



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**Obtención de nanopigmentos cerámicos
amarillos a base de zirconia**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A:
TANIA MONTSERRAT TREJO URIBE

ASESORA:
DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2020



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 CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

DINAM
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN
ASUNTO: VOTO APROBATORIO



M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de Tesis.**

Obtención de nanopigmentos cerámicos amarillos a base de zirconia.

Que presenta la pasante: **Tania Montserrat Trejo Uribe**

Con número de cuenta: **414070758** para obtener el Título de la carrera: **Ingeniería Química**

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

ATENTAMENTE

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 04 de Diciembre de 2019.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	
VOCAL	M.C. Gilberto Atilano Amaya Ventura	
SECRETARIO	M.C. Claudia Gutiérrez Castillo	
1er. SUPLENTE	Q. Delfina Rojas Rosales	
2do. SUPLENTE	Dr. Julio César Morales Mejía	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

LMCF/javg

AGRADECIMIENTOS

A **la UNAM** por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de licenciatura en la Máxima Casa de estudios de México.

Al **proyecto PAPIME PE 102219** por permitir la realización de este proyecto de tesis.

A **los miembros del jurado** por sus consejos durante este proyecto.

Dra. Ana Leticia por su apoyo, paciencia y consejos durante todo este proyecto.

A **mis padres** por el apoyo, paciencia y cariño durante esta travesía, porque no es un logro únicamente mío también es de ellos. Porque sin su apoyo esto no sería posible.

A **Paulina** por todo el apoyo y consejos que me ha dado durante esta ardua travesía.

A **Daniel** por todas las experiencias vividas, tanto buenas como malas, por ayudarme a ser una mejor persona, por la relación tan bonita que tuvimos, pero sobre todo por su amistad y apoyo.

A **Eduardo** por tantos años de amistad, por siempre creer en mí, por darme ánimos cada que sentía que ya no podía, porque amistades como la suya pocas por eso y mucho más.

A **Eli** porque llegó a mi vida cuando más lo necesitaba, por su apoyo y siempre impulsarme a salir adelante y por su bonita amistad.

A **Alan** por absolutamente todo el apoyo que me brindó cuando más lo necesitaba, porque ni los años, ni la distancia acabaron con nuestra amistad.

A **Mitzi, Diana, Iris, Aranza, Charly, Luis Carlos** muchas gracias por su amistad, por las risas, las experiencias, el apoyo, el tiempo y por todo lo que hacen por mí.

Al **equipo de Tocho de IQ, a las chicas y al Coach Ricardo**, por todo lo que me enseñaron, porque era mi escape cuando peor me sentía, porque con ellas aprendí a ser mejor persona, a trabajar en equipo, a creer en mí, a ser disciplinada, porque son de las mejores personas que he conocido y es la mejor experiencia que he vivido.

A **Betty** por ser una mujer increíble a la cual admiro mucho, por ser una de mis profesoras favoritas, porque gracias a ella encontré una nueva pasión, por incluso ser una gran concejera.

Profesor Carlos Orozco por ser un profesor increíble, pero sobre todo por darse el tiempo de escucharme, aconsejarme y apoyarme, por creer en mí.

Maestra Georgina por ser una inspiración durante mi trayecto académico, por sus palabras de apoyo, y por su sabiduría.

A **mis tías** por todo su apoyo y su particular manera de motivarme.

“Por mi raza hablará el espíritu”.

ÍNDICE

RESUMEN.....	8
CAPÍTULO I.....	9
ANTECEDENTES.....	9
1.1 Nanociencia y nanotecnología.....	9
1.1.1 Aplicaciones de las nanopartículas.....	10
1.2 Pigmentos cerámicos.....	11
1.2.1 Historia de los pigmentos cerámicos.....	12
1.2.2 Propiedades físicas y químicas.....	15
1.2.2.1 Composición química.....	15
1.2.2.2 Estructuras cristalinas.....	16
1.2.2.3 Tamaño de partícula.....	18
1.2.3 Clasificación.....	18
1.2.3.1 DCMA.....	21
1.2.4 Producción.....	21
1.2.5 Riesgos ambientales.....	23
1.3 Pigmentos amarillos.....	25
1.3.1 Pigmentos amarillos conocidos.....	25
1.3.2 Pigmentos amarillos comerciales.....	26
1.4 Color.....	27
1.4.1 Desarrollo del color.....	29
1.4.2 Teoría de Campo Cristalino.....	30
1.4.3 Transiciones Electrónicas.....	31
1.5 Propiedades físicas y químicas del ZrO_2	33
1.6 Propiedades físicas y químicas del Ce^{3+}	35

1.6.1 Elementos de tierras raras (ETR)	36
1.7 Soluciones sólidas	39
1.8 Métodos de preparación de soluciones sólidas	39
1.8.1 Método de sol-gel	41
1.8.1.1 Método sol-gel partiendo de alcóxidos.....	41
1.8.2 Método de reacción en estado sólido.....	42
1.9 Técnicas de caracterización de sólidos.....	44
1.9.1 Difracción de rayos X polvos.....	45
1.9.1.1 Rayos X.....	45
1.9.1.1.1 Ecuaciones de Laue	46
1.9.1.1.2 Ley de Bragg	47
1.9.1.2 Método de difracción de rayos X.....	48
1.9.3 Método CIE.....	52
1.9.3.1 El diagrama de cromaticidad CIE	52
1.9.4 Métodos de microscopía electrónica de transmisión	54
1.9.4.1 TEM a resolución atómica.....	55
CAPÍTULO II.....	57
DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	57
2.1 Hipótesis	57
2.2 Objetivos.....	57
2.2.1 Objetivo general.....	57
2.2.1 Objetivos particulares	57
2.3 Diseño experimental.....	58
2.4 Materiales y equipos	58
2.5 Preparación de los pigmentos.....	60

2.5.1 Síntesis del $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ para $x= 0.3, 0.5$ y 0.7 mediante el método de sol-gel.....	60
2.5.2 Síntesis del $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ para $x= 0.3, 0.5$ y 0.7 mediante el método de reacción en estado sólido	61
2.6 Caracterización de los pigmentos.....	62
2.7 Aplicación de los pigmentos en piezas de porcelana	63
CAPÍTULO III	64
Capítulo 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	64
3.1 Resultados obtenidos de la síntesis de $ZrO_2:Ce^{3+}$ utilizando el método de sol-gel	64
3.1.1 Patrones de difracción de rayos X	64
3.1.2 Determinación del tamaño de cristalito.....	68
3.1.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.....	68
3.1.4. Espectros de absorción de UV-Visible obtenidos por el método de reflectancia difusa.....	69
3.2.4 Determinación de los parámetros colorimétricos por el método de CIE	70
3.1.5 Aplicación del pigmento sobre porcelana.....	71
3.2 Resultados obtenidos de la síntesis de $ZrO_2:Ce^{3+}$ utilizando el método de reacción en estado sólido.....	73
3.2.1 Patrones de difracción de rayos X	73
3.2.2 Determinación del tamaño de cristalito.....	74
3.2.3 Espectros de absorción.....	75
3.2.4 Determinación de los parámetros colorimétricos por el método de CIE	76
3.2.5 Aplicación del pigmento en porcelanas.....	77
3.3 Resultados finales	79

CONCLUSIONES	80
BIBLIOGRAFÍA	82
ANEXOS	88
Anexo 1. Cálculos estequiométricos para la obtención de los pigmentos	88
Anexo 2. Tarjetas de datos cristalográficos	90

RESUMEN

Los pigmentos cerámicos son de naturaleza inorgánica y se caracterizan por impartir color a diferentes materiales sin disolverse en ellos. Deben presentar una gran estabilidad química y mantenerse estables tanto en ambientes ácidos como alcalinos. Pero la propiedad más importante que deben poseer es una alta estabilidad térmica; es decir, deben mantener estable su composición química y su color a temperaturas mayores a 1400°C.

Generalmente los pigmentos son óxidos, sulfuros, cromatos, silicatos y fosfatos, los cuales se sintetizan a partir de reacciones en estado sólido a muy altas temperaturas, obteniendo polvos cuyas dimensiones se encuentran entre 1 - 20 μm .

Con el advenimiento reciente de la nanotecnología, y su impacto en las diferentes áreas de las ciencias naturales y sociales, se decidió sintetizar y caracterizar pigmentos cerámicos en el régimen de nanoescala (1-100 nm) basados en soluciones sólidas de óxidos de metales de transición. Los pigmentos nanoestructurados presentan una gama de colores diferentes y en algunos sistemas se logra una mejor estabilidad térmica.

El color de un pigmento se atribuye a su estructura cristalina, a los átomos o iones que la integran y a la absorción de la radiación visible, la cual se asocia con las transiciones electrónicas. Tomando en consideración que muchos de los pigmentos comerciales presentan altos índices de toxicidad, debido a la presencia de metales pesados, en este trabajo se presenta la síntesis de pigmentos amigables con el medio ambiente.

En este trabajo de tesis se llevó a cabo la síntesis y caracterización de nanopigmentos cerámicos amarillos a partir de ZrO_2 dopado con Ce^{3+} , empleando dos métodos de síntesis: el método sol-gel y el método de reacción en estado sólido. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron difracción de rayos X, espectroscopía de UV-Visible y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, mientras que el color de los pigmentos se determinó utilizando el método de CIE. Y por último, para determinar el desempeño de estos nanopigmentos se aplicaron sobre piezas de porcelana.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 Nanociencia y nanotecnología

La Nanociencia es el estudio de los procesos fundamentales que ocurren en estructuras formadas por nanopartículas que se definen como aquellas en las cuales al menos una de sus dimensiones es menor a 100 nm. Por otra parte, la nanotecnología se refiere a la meta tecnológica de manipular en forma precisa los átomos y moléculas para la fabricación de productos a microescala.

En materiales donde existe una fuerte unión química, la deslocalización de los electrones de valencia puede ser extensa, y el grado de deslocalización puede variar con el tamaño del sistema. Este efecto puede conducir a diferentes propiedades químicas y físicas. Se ha demostrado que una gran cantidad de propiedades dependen del tamaño de dichas partículas a nanoescala, incluidas las propiedades magnéticas, las propiedades ópticas, los puntos de fusión, los calores específicos y la reactividad de la superficie. Además, cuando tales partículas ultrafinas se consolidan en sólidos de macroescala, estos materiales, a veces, presentan nuevas propiedades. Estos cambios en las propiedades de compuestos al presentarse en nanoescala, pueden ser observados en los metales y los cerámicos [1].

Como el campo de materiales nanoestructurados ha evolucionado, muchos términos, relativamente nuevos, han sido utilizados, por lo que es importante presentar dos definiciones de gran importancia dentro de este trabajo de tesis.

Entendemos que un *Nanocristal* es un cristalito formado por varias celdas unitarias, mientras que una *Nanopartícula*, o *Partícula*, está formada por varios cristalitos [2].

En la *Figura 1.1* se muestra un ejemplo de nanocristales de platino con un tamaño de 200 nm.

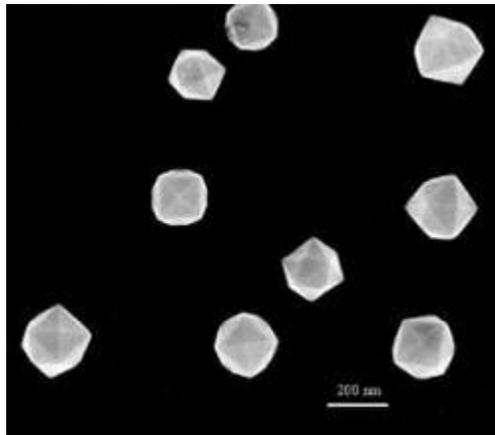


Figura 1.1. Nanocristales de platino [3].

1.1.1 Aplicaciones de las nanopartículas

En el presente trabajo de tesis se utilizaron nanopartículas cerámicas obtenidas a partir de metales, por lo que a continuación se presentan algunas de las aplicaciones más conocidas de las nanopartículas metálicas:

Electrodos (baterías/celdas de combustible)

Las nanopartículas metálicas son componentes esenciales de los catalizadores en la conversión electroquímica de energía y en los dispositivos de almacenamiento, incluyendo las celdas de combustible, baterías metal-aire y sistemas de separación de los elementos del agua [4].

Catalizadores

Las nanopartículas bimetálicas se han establecido como una clase importante de catalizadores. Estos catalizadores en ciertos casos presentan una mejor actividad catalítica en comparación con sus homólogos monometálicos debido a sus estructuras superficiales modificadas [5].

Administración de fármacos basada en nanopartículas

Una aplicación prometedora en el campo de la nanomedicina es la administración dirigida de fármacos usando nanopartículas magnéticas que se llevan al tejido por medio de un campo magnético externo. Los materiales más comúnmente utilizados en la administración magnética de fármacos contienen nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos [6].

Celdas solares

Los nanomateriales plasmónicos pueden ofrecer vías prometedoras para abordar las limitaciones intrínsecas del rendimiento de las celdas solares orgánicas convencionales [7].

Cerámica

La compresión de partículas cerámicas a nanoescala produce objetos sólidos más flexibles, debido a la multitud de límites de grano que existen. Después de un mayor desarrollo de técnicas de compresión, de modo que se puedan preparar materiales no porosos altamente densificados, estas nuevas materias pueden encontrar usos como reemplazo de metales en muchas aplicaciones [8].

1.2 Pigmentos cerámicos

Los pigmentos cerámicos son polvos finos de naturaleza inorgánica con un tamaño de partícula inferior a 30 μm , sirven para brindar color a materiales cuyos procesos de manufactura involucran temperaturas elevadas, mayores a 900°C, tales como: productos cerámicos, vidrio, plásticos, refractarios, recubrimientos, papel, hule, cemento, porcelana, tintas impresoras, cosméticos, marcadores, etcétera.

Generalmente los pigmentos se forman a partir de óxidos, sulfuros, cromatos, silicatos y fosfatos, que se sintetizan a partir de reacciones en estado sólido a muy altas temperaturas, y se obtienen polvos cuyas dimensiones se ubican entre 1 -30 μm .

Los pigmentos deben ser insolubles en el medio aplicado; es decir, deben colorear sin disolverse. Son utilizados dependiendo de su coloración, propiedades protectoras y propiedades magnéticas. La *Figura 1.2* muestra ejemplos de polvos de pigmentos cerámicos.



Figura 1.2. Ejemplos de pigmentos cerámicos [9].

Los pigmentos pueden ser caracterizados por su composición química y por sus propiedades ópticas o técnicas. El color de un pigmento se atribuye a su estructura cristalina, a los átomos o iones que la integran y a la absorción de la radiación visible, la cual se asocia a transiciones electrónicas [10].

1.2.1 Historia de los pigmentos cerámicos

Los pigmentos inorgánicos de origen natural fueron conocidos en la prehistoria. Hace 60,000 años, el ocre natural era utilizado como material colorante. Mientras que las pinturas encontradas en las cavernas en el sur de Francia, norte de España y norte de África fueron realizadas hace 30,000 años por personas de la prehistoria quienes utilizaron carbón, ocre, magnesio café y arcillas como material colorante. En la era neolítica algunos pigmentos aparecieron en las antiguas cerámicas chinas, *Figura 1.3*, así como en la arquitectura islámica.

Alrededor del año 2000 a.C., el ocre natural era quemado, y en ocasiones mezclado con minerales de magnesio, para producir pigmentos rojos, morados y negros para cerámicos. Las técnicas de pintura, esmalte, vidrio y tintura alcanzaron un avanzado estado de desarrollo en Egipto y Babilonia.



Figura 1.3. Antigua porcelana china [11].

Los nuevos descubrimientos en el campo de los pigmentos ocurrieron durante el comienzo del renacimiento. Mientras que la industria de los pigmentos inició en el siglo XVIII con productos como el azul Berlín (1704), azul cobalto (1777), verde de Scheele y amarillo cromo (1778). En el siglo XIX, el ultramarino, verde de Guignet, pigmentos de cobalto, pigmentos de óxido de hierro y pigmento de cadmio fueron obtenidos en una rápida sucesión. En el siglo XX los pigmentos se convirtieron en objetos importantes de investigación científica.

En las últimas décadas, los pigmentos sintéticos como: rojo cadmio, azul manganeso, rojo molibdeno y mezclas de óxidos con bismuto salieron al mercado. El dióxido de titanio con anatasa o estructuras de rutilo, y el óxido de zinc acicular se introdujeron como nuevos pigmentos. Los pigmentos brillantes (efecto metálico, perla/brillo y pigmentos de interferencia) han adquirido una gran importancia en los últimos años [12].

Por otro lado, en México la civilización que más aportó en materia colorante fue la cultura Maya; por ejemplo, en una bóveda de Chiapas, Bonampak, en la amplia paleta cromática usada por los pintores de Bonampak se encuentran hasta 28 mezclas de pigmentos que reflejan distintas cualidades del mundo natural. En 23 sitios del área maya se han encontrado pigmentos que pertenecen a distintas tradiciones de color, donde los pigmentos clave son el azul y el verde mayas.

El *azul*. Este color representa uno de los grandes avances tecnológicos de Mesoamérica. Es un complejo orgánico-inorgánico estable y no un mineral natural. Los azules llamados "mayas" se fabricaban al fijar el tinte orgánico índigo en los minerales arcillosos paligorskita y saponita, arcillas que solamente se encuentran en la península de Yucatán y Guatemala, de ahí su nombre. En las pinturas mayas se han identificado seis tonalidades diferentes de azul maya. En la *Figura 1.4* se aprecia un ejemplo de la aplicación de azul maya.

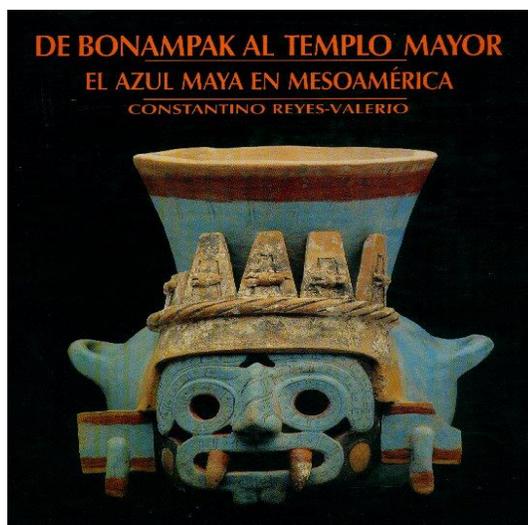


Figura 1.4. Figura de barro pintada con azul Maya [13].

El *verde*. Era fabricado al impregnar la arcilla paligorskita en el colorante índigo y luego este tinte se mezcla con algún colorante amarillo orgánico o mineral. El verde iridiscente del plumaje de quetzal que aparece en Bonampak se produce mediante la superposición de dos estratos transparentes de color; este método de fabricación de tonos secundarios requiere, por fuerza, de un aglutinante orgánico que les permita adherirse. En el tocado de Chaan Muan, señor de Bonampak, se aprecia el tono verde del plumaje de quetzal [14].

1.2.2 Propiedades físicas y químicas

Los pigmentos cerámicos son de naturaleza inorgánica y se caracterizan por impartir color a diferentes materiales, sin disolverse en ellos, es decir deben presentar una gran estabilidad, por lo que deben mantenerse estables tanto en ambientes ácidos como alcalinos, siendo la propiedad más importante que poseen: la estabilidad térmica, es decir, deben ser estables en su composición química y en su color a temperaturas de 1400°C [15].

1.2.2.1 Composición química

Con algunas excepciones, los pigmentos inorgánicos son formados por óxidos, sulfuros, hidróxidos óxidos, silicatos, sulfatos o carbonatos y normalmente consisten en partículas de un solo componente, con estructuras cristalinas bien definidas.

Por otra parte los pigmentos mixtos y substratos consisten en partículas no uniformes o partículas multicomponentes. Los pigmentos mixtos son pigmentos que han sido mezclados con pigmentos o extensores en estado seco. Si los componentes son de diferente tamaño y forma de partícula, densidad, reactividad o tensión superficial, pueden segregarse durante su uso.

Para los pigmentos de sustratos, por lo menos un compuesto adicional (pigmento o extensor) es depositando en un sustrato (pigmento o extensor), preferiblemente utilizando un método húmedo. Se desarrollan fuerzas de atracción débiles, medias o fuertes entre estos componentes de pigmento durante el secado o la calcinación. Estas fuerzas previenen la segregación durante su uso. Los pigmentos de sustrato especiales incluyen los pigmentos tratados posteriormente y los pigmentos centrales [16].

1.2.2.2 Estructuras cristalinas

En estado sólido, un cristal es un sólido que presenta un patrón de difracción no difuso y bien definido. Las propiedades de los materiales cristalinos dependen, en gran medida, de su estructura cristalina. Los materiales de ingeniería son por lo general materiales policristalinos.

Así como las propiedades del monocristal están dadas por las características de los átomos del material, las propiedades de los policristales (polvos) son determinadas por las características y la orientación espacial de los cristales que lo componen. Además, los métodos cristalográficos permiten estudiar también la distribución de orientaciones cristalográficas en un material.

La cristalografía estudia el ordenamiento de átomos en los sólidos cristalinos que se describen mediante una red espacial donde se especifican las posiciones atómicas por medio de una celda unitaria que se repite y que posee las propiedades del compuesto cristalino correspondiente.

Las siguientes estructuras cristalinas son las clases de cristal más comunes en pigmentos cerámicos:

1. Cúbico: red de mezcla de zinc, red de espinela.
2. Tetragonal: red reticular.
3. Rómbico: celosía de goethita.
4. Hexagonal: red de corindón.
5. Monoclínico: red de monazita.

Las sustancias iónicas forman redes cristalinas en estado sólido debido a la forma en la que se acomodan los iones en la red cristalina.

Las redes de Bravais constituyen la menor subdivisión de una red cristalina que conserva las características generales de toda la red, por lo que es necesario establecer las posiciones en la celda de los átomos que forman los compuestos cristalinos.

Debemos considerar la siguiente clasificación de acomodo de iones en las redes cristalinas:

1. Celda primitiva
2. Celda centrada en caras
3. Celdas centradas en cuerpo
4. Celdas centradas en dos caras

Los átomos que pertenecen a un sólido cristalino se pueden representar situándolos en una red tridimensional, que se denomina retículo espacial o cristalino. Este retículo espacial se puede definir como una repetición en el espacio de celdas unitarias.

Mediante teoría de grupos se ha demostrado que sólo existe una única red de Bravais unidimensional, 5 redes bidimensionales y 14 modelos distintos de redes tridimensionales, los cuales se muestran en la *Figura 1.5*. En algunos existen estructuras anfitrionas incoloras, como óxidos tales como zirconia, zircón, casiterita, rutilos y granates. Los iones cromóforos son de metales de transición tales como Fe, Cr, Mn, Ni, Co, Cu y V y de tierras raras como Ce, Pr y Nd los cuales se alojan en las estructuras anfitrionas, impartiendoles color [17].

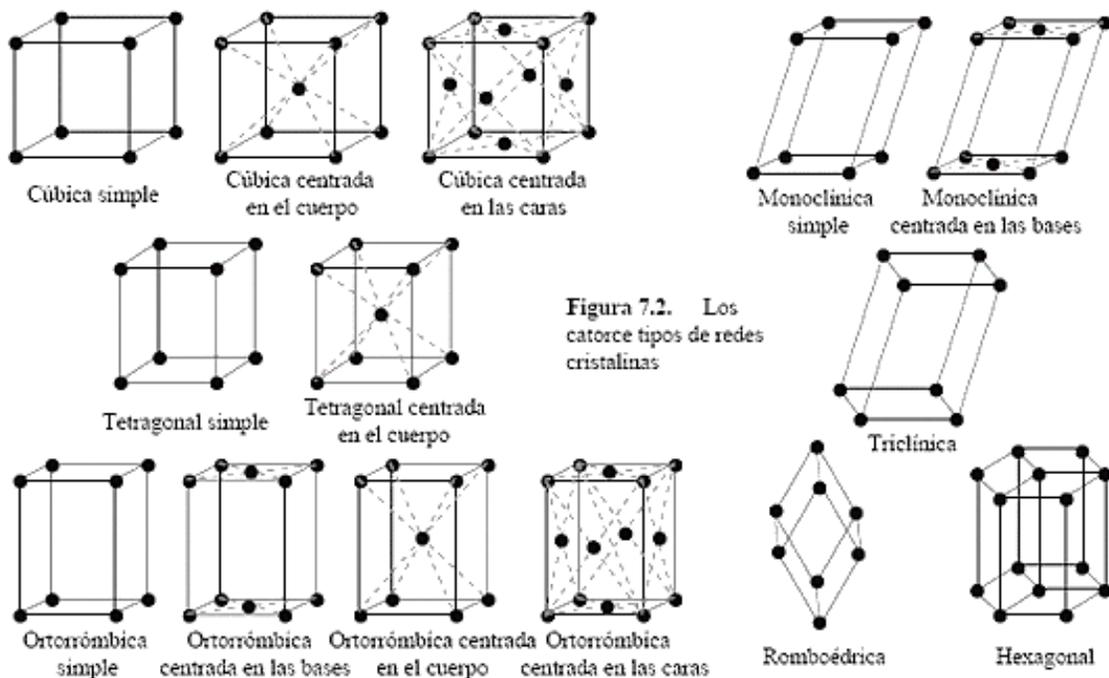


Figura 1.5. Redes de Bravais [18].

1.2.2.3 Tamaño de partícula

Los datos físicos importantes de los pigmentos inorgánicos comprenden no solo constantes ópticas, sino también datos geométricos: tamaño medio de partícula, distribución del tamaño de partícula y forma de partícula.

El tamaño de partícula es una noción introducida para comparar dimensiones de partículas sólidas. Existen varios métodos para medir el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula. Algunos de ellos se basan en la luz, otros en ultrasonido, campo eléctrico, gravedad o centrifugación.

En todos los métodos, el tamaño es una medida indirecta, obtenida por un modelo que transforma, de forma abstracta, la forma real de la partícula en una forma simple y estandarizada [19].

1.2.3 Clasificación

Los pigmentos inorgánicos se pueden clasificar desde varios puntos de vista [20]. Se pueden clasificar como pigmentos blancos y negros, los cuales se ejemplifican en la *Tabla 1.1*.

Tabla 1.1. Clasificación de pigmentos inorgánicos blancos y negros.

Especie química	Pigmentos blancos	Pigmentos negros
Óxidos	Dióxido de Titanio Zinc Blanco, Óxido de Zinc	Óxido de hierro negro Hierro-manganeso negro Espinela negra
Sulfuros	Sulfuro de Zinc Litopón	
Carbono y carbonatos	Plomo blanco	Carbón negro

La clasificación de la *Tabla 1.2* se basa en consideraciones ópticas, es decir, según la absorción o reflexión de luz que presentan.

Tabla 1.2. Clasificación óptica de pigmentos inorgánicos.

Tipo	Definición
Pigmentos blancos	El efecto óptico es causado por la dispersión de luz no selectiva (Ejemplos: pigmentos de dióxido de titanio y sulfuro de zinc, blanco de zinc).
Pigmentos de color	El efecto óptico es causado por la absorción selectiva de luz y también en gran medida por la dispersión selectiva de luz (Ejemplos: óxido de hierro rojo y amarillo, amarillo de cromo, azul cobalto).
Pigmentos negros	El efecto óptico es causado por la absorción de luz no selectiva (Ejemplos: pigmento negro de carbón, negro de óxido de hierro).
Pigmentos de efecto metálico	La reflexión regular tiene lugar en partículas de pigmento metálico principalmente planas y paralelas (Ejemplo: escamas de aluminio).
Pigmentos de brillo perlado	La reflexión regular tiene lugar en plaquetas de pigmento paralelo altamente refractivas (Ejemplo: dióxido de titanio en mica).
Pigmentos de interferencia	El efecto óptico de los pigmentos de color de brillo son causados total o principalmente por el fenómeno de interferencia (Ejemplo: óxido de hierro en la mica).
Pigmentos fluorescentes	La luz de longitud de onda más larga se emite después de la excitación sin demora (Ejemplo: sulfuro de zinc dopado con plata)
Pigmentos fosforescentes	La luz de mayor longitud de onda se emite varias horas después de la excitación (Ejemplo: sulfuro de zinc dopado con cobre)

Para los pigmentos coloridos se pueden clasificar por su composición química, en la *Tabla 1.3* se observan algunos ejemplos.

Tabla 1.3. Clasificación de los pigmentos inorgánicos coloridos según su composición.

Clase química	Verde	Azul-Verde	Azul	Violeta	Rojo	Naranja	Amarillo	Café
Pigmentos de óxidos de hierro					Óxido de hierro rojo	Óxido de hierro naranja	Óxido de hierro amarillo	Óxido de hierro café
Pigmentos de óxidos de cromo	Óxido de cromo	Óxido de cromo verde hidratado						
Pigmentos de óxido de metales mezclados		Cobalto verde y azul				Rutilo de cromo naranja	Rutilo de níquel amarillo, rutilo de cromo amarillo	Hierro de zinc Espinela, Mn-Fe café
Pigmentos de sulfuro y sulfoselenuro					Sulfoselenuro de cadmio, sulfuro de cerio	Sulfuro de cadmio, (Cd, Zn) S		
Pigmentos cromados	Cromo verde	Rojo de molibdato	Cromo naranja	Cromo amarillo, Zinc amarillo				
Pigmentos ultramarinos	Verde ultramarino		Azul ultramarino	Violeta ultramarino	Rojo ultramarino			
Pigmentos de hierro azul			Hierro azul					
Otros			Manganeso azul	Manganeso de cobalto violeta	(Ca,La)Ta(O,N) ₃		Nápoles amarillo, vanadato de bismuto	

1.2.3.1 DCMA

La DCMA (*Dry Colours Manufactures Association*) encomienda al "*Metal Oxide and Ceramic Colour Subcommittee of DCMA Ecology Committee*" la clasificación de los pigmentos cerámicos comerciales desarrollando de este modo una terminología estándar. Este comité aplica un criterio químico-estructural para la clasificación de los pigmentos cerámicos. Como resultado del estudio aparecen catorce familias estructurales [21]:

- I. Baddeleyita
- II. Borato
- III. Corindón-Hematita
- IV. Granate
- V. Olivina
- VI. Periclasa
- VII. Fenacita-Willemita
- VIII. Fosfato
- IX. Priderita
- X. Pirocloro
- XI. Rutilo-Casiteruta
- XII. Esfena
- XIII. Espinela
- XIV. Zircón

1.2.4 Producción

Como se mencionó con anterioridad, existen pigmentos de sustratos especiales y estos se dividen en pigmentos tratados posteriormente y pigmentos centrales.

Para producir pigmentos tratados posteriormente, las partículas de pigmento inorgánico se cubren con una película delgada de sustancias inorgánicas u orgánicas para suprimir propiedades indeseables (por ejemplo, reactividad catalítica o fotoquímica) o para mejorar la dispersabilidad de los pigmentos y el carácter hidrofílico o hidrofóbico de sus superficies.

Las partículas pueden recubrirse por precipitación, por adsorción de sustancias adecuadas de soluciones (generalmente acuosas) o por hidrólisis a vapor.

Para producir pigmentos centrales, una sustancia pigmentaria se deposita en un extensor por precipitación o por mezcla húmeda de los componentes. En el caso de los pigmentos anticorrosivos, cuyo efecto protector se encuentra en sus superficies, el uso de pigmentos centrales puede generar un ahorro significativo de material costoso. Las partículas extensoras también se tratan fijando colorantes orgánicos insolubles en agua en sus superficies mediante la formación de lagos [22].

La síntesis industrial de pigmentos inorgánicos está estrictamente controlada por análisis químicos cualitativos y cuantitativos en laboratorios de prueba fisicoquímicos modernos bien equipados.

El control de calidad, llevado a cabo en laboratorios especialmente equipados, incluye pruebas de propiedades de aplicaciones físicas y técnicas. La información sobre los requisitos de calidad para los pigmentos inorgánicos está ampliamente disponible en las normas internacionales (ISO), europeas (EN) y nacionales.

En la *Tabla 1.4* se presenta la producción de pigmentos y colorantes en toneladas por año en México según "La Asociación Nacional de la Industria Química" [23]:

Tabla 1.4. Producción de pigmentos y colorantes en toneladas.

Años	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Producción	61,935	54,829	51,203	56,948	47,476	47,763	38,223	36,756	40,945
Importaciones	44,481	38,195	36,101	31,248	31,663	32,557	31,905	31,071	32,335
Exportaciones	6,133	5,168	5,086	4,717	5,192	4,680	4,469	5,057	5,173
Consumo Nacional Aparente	100,283	87,856	82,218	83,479	73,947	75,640	65,659	62,770	68,107

1.2.5 Riesgos ambientales

En el contexto de la fabricación y manipulación de pigmentos es imprescindible tener en cuenta numerosos aspectos ambientales y de seguridad, como ocurre en general al manipular cualquier producto químico. Estos aspectos abarcan el vertido correcto de los residuos, la supervisión y el control de las fuentes de emisiones y medidas adecuadas para el control y la limitación de escapes involuntarios de materiales potencialmente peligrosos para el medio ambiente.

En general, los pigmentos son sustancias inertes e insolubles, que suponen tan sólo una carga reducida para el medio ambiente, por no decir nula. La industria pigmentaria se ocupa globalmente de la protección y conservación del medio ambiente y responde a la normativa ecológica pese al rápido proceso de cambio en que está inmersa.

Todos los pigmentos inorgánicos, salvo el dióxido de titanio, el negro de humo y los pigmentos de azul de ultramar, contienen metales pesados [24].

La literatura técnica describe a los metales pesados como metales con una densidad superior a 4.5 g/cm^3 [25]. 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.

En la naturaleza encontramos importantes cantidades en las rocas y el subsuelo, como por ejemplo, bario 650 mg/kg, cromo 83 mg/kg, manganeso 1.000 mg/kg, níquel 58 mg/kg, zinc 83 mg/kg y hierro aproximadamente el 5 %. La naturaleza no está libre de metales pesados. Las plantas los absorben del suelo, penetrando a través de ellas en nuestra alimentación. En el curso de la evolución, las formas de vida se han desarrollado en un entorno que contiene metales pesados naturales. Los organismos aprovechan estos metales pesados de distintas formas. Muchos metales pesados son oligo-elementos vitales, sin los cuales no sería posible la vida humana o animal.

Para aplicaciones en general, los diversos países han fijado límites preceptivos para determinadas trazas de metales pesados [26].

Aunque actualmente no existe aún ninguna legislación uniforme, en general se han acordado límites comunes para los metales pesados que se muestran en la *Tabla 1.5*

Tabla 1.5. Límites legales para determinados elementos extraíbles con ácido clorhídrico

Elemento	p.p.m.	Elemento	p.p.m.
Antimonio	500	Cromo	500
Arsénico	100	Mercurio	50
Bario	100	Plomo	100
Cadmio	100	Selenio	100

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. Muchos metales pesados están firmemente enlazados en el pigmento, de manera que resultan insolubles en el suelo o el organismo, teniendo por tanto una biodisponibilidad nula.

El ejemplo de los compuestos de cromo muestra hasta qué punto el mismo metal pesado puede resultar útil y al mismo tiempo tóxico. El cromo es esencial para el organismo. En la experimentación animal se ha demostrado que la carencia de cromo provoca diabetes, arteriosclerosis y alteraciones del crecimiento. Los compuestos cromados comerciales contienen cromo trivalente o hexavalente; estas dos formas tienen efectos muy distintos. Los compuestos de cromo hexavalentes (cromatos) tienen una tendencia pronunciada a convertirse en trivalentes, en cuyo proceso liberan oxígeno, por esto tienen un fuerte efecto oxidante y son tóxicos para los sistemas biológicos. En los agentes colorantes, el cromo está presente en forma trivalente o en forma hexavalente, de manera que las propiedades toxicológicas de estos productos son muy diferentes.

Los efectos tóxicos de un metal pesado dependen del metal que se utilice y la forma en el que este se encuentre presente [27].

1.3 Pigmentos amarillos

Los pigmentos amarillos suelen estar formados por óxidos de uranio o titanio, entre todos los elementos, el azufre y el oro son de color amarillo. El fósforo, el arsénico y el antimonio tienen alótropos que son amarillos o blanquecinos; el flúor y el cloro son gases amarillentos pálidos.

A continuación se presentan dos listas de pigmentos amarillos, la primera lista contiene los pigmentos conocidos, los cuales no necesariamente son utilizados actualmente debido a su contenido estructural de metales pesados tóxicos, y la segunda lista contiene los pigmentos amarillos existentes dentro del mercado [28].

1.3.1 Pigmentos amarillos conocidos

- ❖ Pigmentos de arsénico
- ❖ Sulfuro de arsénico monoclinico natural (As_2S_3)
- ❖ Pigmentos de bismuto
- ❖ Primrose Yellow (PY184)
- ❖ Vanadato de Bismuto ($BiVO_4$)
- ❖ Pigmentos de cadmio
- ❖ Amarillo de cadmio (PY37)
- ❖ Sulfuro de cadmio (CdS)
- ❖ Pigmentos de cromo: Amarillo de cromo (PY34): cromato de plomo ($PbCrO_4$)
- ❖ Pigmentos de cobalto
- ❖ Aureolina (también llamada amarillo cobalto) (PY40): cobaltonitrito de potasio ($K_3Co(NO_2)_6$).
- ❖ Pigmentos de hierro
- ❖ Ocre amarillo (PY43): una arcilla natural de óxido férrico monohidratado ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$)
- ❖ Pigmentos de plomo
- ❖ Amarillo Nápoles (PY41)
- ❖ Plomo-estaño-amarillo: $PbSnO_4$ o $Pb(Sn, Si)O_3$

- ❖ Pigmentos de titanio
- ❖ Amarillo de titanio (PY53): $\text{NiO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{TiO}_2$
- ❖ Pigmentos de estaño
- ❖ Mosaico de oro: sulfuro estannico (SnS_2)
- ❖ Pigmentos de zinc
- ❖ Amarillo de zinc (PY36): cromato de zinc (ZnCrO_4), una sustancia altamente tóxica con propiedades anticorrosivas que históricamente se usaba con mayor frecuencia para pintar sobre metales [29].

1.3.2 Pigmentos amarillos comerciales

- ❖ El ocre amarillo (también conocido como amarillo de Marte) es un óxido férrico hidratado ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), es un pigmento natural que se encuentra en las arcillas en muchas partes del mundo. No es tóxico y se ha utilizado en pintura desde tiempos prehistóricos [30].
- ❖ Amarillo de titanio (níquel antimonio, titanio, amarillo, rutilo, $\text{NiO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{TiO}_2$) se crea al agregar pequeñas cantidades de los óxidos de níquel y antimonio al dióxido de titanio y al calentamiento. Se utiliza para producir pinturas amarillas con buena cobertura blanca y tiene el código de pintura LBNL "Y10" [31].
- ❖ Gamboge es una resina de color marrón anaranjado, derivada de árboles del género *Garcinia*, que se vuelve amarilla cuando se pulveriza. Se usó como pigmento de acuarela en el lejano este desde el siglo VIII, el nombre "gamboge" se deriva de "Camboya", y se ha utilizado en Europa desde el siglo XVII [31].
- ❖ El pigmento a base de colorante azoico (un colorante transparente o semitransparente de colores brillantes con un pigmento blanco) se usa como colorante en la mayoría de las pinturas modernas que requieren un amarillo altamente saturado o la simplicidad de la mezcla de colores. La más común es la familia amarilla monoazo arilida, primero comercializada como "Amarillo Hansa" [32].

1.4 Color

El color, es la impresión producida por un tono de luz en los órganos visuales; es una percepción visual que se genera en el cerebro de los humanos y otros animales al interpretar las señales nerviosas que le envían los fotorreceptores a la retina del ojo, que a su vez interpretan y distinguen las longitudes de onda que captan de la parte visible del espectro electromagnético.

Todo cuerpo iluminado absorbe una parte de las ondas electromagnéticas y refleja las restantes. Las ondas reflejadas son captadas por el ojo e interpretadas en el cerebro como distintos colores según las longitudes de ondas correspondientes.

El ojo humano sólo percibe las longitudes de onda cuando la iluminación es abundante. Con poca luz se ve en blanco y negro. En la superposición de colores luz (denominada "síntesis aditiva de color"), el color blanco resulta de la superposición de todos los colores, mientras que el negro es la ausencia de luz. La luz blanca puede ser descompuesta en todos los colores del espectro visible por medio de un prisma (dispersión refractiva) el cual es ejemplificado en la *Figura 1.6*. En la naturaleza esta descomposición da lugar al arco iris [33].

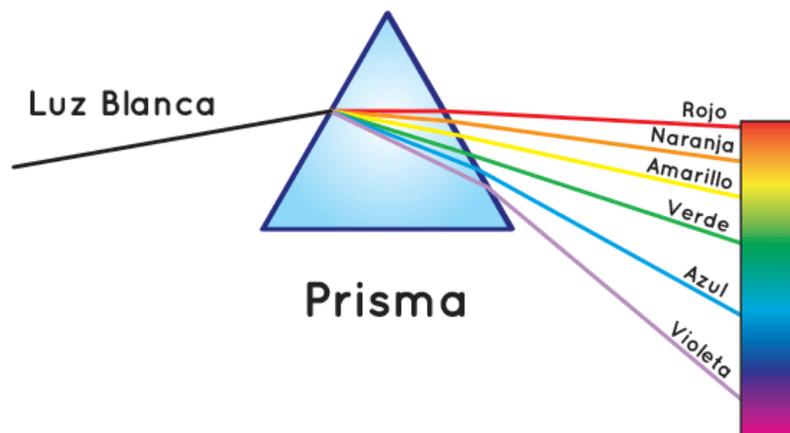


Figura 1.6. Luz blanca descompuesta a través de un prisma [34].

Para identificar o clasificar mejor los colores se creó el círculo cromático que suele representarse como un círculo dividido en doce partes, el cual es ejemplificado en la *Figura 1.7*. Los colores primarios se colocan de modo que uno de ellos esté en la porción superior central y los otros dos en la cuarta porción a partir de esta, de modo que si unimos los tres con líneas imaginarias formarían un triángulo equilátero con la base horizontal. Entre dos colores primarios se ubican tres tonos secundarios de modo que la porción central entre ellos correspondería a una mezcla de cantidades iguales de ambos primarios y el color más cercano a cada primario sería la mezcla del secundario central más el primario adyacente.

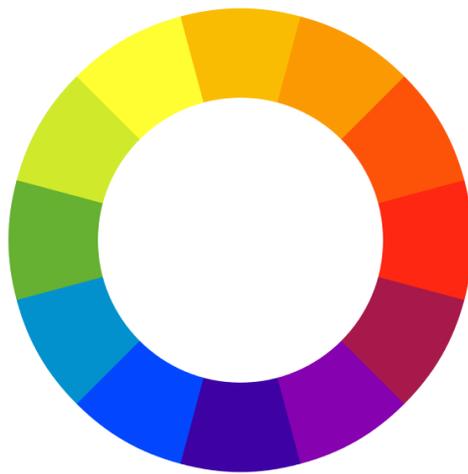


Figura 1.7. Círculo cromático [35].

Dentro de esta clasificación de colores existen los colores opuestos o complementarios que son aquellos colores que se encuentran en una posición diametralmente opuesta dentro del círculo cromático. Existen varias clasificaciones y tipos de círculos cromáticos; el modelo tradicional de coloración, también llamado modelo de color RYB (Red-Yellow-Blue) es un modelo de coloración que permite obtener una amplia gama de colores a partir únicamente de tres colores primarios: rojo, amarillo y azul. Con la mezcla simple entre ellos se obtiene los colores secundarios: naranja, verde y púrpura. En la *Figura 1.8* podemos apreciar el círculo cromático del modelo RYB [36].

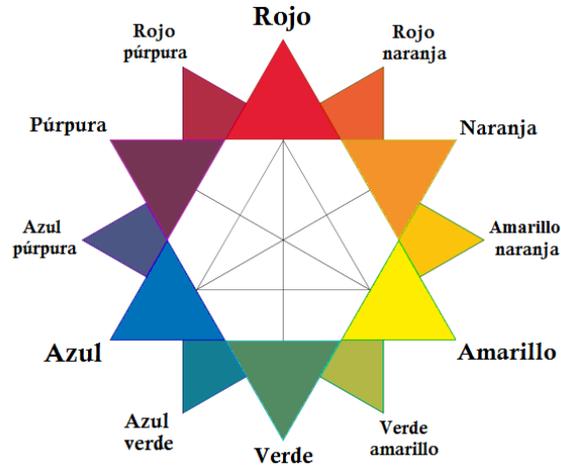


Figura 1.8. Rueda de color RYB estándar [36].

1.4.1 Desarrollo del color

Dentro del espectro electromagnético se constituyen todos los posibles niveles de energía de la luz. Hablar de energía es equivalente a hablar de longitud de onda; por ello, el espectro electromagnético abarca todas las longitudes de onda que la luz puede tener. La porción que el ser humano es capaz de percibir es muy pequeña en comparación con todas las existentes. Esta región, denominada espectro visible, comprende longitudes de onda desde los 380 nm hasta los 780 nm. La luz de cada una de estas longitudes de onda es percibida en el cerebro humano como un color diferente; el espectro visible por el ojo humano se ejemplifica en la *Figura 1.9* [37].

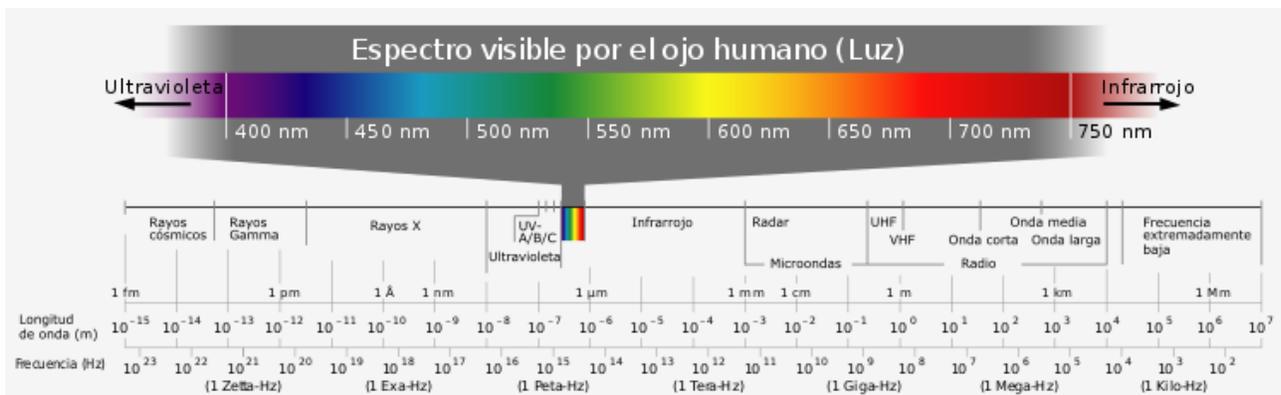


Figura 1.9. Espectro visible por el ojo humano [38].

Para poder producir estos colores de manera física y en materia de cerámicos podemos obtener los colores a partir de compuestos cristalinos. El color de un pigmento se atribuye a su estructura cristalina, a los átomos o iones que la integran y a la absorción de la radiación visible, la cual se asocia a transiciones electrónicas [39].

1.4.2 Teoría de Campo Cristalino

Para comprender mejor cómo se atribuye el color de un pigmento a su estructura cristalina, se debe hablar de la teoría de campo cristalino y el movimiento de los iones.

La teoría del campo cristalino, originalmente desarrollada por van Hans Bethe y John Hasbrouck van Vleck en los años 1930 para sólidos, aplicada a la química de coordinación, establece que en el elemento central (ion metálico) los electrones de valencia se encuentran en los orbitales "d" del metal, cuando este ion metálico se encuentra aislado (sin ninguna especie que le rodee) los cinco orbitales "d" estarán degenerados, es decir, todos estos orbitales tendrán la misma energía. Cuando los ligantes se acercan al catión central ejercerán una interacción con los orbitales de valencia debido al campo eléctrico del ligante (los ligantes son bases de Lewis que donan pares de electrones), esta interacción provocará que se rompa la degeneración en los orbitales "d" del centro metálico y habrá una separación, o desdoblamiento energético de los orbitales, el cual inicialmente depende de la geometría que adopten los ligantes alrededor del metal [40].

La formación de iones complejos.

Un ion complejo tiene un ion en el centro con un número de otros iones rodeando al catión central. Están unidos al ion central por un enlace coordinado.

Un ion complejo tiene un ion metálico en su centro con una serie de otras moléculas o iones que lo rodean. Estos pueden considerarse unidos al ion central por enlaces de covalencia dativa (donante).

Las moléculas o iones que rodean el ion metálico central son llamados ligandos o ligantes (*Figura 1.10*). Los ligandos simples incluyen agua, amoníaco e iones cloruro.

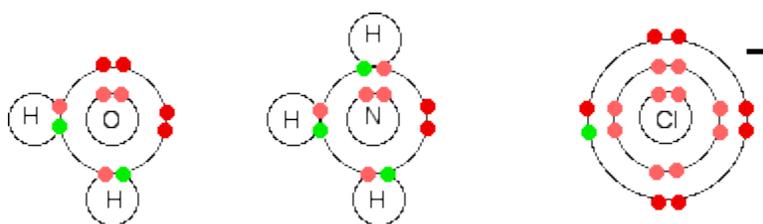


Figura 1.10. Iones ligantes [41].

Lo que todos estos tienen en común son los pares solitarios activos de electrones en el nivel de energía exterior. Éstos se usan para formar enlaces de coordenadas con el ion metálico. Algunos ejemplos de iones complejos formados por metales de transición son: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$; $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. Otros metales también forman iones complejos, no es exclusivo de los metales de transición, sin embargo, los metales de transición forman una gama muy amplia de iones complejos [42].

1.4.3 Transiciones Electrónicas

Para que se produzca la absorción de luz en un elemento debe producirse una transición electrónica del estado fundamental a un estado excitado. Estas transiciones, inducidas por interacciones entre el elemento de dipolo eléctrico y el campo eléctrico de la radiación incidente, son llamadas transiciones dipolares eléctricas. Las transiciones ópticas que puedan ocurrir entre los niveles de energía estarán sujetas a un conjunto de reglas de selección que reflejan las restricciones sobre los cambios de estado disponibles para un átomo o molécula, cualquier transición que viole una regla de selección se considera prohibida.

- 1) La regla de selección de Laporte la cual dice que cuando la luz interacciona con un compuesto y es absorbida, se presentan transiciones electrónicas en las cuales debe existir un cambio en el momento dipolar. Esta regla permite transiciones que tienen cambio de paridad, es decir, que cumplan la condición $\Delta l = \pm 1$. Sin embargo, una transición prohibida por esta regla puede producirse cuando el centro de simetría de un cristal se rompe debido a vibraciones que distorsionan su nube electrónica creando

transiciones de tipo vibrónico parcialmente permitidas o transiciones de dipolo eléctrico forzadas.

- 2) La regla de selección de espín, enuncia que las transiciones que implican un cambio en la multiplicidad (o número de electrones desapareados) son prohibidas.

La regla de selección de espín indica que las transiciones son permitidas solo cuando no hay variación en la multiplicidad, es decir, $\Delta S=0$

Los denominados números cuánticos (n , l y m), son la base de estas reglas de selección, sus valores determinan la energía y trayectoria de los electrones.

n = número cuántico principal; determina el tamaño de la órbita y, en gran medida, la energía del electrón. Los valores que puede adoptar son, $n= 1, 2, 3, \dots$, etc.

l = número cuántico secundario; define la forma de la órbita (excentricidad de la elipse).

Para cada valor de n , el número l sólo puede tomar los valores $l=0, 1, 2, 3, \dots, n-1$. A los cuales se les llaman, respectivamente, s, p, d, f, g, h, ..., etc. Esta magnitud está relacionada con el momento angular orbital asociado al electrón. En conjunto, los valores de n y l determinan las propiedades espaciales del movimiento orbital de electrón.

m = número cuántico magnético; representa la orientación espacial de los orbitales contenidos en los subniveles energéticos. Los valores que asume m se encuentran en función del número cuántico l , y está dado por la relación $(2l+1)$, lo que determina el número de orbitales para cada subnivel. Puede tomar valores de $-l$, pasando por cero, hasta $+l$.

s = número cuántico espín; determina el giro del electrón sobre su propio eje, el cual solo puede tener dos direcciones: en sentido de las manecillas del reloj y en sentido contrario, por lo tanto sus valores numéricos son: $-\frac{1}{2}$ o $+\frac{1}{2}$.

Tabla 1.6. Números cuánticos en relación con los orbitales atómicos.

Orbital s	Orbital p	Orbita d	Orbital f
$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=3$
$m_l=0$	$m_l=-1,0,1$	$m_l=-2,-1,0,1,2$	$m_l=-3,-2,-1,0,1,2,3$
2 electrones.	6 electrones.	10 electrones.	14 electrones.

Así como cada orbital posee un conjunto de números cuánticos, también existen análogos a estos, los números cuánticos L (momento angular orbital total), S (momento angular del spin) y J (momento angular total), que representan el estado cuántico global del subnivel. Este conjunto de números son conocidos como términos espectroscópicos y son de gran importancia para la identificación de las transiciones electrónicas mostradas en los espectros de absorción [43].

1.5 Propiedades físicas y químicas del ZrO_2

Como se mencionó con anterioridad, los pigmentos cerámicos se forman a partir de metales pesados, los cuales han sido restringidos por ser considerados tóxicos, es decir que son dañinos para el medio ambiente y la salud humana. Por lo que investigadores han sintetizado nuevos pigmentos cerámicos seguros, los cuales están basados en metales y compuestos amigables con el medio ambiente o menos tóxicos, tal es el caso del Zr y Cr [44].

En el presente proyecto de tesis se sintetizó la solución sólida $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ [44] por lo que es necesario hablar de las propiedades de la Zirconia y del ion Ce^{3+} .

Zirconia es el nombre mineral del ZrO_2 (dióxido de zirconio) es un óxido cristalino blanco de zirconio. En su forma más natural, con una estructura cristalina monoclinica, que es el mineral baddeleyita. Es un material cerámico muy utilizado por sus excelentes propiedades refractarias, debido a su alto punto de fusión de 2715 °C. En la *Tabla 1.7* se presentan los datos de la Zirconia.

Tabla 1.7. Datos generales de la Zirconia

Nombre IUPAC	Óxido de zirconio (IV)
Otros nombres	Zirconia
Formula molecular	ZrO ₂
Apariencia	Polvo blanco transparente
Densidad	5680 kg/m ³ ; 5,68 g/cm ³
Masa molar	123.218 g/mol
Punto de fusión	2988 K (2715 °C)
Punto de ebullición	4573 K (4300 °C)
Índice de refracción (nD)	2.13
Solubilidad	HF, y HSO ₄ , HNO ₃ , HCl caliente

Es un buen aislante eléctrico y presenta elevada dureza, resistencia mecánica, resistencia al desgaste y a la corrosión, además presenta una gran estabilidad térmica y química, dependiendo del polimorfo en el que se encuentre. La baja conductividad térmica y el bajo coeficiente de expansión térmico hacen que sea muy utilizado como revestimiento en barreras térmicas.

El ZrO₂ presenta tres fases cristalinas, la fase monoclinica, la tetragonal y la cúbica (*Figura 1.11*) dependiendo de la temperatura. La fase monoclinica, pertenece al grupo espacial P21/C y es estable a temperatura ambiente y por debajo de 1000 °C, mientras que por encima de 1170 °C, existe la fase tetragonal perteneciente al grupo espacial P42/C, que luego se transforma en la fase cúbica a partir de 2370 °C. Las fases cúbica y tetragonal cristalizan con una estructura, ligeramente distorsionada de la fluorita (CaF₂), con coordinación de ocho átomos de zirconio y en la estructura monoclinica, la coordinación es de 7 [45].

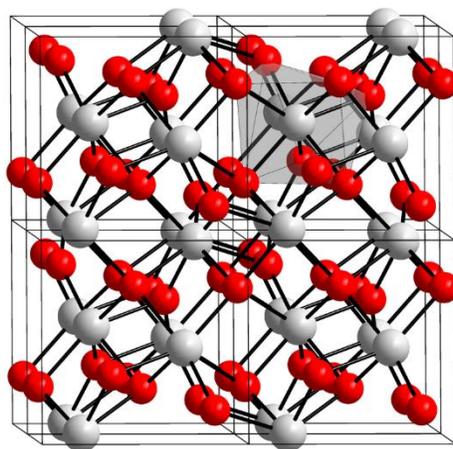


Figura 1.11. Estructura cristalina cúbica del ZrO_2 [46].

1.6 Propiedades físicas y químicas del Ce^{3+}

El cerio es un elemento químico de símbolo Ce y número atómico 58. Es uno de los 14 elementos químicos que siguen al lantano en la tabla periódica, denominados por ello lantánidos. El cerio está situado entre el lantano y el praseodimio. En la *Tabla 1.8* se presentan los datos del Cerio.

Tabla 1.8. Datos generales del Cerio.

Nombre	Cerio
Símbolo	Ce
Número	58
Masa atómica	140,116 u
Configuración electrónica	$[Xe]4f^15d^16s^2$
Estado Ordinario	Sólido
Punto de fusión	1071 K (798 °C)
Punto de ebullición	3699 K (3426 °C)
Densidad	6689 kg/m ³
Estructura Cristalina	Cúbica centrada en las caras

Es un metal blando, de color gris metálico similar al hierro, dúctil, que se oxida fácilmente al contacto con el aire y se torna pardo rojizo. El cerio es el más abundante de los elementos de las tierras raras, su abundancia representa solo el 0,0046% en peso de la corteza terrestre, donde aparece disperso en diversos minerales, como la cerita, bastnasita y monacita. Existen numerosas aplicaciones comerciales del cerio. Entre estos usos se incluyen catalizadores, aditivos para el combustible para reducir la contaminación ambiental y a los vidrios y esmaltes para cambiar sus colores [47].

Para efecto del presente trabajo de tesis debemos incluir las propiedades del ion Ce^{3+} [48].

Tabla 1.9. Propiedades generales del ion Ce^{3+} .

Nombre	Cerio (3+)
Fórmula molecular	Ce^{3+}
Masa exacta	139.90545 g/mol
Masa monoisotópica	139.90545 g/mol
Cantidad de átomos pesados	1
Carga formal	3
Cantidad de uniones covalentes	1
Configuración electrónica	$4f^1$

1.6.1 Elementos de tierras raras (ETR)

Los metales de tierras raras son elementos del grupo *IIIb*, *Sc*, *Y*, *La* y los 14 lantánidos (*Ln*) desde *Ce-Lu*, estos últimos conocidos como de tierras raras, se utiliza muy frecuentemente como sinónimo de lantánidos. La química de los ETR está caracterizada por el estado trivalente y la alta similitud entre su comportamiento químico. Esto significa que los ETR siempre se encuentran mezclados en la naturaleza y existe una marcada dificultad en la separación de estos elementos. Sin embargo, este grupo muestra algunas diferencias en comparación con el grupo principal de elementos, como es el llenado de los orbitales 4f (*Tabla 1.10*).

La tendencia a formar iones trivalentes, así como bajos potenciales de reducción y bajas electronegatividades asociadas a ETR, son determinadas por su configuración electrónica. En el caso de los iones trivalentes Ln^{3+} , las configuraciones electrónicas asumen la forma $[\text{Xe}]4f^n$ ($n= 0-14$), en la cual, el Xe tiene $5s^2$ y $5p^6$ orbitales llenos que son radialmente más externos que los orbitales 4f. Esto genera una baja interacción de los electrones 4f con el entorno químico, lo cual lleva a un bajo grado de covalencia en sus enlaces químicos y alta similitud en sus propiedades químicas. Estos iones interactúan con ligantes a través de enlaces iónicos o ion-dipolo, son ácidos duros en la clasificación de Pearson HSAB [49].

La contracción de lantánidos consiste en la reducción progresiva de los radios atómico y iónico desde La a Lu, esta característica se debe al gran incremento en la carga positiva efectiva sobre los electrones en orbitales $5s^2$ y $5p^6$ con el incremento del número atómico. La contracción que experimentan los ETR se debe a efectos relativistas debido a los números atómicos altos de estos elementos. La diferencia entre ellos es cuando pueden formar iones tetravalentes o divalentes.

El llenado progresivo de los orbitales 4f genera diferentes propiedades físicas con respecto a sus propiedades espectroscópicas. Las propiedades espectroscópicas de iones Ln^{3+} están gobernadas por el efecto de pantalla de los orbitales $5s^2$ y $5p^6$ sobre los 4f, lo cual genera niveles de energía bien definidos. La estructura electrónica de lantánidos es única y no se observa en otros grupos ni con los actínidos (5f). La descripción espectroquímica comprende la evaluación de niveles de energía de configuraciones $4fn$ donde el número de 33 estados puede ser muy alto. La interacción débil de los electrones 4f con ligantes resulta un efecto despreciable, y así como la descripción de sus propiedades electrónicas en función del campo cristalino [50].

Tabla 1.10. Configuraciones electrónicas de los iones lantánidos.

N° Atómico	Nombre	Símbolo	Configuración electrónica	Configuración electrónica del ion Ln^{3+}
58	Cerio	Ce	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	$4f^1$
59	Praseodimio	Pr	$[\text{Xe}]4f^36s^2$	$4f^2$
60	Neodimio	Nd	$[\text{Xe}]4f^46s^2$	$4f^3$
61	Prometio	Pm	$[\text{Xe}]4f^56s^2$	$4f^4$
62	Samario	Sm	$[\text{Xe}]4f^66s^2$	$4f^5$
63	Europio	Eu	$[\text{Xe}]4f^76s^2$	$4f^6$
64	Gadolinio	Gd	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	$4f^7$
65	Terbio	Tb	$[\text{Xe}]4f^96s^2$	$4f^8$
66	Disproso	Dy	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$	$4f^9$
67	Holmio	Ho	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$	$4f^{10}$
68	Erbio	Er	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$	$4f^{11}$
69	Tulio	Tm	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$	$4f^{12}$
70	Yterbio	Yb	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$	$4f^{13}$
71	Lutecio	Lu	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$	$4f^{14}$

Cada diferente arreglo electrónico se denomina micro-estado. La degeneración de las configuraciones $4f^n$ es parcial o totalmente causada por algunas perturbaciones tales como: la repulsión electrónica, el acoplamiento spin-órbita, la perturbación de campo cristalino y, eventualmente, el efecto Zeeman. La repulsión electrónica, es la interacción electrostática entre los electrones del nivel 4f. El acoplamiento spin-órbita, resulta de la interacción entre el momento magnético de spin del electrón y el campo magnético creado por el movimiento 34 del electrón alrededor del núcleo. El efecto de campo cristalino es causado por las interacciones entre los electrones 4f y los electrones de los ligantes. El efecto Zeeman, es el desdoblamiento de los niveles de energía por un campo magnético externo [51].

1.7 Soluciones sólidas

Una solución sólida es una fase cristalina que tiene composición variable. Es una estructura anfitriona que acepta dentro de su celda unitaria átomos o iones extraños. Las soluciones sólidas se conocen también como materiales dopados. Las soluciones sólidas simples pueden ser de dos tipos: sustitucionales e intersticiales (*Figura 1.12*).

Las soluciones sólidas sustitucionales, son aquellas en donde el ion que está siendo introducido, debe ser de preferencia del mismo estado de oxidación y con radio iónico similar al ion que van a reemplazar, con una diferencia máxima permisible del 15 % en radios iónicos.

Por otro lado en las soluciones sólidas intersticiales, las especies introducidas ocupan un sitio que esta normalmente vacío [52].

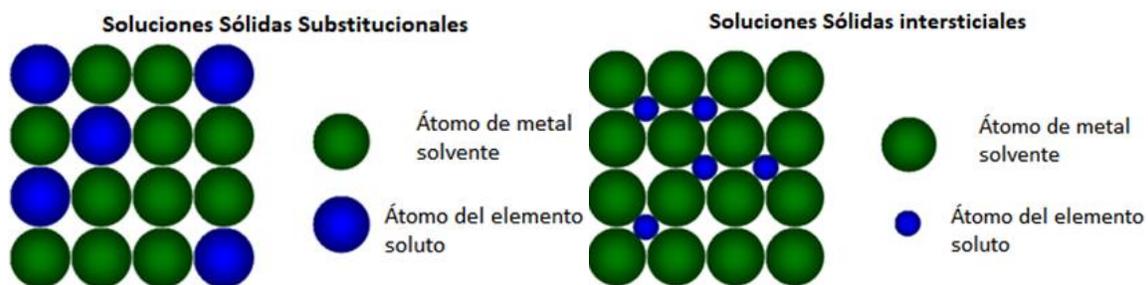


Figura 1.12. Ejemplo de soluciones sólidas [53].

En este proyecto de tesis el ion Ce^{3+} sustituye al ion Zr^{4+} , debido a la diferencia de tamaño en el radio iónico, por lo que podemos decir que es una solución sustitucional.

1.8 Métodos de preparación de soluciones sólidas

Se dispone de una amplia variedad de métodos o técnicas de preparación o de sólidos. El método empleado en cada caso específico depende en gran medida de la forma en la que deseamos el producto, como monocristal, polvo (particulado), pieza densificada, película, etcétera.

Una clasificación de los métodos de elaboración puede basarse en: el tipo de reacción, las dimensiones del material resultante, el estado termodinámico, el estado cristalino, la fuerza impulsora de la reacción y los mecanismos de cristalización y difusión [54].

Existen varios métodos de síntesis de Zirconia y de $\text{ZrO}_2:\text{Ce}^{3+}$ en la literatura, entre ellos encontramos:

- Pirólisis por pulverización [55]
- Co-precipitación [56]
- Sol-gel [57]
- Reacciones óxido-reducción [58]
- Irradiación por microondas [59]
- Hidrotermico [60]
- Hidrolisis forzada [61]
- Método de plantilla surfactante [62]

El mayor inconveniente de las reacciones en estado sólido, es que los reactivos no se mezclan a escala atómica. Existen varios métodos para lograr la mezcla a escala atómica de reactivos, en fase gaseosa, líquida o incluso sólida. La mayoría son métodos de baja temperatura, a menudo denominados métodos de química suave, aunque puede ser necesaria la cocción final a alta temperatura, especialmente para productos cerámicos. Se puede lograr una mayor pureza, especialmente evitando el calentamiento prolongado a alta temperatura, ya que esta es una fuente frecuente de contaminación de los materiales del contenedor y la atmósfera del horno.

Las desventajas de estos métodos alternativos son que a menudo los reactivos son costosos y difíciles de manejar a gran escala, se puede requerir una investigación considerable para optimizar la síntesis de un material en particular y, una vez que se han encontrado las condiciones adecuadas, puede no ser fácilmente aplicable a la síntesis de materiales relacionados.

Por estas razones, las reacciones de estado sólido, que son relativamente rápidas, fáciles y versátiles, pero generalmente se realizan pruebas antes de utilizarlas a gran escala [63].

En este proyecto de tesis se utilizaron dos métodos de preparación: método de sol-gel y reacción en estado sólido, los cuales son explicados a continuación.

1.8.1 Método de sol-gel

En ciencias de los materiales, el proceso sol-gel es un método de producción de materiales sólidos a partir de moléculas pequeñas. Este método es usado para la fabricación de óxidos metálicos. El proceso implica la conversión de monómeros en una solución coloidal (sol) que actúa como precursor de una red integrada (o gel) de partículas discretas o polímeros reticulados. Los precursores típicos son alcóxidos [64].

1.8.1.1 Método sol-gel partiendo de alcóxidos

La primera etapa, es preparar una solución homogénea que contenga todos los ingredientes catiónicos en la proporción deseada. La solución se seca gradualmente y, dependiendo de la especie presente, debe transformarse en un sol viscoso que contiene partículas de dimensiones coloidales y finalmente en un sólido amorfo transparente homogéneo conocido como gel, sin precipitación de ninguna fase cristalina. El gel se calienta luego a altas temperaturas para eliminar los componentes volátiles atrapados en los poros del gel o hidroxilo unido químicamente y grupos laterales orgánicos y para cristalizar el producto final.

Hay dos tipos principales de métodos, materiales y aplicaciones de sol-gel. Primero, los precursores organometálicos, particularmente los alcóxidos, se usan ampliamente para la síntesis a pequeña escala de materiales conocidos o nuevos, que a menudo contienen varios cationes diferentes. Los reactivos para las síntesis de sol-gel a base de alcóxido son compuestos organometálicos. Estos líquidos covalentes se mezclan en las proporciones apropiadas, a menudo con un alcohol para promover la miscibilidad del alcóxido y agua. El agua es un reactivo clave, ya que hidroliza los alcóxidos, generalmente en presencia de ácido o base como catalizador para acelerar la reacción.

La hidrólisis ocurre en dos pasos:

1. Reemplazo de los grupos $-OR$ por $-OH$, p.
2. Polimerización por condensación con eliminación de H_2O , p.

La composición, estructura y viscosidad de los productos de reacción dependen mucho del grado de hidrólisis/condensación; se requiere un control cuidadoso de las variables de reacción para lograr el producto deseado.

La etapa final de síntesis es calentar o calcinar el gel para descomponer la materia orgánica y dejar un producto de óxido

El método sol-gel a base de alcóxido es extremadamente versátil y puede incorporar la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Los óxidos como Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 e Y_2O_3 son ideales como reactivos en la química sol-gel debido a su amplio equilibrio de soluciones y solubilidades dependientes del pH [65].

1.8.2 Método de reacción en estado sólido

Las reacciones en estado sólido son intrínsecamente lentas porque, aunque los reactivos pueden estar bien mezclados a nivel de partículas individuales (por ejemplo, en una escala de $1\ \mu m$ o $10^{-3}\ mm$), a nivel atómico son poco homogéneos. Para lograr la mezcla de reactivos a nivel atómico, es necesaria la contradifusión en estado sólido de iones entre diferentes partículas o el transporte en fase líquida o gaseosa para unir átomos de los diferentes elementos, y en la proporción correcta, para formar el producto deseado.

El método por reacción en estado sólido es la técnica más empleada para la preparación de sólidos policristalinos, tanto en forma de polvos sólidos como sólidos densificados, el cual se produce mediante una reacción directa en estado sólido o de una mezcla homogénea de materia prima [66].

El proceso de síntesis en estado sólido puede dividirse en dos etapas:

Nucleación del producto de reacción: Esta primera etapa, es la nucleación de pequeños cristales con la estequiometría y la estructura de espinela. Para que los núcleos sean estables y no se desintegren espontáneamente tan pronto como se formen deben contener muchas decenas de átomos.

La nucleación se facilita enormemente si es heterogénea y los núcleos del producto pueden formarse en la superficie de una estructura existente, especialmente si hay alguna similitud en las dos estructuras.

La nucleación orientada, es relativamente fácil siempre que los átomos apropiados que forman los núcleos del producto estén cerca y haya una buena correspondencia de red entre el sustrato y el núcleo. Si la correspondencia de red es buena, se puede formar una interfaz coherente; si la correspondencia de la red no es buena, se desarrollan rápidamente grandes tensiones, se pierde la coherencia de la interfaz y el núcleo se desprende del sustrato.

Esta etapa es imposible de llevar a temperatura ambiente, por lo cual se debe de emplear temperaturas arriba de los 1000 °C implicando un gasto energético muy grande, además de que el tiempo de reacción es grande y pueden obtenerse policristales con distribución no homogénea.

Formación del policristal: La reacción de formación de espinela es particularmente lenta porque los iones se difunden muy lentamente. Se requieren defectos tanto en los reactivos como en el producto, en particular, los sitios vacíos para que los iones adyacentes puedan saltar. Por lo tanto, se requieren altas temperaturas para que los iones tengan suficiente energía térmica para, ocasionalmente, saltar de un sitio a una vacante adyacente o sitio intersticial. En consecuencia, puede ser difícil que las reacciones en estado sólido se completen una vez que los reactivos restantes estén bien separados entre sí.

Una forma importante de acelerar las reacciones es triturar las mezclas parcialmente reaccionadas, para romper las interfaces reactivo/producto y poner en contacto superficies de reactivo frescas.

Posteriormente, se fija una temperatura y tiempo de síntesis para que se lleva a cabo la reacción completa y densificación del material este paso se aplica cuando uno de los reactivos tiene una estructura similar a la que se espera de los productos, para lo cual se limita la difusión de los iones de los reactivos hacia el grano. Se puede realizar un tratamiento térmico posterior para hacer crecer el grano, a esto se le conoce como sintetizador [67].

1.9 Técnicas de caracterización de sólidos

El término caracterización, cuando se habla de ciencia de materiales, hace referencia al proceso general y amplio por el cual la estructura de un material y sus propiedades son probadas y medidas. Para que un sólido se caracterice bien, debemos conocer:

- La estructura cristalina, dada por la celda unitaria, sus dimensiones y las coordenadas fraccionarias de los átomos presentes en la celda.
- Para materiales nanoestructurados, las disposiciones atómicas sobre escalas de longitud intermedia, especialmente para sólidos amorfos o para sólidos cristalinos cuyos detalles estructurales se modifican a nanoescala.
- Para sólidos policristalinos - polvos o cerámicas - el número, tamaño, forma y distribución de las partículas cristalinas. Entre otros.

Ninguna técnica individual es capaz de proporcionar la caracterización completa de un sólido. Por el contrario, se utilizan una variedad de técnicas en combinación. Las tres categorías principales de técnicas físicas son difracción, microscopía y espectroscopía [68].

A continuación se describen las técnicas de caracterización de sólidos utilizadas en este proyecto de tesis.

1.9.1 Difracción de rayos X polvos

Para comprender mejor la técnica de difracción de rayos X debemos conocer primero qué son los rayos x.

1.9.1.1 Rayos X

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda $\sim 1 \text{ \AA}$ (10^{-10} m). Ocurren en esa parte del espectro electromagnético, *Figura 1.13*, entre los rayos γ y la región ultravioleta (UV).

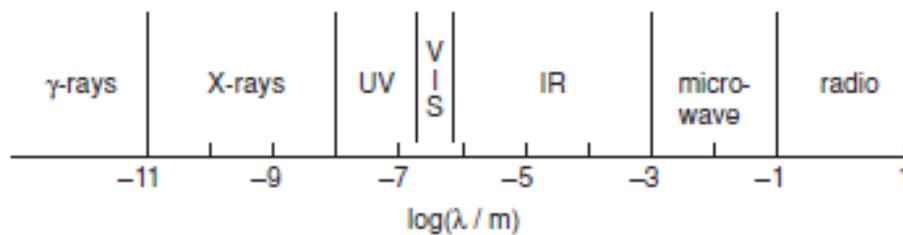


Figura 1.13. Espectro electromagnético [69].

Los rayos X se producen cuando las partículas cargadas de alta energía colisionan con la materia. Los espectros de rayos X resultantes generalmente tienen dos componentes, un amplio espectro de longitudes de onda conocidas como radiación blanca y varias longitudes de onda fijas o monocromáticas. La radiación blanca surge cuando los electrones son ralentizados o detenidos por la colisión y parte de su energía perdida se convierte en radiación electromagnética. La radiación blanca tiene longitudes de onda que van desde un valor límite inferior. Este límite inferior de longitud de onda corresponde a los rayos X de mayor energía y ocurre cuando toda la energía cinética, $\frac{1}{2}mv^2$, de los electrones incidentes de masa (m) y velocidad (v) se convierte en rayos X de energía (eV), donde (V) es la aceleración voltaje y (e) es la carga electrónica.

Los rayos X que se usan en casi todos los experimentos de difracción basados en laboratorio se producen mediante un proceso diferente que conduce a rayos X monocromáticos [70].

Cristales y difracción de rayos X

Por analogía con la difracción de la luz por una rejilla óptica, los cristales, con sus estructuras que se repiten regularmente, deben ser capaces de difractar la radiación que tiene una longitud de onda similar a las separaciones interatómicas, $\sim 2-3 \text{ \AA}$. Se utilizan tres tipos de radiación para los estudios de difracción de cristales: rayos X, electrones y neutrones. De estos, los rayos X son los más útiles. Cuando los cristales difractan los rayos X, los átomos o iones actúan como fuentes puntuales secundarias y dispersan los rayos X; en la rejilla óptica, las líneas rayadas en la superficie del vidrio causan dispersión.

Históricamente, se han utilizado dos enfoques para tratar la difracción por cristales: las ecuaciones de Laue y las de la Ley Bragg [71].

1.9.1.1.1 Ecuaciones de Laue

La difracción de un hipotético cristal 1D, que constituye una fila de átomos, puede tratarse de la misma manera que la difracción de la luz mediante una rejilla óptica porque, en proyección, la rejilla es una fila de puntos. Se obtiene la ecuación que relaciona la separación, " a ", de los átomos en la fila, la longitud de onda de rayos "X", " λ ", y el ángulo de difracción, " φ ". Un cristal real es una disposición 3D de átomos para la cual se pueden escribir tres ecuaciones de Laue de la siguiente manera:

$$a_1 \sin \varphi_1 = n\lambda \dots \text{Ec. (1)}$$

$$a_2 \sin \varphi_2 = n\lambda \dots \text{Ec. (2)}$$

$$a_3 \sin \varphi_3 = n\lambda \dots \text{Ec. (3)}$$

Estas ecuaciones corresponden a cada uno de los tres ejes cristalográficos necesarios para representar la disposición atómica en el cristal. Para que ocurra un haz difractado, estas tres ecuaciones deben satisfacerse simultáneamente.

Las ecuaciones de Laue proporcionan una forma rigurosa y matemáticamente correcta de describir la difracción por cristales. El inconveniente es que son engorrosos de usar.

La teoría alternativa de la difracción, basada en la ley de Bragg, es mucho más simple y se usa casi universalmente en la química de estado sólido [72].

1.9.1.1.2 Ley de Bragg

El enfoque de Bragg para la difracción es considerar los cristales formados en capas o planos de manera que cada uno actúe como un espejo semitransparente. Algunos de los rayos X se reflejan en un plano con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, *Figura 1.14*, pero el resto se transmite para ser reflejados posteriormente por los planos sucesivos.

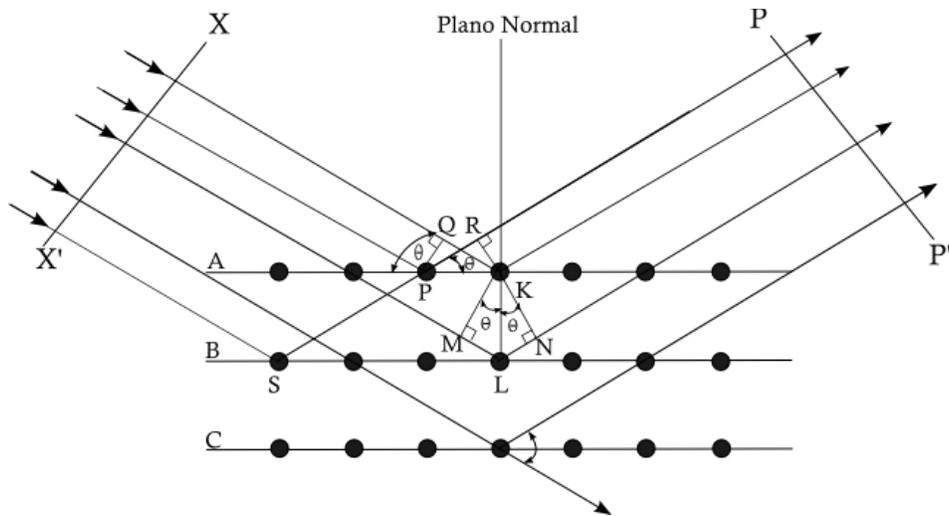


Figura 1.14. Derivación de la ley de Bragg [73].

Dos haces de rayos X, 1 y 2, se reflejan desde planos adyacentes, A y B, dentro del cristal y deseamos saber en qué condiciones los haces reflejados 1' y 2' están en fase. La ley de Bragg enuncia que para un sistema donde pueda existir interferencia constructiva de ondas, la diferencia de fase entre éstas debe ser múltiplo de 2π . La diferencia de camino óptico (la distancia interplanar) da el ángulo en el cual se detecta esta interferencia constructiva.

Enunciando la Ley de Bragg de la siguiente manera:

$$2d * \sin(\theta) = n \lambda \dots \text{Ec. (4)}$$

Donde:

- d es la distancia entre los planos de la red cristalina "y"
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión
- n es un número entero
- λ es la longitud de onda de los rayos X

Cuando se cumple la ley de Bragg, los haces reflejados están en fase e interfieren constructivamente. En los cristales reales la ley de Bragg impone una condición estricta en los ángulos en los que puede producirse la reflexión [74].

1.9.1.2 Método de difracción de rayos X

El experimento de difracción de rayos X requiere una fuente de rayos X, la muestra bajo investigación y un detector para recoger los rayos X difractados. Dentro de este amplio marco, tres variables gobiernan las diferentes Técnicas de rayos X:

1. Radiación: monocromática o de variable λ .
2. Muestra: cristal único, polvo o una pieza sólida.
3. Detector: contador de radiación o película fotográfica.

La difracción de rayos X de polvos es una de las técnicas más versátiles y útiles para el análisis de materiales sólidos, específicamente, sólidos cristalinos. Está basada en la Ley de Bragg de interferencia de ondas y permite encontrar la distancia interplanar en muestras cristalinas, y con ello, deducir su estructura interna [75].

Es un método estadístico, en el cuál se "cuentan" las interferencias constructivas dadas por las interacciones de los rayos X con la muestra, entre más "cuentas" se tengan, se tiene una mayor cantidad de datos representativos y estadísticamente válidos.

Cuando se detecta una interferencia constructiva, se obtiene en el instrumento (llamado comúnmente difractómetro) un pico que indica a qué ángulo se tiene dicha interferencia, y la intensidad relativa de la misma. Dichas señales en forma de picos se leen en un difractograma donde se grafica en las abscisas a 2θ (se grafica el doble debido al arreglo geométrico del instrumento) y en las ordenadas a la intensidad de la señal (altura relativa del pico).

Para la interpretación del difractograma y posterior identificación de la muestra, se utiliza el método de Hanawalt: se mide la altura del pico característico (o más alto), se mide el ángulo (que usualmente se reporta como 2θ , el cual se convierte a θ) en el que se está la punta de dicho pico, posteriormente, se hace lo mismo con los demás picos, a los cuales se le calcula una intensidad relativa (siendo 100 % la altura del pico característico) [76].

Posteriormente, utilizando la Ley de Bragg, se determina la distancia interplanar. Con éstos valores de distancias interplanares de cada pico, se buscan en tablas de Hanawalt, donde vienen reportados los seis a ocho primeros picos más intensos para un determinado compuesto o estructura cristalina y el número respectivo de carta cristalográfica, y se buscan los que mejor coincidan.

Determinación del tamaño de cristalito. Se emplea la ecuación de Scherrer utilizando el patrón de difracción de la muestra. Generalmente se utilizan diferentes softwares, en este trabajo se utilizó el software X Powder [77].

Ecuación de Scherrer

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \Theta} \dots \text{Ec. (5)}$$

Donde:

- τ es el tamaño medio de los dominios ordenados (cristalinos), que puede ser más pequeño o igual al tamaño de grano, que puede ser más pequeño o igual al tamaño de partícula
- K es un factor de forma adimensional, con un valor cercano a la unidad. El factor de forma tiene un valor típico de aproximadamente 0.9, pero varía con la forma real del cristalito
- λ es la longitud de onda de rayos X
- β es la ampliación de la línea a la mitad de la intensidad máxima, después de restar la ampliación de la línea instrumental, en radianes.
- Θ es el ángulo de Bragg [78].

1.9.2 Espectroscopía de UV-Visible

La espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV/VIS) utiliza la radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, es decir, una longitud de onda entre 380nm y 780nm. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

La espectroscopía UV-Visible se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas. Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes en soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados.

Para comprender mejor cómo funciona la espectroscopia UV-Vis debemos conocer dos términos de gran importancia:

- Longitud de onda: se define como la distancia entre los picos adyacentes y puede ser medida en metros, centímetros, o nanómetros (10^9 metros).
- Frecuencia: es el número de ciclos (picos y valles) por segundo, sus unidades están dadas en Hertz que son ciclos por segundos (Hz).

El principio de la espectroscopía Ultravioleta-Visible involucra la absorción de radiación UV-Vis por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda comprende entre 190 y 800 nm [79].

La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, estos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales. Algunos enlaces, como los dobles, provocan coloración en las moléculas ya que absorben energía en el visible así como en el UV.

En los compuestos iónicos sólidos ideales, el espectro de absorción está compuesto por los espectros de los iones individuales, como es el caso de las soluciones iónicas. Para los iones metálicos con orbitales s, p o d llenos, el primer nivel de energía excitado es tan alto que solo se puede absorber la luz ultravioleta. Por lo tanto, cuando los ligandos son oxígeno o flúor, compuestos inorgánicos blancos. Los espectros de absorción de los calcogenuros de los elementos de transición con orbitales d y f llenos de manera incompleta están determinados principalmente por el espectro de transferencia de carga del ion calcogenuro, que tiene una estructura de gas noble. Para los metales de transición, los lantánidos y los actínidos, la diferencia de energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado es tan pequeña que se producen excitaciones dependientes de la longitud de onda en la absorción de luz visible, lo que conduce a compuestos coloreados [80].

1.9.3 Método CIE

El sistema de color CIE 1931, es un modelo internacional estándar de la visión del color humano. La "*Commission internationale de l'éclairage*" (CIE) es una organización con más de 100 años de antigüedad que crea normas internacionales relacionadas con la luz y el color. CIE 1931 es un sistema de igualación de colores. La igualación de colores nos dice cómo especificar numéricamente un color medido, y luego reproducir con precisión ese color medido.

Para reiterar lo anterior, los sistemas de igualación de colores no se centran en describir el color con cualidades como matiz o saturación, simplemente nos dicen qué combinaciones de luz parecen ser del mismo color para la mayoría de las personas. La igualación de colores nos brinda un marco básico para la reproducción del color. Con el sistema CIE se definieron con precisión los tres colores primarios de la síntesis aditiva de color, a partir de los cuales pueden crearse todos los demás [81].

1.9.3.1 El diagrama de cromaticidad CIE

Debido a que el ojo humano tiene tres tipos de células receptoras de color, que se estimulan ante distintos rangos de longitud de onda, un diagrama completo de todos los colores visibles es realmente una figura tridimensional. De esta forma, el concepto de color puede ser dividido en dos partes: brillo y cromaticidad.

El espacio CIE "X" y "Y", fue deliberadamente diseñado de tal manera que el parámetro "Y" es una medida del brillo o luminosidad de un color. La cromaticidad de un color se determina luego a través de dos parámetros derivados "x" y "y", dos de los tres valores normalizados, en función de los tres valores X, Y y Z.

El espacio de color derivado, especificado por "x" y "Y" es conocido como el espacio de color CIExyY y es ampliamente usado para especificar colores en la práctica.

Los valores del triestímulo "X" y "Y" pueden ser calculados de los valores de cromaticidad "x" y "y", y el valor del triestímulo Y.

La frontera externa es el nicho espectral, cuyas longitudes de onda se muestran en nanómetros. El diagrama de cromaticidad es una herramienta para especificar cómo el ojo humano experimentará la luz recibida de un determinado espectro. No puede especificar colores de objetos (o de tintas de impresión), debido a que el aspecto de un objeto depende además de la fuente de luz.

Matemáticamente, "x" y "y" son coordenadas de proyección, y los colores del diagrama de cromaticidad forman parte de una región del plano de proyección [82]. En la *Figura 1.15* podemos apreciar un ejemplo del diagrama CIE.

El diagrama de cromaticidad ilustra algunas propiedades interesantes del espacio de color CIE XYZ:

- El diagrama representa todas las cromaticidades visibles por una persona promedio. Estas se muestran en color, y esta región se conoce como la gama de la visión humana. Los colores menos saturados aparecen en el interior del esquema, con el blanco en el centro.
- Se ha visto que todas las cromaticidades visibles corresponden a valores no negativos de x , y , y z (y por tanto a valores no negativos de X , Y , y Z).
- Si se escoge cualquier par de puntos de color en el diagrama cromático, todos los colores que aparezcan en línea recta entre los dos puntos pueden ser formados a través de la mezcla de estos dos colores.
- Puede apreciarse que, a través de tres fuentes de color (primario) reales, es imposible cubrir en su totalidad la gama de la visión humana [83].

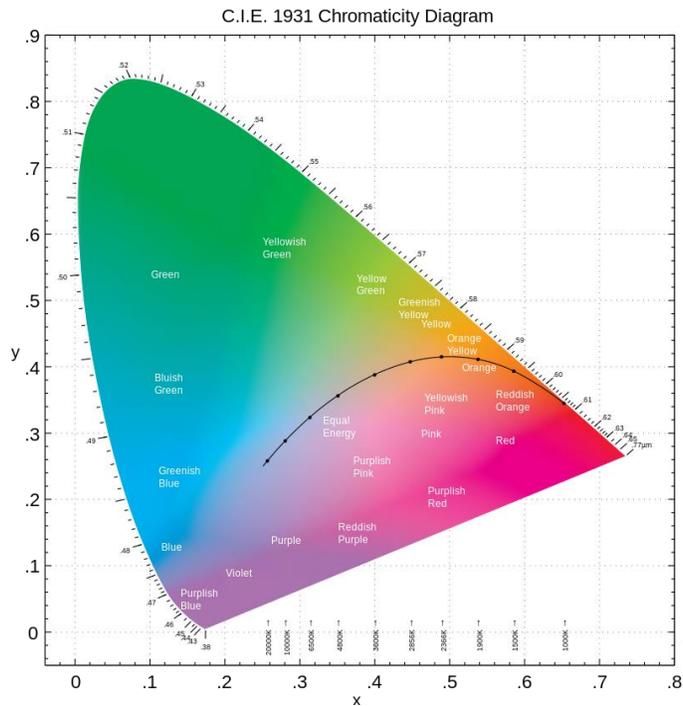


Figura 1.15. Diagrama de Cromaticidad CIE [84].

1.9.4 Métodos de microscopía electrónica de transmisión

Desde que Max Knoll y Ernst Ruska inventaron el microscopio electrónico de transmisión en la década de 1930, fue posible superar el límite de resolución en la microscopía de luz común, que es aproximadamente la mitad de la longitud de onda de la luz utilizada. La longitud de onda de los electrones rápidos es mucho más corta que la de la luz visible que se muestra para un voltaje de aceleración de 1000 kV. La longitud de onda de un electrón es $\lambda_{\text{electrón}} \approx 0.00087 \text{ nm}$. Un moderno microscopio electrónico de transmisión (TEM) puede combinar métodos de imagen, técnicas de difracción y espectroscopía, todo a una posible resolución atómica en un solo instrumento (Figura 1.16).

Las técnicas bien establecidas como la imagen de campo brillante (BF), la microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM), la difracción electrónica de área seleccionada (SAED), entre otras, pueden combinarse con espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX) o espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS). Esta sinergia de métodos permitió descubrir relaciones estructura-propiedad más fácilmente en metales, cerámicas, y más recientemente en biomoléculas y semiconductores [85].

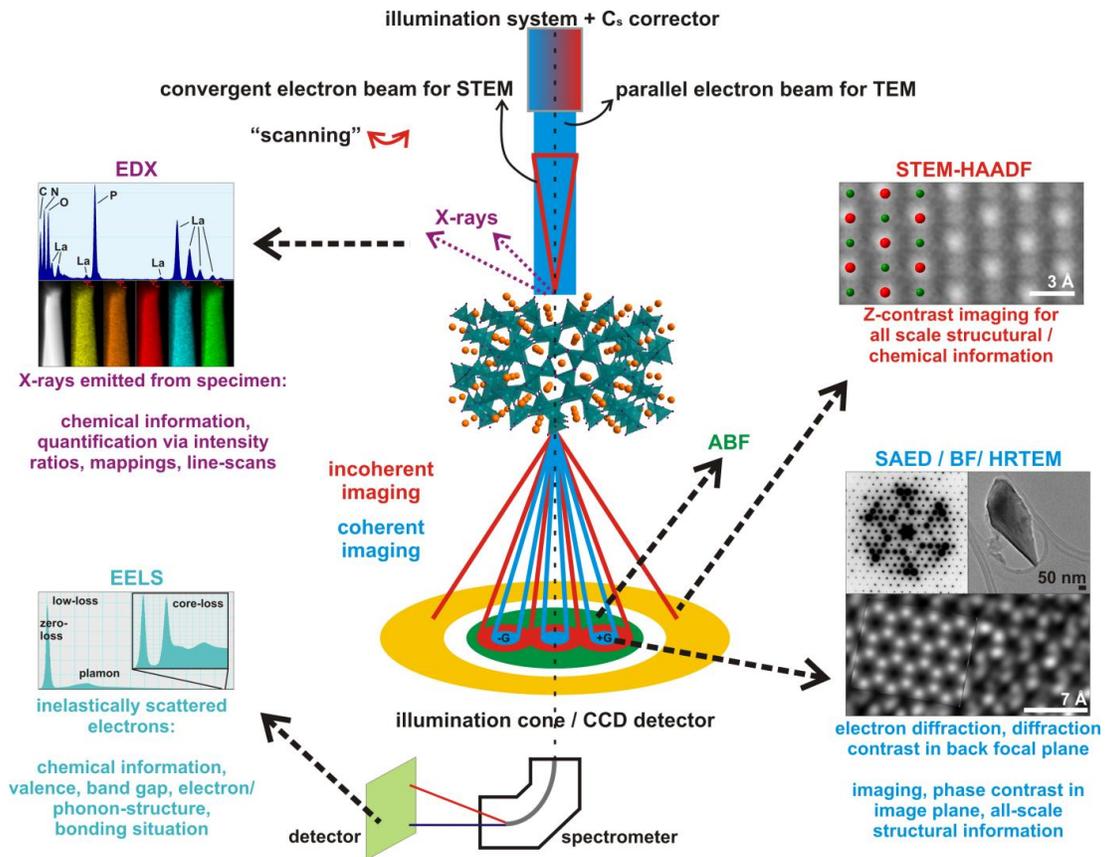


Figura 1.16. Interacciones seleccionadas de electrones con la materia y sus aplicaciones metódicas para microanálisis TEM (escaneo) [85].

La amplia gama de posibilidades experimentales en TEM conduce a aplicaciones populares en química de estado sólido [85].

1.9.4.1 TEM a resolución atómica

La configuración principal de un TEM (microscopía electrónica de transmisión) consiste en una iluminación, una formación de imágenes y un sistema de grabación de imágenes, ambos en una unidad sellada mantenida bajo vacío ultra alto (Figura 1.17). Además, las lentes intermedias permiten el cambio entre imagen y modo de difracción. En general, la resolución puntual teórica (d_{theo}) se basa en el criterio de Rayleigh $d_{theo} = 0.61\lambda / n \sin\alpha$, con " λ " como longitud de onda de los electrones, " n " el índice de refracción y " α " como el ángulo de media apertura del objetivo.

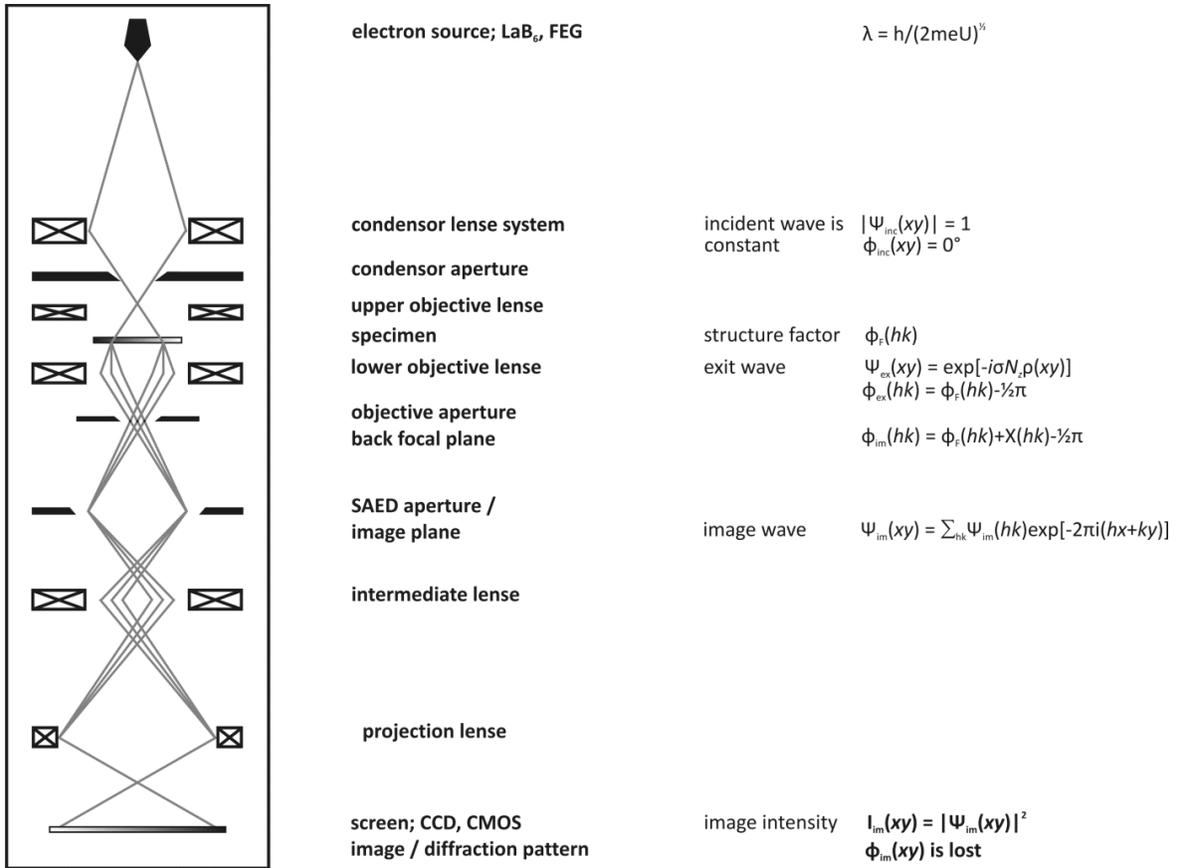


Figura 1.17. Configuración simplificada de un microscopio electrónico de transmisión y los términos correspondientes y sus relaciones [86].

Para la formación de imágenes HRTEM, los electrones transmitidos y dispersos se utilizan para crear una imagen de interferencia HRTEM que puede soportar una determinación desafiante de la estructura cristalina, debido que las características en el rango por debajo de Å se graba directamente la información estructural local obtenido a partir de micrografías HRTEM tomadas en el desenfoque Scherzer que están cerca del potencial proyectado de los átomos en un cristal delgado.

La comprensión de la función de onda de salida y el desarrollo de software de simulación de imagen utilizando el algoritmo multicorte son una base del software de última generación para la evaluación HRTEM. El algoritmo multicorte convierte la interacción de las ondas electrónicas con la muestra en las siguientes interacciones con cada una de las rodajas finas construidas [86].

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Hipótesis

La intensidad del color en los pigmentos del sistema $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ que se obtendrán estará dada en función de "x", es decir, de la concentración del ion Ce^{3+} .

2.2 Objetivos

2.2.1 Objetivo general

Obtener pigmentos cerámicos amarillos basados en zirconia dopada con Cerio ($ZrO_2:Ce^{3+}$) por medio de dos métodos de síntesis.

2.2.1 Objetivos particulares

- Sintetizar la solución sólida $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ para $x= 0.3, 0.5$ y 0.7 mediante el método de sol-gel.
- Sintetizar la solución sólida $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ para $x= 0.3, 0.5$ y 0.7 mediante el método de reacción en estado sólido.
- Determinar la composición química y las estructuras cristalinas de las muestras mediante la técnica de difracción de rayos X (método de polvos).
- Determinar las propiedades ópticas de las muestras mediante la técnica de espectroscopia de UV-Visible por el método de reflectancia difusa.
- Estudiar la morfología de las muestras mediante microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.
- Evaluar el desempeño de los sistemas como pigmentos cerámicos.

2.3 Diseño experimental

El sistema $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ se sintetizó por medio de dos métodos: método de sol-gel y método de reacción en estado sólido. Mientras que las técnicas de caracterización empleadas fueron: difracción de rayos X, espectroscopia de UV-Visible y microscopía electrónica de transmisión. Para evaluar el funcionamiento del pigmento se realizaron aplicaciones en diversas piezas cerámicas.

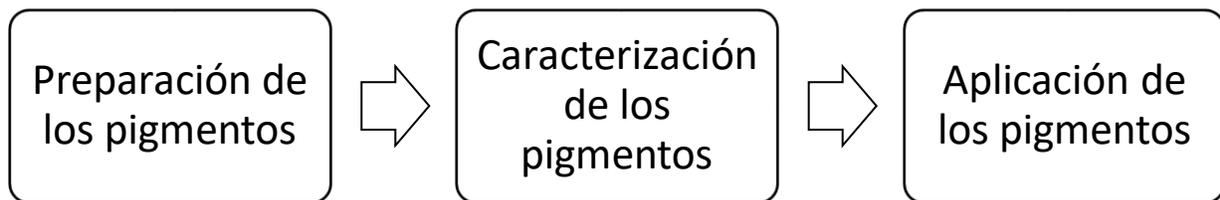


Figura 2.1. Diagrama de flujo de proceso.

2.4 Materiales y equipos

Equipos

Tabla 2.1. Especificaciones de los equipos.

Equipo	Marca	Modelo
Difractómetro de rayos X	Siemens	D5000 rad $K\alpha$ Cu 1.5406 Å
Espectrofotómetro UV-Visible	OceanOptics	HR4000
Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución	JEOL	JSM-7800F
Mufla	-	-
Balanza analítica	-	-

Materiales

Tabla 2.2. Materiales utilizados.

Material	Especificaciones	Cantidad
Crisoles de porcelana		6
Mortero de ágata		2
Vaso de precipitados	25 mL	2
Probeta	10 mL	1
Pincel		1

Tabla 2.3. Datos de los reactivos.

Reactivo	Fórmula
Dióxido de Zirconio*	$ZrO_2 \cdot 6(H_2O)$
Nitrato de Cerio (III)*	$Ce(NO_3)_3$
Isopropóxido de Zirconio (IV)*	$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$
Agua destilada	H_2O
Esmalte en polvo	

*Reactivos marca Sigma Aldrich de alta pureza

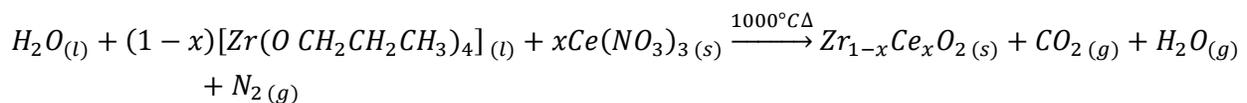
2.5 Preparación de los pigmentos

La solución sólida $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ para $x= 0.3, 0.5$ y 0.7 se preparó mediante los métodos: método de sol-gel y reacción en estado sólido. A continuación se describe el desarrollo experimental utilizado para cada método.

Las concentraciones fueron fijadas, después de dos pruebas a concentraciones de $x=0.01$ y 0.1 ; de las cuales se obtuvieron pigmentos de coloración muy baja, por lo que se establecieron tres concentraciones mayores.

2.5.1 Síntesis del $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ para $x= 0.3, 0.5$ y 0.7 mediante el método de sol-gel

La reacción química propuesta para el método de sol-gel es:

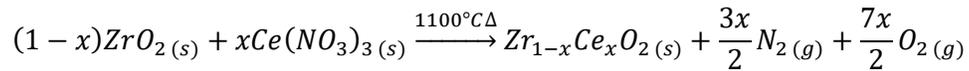


Para la obtención de los pigmentos a la concentración $x=0.3$ se siguieron los siguientes pasos:

- A partir de la estequiometría de la reacción, se realizaron los cálculos necesarios para obtener 2 g de pigmento. [Anexo 1]
- Una vez obtenido el resultado se pesó el reactivo: $Ce(NO_3)_3$
- Con ayuda de una probeta se midió la cantidad requerida de $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$
- Se colocó el $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ en un vaso de precipitados y se disolvió $Ce(NO_3)_3$ en él.
- Una vez mezclados los reactivos se adicionó agua hasta que se formó un gel.
- El gel se secó a temperatura ambiente.
- Una vez seco el gel se colocó en un crisol de porcelana, el cual se llevó a la mufla.
- Se llevó a una temperatura de $1000^\circ C$ durante dos horas, posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente.
- Para obtener los pigmentos de concentración $x= 0.5$ y 0.7 se siguieron los mismos pasos.

2.5.2 Síntesis del $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ para $x= 0.3, 0.5$ y 0.7 mediante el método de reacción en estado sólido

La reacción química propuesta para la reacción en estado sólido es:



Para la obtención de los pigmentos a la concentración $x=0.3$ se siguieron los siguientes pasos:

- A partir de la estequiometría de la reacción, se realizaron los cálculos necesarios para obtener 2 g de pigmento. [Anexo 1]
- Una vez obtenido el resultado se pesaron los reactivos: ZrO_2 y $Ce(NO_3)_3$
- Ambos reactivos se colocaron en un mortero de Ágata donde se trituraron y mezclaron.
- Una vez mezclados, la solución se colocó en un crisol de porcelana el cual se llevó a la mufla.
- En el horno, la solución se calentó a $1100^\circ C$ durante dos horas y se dejó enfriar a temperatura ambiente.
- Para obtener los pigmentos de concentración $x= 0.5$ y 0.7 se siguieron los mismos pasos.

Una vez obtenidos los pigmentos se evaluaron con las técnicas de caracterización presentadas en el capítulo 2.6.

2.6 Caracterización de los pigmentos

Para evaluar las propiedades y calidad de los pigmentos obtenidos, se realizaron las siguientes pruebas de caracterización:

1. Identificación de las fases cristalinas de los compuestos obtenidos, mediante la técnica de difracción de rayos X, ya anteriormente mencionado, con ayuda del equipo "Difractómetro de rayos X".
2. Obtención de los espectros de absorción de UV-Vis con el equipo "Espectrofotómetro UV-Visible".
3. Determinación del color mediante el método de CIE.
4. Determinación del tamaño de cristalito mediante la ecuación de Scherrer, con ayuda del software "X Powder" [77].
5. Obtención de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución "Microscopio electrónico". Esta evaluación solo se realizó en los pigmentos que presentaron mayor intensidad de color: método sol-gel $x = 0.5$ y 0.7 a 1000°C .

Para caracterizar los pigmentos en los equipos de caracterización, anteriormente mencionados:

- Una vez frío el pigmento, se colocó en un mortero de ágata para tritularlo hasta obtener un polvo muy fino.
- Este polvo se colocó en un porta muestras que se introdujo al difractómetro de Rayos X, donde se evaluó la composición química y la estructura cristalina.
- Utilizando este mismo porta muestras y con ayuda del espectrofotómetro UV-vis se obtuvieron las propiedades ópticas del pigmento: absorción UV-vis y CIE.
- Las muestras con mayor coloración fueron analizadas con un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución en CU.

2.7 Aplicación de los pigmentos en piezas de porcelana

Una vez realizadas todas las pruebas de caracterización, los pigmentos se aplicaron en piezas de porcelana.

Para la aplicación se requirió mezclar cada pigmento, por separado, con agua y esmalte hasta formar una mezcla homogénea; se seleccionaron piezas de porcelana de tamaños similares, las cuales se pintaron con la solución de cada pigmento obtenido.

Las piezas se dejaron secar a medio ambiente para que absorbieran la pintura y después se colocaron en la mufla a una temperatura de 1170°C por dos horas.

CAPÍTULO III

Capítulo 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Resultados obtenidos de la síntesis de $\text{ZrO}_2:\text{Ce}^{3+}$ utilizando el método de sol-gel

3.1.1 Patrones de difracción de rayos X

Para identificar las fases cristalinas de los pigmentos obtenidos se utilizó la técnica de caracterización de difracción de rayos X con ayuda "Difractómetro de rayos X".

La *Figura 3.1* muestra los patrones de difracción de las muestras $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ para las concentraciones de $x = 0.3, 0.5$ y 0.7 , obtenidas a 1000°C .

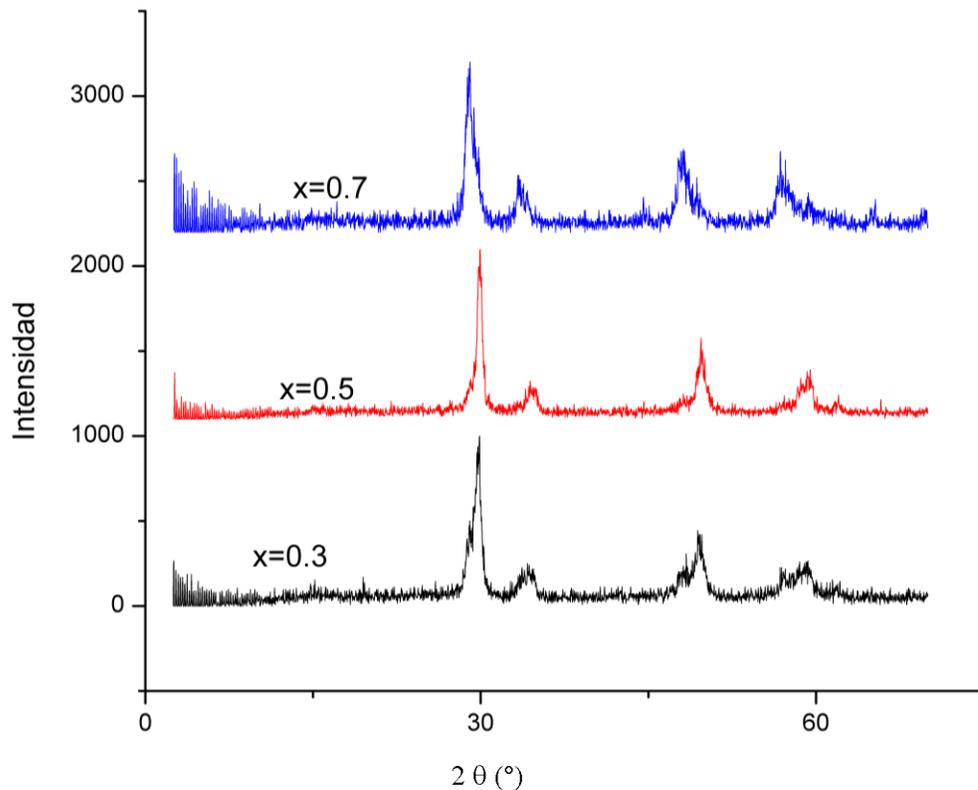


Figura 3.1. Patrones de difracción de las muestras $\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ y $\text{Zr}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_2$ a 1000°C .

Los tres patrones de difracción son muy similares, lo que indica que la incorporación del ion Ce^{3+} a diferentes concentraciones no modifica la estructura cristalina de ZrO_2 .

Para la concentración de $x=0.3$, la *Figura 3.2* muestra el patrón de difracción de la muestra $\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_2$ llevada a 1000°C y su identificación con el software X Powder [77] y la base de datos del difractómetro de rayos X.

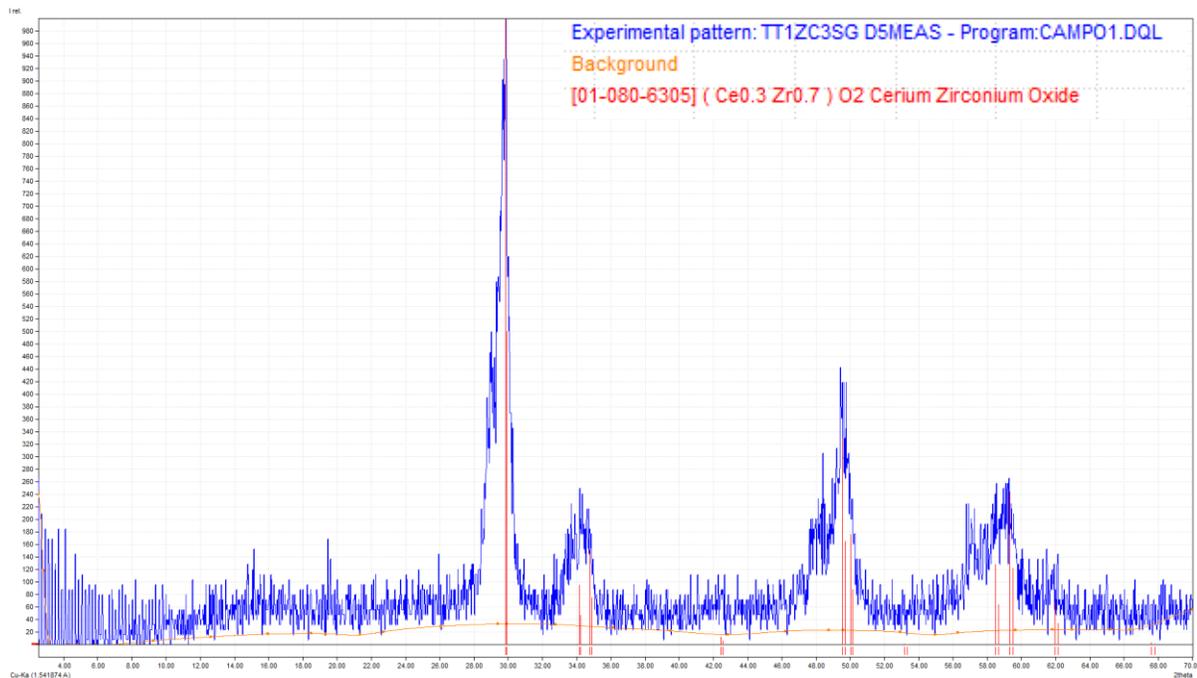


Figura 3.2. Patrón de difracción de la muestra $\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_2$ llevada a 1000°C .

Se identifica con la tarjeta de datos cristalográficos Número 01-080-6305 del ICDD [87]. La composición química es $\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_2$, que es una estructura tetragonal; mientras que el grupo espacial que la representa es el P42/nmc con parámetros de red: $a=b=3.644$, $c=5.2463$ Å. Se confirma que es fase única, ya que no existen difracciones ajenas a la fase identificada. Las tarjetas de datos cristalográficos aparecen en el *Anexo 2*.

La *Figura 3.3* muestra el patrón de difracción de la muestra $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ llevada a $1000^\circ C$, con su identificación.

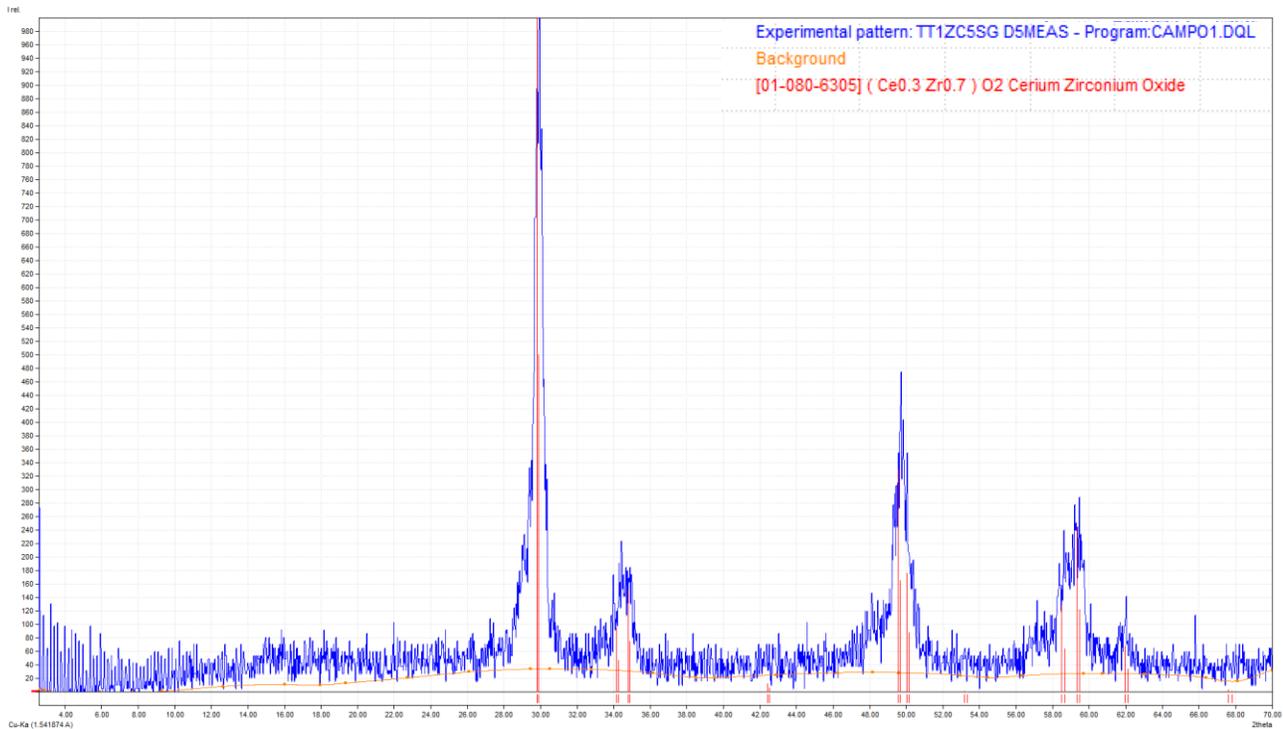


Figura 3.3. Patrón de difracción de la muestra $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ llevada a $1000^\circ C$.

Se identifica con la tarjeta Número 01-080-6305 del ICDD, la composición química es $Ce_{0.3}Zr_{0.7}O_2$ es una estructura tetragonal representada por el grupo espacial $P42/nmc$, con parámetros de red: $a=b= 3.7802$ y $c=5.348$ Å. Los resultados muestran que se forma la solución sólida $Zr_{1-x}Ce_xO_2$, de acuerdo a los radios iónicos de Zr^{4+} y de Ce^{3+} en coordinación octaédrica, 72 pm y 101 pm, respectivamente.

La *Figura 3.4* muestra el patrón de difracción de la muestra $Zr_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ llevada a $1000^\circ C$.

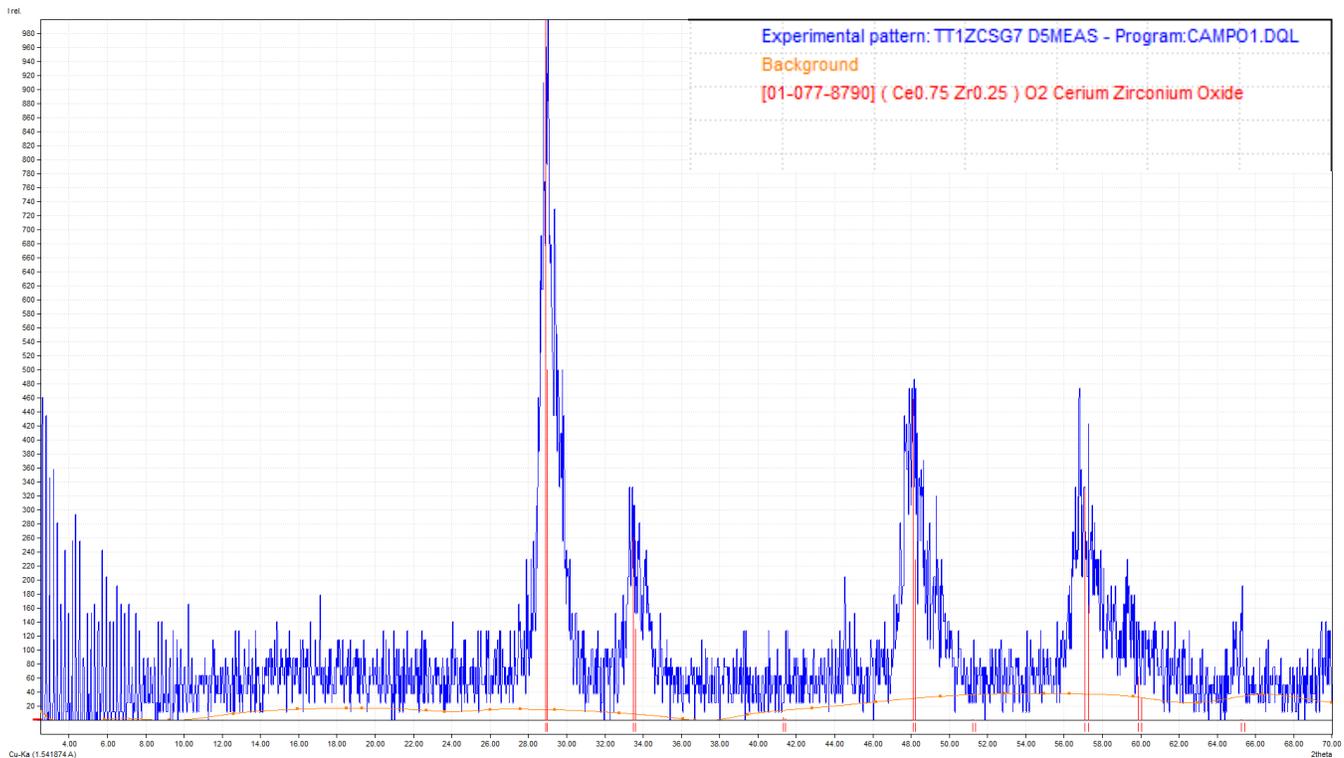


Figura 3.4. Patrón de difracción de la muestra $Zr_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ llevada a $1000^\circ C$.

Se identifica con la tarjeta Número 01-077-8790 del ICDD, la composición química es $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ es una estructura tetragonal representada por el grupo espacial P42/nmc, con parámetros de red: $a=b= 3.7802$ y $c=5.348$ Å. Los resultados muestran que se forma la solución sólida $Zr_{1-x}Ce_xO_2$, de acuerdo a los radios iónicos de Zr^{4+} y de Ce^{3+} en coordinación octaédrica, 72 pm y 101 pm, respectivamente [88].

3.1.2 Determinación del tamaño de cristalito

El tamaño de cristalito se calculó mediante la ecuación de Scherrer, utilizando los datos de difracción de rayos X, mediante el software X Powder.

La *Tabla 3.1* muestra el valor promedio de cristalito de las muestras llevadas a 1000°C.

Tabla 3.1. Tamaño de cristalito.

Sistema $Zr_{1-x}Ce_xO_2$	Tamaño de cristalito (nm)
x=0.3	11.0
x=0.5	14.6
x=0.7	9.5

En las tres muestras se obtuvieron tamaños de cristalito dentro del régimen de nanoescala.

3.1.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

En la *Figura 3.5* muestra dos imágenes de HRTEM del sistema $Zr_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ a 1000°C preparado por el método de sol-gel.

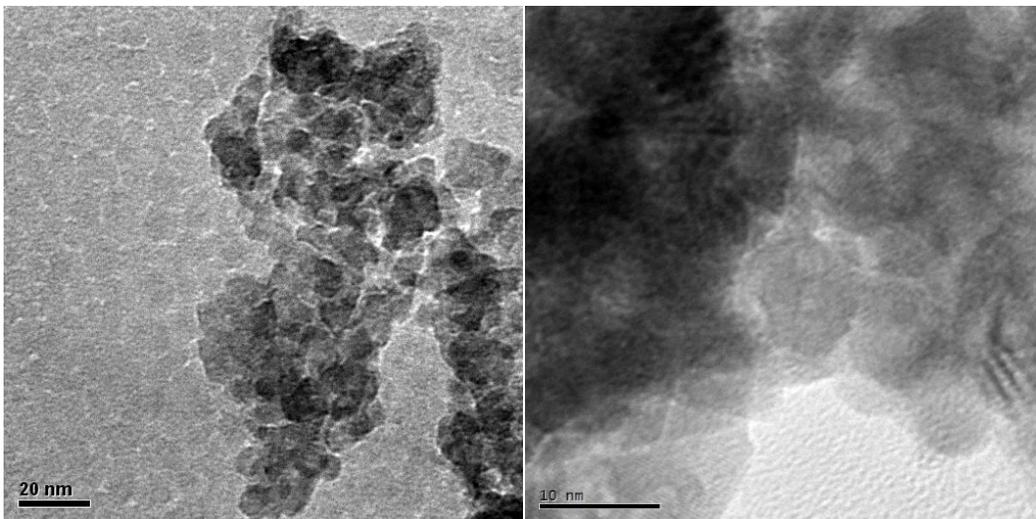


Figura 3.5. Imágenes de HRTEM

Se observan partículas de forma aproximadamente esféricas que no presentan aglomeración, con diámetros aproximados a los 9 nm, lo cual corrobora los tamaños promedio de cristalito obtenidos mediante la ecuación de Scherrer.

3.1.4. Espectros de absorción de UV-Visible obtenidos por el método de reflectancia difusa

La *Figura 3.6* muestra los espectros de absorción de las muestras llevadas a 1000°C.

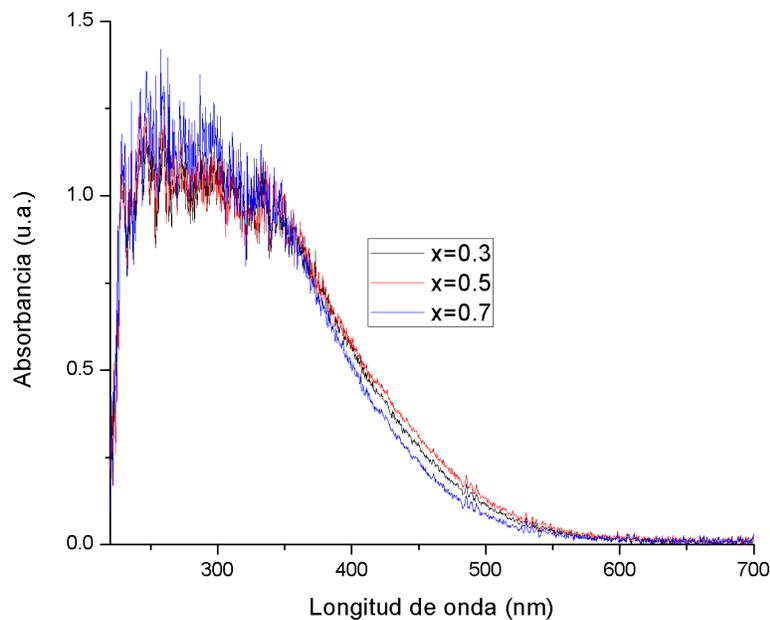


Figura 3.6. Espectros de absorción de las muestras $Zr_{0.7}Ce_{0.3}O_2$, $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ y $Zr_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ a 1000°C.

Los espectros de las tres muestras son muy similares, presentan una banda ancha de absorción que cubre casi toda la región espectral de UV, centrada en 290 nm, esta banda de absorción corresponde a una transición de transferencia de carga de los orbitales 2p de los iones O^{2-} al orbital 4f de los iones Ce^{3+} . La muestra que presenta mayor intensidad de absorción es la muestra que presenta mayor concentración del ion Ce^{3+} , 7 % en mol.

Esta banda inicia en 250nm y se extiende hasta 550 nm, como resultado, el color de las muestras es amarillo, debido a que el color complementario del violeta es el amarillo; como se observa en la *Figura 1.18*.

3.2.4 Determinación de los parámetros colorimétricos por el método de CIE

La *Tabla 3.2* muestra los valores de los parámetros colorimétricos de las muestras obtenidas a 1000°C. Donde el valor de L* representa la brillantez del color, el valor de a* representa el eje verde-rojo y b* el eje amarillo-azul.

Tabla 3.2. Parámetros colorimétricos.

Sistema $Zr_{1-x}Ce_xO_2$	L*	a*	b*
x=0.3	28.3	2.2	28.1
x=0.5	28.8	7.7	26.7
x=0.7	27.9	9.2	31.1

El valor de L* es similar para las tres concentraciones de Ce^{3+} , mientras que a* y b* dependen de la concentración de Ce^{3+} . El más alto valor de b* se obtiene para x=0.7, como resultado el pigmento $Zr_{0.3}Ce_{0.7}O_{2-y}$ es el que muestra mayor intensidad del color amarillo.

3.1.5 Aplicación del pigmento sobre porcelana

La *Figura 3.7* muestra los pigmentos obtenidos antes de ser aplicados.

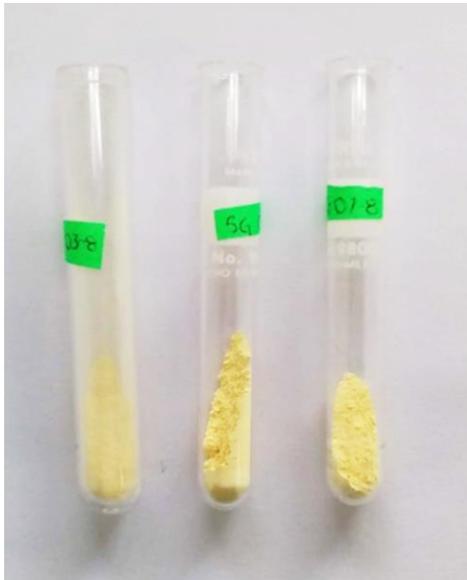


Figura 3.7. Pigmentos $x=0.7, 0.5, 0.3$; método sol-gel.

Para aplicar el pigmento sobre porcelana, se debe mezclar con esmalte (el cual es una mezcla de óxidos formadores de vidrio) una vez mezclado se le agrega agua y se aplica sobre las piezas de porcelana, las cuales se dejan secar y una vez secas se les aplica un tratamiento térmico a 1170°C por 2 horas.

La *Figura 3.8* muestra la aplicación del pigmento $\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_2$ sobre porcelana



Figura 3.8. Aplicación del pigmento $\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_2$ sobre porcelana.

La *Figura 3.9* muestra la aplicación del pigmento $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$



Figura 3.9. Aplicación del pigmento $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ sobre porcelana.

La *Figura 3.10* muestra la aplicación del pigmento $Zr_{0.3}Ce_{0.7}O_2$



Figura 3.10. Aplicación del pigmento $Zr_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ sobre porcelana.

Los tres pigmentos mostraron un buen desempeño como pigmentos cerámicos de alta temperatura, la intensidad del color impartido fue proporcional a la concentración del ion Ce^{3+} .

3.2 Resultados obtenidos de la síntesis de $ZrO_2:Ce^{3+}$ utilizando el método de reacción en estado sólido

3.2.1 Patrones de difracción de rayos X

La *Figura 3.11* muestra los patrones de difracción de las muestras $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ para las concentraciones $x = 0.3, 0.5$ y 0.7 , obtenidas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

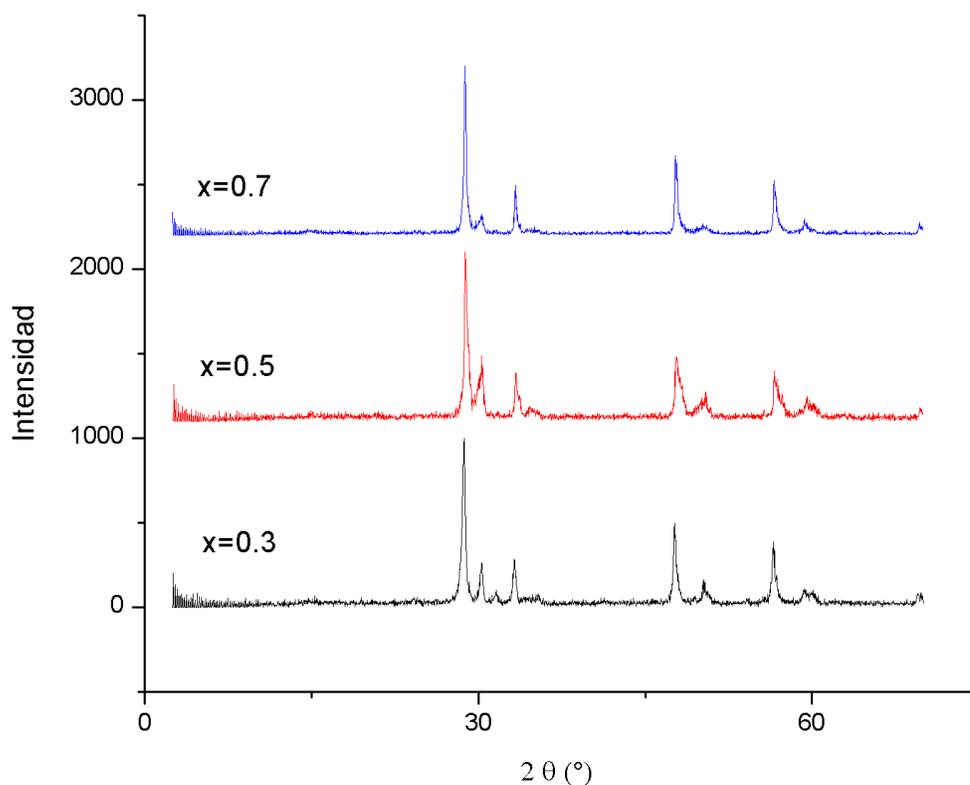


Figura 3.11. Patrón de difracción de las muestras $Zr_{0.7}Ce_{0.3}O_2$, $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ y $Zr_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ a 1100°C .

Los tres difractogramas son muy similares indicando que las diferentes concentraciones de Ce^{3+} no afectan la estructura cristalina de ZrO_2 .

La *Figura 3.12* muestra el patrón de difracción de la muestra $Zr_{0.7}Ce_{0.3}O_2$ con su identificación. Al ser muy similares los patrones de difracción en las concentraciones $x=0.3$, 0.5 y 0.7 , se analizó únicamente el patrón a concentración de $x=0.7$.

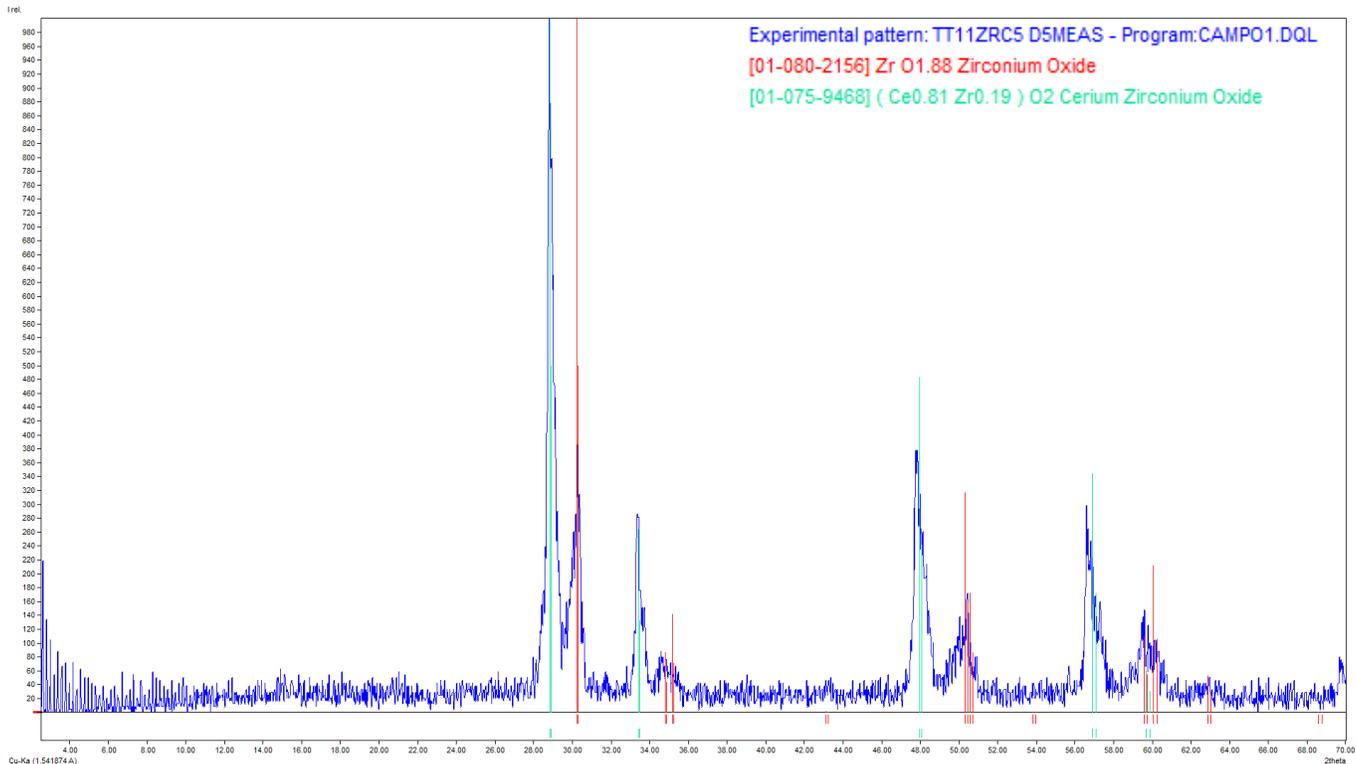


Figura 3.12. Patrón de difracción de la muestra $Zr_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ llevada a $1100^{\circ}C$.

Se identifican dos fases cristalinas, una identificada con la tarjeta de datos cristalográficos Número 01-080-2156, la composición química es ZrO_2 que es un óxido de zirconio, presenta estructura tetragonal, la representa el grupo espacial $P4/nm$ con parámetros de red: $a=b=3.606$ y $c=5.1520$ Å. La otra fase se identifica con la tarjeta número 01-075-9468 que es el $(Zr_{0.19}Ce_{0.81})O_2$ muestra ser una estructura cúbica y el grupo espacial es el $Fm3m$ con parámetro de red: $a=b=c=5.3619$ Å.

3.2.2 Determinación del tamaño de cristalito

El tamaño de cristalito se calculó mediante la ecuación de Scherrer, utilizando los datos de difracción de rayos X, mediante el software X Powder [77]. La *Tabla 3.3* muestra el valor promedio de cristalito de las muestras llevadas a $1100^{\circ}C$.

Tabla 3.3. Tamaño de cristalito.

Sistema $Zr_{1-x}Ce_xO_2$	Tamaño de cristalito (nm)
x=0.3	26
x=0.5	31.1
x=0.7	40.3

3.2.3 Espectros de absorción

La Figura 3.13 muestra los espectros de absorción se obtuvieron de las muestras llevadas a 1100°C.

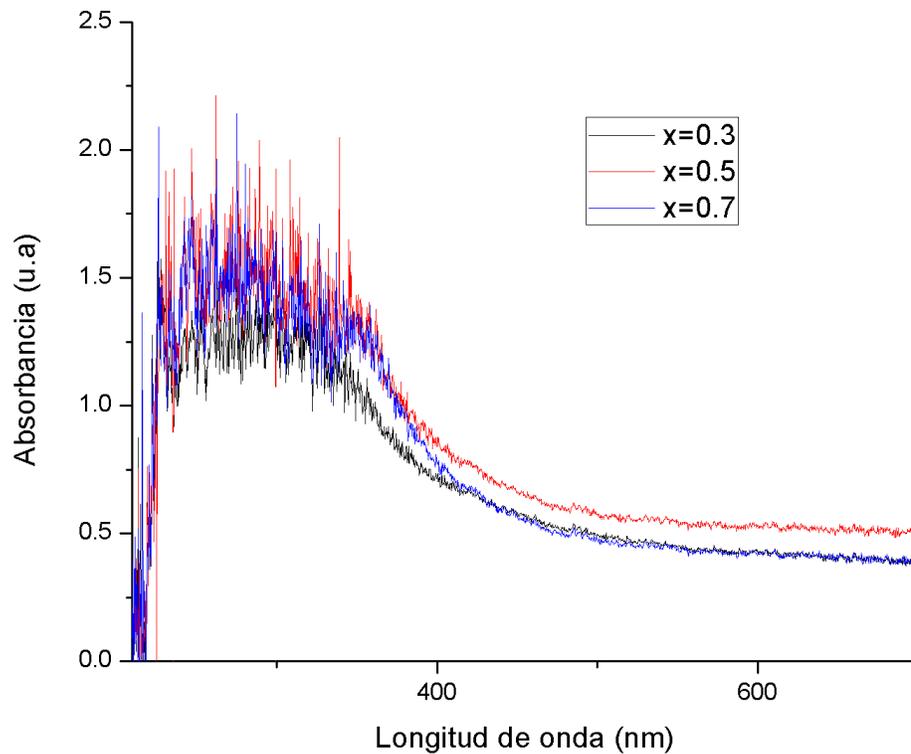


Figura 3.13. Espectros de absorción de las muestras $Zr_{0.7}Ce_{0.3}O_2$, $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ y $Zr_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ a 1100°C.

Los tres espectros son muy similares, presentan una banda de absorción ancha que va de 230-420 nm, esta banda de absorción corresponde a una transición de transferencia de carga de los orbitales 2p de los iones O^{2-} al orbital 4f de los iones Ce^{3+} . Absorbe en la región violeta del espectro electromagnético, como resultado, el color de las muestras es amarillo, porque el color complementario del violeta es el amarillo.

3.2.4 Determinación de los parámetros colorimétricos por el método de CIE

La tabla 3.4 muestra los valores de los parámetros colorimétricos de las muestras obtenidas a 1100°C.

Tabla 3.4. Valores de parámetros colorimétricos.

Sistema $Zr_{x-1}Ce_xO_2$	L*	a*	b*
x=0.3	36.7	-0.1	12.8
x=0.5	40.3	-2.6	9.8
x=0.7	56.3	-2.3	14.7

El color que presentan estos pigmentos es amarillo más claro comparado con el que presentan las muestras preparadas por sol-gel, esto se debe, a que presentan dos fases cristalinas, el óxido de zirconio y cerio y zirconia que es de color blanco.

3.2.5 Aplicación del pigmento en porcelanas

La *Figura 3.14* se muestran los pigmentos obtenidos por el método de reacción en estado sólido antes de la aplicación.



Figura 3.14 Pigmentos $x= 0.3, 0.5$ y 0.7 ; método de reacción en estado sólido.

En la *Figura 3.15* se muestra la aplicación del pigmento obtenido del sistema $Zr_{0.7}Ce_{0.3}O_2$ a $1100^{\circ}C$.



Figura 3.15. Aplicación del sistema $Zr_{0.7}Ce_{0.3}O_2$ a $1100^{\circ}C$ en pieza cerámica.

En la *Figura 3.16* se muestra la aplicación del pigmento obtenido del sistema $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ a $1100^\circ C$.



Figura 3.16. Aplicación del sistema $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ a $1100^\circ C$ en pieza cerámica.

En la *Figura 3.17* se muestra la aplicación del pigmento obtenido del sistema $Zr_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ a $1100^\circ C$.



Figura 3.17. Aplicación del sistema $Zr_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ a $1100^\circ C$ en pieza cerámica.

La aplicación de estos pigmentos sobre porcelana, mostró que no cubren al 100% la pieza y se observan zonas de color más claro, no pinta de manera uniforme, esto se debe a que los pigmentos están formados de dos fases cristalinas.

3.3 Resultados finales.

En la *Tabla 3.5* se muestran los resultados obtenidos

Tabla 3.5. Resultados finales.

Sistema	Fases cristalinas	Tamaño de cristal	λ máxima de absorción (nm)	L*	a*	b*
Sol-gel						
0.3	Tetragonal	11.0	280-290	28.3	2.2	28.1
0.5	Tetragonal	14.6	290-300	28.8	7.7	26.7
0.7	Tetragonal	9.5	290-300	27.9	9.2	31.1
Estado sólido						
0.3	Tetragonal	26	290-300	36.7	-0.1	12.8
0.5	Tetragonal	31.1	300	40.3	-2.6	9.8
0.7	Tetragonal	40.3	300	56.3	-2.3	14.7

Se puede apreciar que en ambos métodos la fase cristalina fue la misma, Tetragonal, mientras que el tamaño de cristal fue menor en los pigmentos obtenidos por el método de sol-gel. En ambos métodos la λ máxima de absorción fue prácticamente la misma, por lo que todos los pigmentos son amarillos, pero con diferente intensidad de color. Se puede ver en el parámetro L* que el pigmento con mayor brillantez es el obtenido por el método sol-gel con una concentración de Ce^{3+} de 0.7.

CONCLUSIONES

- ⊕ Los pigmentos del sistema $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ se prepararon exitosamente mediante los métodos de sol-gel y de reacción en estado sólido. Con el método de sol-gel se obtuvo una fase cristalina única, el óxido de zirconio y cerio. Mientras que con el método de reacción en estado sólido se obtuvieron dos fases cristalinas: el óxido de zirconio y cerio, y zirconia (ZrO_2); la existencia de dicha fase cristalina, la cual es de color blanco, dio como resultado un pigmento amarillo claro, por lo que con el método de sol-gel se obtuvieron pigmentos de un amarillo más intenso.
- ⊕ Utilizando el método de sol-gel se obtuvieron pigmentos con tamaños de cristalito ubicados entre 9-15 nm, es decir que se obtuvieron nanopartículas. Mientras que al utilizar el método de reacción en estado sólido se obtuvieron tamaños de cristalito de 26 a 41 nm. Las nanopartículas pueden generar cambios en las propiedades de los materiales, lo cual se puede ejemplificar en los pigmentos de partícula más pequeña, que fueron los que presentaron una mayor intensidad de color.
- ⊕ Los espectros de absorción de los pigmentos preparados por los dos métodos de síntesis, presentaron una banda de absorción centrada en 320 nm debida a transferencia de carga de los iones O^{2-} a los iones Ce^{3+} , el color que desarrollaron fue el amarillo. En ambos métodos, la obtención del color fue exitosa.
- ⊕ Cuando se aplicaron sobre porcelana, los pigmentos con tamaños de cristalito menores (preparados por el método sol-gel) mostraron mejor desempeño como pigmentos cerámicos, al tener mayor poder cubriente y presentar color uniforme en la pieza.

- ⊕ Con las imágenes de microscopía electrónica (HRTEM) se corroboró el tamaño de cristalito, de los pigmentos, calculado con la ecuación de Scherrer.
- ⊕ El efecto de las concentraciones pudo afirmar la hipótesis planteada, ya que en ambos métodos a mayor presencia de ion Cerio mayor fue la intensidad del color.
- ⊕ Finalmente, con base a los resultados obtenidos y el desempeño del pigmento en las piezas cerámicas, se puede concluir que mediante el método de sol-gel se obtuvieron mejores pigmentos. Pero aun con la diferencia notable en los pigmentos obtenidos por cada método, se puede decir que por ambos métodos es posible obtener pigmentos amarillos, sí se buscan pigmentos de un amarillo claro, el método de reacción en estado sólido puede ser utilizado, mientras que para pigmentos más intensos se puede utilizar el método de sol-gel.

- [17] López-Acevedo Cornejo, V. (1993). *Modelos en cristalografía*. Varona.
- [18] Aguilar S., J. A. *Estructuras cristalinas*. Recursos bibliograficos PDF.
- [19] ISO 9276 . (1998-2015). *Representación de resultados de análisis de medida de la partícula*.
- [20] Buxbaum, G., & Pfaff, G. (2005). *Industrial Inorganic Pigments*. Germany: Wiley-VCH, p. 31-41.
- [21] DCMA. (1991). *Classification and Chemical Description of the Mixed Metal Oxide Inorganic Colored Pigments*. Metal Oxides and Ceramic Colors Subcommittee, Dry Color Manufacturers' Association.
- [22] Smith, H. M. (2002). *High Performance Pigments* . Weinheim: Wiley-VCH, p. 105.
- [23] ANIQ. (2018).
- [24] Leist, K. (1980). *Toxicity of Pigments*. NIFAB, Stockholm.
- [25] Cover F., Orgel L.E. (2003). *Introducción a la química de los metales de transición*. España: Reverté.
- [26] SCOEL. *Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for lead and its inorganic compounds*.
- [27] C. E.A. & A. R. (1980), *The Handbook of Enviromental Chemistry. Organic Dyes and Pigments, vol. 3 Parte A*. Berlín: Springer Verlag, pp. 181-215.
- [28] Feller, L. (1986). *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics, Vol. 1*, Cambridge University Press, London, p. 37-46
- [29] Myers, D., (2018), *Yellow Pigments 2018*, Disponible en línea:
<http://www.artiscreation.com/yellow.html#.Xd1SL-hKjIU>
- [30] Pigments through the ages. *Yellow ochre*. Disponible en línea:
<http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/yellowochre.html>
- [31] Lawrence Berkeley National Lab. *[Y10] Nickel Antimony Titanium Yellow Rutile (iii)*. Disponible en línea: <https://coolcolors.lbl.gov/LBNL-Pigment-Database/paints/Y10.html>
- [32] Völz, H. G., & al., e. (2006). *Inorganic Pigments. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, p. 56

- [33] Zelanski, P., & Fisher, M. P. (2001). *Color*. Madrid: Blume.
- [34] NASA, (2019). *¿Por qué el cielo es azul?*. Disponible en línea: <https://spaceplace.nasa.gov/blue-sky/sp/>
- [35] Significados, (2019). *Círculo cromático*. Disponible en línea: <https://www.significados.com/circulo-cromatico/>
- [36] López, M. A., & Caivano, J. L. (2003). *Color: ciencia, artes, proyecto y enseñanza*. ArgenColor, 267
- [37] Küppers, H. (2002). *Fundamentos de la teoría de los colores*. Barcelona: Gustavo Gil S.A.
- [38] Horst, F. CC BY-SA. Disponible en línea: <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>
- [39] Henderson, B., & Imbusch, B. (1989). *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Londres: ClarendonPress, p. 234
- [40] Pavarini, E., Koch, E., Ander, F., & Jarrell, M. (2012). *Crystal-field Theory, Tight-binding Method, and Jahn-Teller Effect. Correlated Electrons. From Models to Materials*, Jülich.
- [41] Atkins P.W., Shriver D. F. (2001). *Inorganic Chemistry. (3ra ed.)*, USA: Oxford University Press.
- [42] Griffith. (1961) *The Theory of Transition-Metal Ions*, London: Cambridge University Press.
- [43] Atkins P.W., Shriver D. F. (2001). *Inorganic Chemistry. (3ra ed.)*, USA: Oxford University Press.
- [44] Furukawa, S., Toshiyuki, Masui, & Nobuhito, I. (2007). *New Environment-econfriendly yellow pigments based on CeO₂-ZrO₂ solid solutions*. Journal of Alloys and Compounds, 1-4.
- [45] IUPAC. (2006). *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997)*. Online corrected version.
- [46] Werk, E. (2009). *Kristallstruktur Zirconium(IV)-oxid.png*. Disponible en línea: [https://es.wikipedia.org/wiki/Di%C3%B3xido_de_zirconio#/media/Archivo:Kristallstruktur_Zirconium\(IV\)-oxid.png](https://es.wikipedia.org/wiki/Di%C3%B3xido_de_zirconio#/media/Archivo:Kristallstruktur_Zirconium(IV)-oxid.png)
- [47] IUPAC, (2006). *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997)*. Online corrected version.
- [48] PubChem. *Cerium (3+)*. National Center for Biotechnology Information. Disponible en línea: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cerium_3

- [49] Hüfner, S. (1987). *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*. Academic Press, New York.
- [50] Wybourne, B. G. (1965). *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. Interscience, New York.
- [51] Sobelman, I. I. (1996). *Atomic Spectra and Radiative Transitions*. Springer, Berlin.
- [52] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its Applications*. Sheffield: John Wiley & Sons, Inc. p. 404.
- [53] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its Applications*. Sheffield: John Wiley & Sons, Inc. p. 405.
- [54] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its Applications*. Sheffield: John Wiley & Sons, Inc. pp 406-407.
- [55] Menvie, V., Legros, C., Haut, C., Sattonay, G., & Huntz, A. (2006). *Processing and microstructure characterization of ceria-doped yttria-stabilized zirconia powder and ceramics*. ScienceDirect, 3339-3347.
- [56] Hu, Y., Yin, P., Liang, T., Jiang, W., & Liu, B. (2006). *Rare Earth Doping Effects on Properties of Ceria-Zirconia Solid Solution*. Journal of Rare Earths, 86.
- [57] Bin L., Xi W., Wei P. (2009). *Synthesis of doped ceria-zirconia core-shell nanocomposites via sol-gel process*. Journal of Power Sources 193 (2009) 598-601. Beijing, China.
- [58] M. Kuhn, S.R. Bishop, J.L.M. Rupp, H.L. Tuller (2013). *Structural characterization and oxygen nonstoichiometry of ceria-zirconia ($Ce_{1-x}Zr_xO_{2-d}$) solid solutions*. Acta Materialia 61 (2013) 4277-4288. Fukuoka, Japan.
- [59] Zang, H. T., Wu, G., & Chen, X. H. (2007). *Thermal stability and photoluminescence of $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ ($0 \leq x \leq 1$) nanoparticles synthesized in a non-aqueous process*. Elsevier, 415-422.
- [60] V. Grover, S.V. Chavan, P.U. Sastry, A.K. Tyagi (2007). *Combustion synthesis of nanocrystalline $Zr_{0.80}Ce_{0.20}O_2$: Detailed investigations of the powder properties*. Journal of Alloys and Compounds 457 (2008) 498-505. Mumbai, India.
- [61] O. Peña-Rodríguez, C.F. Sánchez-Valdés, M. Garriga, M.I. Alonso, X. Obradors, T. Puig (2013). *Optical properties of ceria-zirconia epitaxial films grown from chemical solutions*. Materials Chemistry and Physics 138 (2013) 462-467. Madrid, España.

- [62] Zang, H. T., Wu, G., & Chen, X. H. (2007). *Thermal stability and photoluminescence of $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ ($0 \leq x \leq 1$) nanoparticles synthesized in a non-aqueous process*. Elsevier, 415-422.
- [63] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its Applications*. Sheffield: John Wiley & Sons, Inc. pp. 456-457
- [64] Brinker C. J., Scherer G. W. (1990). *The physics and chemistry of Sol-Gel processing*, Academic Press.
- [65] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its Applications*. Sheffield: John Wiley & Sons, Inc. pp. 461-422
- [66] L. Smart y E. Moore, *Solid State Chemistry. An introduction*, 3 ed., New York: Taylor & Francis Group, 2005. p. 345
- [67] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its Applications*. Sheffield: John Wiley & Sons, Inc. p. 502
- [68] L. Smart y E. Moore, *Solid State Chemistry. An introduction*, 3 ed., New York: Taylor & Francis Group, 2005. P. 402 B.
- [69] Atkins P.W., Shriver D. F. (2001). *Inorganic Chemistry. (3ra ed.)*, USA: Oxford University Press.
- [70] Warren. (1990). *X-Ray Diffraction*, New Jersey: Dover Publications.
- [71] ICDD. (2018). *International Centre for Diffraction Data*. Newtown Square, PA, USA.
- [72] Kittel, C. (1976). *Introduction to Solid State Physics*, New York: John Wiley & Sons.
- [73] Imagen de dominio público (2007). *Elementas of X-ray Diffraction*. Disponible en línea: https://es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_Bragg#/media/Archivo:Difraccion.png
- [74] Cullity, B. D. (1967). *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- [75] Warren. (1990). *X-Ray Diffraction*, New Jersey: Dover Publications
- [76] Bragg, W. (1913). *The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal*. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 17: 43-57
- [77] Current X Powder X software (ver 2017).

- [78] R. Feynman, R. Leighton, M. Sands, The Feynman Lectures on Physics, Vol.1. USA, Addison-Wesley, (1963).
- [79] Lever, A. (1984). *Inorganic Electronic Spectroscopy, 2nd ed.* Amsterdam: Elsevier.
- [80] Henderson, B. & Imbusch, G. (1989). *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids.* Londres: ClarendonPress.
- [81] Steer, W. A., *Introduction to Colour Science.*
- [82] *CIE Chromaticity Diagram.* EPS Graphic. Disponible en línea: <http://docs-hoffmann.de/ciesuper.txt>
- [83] *CIE 1931 and LED Binning Explained.* Edaphic Scientific Knowledge Base.
- [84] Diagrama de cromaticidad del espacio de color The CIE 1931. Imagen de dominio público. Disponible en línea: https://es.wikipedia.org/wiki/Espacio_de_color_CIE_1931#/media/Archivo:CIExy1931.png
- [85] Kisielowski, J., Malm, O., Mueller, R., Ringnalda, A., Pan, M., Thust, A. (2001). *Ultramicroscopy 2001*, p. 89.
- [86] M. A. O'Keeffe, C. J. D. Hetherington, Y. C. Wang, E. C. Nelson, J. H. Turner, C., Kisielowski, J. -O. Malm, R. Mueller, J. Ringnalda, M. Pan, A. Thust. (2001). *Ultramicroscopy.* 89, 215.
- [87] International Centre for Difraccion Data. 12 Campus Boulevard. Newton Square, PA 19073-3273 U.S.A <http://www.icdd.com>
- [88] Shannon R.D, Prewitt C.T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides, ActaCrystallographica, pg. (1969-1976).

A N E X O S

Anexo 1. Cálculos estequiométricos para la obtención de los pigmentos.

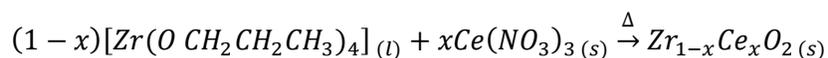
- Método de sol-gel

Reactivos: Isopropóxido de Zirconio (IV) $[Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4]$; Nitrato de Cerio (III) $[Ce(NO_3)_3]$

Peso molecular de los reactivos:

Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄ [=] 327.581 g;p[=] 1.058 g/mL
Ce(NO₃)₃*6H₂O [=] 434 g
Zr [=] 91.224 g
Ce [=] 140.115 g
O [=] 15.994 g

Reacción:



x=0.3

0.7(C₁₂H₂₈O₄Zr)	0.3 [Ce(NO₃)₃ * 6H₂O]	Zr_{0.7}Ce_{0.3}O₂
229.306 g	130.2 g	137.8913 g
3.144 mL	1.8884 g	2 g

x=0.5

0.5(C₁₂H₂₈O₄Zr)	0.5 [Ce(NO₃)₃ * 6H₂O]	Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂
163.79 g	217 g	147.6695 g
2.0967 mL	2.9389 g	2 g

x=0.7

0.3(C₁₂H₂₈O₄Zr)	0.7 [Ce(NO₃)₃ * 6H₂O]	Zr_{0.3}Ce_{0.7}O₂
98.274 g	303.8 g	157.4477 g
1.18 mL	3.8591 g	2g

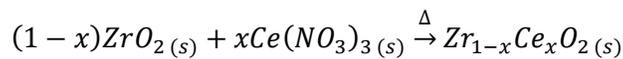
- Solución en estado sólido.

Reactivos: Zirconia [ZrO_2]; Nitrato de Cerio (III) [$Ce(NO_3)_3$]

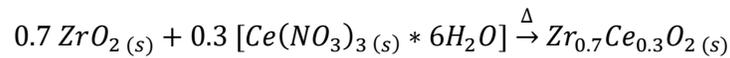
Peso molecular de los reactivos:

ZrO₂ [=] 123.224 g
Ce(NO₃)₃*6H₂O [=] 434 g
Zr [=] 91.224 g
Ce [=] 140.115 g
O [=] 15.994 g

Reacción:

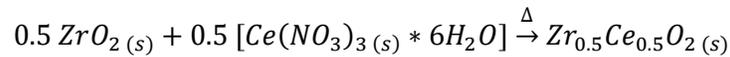


x=0.3



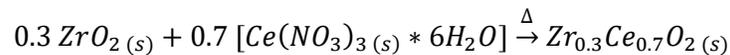
0.7 (ZrO₂)	0.3 [Ce(NO₃)₃ * 6H₂O]	Zr_{0.7}Ce_{0.3}O₂
86.2708 g	130.2	137.8793 g
1.2514 g	1.8886 g	2 g

x=0.5



0.5 (ZrO₂)	0.5 [Ce(NO₃)₃ * 6H₂O]	Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂
61.612 g	217	147.6695 g
0.83446 g	2.9389 g	2 g

x=0.7



0.3(ZrO₂)	0.7(Ce(NO₃)₃ * 6H₂O)	Zr_{0.3}Ce_{0.7}O₂
36.9672 g	303.8 g	157.447 g
0.4696 g	3.8591 g	2 g

Anexo 2. Tarjetas de datos cristalográficos

01-075-9468

Sep 23, 2019 5:31 PM (ma)

Status Primary QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: (Ce0.81 Zr0.19) O2
 Empirical Formula: Ce0.81 O2 Zr0.19 Weight %: Ce69.70 O19.65 Zr10.64 Atomic %: Ce27.00 O66.67 Zr6.33
 ANX: AX2 Compound Name: Cerium Zirconium Oxide Common Name: Cerium(IV) zirconium oxide

Radiation: CuK α : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/Ic: 13.62

SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225)

Author's Cell [AuthCell a: 5.3619(1)Å AuthCell Vol: 154.15Å³ AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 38.54]
 Density [Dcalc: 7.016g/cm³ Dstruc: 7.01g/cm³] SS/FOM: F(16) = 999.9(0.0003, 16)
 Temp: 293.000K (Author provided temperature) R-factor: 0.085

Space Group: Fm-3m (225) Molecular Weight: 162.83

Crystal Data [XtlCell a: 5.362Å XtlCell b: 5.362Å XtlCell c: 5.362Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°
 XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 154.15Å³ XtlCell Z: 4.00] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.000 c/b: 1.000]
 Reduced Cell [RedCell a: 3.791Å RedCell b: 3.791Å RedCell c: 3.791Å RedCell : 60.00°
 RedCell : 60.00° RedCell : 60.00° RedCell Vol: 38.54Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: cF12.00 Prototype Structure: Ca F2 Prototype Structure (Alpha Order): Ca F2
 Subfile(s): Inorganic, ICSD Pattern, Primary Pattern Entry Date: 07/27/2010 Last Modification Date: 01/17/2013
 Cross-Ref PDF #'s: 04-015-4191 (Related Phase)

References:

Type DOI Reference

Primary Reference Calculated from ICSD using POWD-12++.

Structure "Structural characterization of Ce_{1-x}Zr_xO₂ (0 ≤ x ≤ 1) samples prepared at 1650 C by solid state reaction. A combined TEM and XRD study". Varez, A., Garcia-Gonzalez, E., Jolly, J., Sanz, J. J. Eur. Ceram. Soc. 27, 3677 (2007).

Database Comments: ANX: AX2. Analysis: Ce0.81 O2 Zr0.19. Formula from original source: (Ce0.81 Zr0.19) O2. ICSD Collection Code: 157417. Temperature of Data Collection: 293 K. Wyckoff Sequence: c a (FM3-M). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (16) - 01-075-9468 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*
28.8158	3.095690	999	1	1	1		77.5396	1.230100	110	3	3	1		119.0721	0.893650	33	6	0	0	
33.3947	2.680950	264	2	0	0		79.9505	1.198960	66	4	2	0		130.6178	0.847791	45	6	2	0	
47.9485	1.895720	483	2	2	0		89.4621	1.094490	92	4	2	2		140.7902	0.817682	32	5	3	3	
56.9090	1.616670	344	3	1	1		96.5706	1.031900	72	5	1	1		144.6973	0.808337	23	6	2	2	
59.6886	1.547850	60	2	2	2		108.7118	0.947859	28	4	4	0								
70.1480	1.340470	56	4	0	0		116.4000	0.906326	75	5	3	1								

Status Primary QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: (Ce_{0.75}Zr_{0.25})O₂
 Empirical Formula: Ce_{0.75}O₂Zr_{0.25} Weight %: Ce65.73 O20.01 Zr14.26 Atomic %: Ce25.00 O66.67 Zr8.33
 ANX: AX2 Compound Name: Cerium Zirconium Oxide

Radiation: CuKα : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/lc: 13.33

SYS: Tetragonal SPGR: P42/nmc (137)

Author's Cell [AuthCell a: 3.7802(7)Å AuthCell c: 5.348(1)Å AuthCell Vol: 76.42Å³ AuthCell Z: 2.00

AuthCell MolVol: 38.21] Author's Cell Axial Ratio [c/a: 1.415]

Density [Dcalc: 6.948g/cm³ Dstruc: 6.95g/cm³] SS/FOM: F(27) = 45.5(0.0110, 54)

Temp: 293.000K (Author provided temperature) R-factor: 0.062

Space Group: P42/nmc (137) Molecular Weight: 159.89

Crystal Data [XtlCell a: 3.780Å XtlCell b: 3.780Å XtlCell c: 5.348Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°

XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 76.42Å³ XtlCell Z: 2.00]

Crystal Data Axial Ratio [c/a: 1.415 a/b: 1.000 c/b: 1.415]

Reduced Cell [RedCell a: 3.780Å RedCell b: 3.780Å RedCell c: 5.348Å RedCell : 90.00°

RedCell : 90.00° RedCell : 90.00° RedCell Vol: 76.42Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: tP6.00 Prototype Structure: Zr O₂ Prototype Structure (Alpha Order): O₂ Zr

Subfile(s): Primary Pattern, ICSD Pattern, Inorganic Entry Date: 11/15/2010 Last Modification Date: 01/17/2013

References:

Type DOI Reference

Primary Reference Calculated from ICSD using POWD-12++.

Structure "Synthesis of nanocrystalline Ce O₂ - Zr O₂ solid solutions by a citrate complexation route: a thermochemical and structural study". Fuentes, R.O., Baker, R.T. J. Phys. Chem. C 113, 914 (2009).

Database Comments: ANX: AX2. Analysis: Ce_{0.75}O₂Zr_{0.25}. Formula from original source: (Ce_{0.75}Zr_{0.25})O₂. ICSD Collection Code: 162789. Temperature of Data Collection: 293 K. Wyckoff Sequence: d a (P42/NMCS). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (42) - 01-077-8790 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
28.8996	3.086900	999	1	0	1		75.3382	1.260480	1	1	0	4		114.2814	0.916994	1	3	0	4	
33.4969	2.673000	260m	0	0	2		77.7972	1.226670	106m	2	1	3		116.9495	0.903650	69m	3	2	3	
33.4969	2.673000	m	1	1	0		77.7972	1.226670	m	3	0	1		116.9495	0.903650	m	4	1	1	
41.3231	2.183040	4	1	0	2		80.2079	1.195760	66m	1	1	4		119.6211	0.891149	34m	3	1	4	
48.0906	1.890450	458m	1	1	2		80.2079	1.195760	m	3	1	0		119.6211	0.891149	m	3	3	0	
48.0906	1.890450	m	2	0	0		85.0284	1.139850	1	3	0	2		125.2178	0.867543	1m	1	0	6	
51.2192	1.782080	1	2	0	1		89.7923	1.091320	84m	2	0	4		125.2178	0.867543	m	4	1	2	
57.0913	1.611940	329m	1	0	3		89.7923	1.091320	m	3	1	2		131.3641	0.845278	36m	3	3	2	
57.0913	1.611940	m	2	1	1		94.5339	1.048680	1	2	1	4		131.3641	0.845278	m	4	2	0	
59.8762	1.543450	62	2	0	2		96.9524	1.028850	66m	3	0	3		138.0208	0.825024	1	3	2	4	
65.2394	1.428930	1	2	1	2		96.9524	1.028850	m	3	2	1		141.7323	0.815322	31m	3	0	5	
70.3872	1.336500	49m	0	0	4		104.2117	0.976092	1	3	2	2		141.7323	0.815322	m	4	1	3	
70.3872	1.336500	m	2	2	0		109.1582	0.945226	25m	2	2	4		145.7712	0.805969	22m	2	0	6	
72.8774	1.296850	1	2	0	3		109.1582	0.945226	m	4	0	0		145.7712	0.805969	m	4	2	2	

Status Alternate QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: (Ce_{0.9}Zr_{0.1})O₂
 Empirical Formula: Ce_{0.9}O₂Zr_{0.1} Weight %: Ce75.41 O19.13 Zr5.45 Atomic %: Ce30.00 O66.67 Zr3.33
 ANX: AX2 Compound Name: Cerium Zirconium Oxide

Radiation: CuK α : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/lc: 14.05

SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225)

Author's Cell [AuthCell a: 5.3860(2)Å AuthCell Vol: 156.24Å³ AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 39.06]
 Density [Dcalc: 7.109g/cm³ Dstruc: 7.11g/cm³] SS/FOM: F(16) = 999.9(0.0001, 16)
 Temp: 293.000K (Author provided temperature) R-factor: 0.05

Space Group: Fm-3m (225) Molecular Weight: 167.23

Crystal Data [XtlCell a: 5.386Å XtlCell b: 5.386Å XtlCell c: 5.386Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°
 XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 156.24Å³ XtlCell Z: 4.00] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.000 c/b: 1.000]
 Reduced Cell [RedCell a: 3.808Å RedCell b: 3.808Å RedCell c: 3.808Å RedCell : 60.00°
 RedCell : 60.00° RedCell : 60.00° RedCell Vol: 39.06Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: cF12.00 Prototype Structure: Ca F2 Prototype Structure (Alpha Order): Ca F2
 Subfile(s): Alternate Pattern, Inorganic, ICSD Pattern Entry Date: 11/15/2010 Last Modification Date: 01/17/2013

References:

Type DOI Reference

Primary Reference Calculated from ICSD using POWD-12++.

Structure "Synthesis of nanocrystalline Ce O₂ - Zr O₂ solid solutions by a citrate complexation route: a thermochemical and structural study". Fuentes, R.O., Baker, R.T. J. Phys. Chem. C 113, 914 (2009).

Database Comments: ANX: AX2. Analysis: Ce_{0.9}O₂Zr_{0.1}. Formula from original source: (Ce_{0.9}Zr_{0.1})O₂. ICSD Collection Code: 162790. Temperature of Data Collection: 293 K. Wyckoff Sequence: c a (FM3-M). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (16) - 01-077-8791 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
28.6840	3.109610	999	1	1	1		77.1283	1.235630	111	3	3	1		118.2058	0.897667	34	6	0	0	
33.2409	2.693000	275	2	0	0		79.5212	1.204350	68	4	2	0		129.5142	0.851601	44	6	2	0	
47.7206	1.904240	482	2	2	0		88.9552	1.099410	93	4	2	2		139.3752	0.821357	32	5	3	3	
56.6312	1.623940	348	3	1	1		95.9968	1.036540	74	5	1	1		143.1201	0.811970	24	6	2	2	
59.3950	1.554800	62	2	2	2		107.9999	0.952119	28	4	4	0								
69.7881	1.346500	56	4	0	0		115.5777	0.910400	76	5	3	1								

Status Alternate QM: Indexed Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: (Ce_{0.8}Zr_{0.2})O₂
 Empirical Formula: Ce_{0.8}O₂Zr_{0.2} Weight %: Ce69.05 O19.71 Zr11.24 Atomic %: Ce26.67 O66.67 Zr6.67
 ANX: AX2 Compound Name: Cerium Zirconium Oxide

Radiation: CuK α : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/Ic: 13.54

SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225)

Author's Cell [AuthCell a: 5.400(2)Å AuthCell Vol: 157.46Å³ AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 39.37]

Density [Dcalc: 6.848g/cm³ Dstruc: 6.85g/cm³] SS/FOM: F(16) = 999.9(0.0002, 16)

Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor)

Space Group: Fm-3m (225) Molecular Weight: 162.34

Crystal Data [XtlCell a: 5.400Å XtlCell b: 5.400Å XtlCell c: 5.400Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°

XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 157.46Å³ XtlCell Z: 4.00] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.000 c/b: 1.000]

Reduced Cell [RedCell a: 3.818Å RedCell b: 3.818Å RedCell c: 3.818Å RedCell : 60.00°

RedCell : 60.00° RedCell : 60.00° RedCell Vol: 39.37Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: cF12.00 Prototype Structure: Ca F2 Prototype Structure (Alpha Order): Ca F2

Subfile(s): ICSD Pattern, Inorganic, Alternate Pattern Entry Date: 11/20/2012 Last Modification Date: 01/30/2013

References:

Type	DOI	Reference
------	-----	-----------

Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12++.
-------------------	--	---------------------------------------

Structure		"Dopant induced variations in microstructure and optical properties of Ce O ₂ nanoparticles". Chandra Mohanty, B., Lee, Jon Wong, Yeon, Deuk Ho, Jo, Yeon Hwa, Kim, Jong Hak, Cho, Yong Soo Mater. Res. Bull. 46, 875 (2011).
-----------	--	--

Database Comments: ANX: AX2. Analysis: Ce_{0.8}O₂Zr_{0.2}. Formula from original source: (Ce_{0.8}Zr_{0.2})O₂. ICSD Collection Code: 180854. Minor Warning: No R factors reported/abstracted. Wyckoff Sequence: c a (FM3-M). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (16) - 01-080-3722 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
28.6081	3.117690	999	1	1	1		76.8918	1.238840	109	3	3	1		117.7112	0.900000	32	4	4	2	
33.1522	2.700000	263	2	0	0		79.2743	1.207480	66	4	2	0		128.8876	0.853815	44	6	2	0	
47.5892	1.909190	484	2	2	0		88.6636	1.102270	93	4	2	2		138.5801	0.823492	32	5	3	3	
56.4712	1.628160	344	3	1	1		95.6679	1.039230	72	5	1	1		142.2391	0.814081	23	6	2	2	
59.2253	1.558850	60	2	2	2		107.5920	0.954594	28	4	4	0								
69.5811	1.350000	56	4	0	0		115.1076	0.912767	74	5	3	1								