesis, dando lugar finalmente a su muerte. Por esta razón, el límite legal en aguas residuales se sitúa en general entre 1 y 5 mg/l de zinc, debido a su toxicidad para los peces. De cara a la protección de las aguas freáticas hay que tener en cuenta la mayor solubilidad de numerosas sales de zinc; la infiltración de zinc en las aguas freáticas ha revelado por ejemplo la existencia de vertidos ilegales o históricos de compuestos de zinc en vertederos antiguos.

Los pigmentos que contienen zinc químicamente enlazado (es decir, óxido, sulfuro, fosfato, carbonato de zinc) no liberan cantidades peligrosas de iones de zinc.

## **1.7 Técnicas de Caracterización de Estructuras Cristalinas**

### **1.7.1 Difracción de Rayos X**

Un experimento de difracción consiste en la irradiación con rayos X de estos pequeños cristales, que actúan dispersándolos sólo en unas direcciones determinadas, con intensidades que dependen de cómo se ordenan los átomos a nivel microscópico.

Con esta información, dirección e intensidad de cada rayo, se puede de obtener la estructura molecular. Posteriormente, habrá que tratar de relacionar las propiedades de ese material con la estructura determinada [70].

Un patrón de difracción de rayos X es un conjunto de líneas o picos cada uno de intensidad diferente y posición, para cada sustancia la posición de las líneas o picos y su esencial arreglo son proporcionados por las características de la sustancia, por lo tanto el patrón de difracción es diferente para cada sustancia.

### **LEY DE BRAGG**

Se hace incidir un haz (de electrones, neutrones, rayos X) sobre un cristal que posee una familia de planos atómicos paralelos definidos por sus índices de Miller (h,k,l) y separados una distancia **d**. Cada plano refleja una porción de la radiación. El haz incidente forma un ángulo  **$\theta$**  sobre la familia de planos, entonces únicamente se obtienen haces difractados cuando las reflexiones en los sucesivos planos atómicos paralelos interfieran aditivamente[71]. Esto sucede cuando la diferencia de trayectoria entre los rayos reflejados por dos planos adyacentes sea un múltiplo entero de su  $\lambda$ , es decir :

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

Siendo la longitud de onda de los electrones muy pequeña esta ley se satisface para ángulos  $\theta$  muy pequeños, es decir rayos casi paralelos a los planos cristalinos como se muestra en la figura.

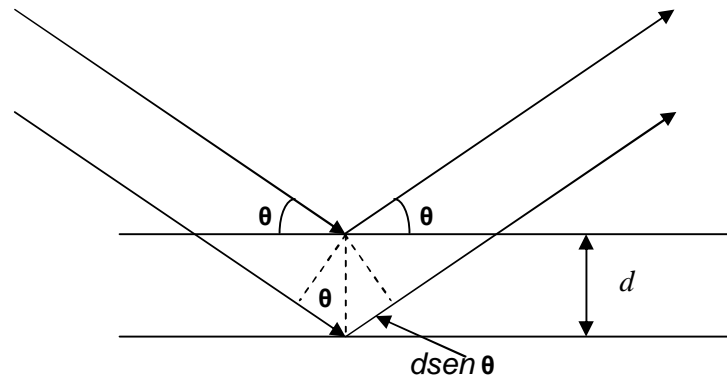


Figura 1.6 Esquema de la ley de Bragg.

### Elemento Básicos del experimento de rayos X

Cuando se reduce a los elementos básicos los experimentos de rayos X, se requiere una fuente de rayos X, la muestra bajo investigación y un detector que tome los rayos X difractados.

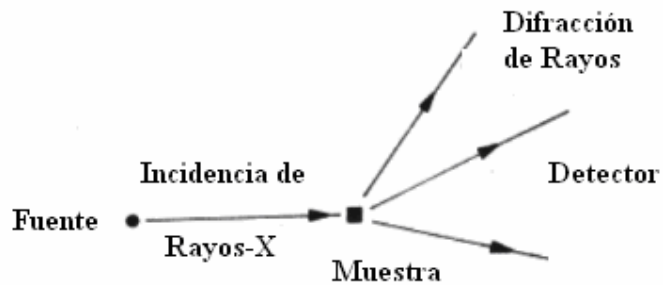


Fig. 1.7 Difracción de Rayos X

Esquema anterior, hay tres variables las cuales gobiernan las técnicas de rayos X:

- a) Radiación - monocromática o de variable longitud de onda ( $\lambda$ );
- b) Muestra - Simple Cristal, Polvo o una pieza sólida.
- c) Detector - contador de radiación o filme fotográfico.

De la combinación de estas variables se obtienen las diferentes técnicas de rayos X.

De acuerdo al producto en polvo que se obtendrá en nuestros experimentos de síntesis, la técnica que se aplicaremos para su caracterización es difracción de rayos X para muestra en polvo con radiación constante. Por lo anterior nos enfocaremos en las generalidades de este método.

### Técnica de Rayos X para muestras en Polvo.

Los principios del método para muestras en polvo se muestran en la siguiente figura. Una Radiación X se dirige a la muestra en polvo, que idealmente tiene cristales arreglados aleatoriamente en todas direcciones u orientaciones. En cada muestra en polvo por tanto los planos para la difracción están orientados en todas las posibles direcciones por lo cual solo un mínimo de cristales debe estar orientado en el ángulo correcto (ángulo Bragg,  $\theta$ ) para que incida la radiación X y así ocurra la difracción para estos cristales y planos.

Los rayos difractados pueden ser detectados con una cinta fotográfica (método Debye-Scherrer y Guinier) o usando un detector móvil, tal como un contador Geiger conectado a un registrador (difractómetro), en nuestro estudio utilizaremos el segundo método de detección.

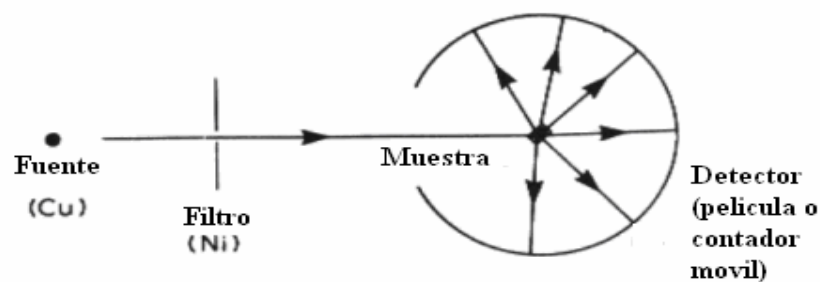


Fig. 1.8 Método de rayos X para muestras en polvos

Para cualquier plano, la radiación difractada forma un cono como se muestra en el siguiente esquema.

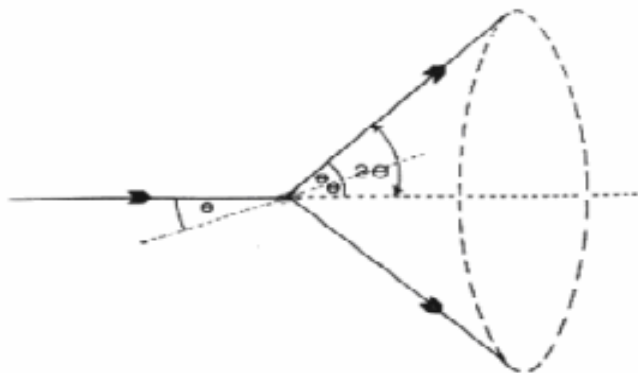


Fig.1.9 La radiación difractada forma un cono en el método de muestras en polvo.

El más importante uso del método de análisis de muestras en polvo es la identificación cualitativa de fases cristalinas o compuestos, además de la determinación del tamaño de partícula.

Cada fase o compuesto cristalino tiene un característico patrón de difracción el cual puede ser usado para propósitos de identificación por comparación cuando estos patrones se encuentran en una base de datos.

A continuación se enlistan algunos usos del método de difracción de rayos X para polvos:

- Caracterización (identificación) de materiales.\*
- Análisis cualitativo de fases (presencia o ausencia de fases).
- Análisis cuantitativo de fases.
- Refinamiento de parámetros de celdas unitarias.
- Estudio de formación de sólidos en solución.\*
- Determinación del tamaño de cristales.\*
- Estudio de deformación o distorsión de cristales por stress.
- Estudio de transformación de fases.
- Determinación de estructuras cristalinas.
- Estudio de reacciones de sólidos.

Nota: Las aplicaciones marcadas con un asterisco (\*) son las que utilizaremos en nuestros estudios. [50]



### 1.7.2 El Efecto del tamaño de Cristal sobre los patrones de difracción. Medición de tamaño de partícula

La formula más aceptada para determinación del tamaño de partícula a través de la anchura de los picos es la formula de Scherrer:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}$$

Donde t es el espesor del cristal (en ángstroms),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y  $\theta_B$  es el ángulo Bragg.

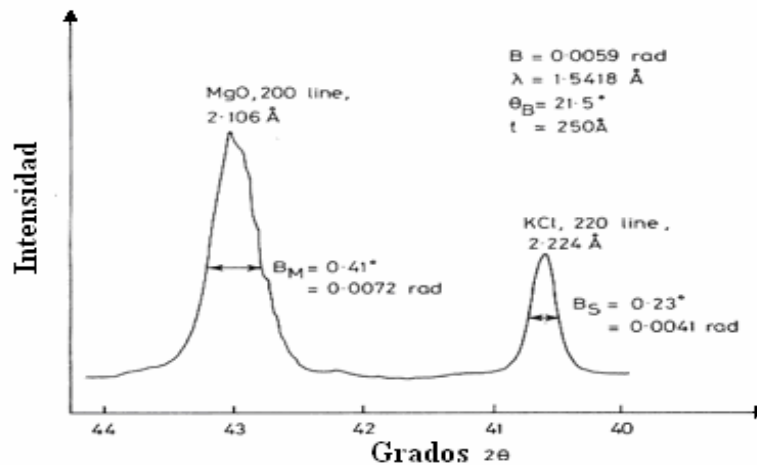


Fig.1.10. parte de un difractograma trazado para una mezcla de MgO (partículas de tamaño pequeño) y KCl (Standard interno)

La línea de amplitud B es obtenida por la formula de Warren:

$$B^2 = B_M^2 - B_S^2$$

$B = \frac{1}{2} (2\theta_2 - 2\theta_1)$  expresado en radianes

Donde  $B_M$  es la medida de la anchura del pico en radianes a la mitad de la altura del pico y  $B_S$  es la correspondiente anchura de un pico de un material estándar mezclado con la muestra, de quien el tamaño de partícula es considerablemente mas grande

que  $2000 \text{ \AA}$  y el cual tiene un pico de difracción cerca del pico relevante de la muestra (ver figura anterior) [72].

### 1.7.3 Espectroscopia Uv-Visible

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

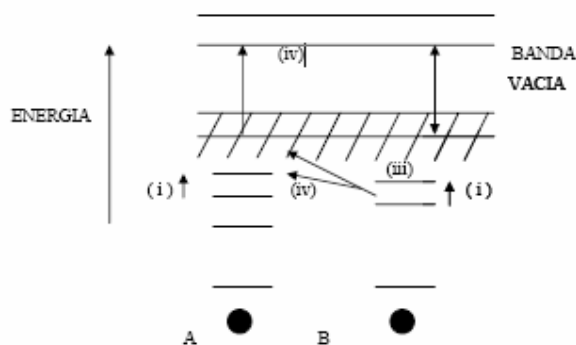


Fig.1.11 Transiciones Electrónicas y pueden detectarse Espectroscópicamente.

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:

1.-La promoción de un electrón de un orbital localizado en un átomo de alta energía por un orbital de baja energía localizado en el mismo átomo. La banda espectroscópica de absorción esta asociada con estas transmisiones 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 efectos cristalinos tales como electrones atrapados o centros de color de haluros alcalinos.

2.- 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.

3.- 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.

4.- la promoción de un electrón desde una banda de energía (banda de valencia) a otra de mayor energía (banda de conducción). La magnitud de la banda vacía en semiconductores puede ser determinada espectroscópicamente; un semiconductor típico tiene una banda vacía de 1 eV.  $96 \text{ kJ mol}^{-1}$  cuya posición esta en la región UV-visible [73].

#### **1.7.3.1 REFLECTANCIA DIFUSA**

La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión 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[74].

La reflectancia difusa se puede explicar 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 [75].

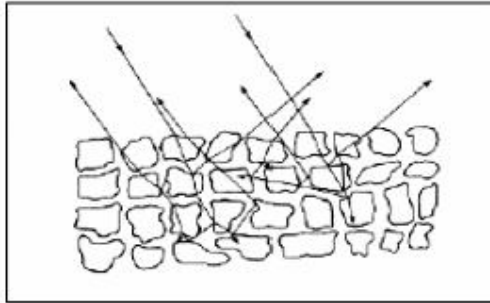


Fig.1.12 Reflectancia Difusa.

#### **1.7.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (SEM, TEM)**

Los cristales de Materiales que visualmente aparentan ser algo similares tienen una diferente morfología (forma), por lo cual sus propiedades físico-químicas, como la absorción de gases, ópticas, magnéticas son bastante diferentes.

Varios tipos de microscopia son disponibles y pueden ser divididos dentro de dos grupos: Microscopia Óptica y Microscopia Electrónica. Con la microscopia Óptica partículas de pocos micrómetros ( $1\mu\text{m} = 10^4 \text{ \AA} = 10^{-3} \text{ mm}$ ) de diámetro pueden ser vistas bajo una alta resolución. Para partículas de tamaño manométrico es esencial el uso de microscopia Electrónica. Con esta técnica es posible lograr imágenes características que tienen diámetros tan pequeños como algunos Angstroms.

Ambas Técnicas Microscópicas Óptica y Electrónica usan dos métodos en que la muestra puede ser expuesta, ya sea en Transmisión (El rayos de luz o electrones pasa a través de la muestra) o en reflexión (el haz de luz o electrones son reflejados en la superficie de la muestra).

Los microscopios electrónicos son por tanto diseñados para transmisión o reflexión. El microscopio electrónico diseñado para reflexión de los electrones bombardeados es conocido como *scanning electron microscopy* (SEM).

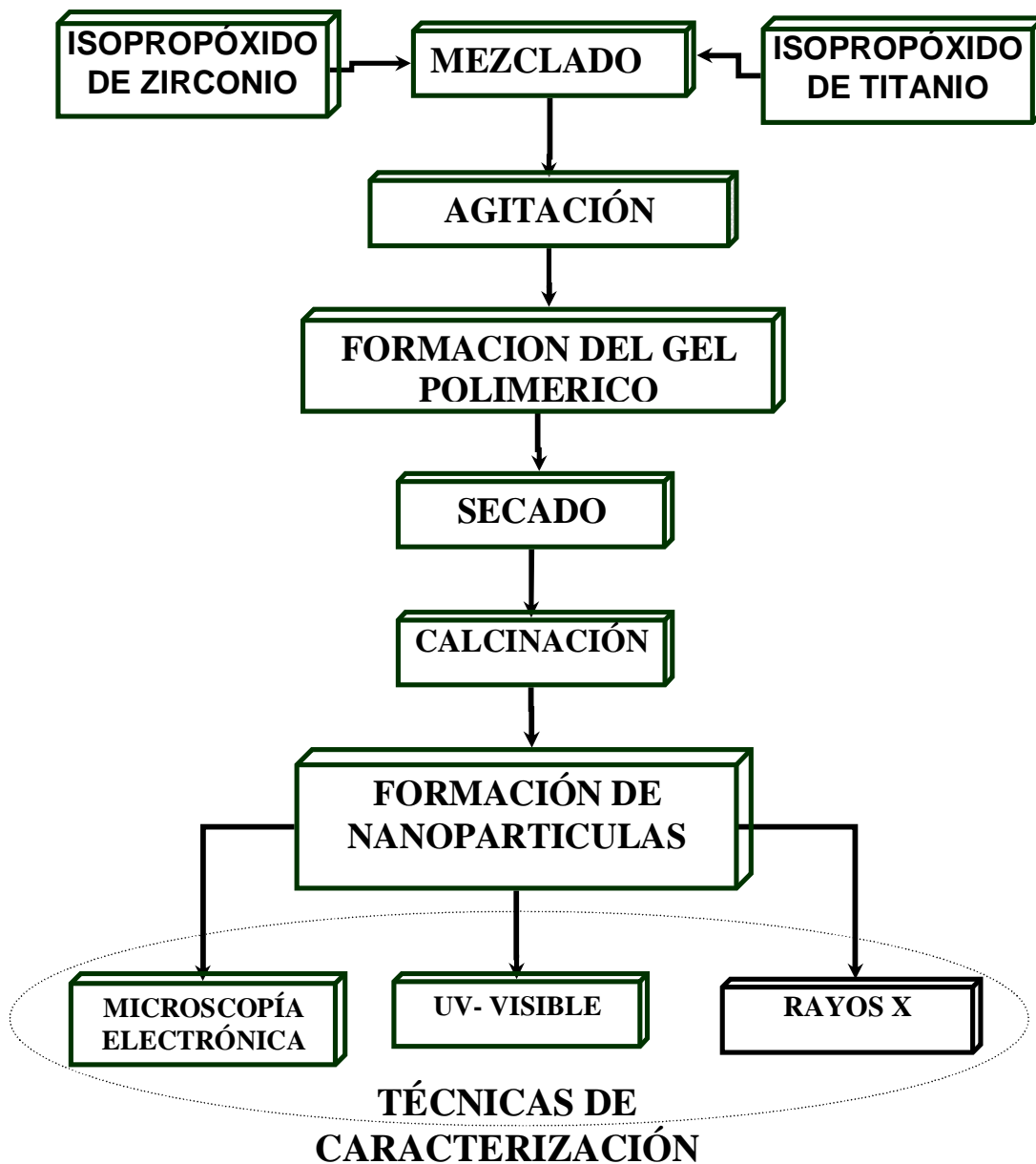
Para examinar partículas con tamaños manométricos se utiliza la examinación por microscopia electrónica de transición (TEM), como regla general se recomienda que las partículas analizadas por esta técnica tengan un tamaño menor a 2000 Å. La razón por la cual por esta técnica se puede examinar partículas tan pequeñas es por que los electrones bombardeados interaccionan poderosamente con la materia y son completamente absorbidos por el espesor de la partícula [76].

## CAPITULO 2. TRABAJO EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis del pigmento ZrTiO<sub>4</sub>

Estos pigmentos se sintetizan por el método de sol-gel partiendo de Isopropóxido de Zirconio, Isopropóxido de Titanio y acetatos de Cobalto y Níquel como lo muestra el diagrama de bloques de la Figura 2.1

Figura 2.1 DIAGRAMA GENERAL PARA EL METÓDO SOL-GEL



## **2.2 Reactivos utilizados.**

La síntesis de los pigmentos cerámicos se realizó mediante el método de sol-gel, partiendo de alcóxidos metálicos; utilizando reactivos grado analítico marca Sigma-Aldrich y se usaron sin purificación posterior.

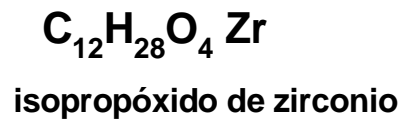
Tabla 3: Datos De Los Reactivos

REACTIVO	FÓMULA	PESO g/mol	PUREZA %PESO
Isopropóxido de Zirconio	$C_{12} H_{28} O_4 Zr$	327.58	70
Isopropóxido de Titanio	$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$	284.26	97
2-metoxietanol	$C_3 H_8 O_2$	76	79
Acetato de Cobalto	$(C_2 H_3 O_2)_2 Co * 4 H_2 O$	213.06	98
Acetato de Níquel	$(C_2 H_3 O_2)_2 Ni * 4 H_2 O$	248.86	99.8

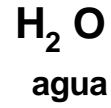
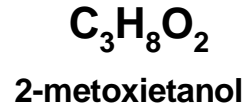
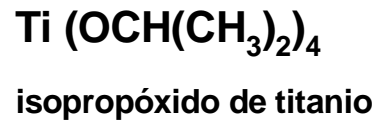
## **2.3 Método de preparación**

En la presente investigación para preparar el titanato de zirconio se utilizaron los siguientes reactivos en forma líquida, Isopropóxido de zirconio al 70 % en peso y el Isopropóxido de titanio al 97 % en peso; como solvente se utilizó 2-metoxietanol al 99 % de pureza.

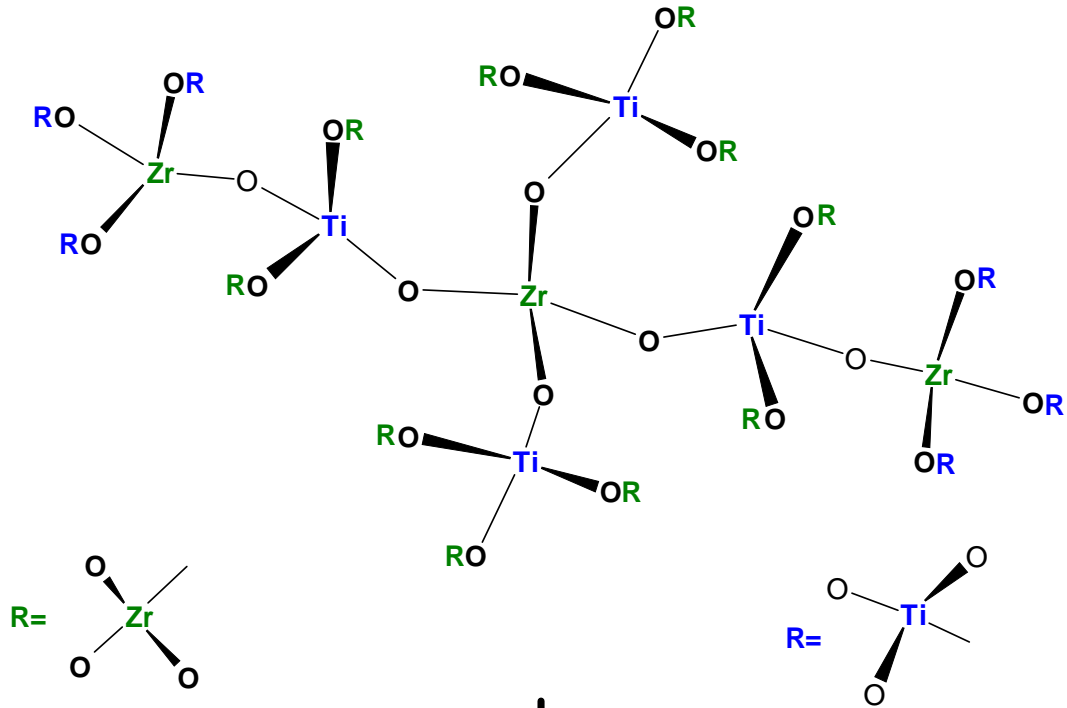
**Mezclado:** Se mezclaron 5.7 ml de  $C_{12} H_{28} O_4 Zr$ , 2.7 ml de  $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$  disueltos en 20 ml de 2-metoxietanol). Se efectuó una descomposición de los Isopropóxidos mediante la mezcla de Isopropóxido de titanio (Ti Isp) y el Isopropóxido de zirconio (Zr Isp) a temperatura ambiente de acuerdo con la siguiente reacción.



+



gel polimérico



NANOPARTICULAS



**Agitación:** Se obtuvo un gel color blanco el cual se disolvió en 2-metoxietanol para sustraer la fase orgánica que se encontrase en el gel.

**Sedimentación:** Se dejó reposar la solución a temperatura ambiente para eliminar el solvente debido a su volatilidad durante tres días.

**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  $ZrTiO_4$  en un intervalo de temperatura de 500, 600, 700, 800, 900 °C durante dos horas a cada temperatura.

## **2.4 Síntesis de $Zr(Ti_{0.9}Co_{0.1})O_4$ .**

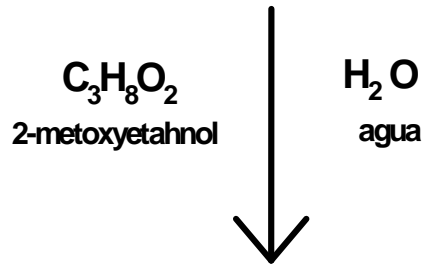
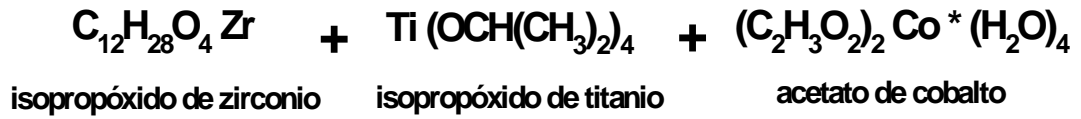
La síntesis de estos pigmentos se llevó a cabo mediante el método de sol-gel en solventes orgánicos. Se partió de alcóxidos metálicos.

### **2.4.1 Método de Preparación**

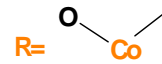
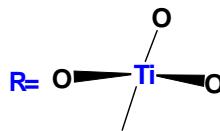
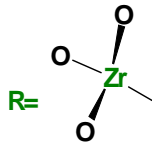
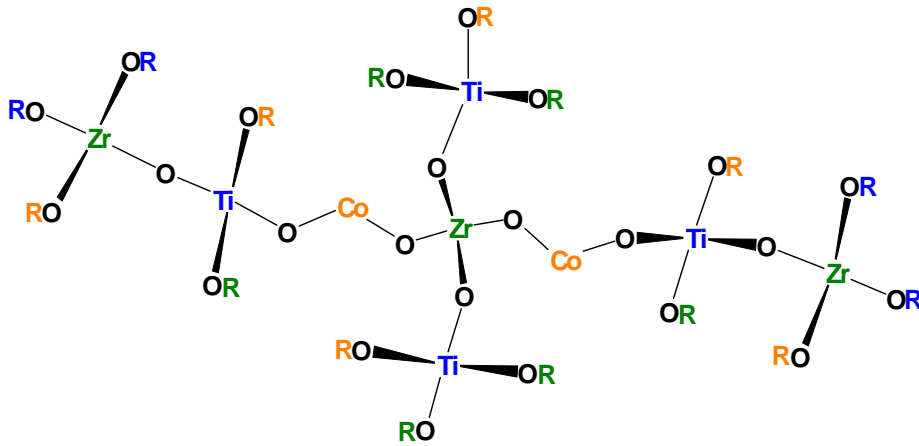
En esta parte de la investigación para preparar el titanio cobalto de zirconio se utilizaron los siguientes reactivos en forma líquida, Isopropóxido de zirconio al 70 % en peso, el Isopropóxido de titanio al 97 % en peso y acetato de cobalto en forma sólida (polvo); como solvente se utilizó 2-metoxietanol al 99 % de pureza.

**Mezclado:** Se mezclaron 5.7 ml de  $C_{12}H_{28}O_4Zr$ , 2.7 ml de  $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$  y 0.1 g de acetato de cobalto  $(C_2H_3O_2)_2Co \cdot 4H_2O$  disuelto en 20 ml de 2-metoxietanol).

Se efectuó una descomposición de los Isopropóxidos mediante la mezcla de acetato de cobalto  $(CH_3CO_2)_2Co$ , Isopropóxido de titanio (Ti Isp) y el Isopropóxido de zirconio (Zr Isp) a temperatura ambiente de acuerdo con la siguiente reacción.



gel polimérico



NANOPARTICULAS

**Agitación:** Se obtuvo un gel color morado el cual se precipitó con agua destilada, para sustraer los remanentes que se encontraron en el gel.

**Sedimentación:** Se dejó reposar la solución a temperatura ambiente para eliminar el solvente debido a su volatilidad durante tres días.

**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  $Zr(TiCo)O_4$  en un intervalo de temperatura de 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 °C durante dos horas a cada temperatura.

## **2.5 Síntesis de $Zr(Ti_{0.9}Ni_{0.1})O_4$**

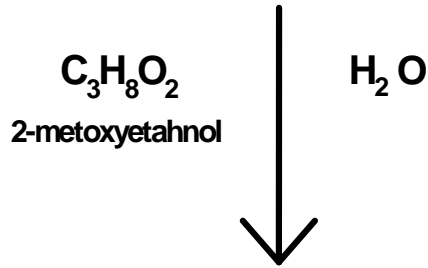
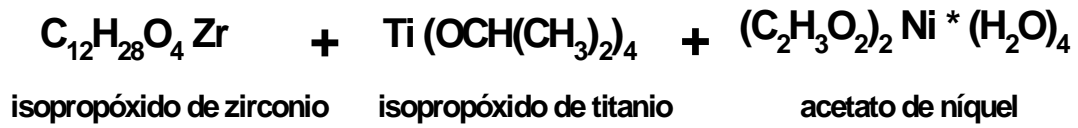
La síntesis de estos pigmentos se llevó a cabo mediante el método de sol-gel en solventes orgánicos. Se partió de alcóxidos metálicos.

### **2.5.1 Método de Preparación**

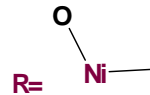
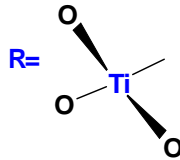
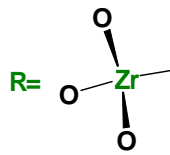
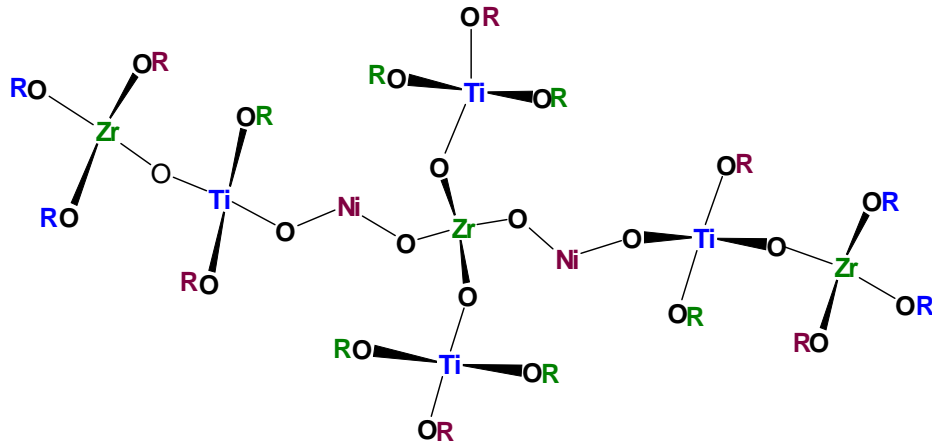
En esta parte de la investigación para preparar el titanio níquel de zirconio se utilizaron los siguientes reactivos en forma líquida, Isopropóxido de zirconio al 70 % en peso, el Isopropóxido de titanio al 97 % en peso y acetato de níquel en forma sólida (polvo); como solvente se utilizó 2-metoxietanol al 99 % de pureza.

**Mezclado:** Se mezclaron 5.7 ml de  $C_{12}H_{28}O_4$  Zr, 2.7 ml de  $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$  y 0.1 g de acetato de níquel ( $(C_2H_3O_2)_2Ni \cdot 4H_2O$  disuelto en 20 ml de 2-metoxietanol).

Se efectuó una descomposición de los Isopropóxidos mediante la mezcla de acetato de níquel ( $CH_3COONi$ ), Isopropóxido de titanio (Ti Isp) y el Isopropóxido de zirconio (Zr Isp) a temperatura ambiente de acuerdo con la siguiente reacción.



gel polimérico



NANOPARTICULAS

**Agitación:** Se obtuvo un gel color grisáceo el cual se precipitó con agua destilada, para sustraer los remanentes que se encontraron en el gel.

**Sedimentación:** Se dejó reposar la solución a temperatura ambiente para eliminar el solvente debido a su volatilidad durante tres días.

**Pulverizado:** El pulverizado se llevó a cabo una vez que el producto estaba 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  $Zr(TiNi)O_4$  en un intervalo de temperatura de 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 °C durante dos horas a cada temperatura.

## **2.6 Caracterización de las Estructuras Cristalinas mediante Difracción de Rayos X**

Los difractogramas de los compuestos se obtuvieron de un difractómetro de Rayos X D5000 marca Siemens, con radiación  $K\alpha$  de Cu ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) 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 difractómetro tiene incluido un software que tiene un banco de datos de difracción estándar con el cual se contrastan los difractogramas obtenidos experimentalmente, de los cuales se tomaron los datos requeridos para obtener el tamaño de partícula con la ecuación de Scherrer.

## **2.7 Determinación de Color mediante Uv-Visible**

Se obtuvieron los espectros UV-Visible de un espectrómetro HR 4000 Ocean Optics USB fibra óptica

## **2.8 Determinación de su Morfología mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)**

La morfología de las partículas se estudio a partir de la técnica de microscopía de 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.

## CAPÍTULO 3.

### Resultados y Discusión

#### 3.1 Pigmento (ZrTi)O<sub>4</sub>

##### 3.1.1 Difracción de Rayos X

La Figura 3.1 muestra el difractograma del pigmento (ZrTi)O<sub>4</sub> obtenido mediante la ruta de síntesis 1 cuya temperatura fue de 600 °C por 2 h. ya que a temperaturas menores se observó una estructura amorfa por medio de los difractogramas.

En el difractograma las reflexiones de color negro pertenecen a la muestra y las reflexiones de color verde corresponden al difractograma de (ZrTi)O<sub>4</sub> del banco de datos del difractómetro.

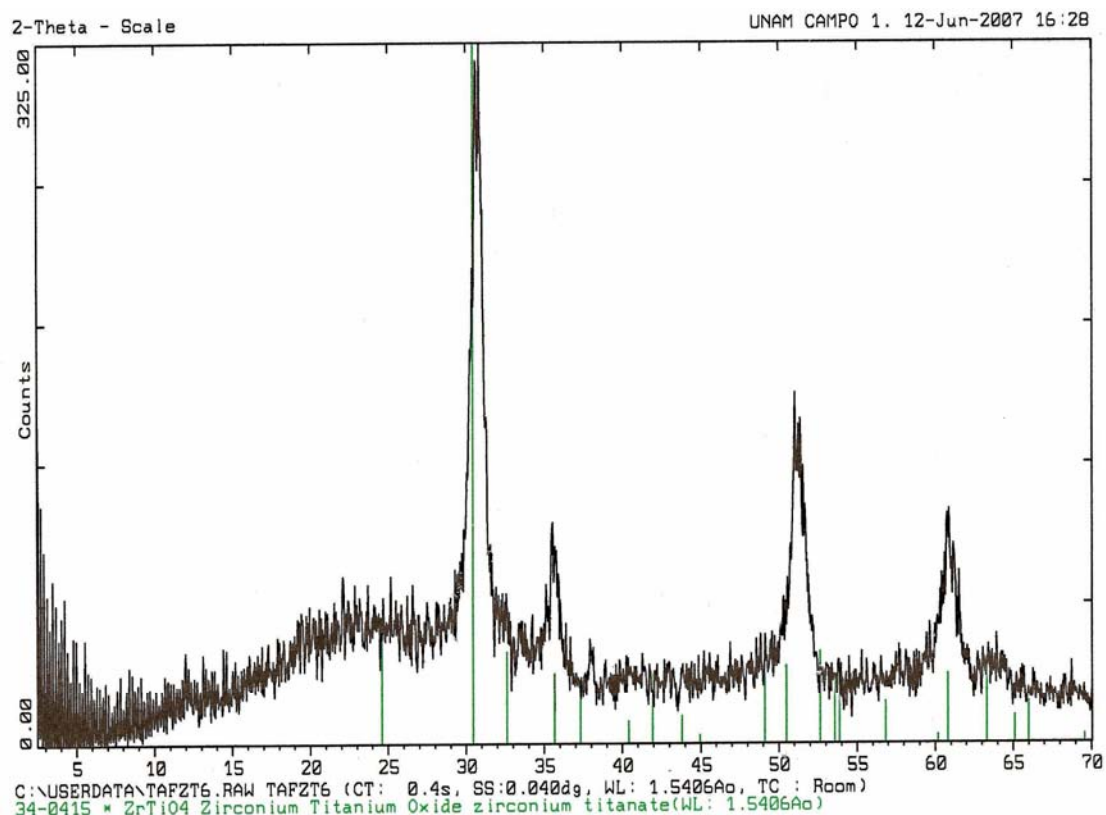


Figura 3.1 Difractograma de (ZrTi)O<sub>4</sub>. Obtenido a 600°C 2h

Se observa la formación del pigmento en fase única, es un polvo de color blanco, se identifica con número de tarjeta del ICDD 34-0415 y muestra una estructura cristalina ortorrómbica con grupo espacial Pnab (60) con los siguientes parámetros de red:

$$a = 5.0358 \text{ \AA}$$

$$b = 5.4874 \text{ \AA}$$

$$c = 4.8018 \text{ \AA}$$

### **3.1.2 Medición del Tamaño de Partícula**

Se calculó el tamaño de partícula utilizando la ecuación de Scherrer:

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

Donde:

t: diámetro del cristal.

$\lambda$ : longitud de onda de rayos X (1.5406 Å).

$\theta$ : ángulo de Bragg

$\beta$ : se obtiene de la formula siguiente ( $\beta = B - b$ )

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

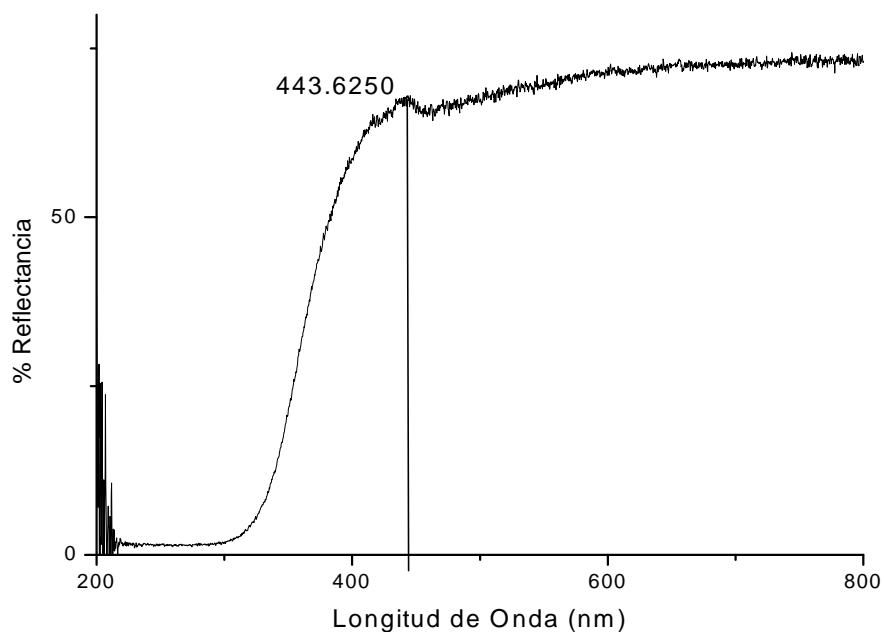
Para las difracciones correspondientes a los planos (1 1 1), (0 1 1), (0 2 0) y (1 2 2).

Obteniéndose un tamaño de partícula promedio de  $t = 8.29949$  nm.



### 3.1.3 Espectro UV-Visible Del Pigmento (ZrTi)O<sub>4</sub>

La Figura 3.2 muestra el espectro UV-Visible de (ZrTi)O<sub>4</sub>.

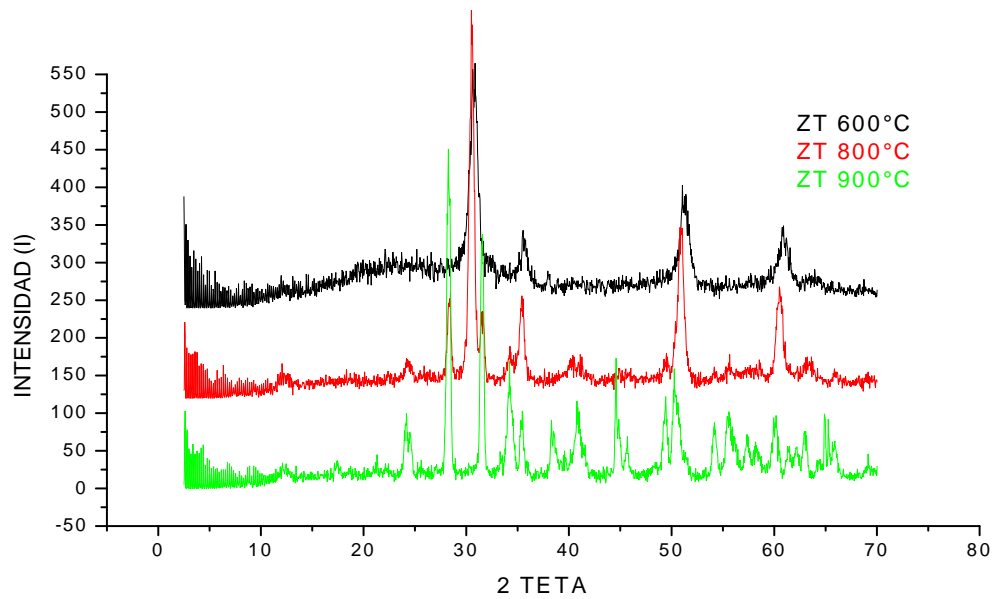


**Figura 3.2 Espectro UV-Visible del pigmento (ZrTi)O<sub>4</sub>.**

No se observan bandas de absorción ya que por ser de color blanco, la reflexión es casi total.

### 3.1.4 Estabilidad Térmica

A este pigmento se le hicieron pruebas de estabilidad térmica, como se muestra en la Figura 3.3.



**Figura 3.3 Difractogramas del pigmento (ZrTi)O<sub>4</sub> llevado a 700, 800. 900 °C por 2h.**

Se observa que mantiene su estructura cristalina de 600 a 800 °C presentaba un color blanco, el cual se mantuvo durante todas las pruebas térmicas hasta 900 °C (donde se observó, que cambió su estructura de ZrTiO<sub>4</sub> a ZrO<sub>2</sub>). Como se muestra en la Figura 3.4.

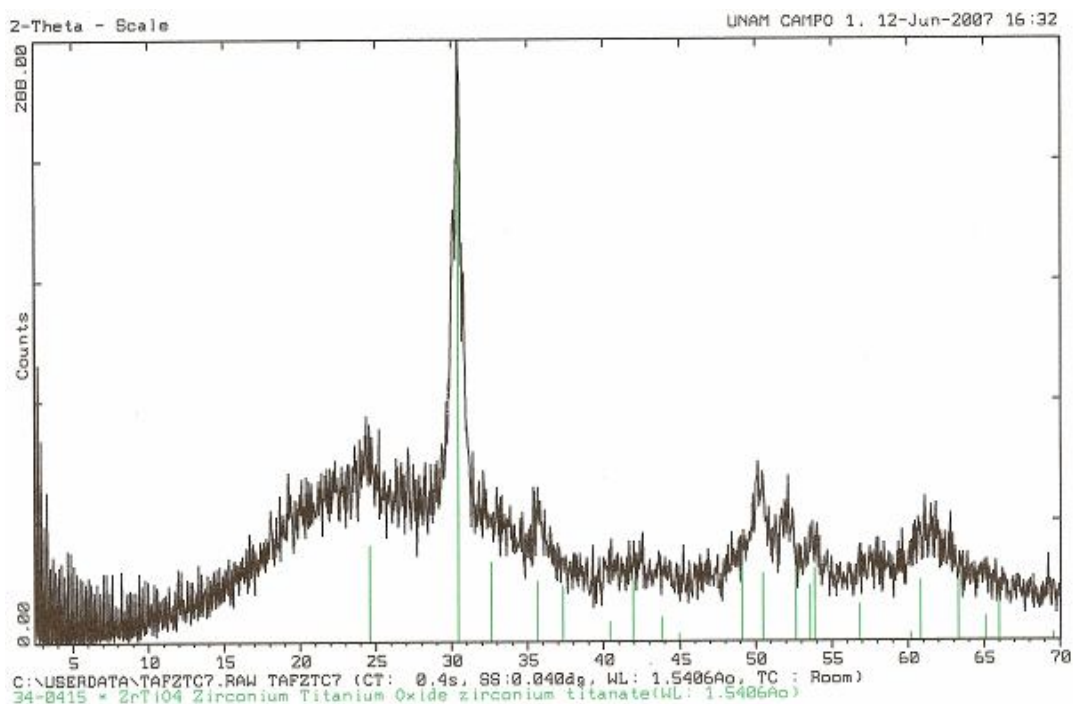


**Figura 3.4. Fotografía del pigmento (ZrTi)O<sub>4</sub> se puede apreciar su coloración blanca.**

## 3.2 Pigmento Zr(Ti<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)O<sub>4</sub>

### 3.2.1 Difracción de Rayos X

La Figura 3.5 muestra el difractograma del pigmento Zr(Ti<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)O<sub>4</sub> obtenido mediante la ruta de síntesis propuesta, a temperatura 700 °C por 2 h. En el difractograma las reflexiones de color negro pertenecen a la muestra y las reflexiones de color verde corresponden al difractograma de (ZrTi)O<sub>4</sub> del banco de datos del difractómetro.



**Figura 3.5 Difractograma de Zr(Ti<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)O<sub>4</sub>. Obtenido a 700°C 2h**

Se observa la formación del pigmento en fase única, es un polvo de color verde y se identifica con número de tarjeta del ICDD 34-0415, presenta la misma estructura que en la síntesis anterior y no se logra identificar el Co<sup>2+</sup> ya que se encuentra presente en mínima cantidad y no es posible identificarlo con esta técnica. Esto significa que el (ZrTi)O<sub>4</sub> se comporta como una solución sólida en la cual se han substituido iones Co<sup>2+</sup> por Ti<sup>4+</sup>

### 3.2.2 Medición del tamaño de partícula

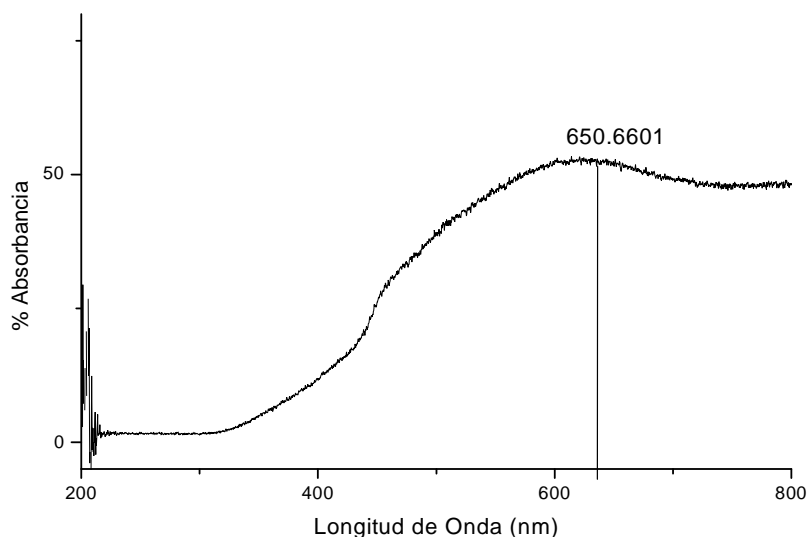
Se calculó el tamaño de partícula de la Ecuación de Scherrer:

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

Para las difracciones correspondientes a los planos (1 1 1), (0 1 1), (0 2 0) y (1 2 2).  
Obteniéndose un tamaño de partícula promedio de  $t = 6.636725$  nm.

### 3.2.3 Espectro UV-Visible del pigmento $Zr(Ti_{0.9}Co_{0.1})O_4$

La Figura 3.6 muestra el espectro UV-Visible de este pigmento

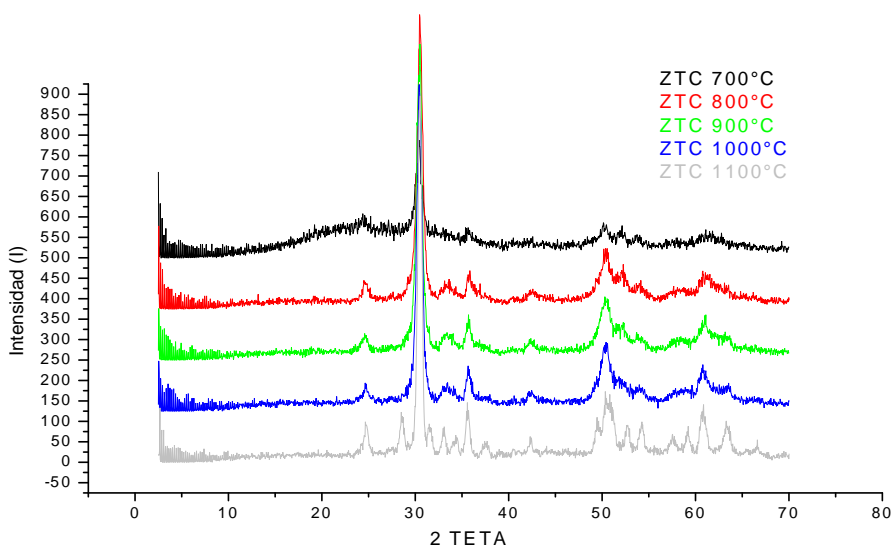


**Figura 3.6 Espectro UV-Vis del pigmento  $Zr(Ti_{0.9}Co_{0.1})O_4$**

Se pueden observar una banda de absorción localizada en 650.6601 nm, que corresponde a una transición electrónica de  $Co^{2+}$  ubicado en un sitio octaédrico, y que corresponde a una transición  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ .

### 3.2.4 Estabilidad Térmica

A este pigmento se le hicieron pruebas de estabilidad térmica, se llevó el polvo a 800, 900, 1000 y 1100°C por 2h, y se obtuvieron sus difractogramas como se muestra en la Figura 3.7



**Figura 3.7 Difractogramas del pigmento  $Zr(Ti_{0.9}Co_{0.1})O_4$  llevado a 700, 800, 900, 1000 y 1100°C**

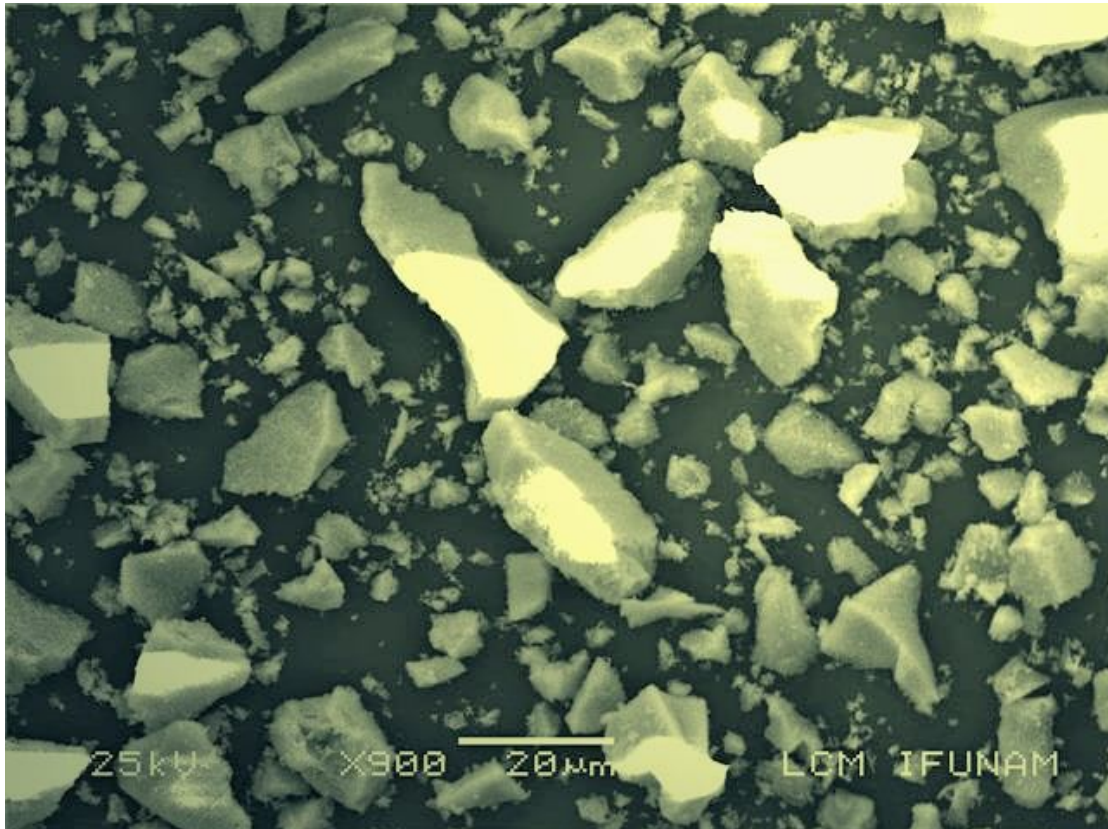
Se observa que mantiene su estructura cristalina, a 700°C presentaba un color verde intenso, el cual se fue haciendo más claro hasta un verde pastel a 900°C el cual se conservó hasta los 1100°C, como se muestra en la Figura 3.8



**Figura 3.8 Color final que muestra el pigmento  $Zr(Ti_{0.9}Co_{0.1})O_4$  después de las pruebas a diferentes temperaturas.**

### 3.2.5 Microscopia Electrónica de Barrido

En la figura 3.9 se aprecia la forma irregular que tomaron los cristales después de la formación del pigmento su aglomeración y la variación del tamaño de partícula.

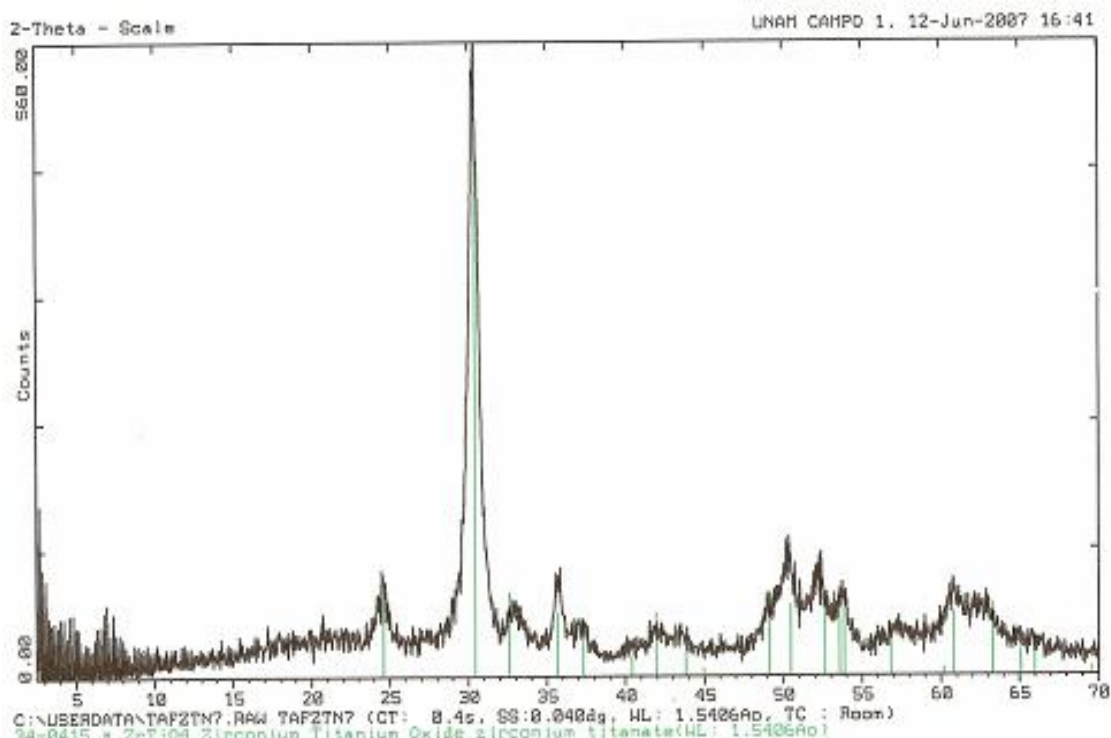


**Fig.3.9 Microscopia Electrónica de Barrido del pigmento  $Zr(Ti_{0.9}Co_{0.9})O_4$ .**

### 3.3 Pigmento Zr (Ti<sub>0.9</sub> Ni<sub>0.1</sub>)O<sub>4</sub>

#### 3.3.1 Difracción de Rayos X

La Figura 3.10 muestra el difractograma del pigmento Zr(Ti<sub>0.9</sub> Ni<sub>0.1</sub>)O<sub>4</sub> obtenido mediante la ruta de síntesis propuesta, a temperatura de 700 °C por 2 h. En el difractograma las reflexiones de color negro pertenecen a la muestra y las reflexiones de color verde corresponden al difractograma de (ZrTi)O<sub>4</sub> del banco de datos del difractómetro.



**Figura 3.10 Difractograma de Zr(Ti<sub>0.9</sub> Ni<sub>0.1</sub>)O<sub>4</sub> obtenido a 700°C 2h**

Se observa la formación del pigmento en fase única, es un polvo de color amarillo y se identifica con número de tarjeta del ICDD 34-0415, presenta la misma estructura que en la síntesis anterior y no se logra identificar el Ni<sup>2+</sup> ya que se encuentra presente en mínima cantidad y no es posible identificarlo con esta técnica. Esto significa que el (ZrTi)O<sub>4</sub> se comporta como una solución sólida en la cual se han substituido iones Ni<sup>2+</sup> por Ti<sup>4+</sup>.

### 3.3.2 Medición del tamaño de partícula

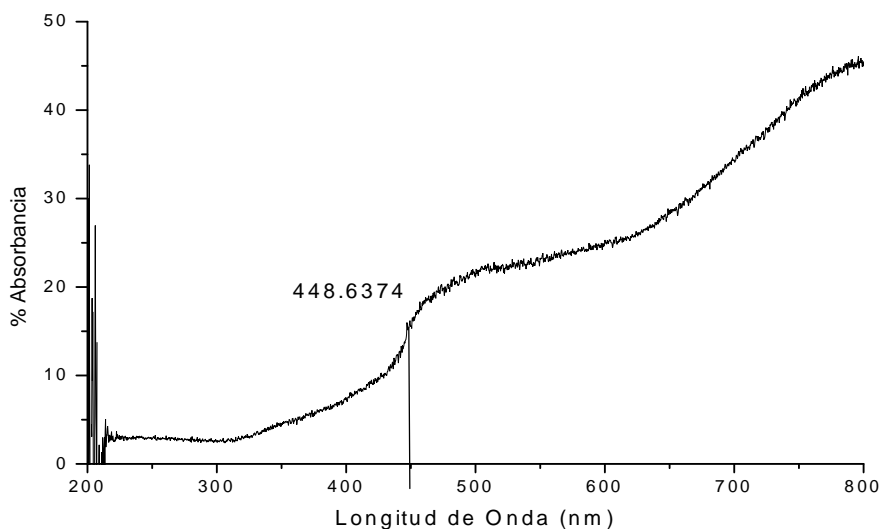
Se calculó el tamaño de partícula de la Ecuación de Scherrer:

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

Para las difracciones correspondientes a los planos (1 1 1), (0 1 1), (0 2 0) y (1 2 2), Obteniéndose un tamaño de partícula promedio de  $t = 7.170375$  nm.

### 3.3.3 Espectro UV-Visible del pigmento $Zr(Ti_{0.9}Ni_{0.1})O_4$

La Figura 3.11 muestra el espectro UV-Visible de este pigmento



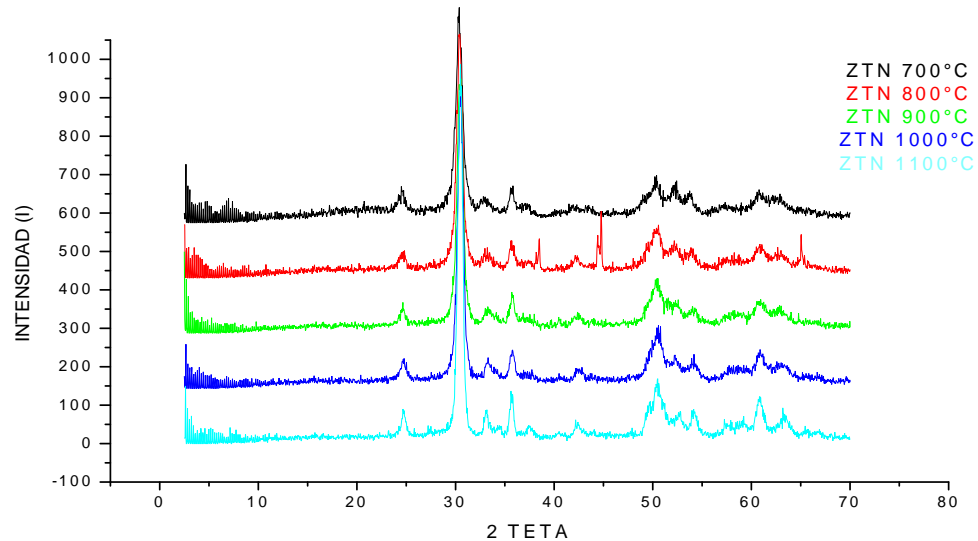
**Figura 3.11 Espectro UV-Visible del pigmento  $Zr(Ti_{0.9}Ni_{0.1})O_4$**

Se puede observar una banda de absorción ubicada en 448.6374 nm que corresponde a una de las transiciones electrónicas que presenta  $Ni^{2+}$  en sitio octaédrico, atribuible a una transición  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ .

### 3.3.4 Estabilidad térmica



A este pigmento se le hicieron pruebas de estabilidad térmica, se llevó el polvo a 800, 900, 1000 y 1100°C por 2h, y se obtuvieron sus difractogramas como se muestra en la Figura 3.12.



**Figura 3.12 Difractogramas del pigmento  $Zr(Ti_{0.9}Ni_{0.1})O_4$  llevado a 700, 800, 900, 1000, 1100 °C por 2h.**

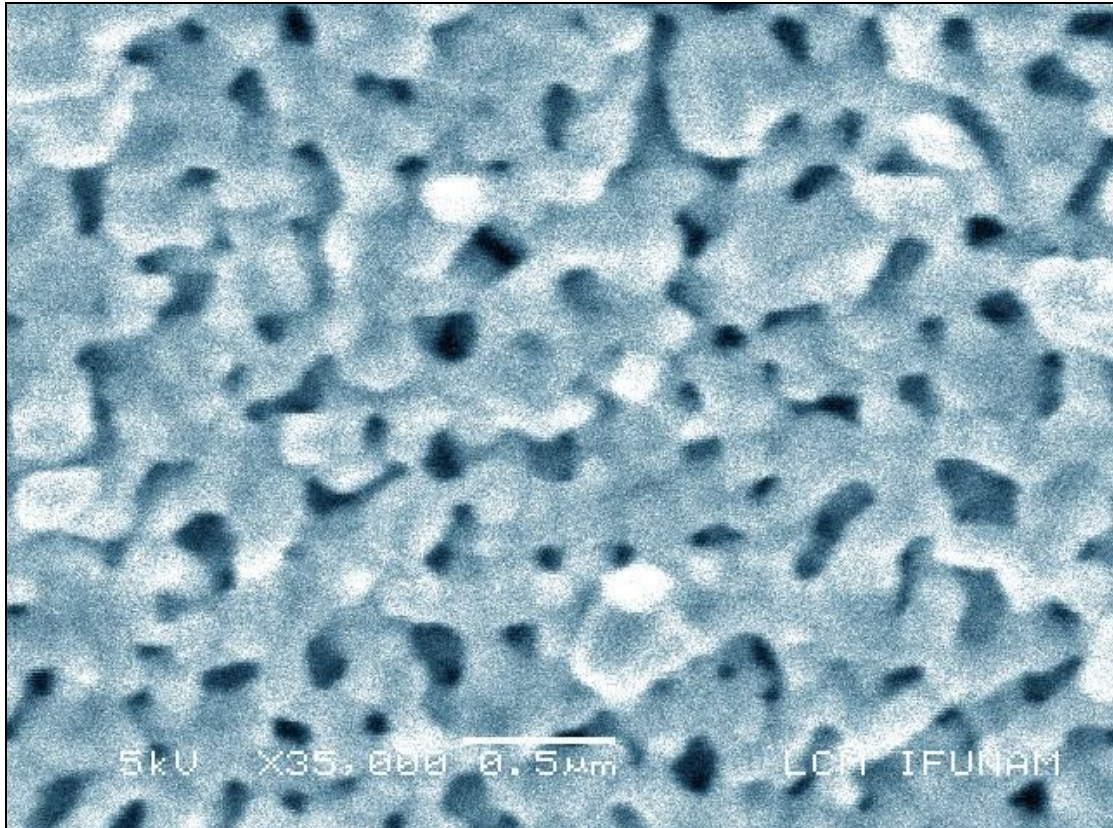
Se observa que mantiene su estructura cristalina, a 700°C presentaba un color amarillo intenso, el cual se fue haciendo más claro hasta un amarillo pastel a 900°C el cual se conservó hasta los 1100°C, como se muestra en la Figura 3.13



**Figura 3.13 Color que muestra el pigmento  $Zr(Ti_{0.9}Ni_{0.1})O_4$  después de las pruebas a diferentes temperaturas.**

### 3.3.5 Microscopia Electrónica de Barrido

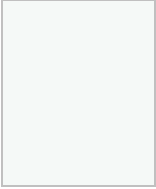


En la figura 3.14 se aprecia los cristales después de la formación del pigmento se muestra como las partículas están aglomeradas en forma básicamente irregular con una variación en el tamaño de partícula.



**Fig.3.14 Microscopia Electrónica de Barrido del pigmento  $Zr(Ti_{0.9}Ni_{0.1})O_4$ .**

**Los resultados de este trabajo se presentan en la siguiente tabla de resultados**

**TABLA DE RESULTADO DE COLORES**

<b>Pigmento</b>	<b>Temperatura de síntesis °C</b>	<b><math>\lambda_{\text{máx}}</math> de absorción (nm)</b>	<b>Estabilidad térmica °C</b>	<b>Color</b>	<b>Tamaño de partícula t(nm)</b>
(ZrTi)O <sub>4</sub>	600	443.6250	800		8.29949
Zr(Ti <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>4</sub>	700	515.6374	1100		6.636725
Zr(Ti <sub>0.9</sub> Ni <sub>0.1</sub> )O <sub>4</sub>	700	614.6601	1100		7.170375

## Conclusiones

- Se lograron sintetizar los pigmentos nanoestructurados:  $\text{ZrTiO}_4$  ( $t = 8.29949 \text{ nm}$ ),  $\text{Zr}(\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_4$  ( $t = 6.636725 \text{ nm}$ ) y  $\text{Zr}(\text{Ti}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_4$  ( $t = 7.170375 \text{ nm}$ ), en tamaños de nanopartículas.
- Se logró comprobar que el método de sol-gel partiendo de alcóxidos metálicos es un buen método para sintetizarlos.
- La temperatura de síntesis fue de  $700^\circ\text{C}$  mucho menor que la requerida en la síntesis de los pigmentos comerciales de titanato de zirconio, mediante reacción en estado sólido que es de  $1300^\circ\text{C}$ .
- Los tres pigmentos se obtuvieron en fase única es decir no se detectaron impurezas.
- No presentan formas homogéneas las partículas.
- Los colores desarrollados en  $\text{Zr}(\text{Ti}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_4$  y  $\text{Zr}(\text{Ti}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_4$  se mantuvieron estables hasta  $1200^\circ\text{C}$ .
- Debido a la baja concentración de los dopantes (níquel y cobalto) no fue posible identificarlos mediante difracción de rayos X, y fue necesario utilizar espectroscopia Uv- Visible.

Por lo tanto podemos concluir que la hipótesis planteada al inicio se cumple y es satisfactoria ya que se logro caracterizar y sintetizar los pigmentos  $\text{ZrTiO}_4$ ,  $\text{Zr}(\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_4$  y  $\text{Zr}(\text{Ti}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_4$ .

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Buxbaum, Gunter. "Industrial Inorganic Pigments". Editorial Wiley, 1998. 2da edición.
- [2] [http://www.cibernetia.com/tesis\\_es/Ciencias\\_Tecnológicas/Tecnología\\_De\\_Materiales/Materiales\\_Cerámicos/1](http://www.cibernetia.com/tesis_es/Ciencias_Tecnológicas/Tecnología_De_Materiales/Materiales_Cerámicos/1).
- [3] [http://www2.dipc.es/organism/ceramica/web\\_ipc/es/t070000.htm](http://www2.dipc.es/organism/ceramica/web_ipc/es/t070000.htm).
- [4] K. Tabe, Solid Acids and Bases: Their Catalytic Activity, Accademic Press, New Cork, 1970.
- [5] F.j. Parker, j. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 929-932.
- [6] D.A. Chang. P. Lin, T. Tseng, J. Appl. Phys. 77 (1995) 4445-4447.
- [7] M.K. Jain, M.C. Bhatnagar, G.L. Sharma, Sena. Actuators, B 55(1999) 17-25
- [8] B.V. Cockeram, D.P. Measures, A.J. Mueller, Thin Solid Films 355-356 (1999) 17-25
- [9] K. Wakino, K. minai, H. Tamura, J. Am. Ceram. Soc 67 (1984) 278-281.
- [10] A.J. Moulson, J.M: Herbert, Electroceramics, Chapman & Hall, New York, 1990.
- [11] M. Leoni, M Viviani, G. Battilana, A.M. Fiorello, M. Viticoli, J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) 1739-1741.
- [12] S. Hirano, T. Hayashi, A. Hattori, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 1320-1324

- [13] PFIZER, US 3,498,783 (1967), (H. S. Greiner).
- [14] M. Daturi, A. Cremona, F. Millella, G. Busca, E. Vogna, J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998) 1079-1087.
- [15] J.A. Navio, F.J. Marchena, M. Macias, P.J. Sánchez-Soto, P. Pichat, J. Mater. Sci. 27 (1992) 2463-2467.
- [16] SAKAI CHEMICAL INDUSTRIES, US 4,202,871 (1980), (S. Hund).
- [17] Bayer, DE 12 66 997 (1959), (W. Abeck, F. Hund).
- [18] IMAOKA, Y. UMEKI, S., KUBOTA, Y., TOKUOTA, Y., IEEE Trans. Magn. **MAG**-14(1978), pag. 649.
- [19] A. Cocco, G Torriano, Ann. Chim. (Rome) 55 (3) (1965) 153 – 163.
- [20] A. E. Mchale, R. S. Roht, J. Am. Ceram. Soc. 66 (2) (1983) C18 – C20.
- [21] U. Troitzsch, D. J. Ellis, Eur. J. Miner. 16 (2004) 577 – 584.
- [22] A. E. Mchale, R. S. Roht, J. Am. Ceram. Soc. 66 (11) (1986) 827 – 832.
- [23] R. Christoffersen, P.K. Davies, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 563 – 569.
- [24] Y. Park, Y. Kim, Mater. Res. Bull. 31(1996) 7 – 15.
- [25] A. Willgalis, H. Hartl, Z. Kristall. 164 (1983) 59 – 66.
- [26] R. E. Newnham, J. Am. Ceram. Soc. 50 (1967) 216.

- [27] F. Hund, Z. Anor. Allg. Chem. 525 (1985) 221 – 229.
- [28] P. Escribano López. J. B. Carda Castello. C.E. Cordoncillo, Esmaltes y pigmentos cerámicos, Faenza Editrice Iberica, 2001, p 300.
- [29] West, Anthony R. "Solid State Chemistry and its applications". Editorial Wiley & Sons 1990 cuarte edition.
- [30] Caterine E. Housecroft and Alan G. Sharpe. Inorganic Chemistry ED. Prentice Hall Año 2001, Edimburgo Inglaterra.
- [31] P.A. Cox (1992) Transition Metal Oxides Clarendon Press.
- [32] R.G. Burns (1970) Mineralogical Applications of crystal field theory Cambridge University Press.
- [33] [http://cabierta.uchile.cl/libros/r\\_acevedo/parte3/](http://cabierta.uchile.cl/libros/r_acevedo/parte3/)
- [34] [http://www.fq.uh.cu/dpto/qi/q\\_inor\\_2\\_web/Complejos/TCC1.htm](http://www.fq.uh.cu/dpto/qi/q_inor_2_web/Complejos/TCC1.htm)
- [35] Christie R. "La química del color"; Ehingen, Alemania, 1999.
- [36] Fiedler H. J.; Rössler, H. J. "Spurenelemente in der Umwelt"; Enke Verlag, Stuttgart, 1988.
- [37] 3M, US 3,573,980 (1968), (W. D. Haller, R.M. Colline).
- [38] KRINDER, M. et. al., IEEE Trans. Magn. **MAG-23** (1987), pag. 45.
- [39] PIGMENTAN LTD., pigmentan Company Information, Ramat- Gan, Israel 2004.

[40] SMITH, A., *Inorganic Primer Pigments, Federation Series on Coating Thechnology*, Philadelphia, PA 1988, pag.7.

[41] PFAFF, G., *High Performance Pigments* (Ed.: Smith, H. M., Wiley-VCH, Weinheim 2002, pag.77).

[42] HÖPPE, H. A., LUTZ, H., MORRYS P., SCHNICK, W., SEILMEIER, A., *J. Phys. Chem. Solids* 61, (2000), p. 2001.

[43] NL INDUSTRIES, US 4,386,059 (1983), (W. Reichert, et. al.)

[44] BUCKMAN, US 3,060,049 (1962), (S. J. Buckman, et. al.)

[45] <http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanociencia.htm>

[46] Harrison M.,Edward." *In metallic and Nonmetallic Status*", Addison Wesley, 1972.

[47] Endriß, H.; Haid, M. Kunststoffe schwermetallfrei einfärben? Kunststoffe 1992,

[48] Römpps Chemie-Lexikon. "Titandioxid", 9. Auflage; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1992.

[49] EUCLID Data Sheet, Titanium dioxide.

[50] Definitions: ISO 275; RAL 844; C 2, C 3 1974; ISO-DP 9238 1992.

[51] Brown, H. E. "Zinc Oxide – Properties and Applications"; ILZRO, Nueva York, 1976.

[52] CEFIC brochure, "Zinc oxide: A chemical raw material of prime importance, essential to your health".



[53] Vahrenkamp, H. "No life without Zinc"; Paper presented for "Zinc Day", 1994.

[54] HEDSET 1314132, Zinc oxide, 1994.

[55] Merian, E. "Metalle in der Umwelt"; VCH, Weinheim, 1994.

[56].Bhosale C.H., Kambale A.V., Structural, Optical and electrical properties of chemically sprayed CdO thin films, Materials Science and Engineering, Vol. 122, 2005.

[57] Klabunde J. Kenneth, Nanoescale Materials in Chemistry, Jonh Wiley, 2001.

[58] WEYNE PIGMENT CORP, US 6,139,610. 2000, (J. Sinko.)

[59] Feldheim Daniel L., Metal nanoparticles, synthesis, characterization, and applications, M. Dekker, New York, 2002.

[60] Hench L., Ulrich D. "Science of Ceramics Chemical Processing". Wiley, Nueva York, 1986.

[61] West,. A."Solid State Chemestry and Its Applications". Wiley. Estados Unidos, 1990.

[62] Dunt, T. "The Visible and Ultraviolet Spectra of Complex Compounds". DCMA, Estados Unidos, 2000

[63] Kubella, P. Munk, F. "Tech Physic". Vol 12.

[64] Armour Research Foundation, US 2694,656(1947), (M. Camras).

[65] Bayer, DE 10 61 760 (1957), (F. Hund).

- [66] EMI, GB 765464 (1953), (W. Soby).
- [67] BASF, DE 12 04 644 (1962), (W. Balz, K. G. Malle).
- [68] Kiyama, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47 (1974), p.1646.
- [69] Toda, GB 1212126.
- [70] VEB, ELEKTROCHEMISCHES KOMBINAT, Bitterfeld, DD 48 590 (1965), (W. Baronius, F. Henneberger, W. Geidel).
- [71] GLAUSCH, R., KIESER, M., MAISCH, R. PFFAF, G., WEITZEL, J., *Special Effect Pigments* Vincentz Verlag, Hannover, 1998
- [72] F.A.Cotton y G.Wilkinson, *Química Inorgánica*, 1982 Ed.Limusa p.201-220.
- [73] BUCKMAN, US 3,060,049 (1962), (S. J. Buckman, et. al.)
- [74] DEXTER, D. L., *J. Chem. Phys.* 21, (1953). pag.836.
- [75] RODRIGUEZ, A.B. J., *Die Farbe* 37,1(1990), p. 65.
- [76] TALAPIN, D. V., ROGACH, A.L., KORNOWSKI, A., HASSE, M., WELLER, H., *Nano lett.* 4, (2001). p.207.