



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

21
2E

ESTUDIO DE PIGMENTOS CERAMICOS DE ALTA TEMPERATURA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

ISMAEL TORRES NAVA

ASESOR: I.Q. ANA LETICIA FERNANDEZ OSORIO

270110

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CUAUTITLAN, IZCALLI, EDO. DE MEX.

1997



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.



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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
 DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
 P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen Garcia Mijares
 Jefe del Departamento de Exámenes
 Profesionales de la FES Cuautitlán

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

"Estudio de pigmentos cerámicos de alta temperatura"

que presenta él pasante: Ismael Torres Nava
 con número de cuenta: 8639013-6 para obtener el TITULO de:
Ingeniero Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

A T E N T A M E N T E.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 11 de Agosto de 199 8

- | | | |
|------------------|--|--|
| PRESIDENTE | <u>Q. Rosa Margarita Gómez Moline</u> | |
| VOCAL | <u>I.Q. Ana Leticia Fernández Osorio</u> | |
| SECRETARIO | <u>Dra. Suemi Rodríguez Romo</u> | |
| PRIMER SUPLENTE | <u>I.Q. Gilberto Atilana Amaya Ventura</u> | |
| SEGUNDO SUPLENTE | <u>Dr. Juan Manuel Aceves Hernández</u> | |

A LA MEMORIA DE:

JESUS TORRES NAVA

DEDICATORIAS

A mis padres:

Adela Nava Hernández y Luis Torres Gutierrez

Y a mi mamá Amparo Hernández Vélez

Por el amor y apoyo incondicional que me han brindado hoy y siempre, y por ser parte fundamental de mi desarrollo como persona enseñándome los valores de la vida.

A mis Hermanos Talia, Omar y Violeta.

Por compartir los mejores momentos de mi vida.

A Guadalupe Trejo R.

A mis Tíos:

Ricardo, Ana, Ascensión, Carlota, Sandra y Flor.

Por estar siempre conmigo en algún momento de mi vida y por el apoyo que me han brindado cuando los he necesitado.

A mis primas: Yirla y Wendy

Agradecimientos.

A mi asesor de Tesis:

Ing. Ana Leticia Fernández Osorio.

Por compartir sus conocimientos, los cuales fueron de gran utilidad para la realización de ésta tesis.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

De donde me llevo no solo conocimientos, también satisfacciones y grandes vivencias, las cuales fueron parte fundamental de mi formación profesional.

Y en general a todos las personas que han contribuido para mi formación profesional y de ésta tesis.

Gracias.

Ismael Torres Nava.

INDICE

	Pag.
Introducción	1
Generalidades	3
Antecedentes	7
Objetivos	13
Capitulo I. Teoría del color	
1.1 Naturaleza de la luz	14
1.2 Definición de color	15
Capitulo II. Pigmentos Cerámicos	
2.1 Características	26
2.2 Cristales coloreados	27
2.3 Estructura cristalina de pigmentos	33
2.4 Manufactura de pigmentos	36
2.5 Aplicación de colorantes cerámicos	40
2.6 Métodos de decoración	44
2.7 Defectos de las piezas cerámicas	47
2.8 Métodos de aplicación de los dibujos	50
Capitulo III. Cristalografía	
3.1 Cristales	53
3.2 Estructura cristalina	59
3.3 Métodos para determinar la estructura cristalina	62

Capitulo IV. Espectroscopía	Pag.
4.1 Absorción selectiva de fotones por la materia y teoría del campo cristalino.70
Capitulo V. Parte Experimental	
5.1 Preparación de pigmentos.	77
5.2 Resultados.	81
Capitulo VI. Análisis de resultados82
Capitulo VII. Conclusiones.	86
Bibliografía.88

INTRODUCCION

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

Los pigmentos inorgánicos son estables a temperaturas elevadas [2] y resisten el ataque de sistemas químicos corrosivos, es debido a esto que su aplicación fundamental es en los materiales cerámicos. De aquí en adelante serán referidos como pigmentos cerámicos.

Los pigmentos cerámicos tradicionales aparecen en los primeros productos cerámicos de los egipcios y los chinos, sus formulaciones son ampliamente conocidas [3]. Los pigmentos actuales caracterizados por su limpieza del color, brillantez y

nitidez, son formulaciones estrictamente guardadas. La mayor parte de estas formulaciones han sido producto de una experiencia mas que de un desarrollo científico.

Algunas formulaciones se han publicado de manera reciente, otras como los amarillos de Ti-Cr-Al y los azules de Zr-V se han patentado [4].

Los pigmentos cerámicos son óxidos simples o complejos que se agregan a las pastas cerámicas. Los pigmentos objeto de este estudio son los óxidos complejos con estructura tipo espinela. Se ha encontrado que la espinela, $MgAl_2O_4$ muestra estabilidad química a temperaturas elevadas y resiste el ataque químico de ambientes ácidos y alcalinos. Además permite efectuar sustituciones [5] de cationes dentro de su estructura, obteniendo así una gran variedad de colores y tonos de pigmentos. [6,7]

Generalidades.

Los óxidos con estructura tipo espinela han sido investigados porque se usan como materiales magnéticos [8], semiconductores [9,10], catalizadores [11], refractarios [12], pigmentos [13] y son un modelo conveniente para estudiar la estabilidad química de iones en coordinación tetraédrica y octaédrica [14]. La estructura de la espinela permite el reemplazo de su iones.

La distribución de cationes en la celda unitaria se ha discutido en términos de la teoría del campo cristalino [16] por presentar exclusivamente enlaces iónicos. Esta es la distribución que definirá las propiedades de estos compuestos, de manera particular el color y tono de un pigmento de tipo espinela.

Cuando la sustitución es por metales de transición se forman espinelas coloreadas, que son objetivo de este estudio. Los cationes divalentes que se pueden sustituir [17] en la estructura de espinela son : Mn, Fe, Co, Ni, Ca, Mg, y Zn; los trivalentes son: Cr, Mn, Fe, Ni, Al, Sn, y V. Estos muestran electrones en orbitales D

desapareados y por consiguiente sus espectros de absorción presentan picos de baja intensidad en la región visible e infrarrojo próximo (400-1000 nm). Generalmente presentan [18] además de estos picos de pequeña intensidad, otros mucho más intensos en la región ultravioleta (200-400 nm).

Considerando los elementos de la primera serie de transición, existe una clara división entre picos débiles de la región visible y picos mucho más intensos de la región ultravioleta.

Los picos débiles en la región visible se deben a una transición de electrones "d" de un nivel a otro y se les designa como transiciones d→d.

Los picos anchos con un máximo de entre 12000 y 15000 cm⁻¹ son típicos de transiciones d→d. En un orbital t_{2g} el electrón está en su estado fundamental y puede ser excitado a un orbital e_g, dicha transición se designa como t_{2g}→e_g y el máximo de pico representa el incremento Δ de energía.

Estos pigmentos se pueden aplicar de manera directa o mezclados con esmaltes a los cuerpos cerámicos.

Actualmente los compuestos que se utilizan como pigmentos son: aluminatos, cobaltitas, ferritas y cromitas.

Estos pigmentos se producen generalmente mezclando las materias primas y calcinando a temperaturas elevadas cerca de 1200°C.

Dentro de los pigmentos, el tamaño de partícula es un aspecto muy importante, ya que determina la intensidad del color y no debe exceder de las 5 micras, cuando hay cambios grandes de tamaño se da inclusive un cambio de color.

De la producción total de estos pigmentos, un 45% lo consume la industria cerámica, otro 45% se usa en porcelanizado de productos metálicos, un 5% en plásticos y el 5% restante en otras formas.

De 1965 a 1975 se duplicó su demanda, y es a partir de 1975 que se ha venido desarrollando la implementación de nuevos colores y tonos de pigmentos con estructura tipo espinela.

Antecedentes históricos

La alfarería, una de las actividades más antiguas que se conocen en el mundo, empezó en la prehistoria con la creación de vasijas que fueron destinadas, primero al uso cotidiano y después a ceremonias religiosas. Estos objetos eran fabricados con arcillas que se amasaban inicialmente para poder ser moldeadas ya sea a mano o con ayuda de algunos objetos más duros; estas arcillas utilizadas contenían impurezas que le daban cierta coloración al material.

Se cree que el artista alfarero nació en una región en Asia menor unos 5000 A.C. Este arte empezó con la creación de simples vasijas hasta llegar a formar objetos más complicados, tal es el caso de la fabricación de loza esmaltada en Egipto y Chipre.

En el año 3000 A.C. se descubrió la rueda del alfarero en el cercano oriente y su uso se extendió a Egipto, China y lugares cercanos hasta 1000 años después ; este descubrimiento dio lugar a que el hombre se introdujera en al arte del alfarero, ya que originalmente era una actividad exclusiva para la mujer de las

comunidades primitivas. Cabe aclarar que a pesar de no conocer la rueda del alfarero, este arte alcanzó sus máximo esplendor en China en el año 2500 A.C.

En América y en particular en México y Perú, que son los máximos representantes del arte autóctono americano, el arte alfarero alcanza su mayor brillantez en el año 1000 A.C.; posteriormente este arte se desarrolla en todos los pueblos de mesoamérica y a través de él es posible darse cuenta del desarrollo técnico y cultural que tuvieron las diferentes civilizaciones precortesianas.

En México, todas las piezas se moldeaban a mano ya que no se conocía la rueda del alfarero y se aprovechaba una gran variedad de procedimientos decorativos como eran: la decoración en relieve, la decoración por medio de inscripciones con dibujos estampados, la decoración a bajo relieve, la decoración al pastillaje con pintura al fresco o con pintura negra.

En la aplicación de la pintura se recurre el procedimiento que se empleaba en manuscritos pictográficos, sobre una capa de estuco

se trazaban las figuras y a los espacios entre ellas se les aplicaban los colores sin sombras ni matices.

El artista en general era un miembro del clero cuya producción estaba determinada por la tradición regional y sólo se podía ver la originalidad en los detalles ; de este modo , el arte cerámico como todo el arte prehispánico, estaba íntimamente ligado a creencias místicas.

Después de la conquista de los españoles y en un intento por imponer su religión, su lengua y sus formas sociales, se trato de destruir todo lo que pudiera recordar al indígena su pasado, fue Bartolomé de las Casas quien enseñó nuevas técnicas, como el torno del alfarero y la cerámica vidriada para la fabricación de objetos de arte popular que presentaban características de gran utilidad y belleza.

Otra circunstancia que tuvo mucha influencia en el sentido artístico de los artesanos de la Nueva España, fue el hecho de que a partir del siglo XVI, este territorio fue un paso obligado de los productos de oriente (China y Filipinas) destinados a los mercados

Europeos. En general, se puede afirmar que los hechos ocurridos a lo largo del período colonial representaron el progreso y el desarrollo de las artesanías.

En cuanto a los pigmentos, existen indicios de que se utilizaban desde la más remota antigüedad, inclusive en la época paleolítica. Miles de años antes de la era cristiana, los antiguos egipcios sobresalían en el arte pictórico. En Libia, desde el siglo VII A.C. y por los jónicos desde el siglo VI A.C., se practicaba habitualmente la pintura y era tenida en gran estima. Simón de Cleonae, sus sucesores Polignoto de Thasos (463 A.C.), Apeles de Colofón y Zeuxis de Heraclea y otros de los primeros pintores, trabajaban principalmente en fresco y al temple con una limitada escala de pigmentos, casi todos minerales. La pintura al encáustico no se practicó corrientemente sino hasta después de la época de Alejandro el Grande. Los principales pigmentos eran ocre, rojo de plomo, cinabrino, oropimente, greda, yeso, lapizlázuli, añil, carbón, y ciertos colores especiales, tales como el azul egipcio (un vidrio a base de cobre) y el púrpura de Tiro.

Según referencias dadas por Plinio el viajero y Tefrasto, parece que en la época clásica no se conocían los azules preparados a base de lapizlázuli. El plomo rojo o minio se usó para pintar la estatua de Júpiter erigida por el rey Tarquino Prisco en el capitolio romano. Los colores de origen vegetal que pudieran haberse empleado en la antigüedad es probable que hayan desaparecido en su mayor parte, entre los pigmentos empleados por los antiguos egipcios se han descubierto, una laca rosa de granza y otra amarilla.

En el siglo XV los italianos del renacimiento Leonardo da Vinci y Miguel Angel entre otros artistas preparaban ellos mismos sus pigmentos que empleaban; sin embargo, hoy en día, este trabajo se efectúa casi siempre por fabricantes de pigmentos.

En el siglo XVIII el científico consiguió la obtención de los colores. Este trabajo fue realizado particularmente en Alemania, esto es, muchos de los colores industriales de hoy fueron originalmente desarrollados por químicos alemanes.

En el siglo XIX el número de materias usadas como pigmentos colorantes aumentó con el desarrollo de la química. Sin embargo, las materias pigmentarias más antiguas no fueron fácilmente reemplazadas por las nuevas y muchas de ellas se usan todavía en cantidades importantes en la industria moderna. [15,16] En la actualidad se usan como pigmentos una variedad casi infinita de sustancias.

Objetivos.

- Sintetizar por el proceso de coprecipitación los pigmentos CoAl_2O_4 , NiAl_2O_4 , ZnCr_2O_4 , $\text{Mn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, usados en la industria de la cerámica.
- Caracterizar los pigmentos CoAl_2O_4 , NiAl_2O_4 , ZnCr_2O_4 , $\text{Mn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, por los métodos de difracción de rayos X y espectroscopia visible.

Capítulo I. Teoría del color

1.1 Naturaleza de la luz.

La luz es aquella parte de la serie de ondas electromagnéticas que puede ser detectada por el ojo humano. Es un campo de longitudes de onda, cada una de las cuales aparece como un color diferente. Si el ojo recibe todas las longitudes de onda reunidas como en la luz solar, la sensación se denomina **luz blanca**. La luz es transmitida, de acuerdo a la teoría cuántica como una corriente de partículas llamadas fotones. La energía luminosa existe en forma de cuantos, que son el producto de h , constante de Planck y la ν , la frecuencia. El espectro electromagnético se muestra en la fig. 1.1.0, aquí puede observarse que la parte visible es solamente un pequeño intervalo que va desde los 400 a los 700 nm. El espectro visible es convencionalmente dividido en las siguientes series de colores que se muestran en la fig. 1.2.0.

Intervalo	Longitud de Onda, nm
Rayos cósmicos	0.00001-0.0001
Rayos gamma	0.001-0.01
Rayos X	0.1-1.0
ultravioleta lejano	10-100
Ultravioleta	200-400
Visible	400-700
Infrarrojo cercano	1000
Infrarrojo	10000-100000
Microondas	1000000-10000000
Ondas de radio	10000000-1000000000

Fig. 1.1.0 Espectro de radiación electromagnética.

1.2 Definición de color.

El color es una percepción visual. Un objeto se ve cuando la luz que incide sobre él se refleja en el ojo. Si la luz blanca que incide sobre el objeto se descompone de algún modo de tal forma que no todas las longitudes de onda se transmiten al ojo, el objeto aparecerá coloreado.

Longitud de onda λ nm	Color	Complemento
700-620	Rojo	verde-azul
620-592	Naranja	verde-azul
592-578	Amarillo	azul
578-500	Verde	púrpura
500-450	Azul	amarillo
450-400	Violeta	amarillo-verdoso

Figura 1.2.0 Colores complementarios.

Los medios principales por los cuales la luz blanca se descompone de tal forma que la luz resultante aparece coloreada son los siguientes.

I. Absorción. Ciertas longitudes de onda dadas tienen exactamente la energía precisa para ocasionar un cambio de nivel energético de los electrones en el pigmento; por lo tanto, estas son absorbidas, y el resto se transmite.

II. En ciertas superficies opacas se produce una reflexión selectiva que depende del índice de refracción y del coeficiente de extinción.

III. Se produce dispersión y difracción cuando están presentes partículas muy pequeñas si su radio es del mismo orden que la longitud de onda de la luz. Las partículas coloidales son de dicho tamaño. Las partículas dispersan luz de diferentes longitudes de onda en grados variables de tal modo que las ondas rojas, más largas, se transmiten y las azules, más cortas, se dispersan.

IV. Interferencia. La luz reflejada por dos superficies sólo muy ligeramente separadas quedará desfasada y presenta colores de interferencia

A continuación se dan ejemplos de las causas del color en algunas sustancias.

Debido a Vibraciones y Excitaciones Simples.

- 1.- Incandescencia: flamas, lámparas, arco de carbón.
- 2.- Excitaciones de gases: lámparas de vapor, auroras.
- 3.- Vibraciones y rotaciones: agua, hielo.

Debido a transiciones que implican efectos de campo ligando.

- 4.-Compuestos de metales de transición: turquesa, muchos pigmentos, algunos tipos de fluorescencia, láseres y fósforos.
- 5.-Impurezas en compuestos de metales de transición: rubí, esmeralda, rojo de fierro.

Debido a transiciones entre orbitales moleculares.

- 6.-Compuestos orgánicos: la mayoría de los colorantes orgánicos, coloraciones biológicas, alguna fluorescencia.

7.-Transferencia de carga: zafiro azul, magnetita, muchos pigmentos.

Debido a transiciones que implican energía de bandas.

8.-Metales: cobre, oro, plata, fierro.

9.- Semiconductores dopados: silicio, diamante.

10.-Semiconductores puros: diamante azul y amarillo, diodos que emiten luz, algunos láseres y fósforos.

11.- Centros de color: amatista, cuarzo, fluorescencia y láseres

Debido a óptica geométrica

12.- Refracción dispersiva, polarización: arco-iris, halos, Flash verde del sol.

13.- Dispersión: azul del cielo, azul de luna, dispersión Raman y otros colores biológicos.

14.- Interferencia: capa de aceite en agua, burbujas de jabón, recubrimientos sobre lentes y otros colores biológicos

15.- Difracción: aureolas, ópalo, algunos colores biológicos y la mayoría de cristales líquidos.

De estas 15 causas la que da origen al color de los pigmentos que se van a estudiar es la que se refiere a transiciones que implican efectos de campo ligando, específicamente las correspondientes a los compuestos de metales de transición. Deben su color a esta causa por ejemplo: la turquesa, muchos pigmentos inorgánicos, algunos tipos de fluorescencia, láseres y fósforos.

Los instrumentos que miden la radiación que entra o sale de un cuerpo se llaman espectrofotómetros y trazan una curva, como la que se muestra en la fig. 1.2.1, en pocos minutos. [10]

Cuando la luz pasa a través de un medio transparente como un vidrio, una parte es absorbida, otra esparcida por la reflexión de la superficie, y otra pasa a través del medio.

Una pieza de vidrio óptico puede transmitir cerca del 93% y reflejar el 7% desde la superficie con muy poca absorción. Si el vidrio está coloreado, presentara una diferencial de absorción a lo largo del espectro y la luz que emerge será coloreada. Por ejemplo, un vidrio rojo absorberá luz azul y luz amarilla pero permitirá pasar la longitud de onda roja casi sin impedimento. La porción de luz

absorbida se convierte en calor que irradia en una longitud de onda superior a las del espectro visible. [3]

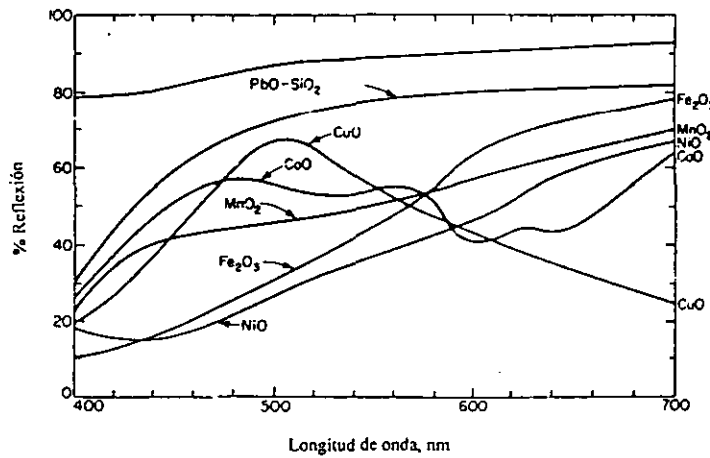


Figura 1.2.1 Curvas de reflexión de varios pigmentos.

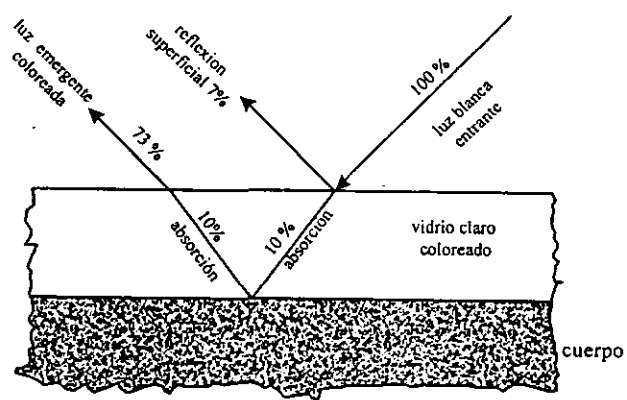


Figura 1.2.2 Refracción de la luz en un barniz transparente.

Un rayo de luz puede ser reflejado por una superficie. El ángulo del rayo reflejado es el igual al ángulo que forma el rayo incidente con la superficie de acuerdo al principio de Huygens. Si la superficie es rugosa, entonces el rayo reflejado es difuso o esparcido. Sólo el caso de la reflexión metálica hace que toda la luz se refleje desde la capa superficial. En el caso de sólidos coloreados hay poca penetración de la luz debajo de la superficie, la cual es esparcida y reflejada hacia afuera, en el proceso algunas longitudes del espectro son absorbidas por el cristal, lo que hace que la luz que llega al ojo ya no sea blanca. La fig. 1.2.2 se muestra una sección cruzada de un barniz claro coloreado aquí se observa la acción de la reflexión y absorción dando el efecto de color. El color es diluido por la reflexión de la superficie. Esta reflexión puede ser reducida por capas sin reflexión especiales, que requieren de un color puro. En la fig. 1.2.3 se muestra una sección cruzada de un barniz opaco. Aquí la entrada de luz es esparcida por finas partículas suspendidas en el barniz, formando lo que se llama un atenuador de color.

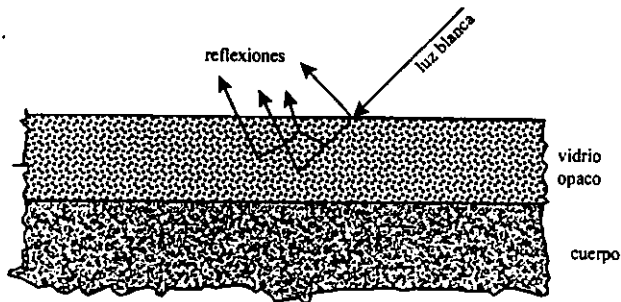


Figura 1.2.3 Refracción de la luz en un barniz opaco.

Las curvas de la figura 1.2.1 pueden ser convertidas en especificaciones de color tricromático dando las proporciones de rojo, amarillo-verde y azul los cuales mezclados darían el color original. En tal cálculo, el fenómeno se explica por el hecho de que el ojo normal no es igualmente sensible sobre el espectro visible. A su vez el estímulo tricromático implica tres magnitudes de color monocromático que son: longitud de onda dominante (tonalidad), saturación (tinte) e intensidad (brillantez).

1. Intensidad, se da por comparación con una serie completa de grises que abarca del negro al blanco. Se determina por la cantidad de luz recibida por el ojo.
2. Tonalidad. El ojo humano puede detectar 150 tonalidades en el espectro y una veintena de tonos más pueden obtenerse mezclando los dos miembros extremos, es decir, el rojo y el violeta. La tonalidad se determina por la longitud de onda o combinaciones de longitudes de onda.
3. Saturación o tinte, es la proporción en que la tonalidad está diluida con blanco. Se determina por la magnitud de alteración que ha sufrido la luz blanca.

El color de un pigmento puede ser conocido por la comparación con una serie de muestras estándar. Esto tiene la ventaja de simplicidad, pero la desventaja que las muestras no son enteramente estables. El método mas preciso es el del espectrofotómetro. Dos sistemas de comparación de uso común son: el Munsell y el Ostwald. Ellos son muy similares, por lo que solamente el primero será descrito. Este se basa en un color sólido

como el mostrado en la fig. 1.2.4. El negro y el blanco se extienden a lo largo del eje longitudinal, los matices se extienden alrededor de la circunferencia con colores complementarios (pares de colores los cuales cuando están igualmente mezclados dan grises o negros) diametralmente opuestos. Los colores lejos del eje central son puros, cuando se acercan más al centro se vuelven compactos y mezclan con mas gris.

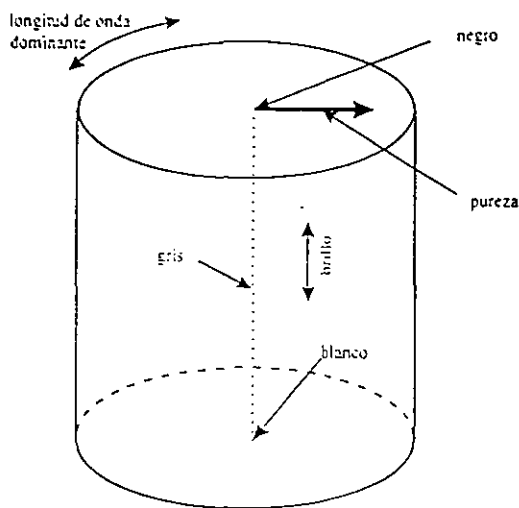


Figura 1.2.4 Patrón de comparación de color (sistema Munsell).

Los tonos de la mayoría de los pigmentos inorgánicos no son determinados sólo por la composición molecular del cristal sino también por el tamaño de sus partículas y su estructura cristalina.

Capítulo II. *Pigmentos Cerámicos*

2.1 Características

Los pigmentos cerámicos son cristales coloreados por elementos de transición. El pigmento finamente pulverizado es usado en el vidriado o en el cuerpo. Para aplicar sobre vidriados se agrega del 60 al 90% del pigmento debido a la baja temperatura de fusión del vidriado en el decorado. Para aplicar bajo vidriados es adicionado al pigmento 5% de base y 5% de arcilla. En todos los casos, los colores fuertes pueden ser diluidos en un polvo blanco inerte. Los pigmentos deben ser insolubles en el cuerpo o el vidriado o se puede revertir a la solución de color.

La duración o permanencia de un pigmento ideal, está dada por su resistencia a la luz, inalterabilidad a la acción de la atmósfera, a la humedad, así como a los ácidos, a los álcalis y a los compuestos sulfurados.

Para la industria de cerámica, los pigmentos no deben alterarse por la acción de elevadas temperaturas y si la superficie pintada ha de barnizarse, no deben ser afectados por el barniz.

El grupo de pigmentos que dan cierto color disminuye rápidamente medida que aumenta la temperatura de preparación. Cuando se trata de colores bajo vidriado para porcelana o de materiales para producir vidriados de color, la posibilidad de elección es más reducida. [12,13]

2.2 Cristales coloreados

Los pigmentos cerámicos son cristales que aparecen coloreados cuando absorben energía luminosa de longitud de onda que pertenece a la parte visible del espectro. En estas condiciones, la luz transmitida o reflejada produce la sensación de color. La luz percibida por el ojo es complementaria de la absorbida, ver figura 1.2.0.

No todos los iones pueden absorber energía en el intervalo de luz visible, solamente los elementos de transición y las tierras raras

tienen una capacidad de absorción debido a que presentan orbitales d incompletos.

Elementos de transición

Estos elementos empiezan con el escandio y van hasta el cobre como se muestra en la tabla 2.2.0. Los números de electrones en estos elementos están dados en la tabla 2.2.1. Las dos capas (M y N) están incompletas, las cuales permiten una vibración de un electrón entre ellas. El átomo o ion absorbe energía por vibración en el rango del infrarrojo (energía calorífica), por vibración de los electrones en el rango ultravioleta, y por el salto de órbita del electrón en el rango visible. Este último es el de interés para nosotros.

La absorción de luz en cristales que contienen elementos de transición no producen líneas de absorción agudas, sino, regiones de absorción clara, como se muestra en la fig. 1.2.1. Solamente en el caso del Co es una estructura aparente. La razón de esto es que en la estructura del cristal, los iones se encuentran por ellos mismos

saltando de un lugar a otro, y así la velocidad del salto del electrón varía sobre un considerable intervalo de energía. [10]

Una segunda serie de transición empieza con el uranio, el cual es un excelente elemento para impartir color, pero es restringido su uso en la industria por su radioactividad.

El platino puede dar colores amarillo, naranja y durazno, al estar en solución.

En la actualidad no parece posible predecir con nuestro conocimiento de la estructura del átomo el color que producirán los diferentes elementos.

Los elementos de transición pueden ir en la red de un cristal transparente como una solución sólida y producir un cristal de color. La composición del vidriado puede también contener iones de color y por lo tanto formar otros colores. Por ejemplo los cristales de willemita en vidriados pueden formar una solución sólida con todos los elementos de transición porque los radios iónicos del zinc son del tamaño correcto para su reemplazamiento. Los siguientes colores son producidos de esta forma:

Cu verde manzana

Fe gris

Mn amarillo

Cr gris verde

Co azul intenso

Tabla 2.2.0 Radio iónico de elementos de transición.

Elemento	# atómico	Valencia	Radio iónico, A
escandio	21	+3	0.81
titanio	22	+3	0.69
		+4	0.68
vanadio	23	+2	0.61
		+3	0.66
		+4	0.61
		+5	0.59
cromo	24	+1	0.81
		+2	0.89
		+3	0.63
		+6	0.52
manganeso	25	+2	0.80
		+3	0.66
		+4	0.60
		+7	0.46
fierro	26	+2	0.74
		+3	0.64
cobalto	27	+2	0.72
		+3	0.63
níquel	28	+2	0.69
cobre	29	+1	0.96
		+2	0.72

Tabla 2.2.1 Configuración electrónica de elementos de transición.

Elemento	Órbitas completas		órbitas incompletas	
	K	L	M	N
Sc	2	8	9	2
Ti	2	8	10	2
V	2	8	11	2
Cr	2	8	12	2
Mn	2	8	13	2
Fe	2	8	14	2
Co	2	8	15	2
Ni	2	8	16	2
Cu	2	8	17	2

Muchos otros cristales coloreados pueden ser formados en el vidriado. Por ejemplo los cristales de rojo brillante Pb_2CrO_6 son formados en el vidriado de rojo cromo. Los vidriados de rojo Egipto contienen cristales de oxido de cobre. Una solución sólida de CdS-CdSe forma cristales rojos, y el FeP forma cristales escarlata.

Elementos de tierras raras

Estos elementos están listados en la tabla 2.2.2 con su configuración electrónica. El salto del electrón se lleva a cabo solamente en los orbitales N y O incompletos. Estas órbitas actúan

como una capa aisladora contra influencias externas. Por esta razón los elementos de tierras raras dan finas bandas espectrales.

Tabla 2.2.2 Elementos de tierras raras.

Elemento	Orbitas completas			O. Incompletas		O. llenas
	K	L	M	N	O	P
La	2	8	18	18	9	2
Ce	2	8	18	19	9	2
Pr	2	8	18	20	9	2
Nd	2	8	18	21	9	2
Pm	2	8	18	22	9	2
Sm	2	8	18	23	9	2
Eu	2	8	18	24	9	2
Gd	2	8	18	25	9	2
Tb	2	8	18	26	9	2
Dy	2	8	18	27	9	2
Ho	2	8	18	28	9	2
Er	2	8	18	29	9	2
Tm	2	8	18	30	9	2
Yb	2	8	18	31	9	2
Lu	2	8	18	32	9	2
Hf	2	8	18	33	9	2

Modificadores de color

Un elemento de transición, no siempre produce el mismo color porque el intervalo de salto del electrón es influenciado por el medio ambiente. Un ion coloreado puede estar ya sea en posición de red o en la posición modificada. Por ejemplo, Co^{++} en la posición de

red con una coordinación de 4 da un color azul-purpura, mientras en la posición modificada con una coordinación de 6, da un rosa. Cu^{++} da un verde manzana junto con plomo, pero un azul turquesa en medios alcalinos. Esto es debido a la influencia de la alta o ligera polarización del ion plomo lo cual va ligeramente debajo del rango de salto del electrón del ion de cobre. La temperatura también influye en el color, debido al efecto de vibraciones térmicas en la red. Un matiz cobre-azulado normalmente será verde cuando es calentado justo debajo del rojo vivo. [18]

Como la estructura del cristal es fundamental para los pigmentos, se dedicara un espacio para revisar su naturaleza.

2.3 Estructura cristalina de los pigmentos.

Los pigmentos presentan una estructura cristalina llamada espinela. Se representan con la fórmula general AB_2O_4 y son de tres tipos dependiendo de la carga de A y de B, cuando la carga del catión A es +2 y la de B es +3, la estructura es de 2:3; aunque pueden ser 6:1 y 4:2.

Esta estructura la presentan aproximadamente 130 compuestos, de los cuales 30 son sulfuros y los demás son óxidos.

Es una estructura cúbica de empaquetamiento compacto [15], con 32 átomos de oxígeno los cuales generan 32 sitios octaédricos y 64 tetraédricos; de los cuales 8 sitios tetraédricos y 16 sitios octaédricos están ocupados por cationes. El grupo espacial que representa la estructura es el $Fd\bar{3}m$. En una espinela de tipo normal los cationes divalentes ocupan los 8 sitios tetraédricos y los cationes trivalentes ocupan los 16 sitios octaédricos.

En una espinela de tipo inverso, 8 cationes divalentes y 8 trivalentes ocupan los 16 sitios octaédricos, el resto de los cationes trivalentes ocupan los sitios tetraédricos.

Los pigmentos con estructura de espinela, presentan temperaturas de fusión cerca de los 2000 °C. La estabilidad térmica y química de las espinelas reside en el compacto retículo de oxígeno alrededor de cationes, que permanece estable incluso cuando los cationes son eliminados ó reemplazados. Debido a esto se utilizan en procesos de altas temperaturas de toda la industria cerámica,

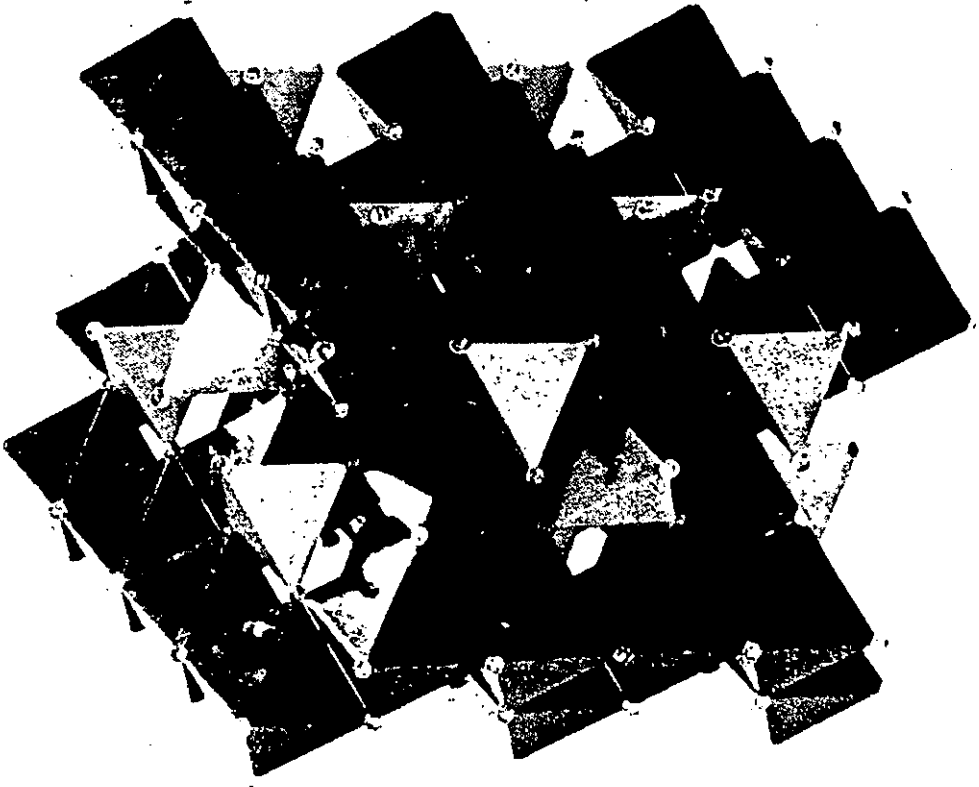


Figura. 2.3.0 Estructura cristalina de la espinela.

La estructura de la espinela mostrada en la fig. 2.3.0 es muy versátil y permite el reemplazo del iones si el radio iónico es compatible. Aunque es un óxido complejo los enlaces entre los átomos de oxígeno y los cationes presentes son esencialmente iónicos, por lo cual, los oxígenos no pueden considerarse mas ligados a un catión próximo que a otros, y por lo tanto no puede distinguirse ion complejo alguno. Los iones oxígeno son mucho mayores que la mayoría de los cationes y forman una estructura de empaquetamiento compacto cuyos intersticios están ocupados por los iones positivos más pequeños. [9]

Tabla 2.3.0 Iones de espinelas

Ion bivalente		Ion trivalente	
Ion	Radio Iónico, micrones	Ion	Radio iónico, micrones
Cr ⁺⁺	0.89	Cr ⁺⁺⁺	0.63
Mn ⁺⁺	0.80	Mn ⁺⁺⁺	0.66
Fe ⁺⁺	0.74	Fe ⁺⁺⁺	0.64
Co ⁺⁺	0.72	Co ⁺⁺⁺	0.63
Ni ⁺⁺	0.69	Ni ⁺⁺⁺	
Cu ⁺⁺	0.72	Al ⁺⁺⁺	0.57
Ca ⁺⁺	1.06	Ti ⁺⁺⁺	0.69
Mg ⁺⁺	0.78	Sn ⁺⁺⁺	0.74
Zn ⁺⁺	0.83	V ⁺⁺⁺	0.66

Se producen cristales coloreados si el reemplazo por elementos de tierras raras o elementos de transición ocurre en cualquiera de los grupos AO o B₂O₃. Los posibles iones de reemplazo son mostrados en la tabla 2.3.0, excepto por algunas de las tierras raras.

Otros cristales coloreados

Además de las espinelas hay otros cristales coloreados usados como pigmentos. Estos incluyen los silicatos, estanatos, vanadatos, sulfatos y muchos otros mas pigmentos especiales.

2.4 Manufactura de pigmentos

Muchos pigmentos inorgánicos se obtiene de fuentes minerales. Casi todos los pigmentos inorgánicos son compuestos químicos, a menudo mezclas complejas, en las cuales un metal es parte de la molécula.

Los pigmentos inorgánicos usados en cerámica comprenden un diverso grupo de óxidos, óxidos hidratados, sulfatos y sales; en muchos casos estos pueden contener mezclas de aniones y cationes para obtener el compuesto del color requerido. Algunos de los

pigmentos más comunes notablemente son los óxidos de hierro y cromo.

Los pigmentos inorgánicos sintéticos se fabrican generalmente por precipitación o por calcinación, y a veces por una combinación de los dos.

La principal diferencia de estos dos procesos consiste en la forma en que se lleva a cabo el mezclado de las materias primas. En el proceso por precipitación el mezclado se hace en solución y en el proceso de calcinación el mezclado se hace en seco por medio de mallas.

Estos procesos incluyen operaciones de mezclado, disolución, precipitación, filtración, lavado, fusión, calcinación, sinterizado, trituración y pulverización.

La fabricación de pigmentos es un proceso complejo que requiere de un control cuidadoso en cada paso del proceso. En esta sección, el método general será discutido, pero no se intentan dar direcciones específicas para la fabricación de pigmentos particulares. [17]

Materiales crudos

Estos serán de pureza conocida, pueden ser óxidos, carbonatos, u otras sales del catión deseado, o en algunos casos, minerales naturales.

Mezclado.

Los materiales crudos deber ser muy bien mezclados todos juntos. Esto se hace en molinos de guijarros. Varios constituyentes menores son adicionados en solución para obtener una buena distribución. Un mezclado mas intimo es posible con una molienda húmeda, en tal caso el lodo resultante puede ser secado. Recientemente, la mezcla molida con una pequeña cantidad de agua a dado buenos resultados en muchos casos.

Coprecipitación

En algunos casos es posible controlar el pH para precipitar sales insolubles de los componentes de las espinelas esto se lleva a cabo mezclando en las proporciones correctas las soluciones. Esto da mayor distribución en el tamaño de partícula que otros métodos,

sin embargo hay muchos compuestos que no rinden con este proceso.

Calcinación.

Los materiales deben ser calcinados o fundidos para llevar cabo la reacción hasta el producto final. En algunos casos esto se da por una reacción en estado sólido permitido por el punto de fusión de algún componente. Muchas veces se agrega un aditivo como el ácido bórico, que actúa como fundente, para formar un líquido. Esto es mas tarde colado, saliendo el cristal final. La temperatura de calcinación debe tener un control exacto, si es baja la reacción no estará completa, y si es alta el producto puede ser descompuesto. En algunos casos la atmósfera del horno debe ser controlada.

Molienda y tamaño de partícula.

El pigmento es usualmente molido para dar un tamaño de partícula correcto. Anteriormente se requerían grandes tiempos de molienda, pero mejores diseños de molinos con bolas de alta densidad han reducido el tiempo en muchos de los casos a menos de

24 hrs. El proceso de molienda por cargas podría ser reemplazado por un sistema continuo con un clasificador de agua.

El tamaño de las partículas del pigmento es cuidadosamente controlado, usualmente en el intervalo de 1 a 5 micras. Algunos pigmentos se desarrollan mejor con tamaños de 1 micra, mientras otros son preferiblemente usados en tamaños de 3 a 5 micras.

Lavado.

Antes de la molienda final, el pigmento debe ser lavado muy a fondo para remover todas las sales solubles, por si queda alguna, ellas son aptas para difundirse a través del vidriado y dar desagradables halos u hoyuelos en la superficie del vidriado. En algunos casos este lavado puede ser dado con ácido clorhídrico diluido, pero en otros caso, el agua caliente es suficiente. Este paso debe ser llevado cuidadosamente.

2.5 Aplicación de los pigmentos cerámicos.

La composición y preparación de los pigmentos cerámicos se ve afectada por varias consideraciones derivadas del método de

decoración para al que han de utilizarse y de los posibles efectos que pueden producirse sobre ellos en las piezas terminadas.

En la preparación de estos pigmentos para la decoración, se desea tener un material uniforme y reproducible en una forma químicamente inerte, que no se descomponga por sí mismo y que no reaccione con el vidrio o la pasta.

Los pigmentos cerámicos pueden ser aplicados en:

- a) Pigmentos para pasta.- En este caso el pigmento puede ser mezclado con la pasta cerámica y cocerse con ella. Debe resistir el tratamiento que se le dé a la pasta.
- b) Pigmentos de vidrio.- El pigmento debe ser mezclado con la frita (vidriado) y debe de resistir la temperatura de madurez del vidrio (temperatura a la cual el vidrio funde).
- c) Pigmentos sobre vidriado.- Se emplea para trabajos decorativos sobre artículos vidriados. La decoración sobre vidriado presenta problemas de duración, puesto que cuanto mayor sea la diferencia entre la temperatura de cocimiento del vidriado y la de

cocimiento de la pasta, mayor será la acción química y la abrasión sobre el decorado.

d) Pigmentos bajo vidriado.- Son usados normalmente para trabajos de decoración de loza y porcelana, se aplican sobre la pasta en estado de bizcocho (cuando la pieza tiene su primera cochura) y deben resistir la temperatura de cocción del vidrio sin reaccionar con él, por esta razón hay que tener cuidado en la selección del pigmento.

Para el buen resultado en el uso de los pigmentos bajo vidriado, hay que tener en cuenta los siguientes puntos :

- 1) Temperatura de maduración del vidrio.- Es aquella en la que el vidriado va a tener su mayor resistencia y mayor brillantez. Si la temperatura de madurez no es la adecuada, el vidrio estará expuesto a la destrucción mecánica, como por ejemplo, fracturas.
- 2) La composición y espesor del vidriado.- Cuando el vidriado es relativamente espeso, disminuye el espesor y el grado de migración puede ser controlado por difusión. Si la aplicación del

vidriado es gruesa, la pieza se mancha ya que el vidriado no es uniforme.

Algunos vidriados son atacados por algunos pigmentos por lo que se debe evitar el contacto entre éstos.

3) La composición, las condiciones físicas y la temperatura de preparación de la base del color.- En algunas ocasiones el aumento en la temperatura de calcinación proporciona viveza y mayor durabilidad al color. Para la temperatura de calcinación hay que tomar en cuenta la naturaleza de los componentes ya que unos son más refractarios que otros.

Hay que moler finamente el pigmento base ya calcinado y purificarlo completamente de sustancias solubles por medio del lavado.

El vidriado debe tener una alta viscosidad para tratar de evitar la difusión del colorante.

Los pigmentos bajo vidriado pueden ser mezclados con materiales incoloros para diluir el color y/o como base para el color o como fundente (sustancia que hace bajar el punto de fusión de un

compuesto) para poder ser fijado en la superficie del cuerpo de tal manera que no se deteriore el vidriado. [16,17,18]

2.6 Métodos de decoración.

Los métodos de decoración empleados en cerámica, se aplican en diferentes etapas y se pueden dividir en dos grupos :

Grupo I. Decoración a la pasta

I.1 Pasta coloreada y tintes para pasta

I.2 Engobes

I.3 Trabajo en relieve e incrustaciones

Grupo II. Decoración al vidriado

II.1 Vidriados coloreados opacos o cristalinos

II.2 Decoración sobre vidriado

II.3 Decoración en el mismo vidriado

II.4 Decoración bajo vidriado

I. Decoración a la pasta

I.1 Pasta coloreada y tintas para pasta

El pigmento se mezcla con la pasta y para obtener un color uniforme hay que hacer un molido fino, mezclando el pigmento con la pasta de la molienda.

I.2 Encapsulados (engobes)

Los encapsulados sirven para recubrir una pieza con el fin de darle un tratamiento más fino. Puede emplearse material de pasta coloreada y decorar la superficie de la pasta con el encapsulado.

I.3 Trabajo en relieve e incrustaciones

Se usan motivos aplicados en relieve, pudiendo usarse pasta coloreada y el relieve en el mismo o en otro color.

II. Decoración al vidriado

II.1 Vidriados coloreados opacos o cristalinos

A la frita (vidriado) se le añade un agente colorante y para tener un color uniforme, el colorante debe ser molido con la frita. Si la pasta es coloreada, entonces se usa un vidrio opaco.

II.2 Decoración sobre vidriado

En este caso, los pigmentos se mezclan con un fundente vítreo de bajo punto de fusión y se aplican a piezas que ya han recibido su

cochura de vidriado para fijarse posteriormente con una cochura a menor temperatura. Como la temperatura y la duración de esta cochura son menores que en la cochura del vidriado, el pigmento no se mezcla con el vidriado por lo que le da una menor durabilidad al color.

El pigmento se puede aplicar mediante el pintado a mano con pincel o con pistola, espolvoreado, en calcomanía o serigrafía.

El campo de los colores para la decoración sobre vidriado es mucho más extenso que para los pigmentos bajo vidriado ya que la temperatura de aplicación es menor. Por otro lado, su resistencia mecánica es menor que la de los colorantes bajo vidriado y varía con la diferencia de temperatura en la cochura del vidriado y de la decoración.

II.3 Decoración en el mismo vidriado

En este caso se vidria la pieza y se pinta a mano sobre ella antes de cocerse.

II.4 Decoración bajo vidriado

Los colorantes se elaboran en forma de pinturas y pueden aplicarse mediante la pulverización, pintado a mano, espolvoreado, calcomanía, estampado o serigrafía. Posteriormente se aplica el vidriado y se somete a la cochura del mismo, esta decoración es más duradera pero el campo de los colores se restringe por, la alta temperatura que se usa para la cochura del vidriado.

2.7 Defectos que puede sufrir una pieza durante su fabricación.

En general, los daños que pueden sufrir los materiales cerámicos son :

- a) Disminución en el brillo
- b) Debilidad del color
- c) Cambio total del color
- d) Defectos en el vidriado por gases desprendidos durante la cocción del decorado o por volatilización del vitrificante.
- e) Grietas sobre el vidriado
- f) Defectos por mala adherencia de los colores
- g) Daños causados por radiaciones

a, b y c.- Estos deterioros ocurren cuando la temperatura no es la adecuada o cuando hay reacción entre el colorante y la pasta y/o entre el colorante y el vidriado.

Algunas veces no es necesario que los colorantes cerámicos sean inertes, sino que podrían resultar necesarios ciertos ajustes del vidriado y/o el fundente con los que se utilicen, y éstos podrían ser proporcionados por los colorantes. En este caso, el vidrio y el colorante deben ser específicos.

d) Defectos que producen los gases.- Este fenómeno se pone de manifiesto por la presencia de burbujas con bordes muy agudos, aparece generalmente cuando el colorante no está bien lavado, lo que ocasiona que desprenda gases de CO_2 ó también cuando se decoran piezas vitrificadas que se han guardado durante mucho tiempo en almacenaje, en este caso, la loza absorbe intensamente el vapor de agua del aire.

En la cocción decorativa, el agua absorbida se desprende nuevamente en forma de vapor, sin embargo como los poros y aberturas que siempre existen no son suficientes para el

desprendimiento rápido del vapor, se perfora el vitrificante. Este riesgo se puede evitar decorando las piezas inmediatamente después de vitrificadas.

La volatilización del vitrificante se puede evitar disminuyendo la temperatura de cocción decorativa mientras no se produzca aspereza en la decoración.

e) Grietas sobre el vidriado.- Estas se pueden producir por un enfriamiento rápido de la pieza o por una diferencia grande entre la temperatura de cocción y la temperatura de maduración del vidriado.

f) Los defectos de adherencia en los colores de decoración se ponen de manifiesto por la presencia de asperezas en la superficie de vidriado

g) En general, los daños causados por radiación a los cuerpos cerámicos son más graves que los producidos a los metales, ya que después de irradiados, se descubre que hay una disminución en la resistencia al golpe y las piezas se pueden romper fácilmente. [16]

2.8 Métodos para la aplicación de los dibujos.

En la cerámica decorativa existen varios métodos para la aplicación directa de los dibujos. Estos métodos son:

- a) Pintado a mano.- El pigmento se mezcla con vehículos adecuados para su aplicación a pincel, este método es el más usado tanto para bajo vidriado como para sobre vidriado.
- b) Lápices cerámicos.- Los colores que se aplican bajo vidriado pueden prepararse en forma de lapiceros, aplicando una pequeña cantidad de vehículo y formando el lápiz por compresión.
- c) Aplicación a pistola.- Se usa para aplicar engobes coloreados sobre pastas duras quedando una aplicación uniforme, también se usa para aplicar el colorante a piezas sin cocer que están en estado de bizcocho o vidriados.
- d) Estampado con caucho.- Los pigmentos que se usan bajo vidriado pueden mezclarse con varios medios para su aplicación directa, un ejemplo del medio que puede usarse es:

Mezcla	A	B	C
Tinte preparado	50%	30.3%	28.4%
Agua	0	41.2%	51.2%
Vinagre de madera	0	21.4%	0
Glicerina	<u>50%</u>	<u>7.1%</u>	<u>20.4%</u>
	100%	100%	100%

El pigmento se aplica mediante un sello de caucho que se encuentra generalmente montado sobre un caucho blando para aumentar se adaptabilidad. El método consiste en extender primero el colorante en forma uniforme sobre una placa de vidrio y después en oprimir el sello sobre ella antes de su aplicación a la pieza; de este modo sólo se transfiere una capa muy fina del pigmento.

e) Decoración con plantilla.- Los tipos principales para la decoración con plantilla son :

- 1) Papel de seda o papel preparado a punzón.
- 2) Papel de estaño con diferentes espesores, cortado a mano o grabado
- 3) Hojas de zinc de diferentes espesores, extendidas a martillo para adaptarse a la forma de la pieza.

f) Serigrafía.- El color mezclado con una sustancia aceitosa se hace pasar a través de un tejido tenso que descansa sobre la superficie a pintar.

El medio normal para la aplicación del colorante por serigrafía es un vehículo aceitoso, conocido como aceite exprimidor.

g) Calcos en papel.- Es el método indirecto más común para la aplicación de dibujos a las piezas, este método puede presentar uno o varios colores. [17,18]

Capítulo III. Cristalografía.

3.1 Cristales

Macroscópicamente definimos a un cristal como un sólido de composición química uniforme formado por caras planas las cuales forman ángulos precisos entre cada una de ellas. Esta no es una definición rigurosa, de hecho solo puede definirse considerando la naturaleza microscópica de los cristales la característica importante que hace diferente a los cristales de los demás sólidos es que se forman de átomos o grupos de átomos que se repiten regularmente en tres dimensiones.

Una malla es un arreglo infinito de puntos en el espacio, en el cual cada punto es idéntico a los que lo rodean. La forma más simple de generar ese arreglo es mediante la propiedad de invarianza translacional, que es la característica fundamental de todos los cristales.

Matemáticamente un cristal se puede describir mediante el volumen de un paralelepípedo formado por los vectores a , b , c . El

volumen se genera por el producto $a*b*c$. Al trasladarse este volumen mediante un vector de translación se llene el espacio y se genera la malla. A una región en el espacio, con volumen $a*b*c$ se le llama celda unitaria.

Volviendo al concepto físico de los cristales, la estructura de ellos o estructura cristalina consiste en la asociación de un grupo de átomos a cada punto de la malla. Este grupo de átomos se conoce como la base de la estructura por esto, una estructura cristalina está hecha de una malla y una base. En otras palabras, la estructura cristalina se obtiene mediante la repetición en el espacio de una celda unitaria y los átomos de ella.

La restricción cristalográfica

Los siete sistemas cristalinos surgen al aplicar rotaciones propias e impropias a los ejes de la celda unitaria o vectores de translación de la malla. Tanto estas rotaciones y todas las demás en cristalografía solo pueden ser de orden $n= 1, 2, 3, 4$ y 6 debido a que no se pueden construir celdas unitarias que juntas llenen el espacio

sin dejar huecos empleando otros valores de n . A esta restricción se le conoce como la restricción cristalográfica. Para ilustrar esto ver la figura 3.1.1 en donde empleamos figuras en el plano de los ordenes de simetría rotacional antes mencionados aunque estemos hablando de llenar el espacio porque a fin de cuentas el volumen de la celda unitaria se puede considerar como una proyección de área.


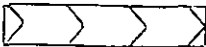

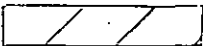

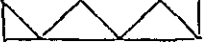




Orden	elemento	en conjunto
1		
2		
3		
4		
6		

Figura 3.1.1 Figuras de 6 ordenes.

Esta restricción va mas allá de la cristalografía, esto es, para llenar el espacio con figuras planas proyectadas solamente es posible con figuras de simetría rotacional de orden 1, 2, 3, 4, o 6; se trate o no de polígonos regulares. En la vida diaria se pueden

observar muchos ejemplos de esta restricción en los ladrillos de orden 2, los mosaicos de orden 2 y 4 o 6, en el adoquín de los pisos, etc.; pero no existen paredes cubiertas solo de mosaicos en forma de pentágonos regulares o de polígonos regulares de más de seis lados sin dejar huecos entre ellos. La existencia de simetría rotacional de orden 5 en los cristales comenzó a estudiarse y cuestionarse desde 1978 dando lugar a sorprendentes resultados. En un principio los estudios fueron meramente teóricos empleando los famosos mosaicos de penrose que son arreglos de rombos que llenan el espacio de una manera cuasiperiódica con simetría rotacional de orden 5. Posteriormente se realizaron simulaciones por computadora de los patrones de difracción de rayos x que producirían los hipotéticos cristales. Estos patrones de difracción se asemejaban mucho mas a los patrones producidos por sustancias cristalinas que a los producidos por sustancias amorfas. Según este resultado se planteó que la malla de los hipotéticos cristales era también cuasiperiódica por lo que este tipo de cristales se les dio el nombre de cuasicristales. Lo que faltaba ahora era probar su

existencia material y en 1984 se obtuvieron los primeros cuasicristales. Esto se logró al enfriar súbitamente una aleación de aluminio, hierro y cobre. Este material cristaliza en forma de dodecaedros regulares que tienen simetría rotacional de orden 5. Los dodecaedros no pueden llenar el espacio sin dejar huecos, pero en este material los dodecaedros forman un arreglo espacial cuasiperiódico.

Los siete sistemas cristalinos

Los siete sistemas cristalinos son : triclínico, monoclinico, ortorrómbico tetragonal, cúbico y hexagonal que se muestran en la fig. 3.1.2. Surgen al aplicar rotaciones propias e impropias en el sentido e_{12} a los ejes de la celda unitaria o vectores de translación de la malla que generan ciertas restricciones sobre los ejes y/o los ángulos interaxiales de la celda unitaria; y tales restricciones a su vez determinan la forma del sistema cristalino en cuestión. Para apreciar el efecto de las operaciones de simetría sobre los ejes a, b y c las operaciones se aplican a un punto de coordenadas x, y, z de la

celda unitaria al cual se le puede asociar un vector (r) de posición desde el origen situado por conveniencia en un punto de la malla.

Las componentes de este vector r son xa , yb , zc , o sea :

$$r = xa + yb + zc$$

y esta forma del vector r es con la que siempre empezaremos a aplicar las operaciones de simetría.

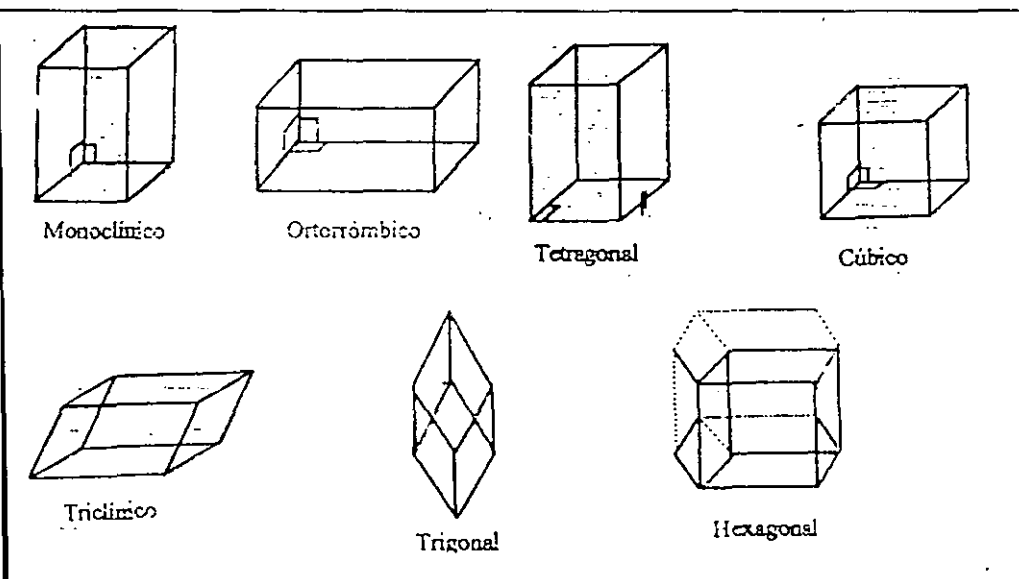


Fig. 3.1.2 Los siete sistemas cristalinos.

Las direcciones de los vectores a , b , c ; los ángulos interaxiales alfa, beta, gama y los ejes de coordenadas se definen así :

En los cristales siempre se manifiesta la simetría múltiple porque poseen varios elementos de simetría. La forma de los cristales de cualquier compuesto, metal o aleación pertenece a uno de los siete sistemas cristalinos. Cada sistema cristalino es una estructura que posee ciertos elementos de simetría y al efectuar las operaciones correspondientes sobre tales elementos se obtienen los 32 grupos cristalográficos y los 230 grupos espaciales. Cada grupo cristalográfico tiene sus propios grupos espaciales y a su vez cada sistema cristalino tiene sus grupos cristalográficos. Para dar la clasificación completa de un cierto cristal es necesario dar su grupo espacial, grupo cristalográfico y sistema cristalino al que pertenece.

3.2 Estructura cristalina

La estructura de los sólidos puede variar desde la simple hasta la muy compleja en los cuerpos cristalinos y amorfos, dependiendo del tipo de enlace y del arreglo geométrico de los átomos y moléculas en el sólido. El rasgo fundamental de un sólido cristalino es la periodicidad de su estructura. Esto significa que un cristal presenta un arreglo de átomos o grupos de átomos con algún

patrón regular y repetitivo. Este patrón resulta de la repetición regular e infinita en el espacio, de unidades estructurales idénticas, las cuales van desde las muy simples a las muy complejas. Los sólidos amorfos presentan una gran resistencia a los esfuerzos deformantes, en forma similar a los que caracterizan a los sólidos cristalinos. Difieren de estos últimos en que no tienen un orden muy fluctuante. El conocimiento de la estructura cristalina se deriva de los estudios con rayos X y la Difracción del electrón y neutrón.

Retículo espacial.

La trama o retículo espacial se considera como una formación infinita de puntos en el espacio, colocados de tal modo que dividen el espacio en volúmenes iguales ocupándolo completamente. Cada punto, llamado punto estructural, comparte contornos idénticos con los demás. El volumen menor que contiene todo un patrón de repetición se llama **Celda Unitaria**. Una celda simple contiene solamente un punto estructural, ya que cada punto en sus ocho esquinas es igualmente compartido por las ocho celdillas unitarias

adyacentes. La longitud de la celdilla unitaria llamada constante o parámetro reticular, es la traslación reticular en una dirección dada.

Bravias demostró que los puntos estructurales pueden disponerse solamente en 14 combinaciones posibles. En consecuencia, existen solamente catorce modelos de los espacios reticulares que describen todos los arreglos posibles de los puntos en el espacio, compatibles con la periodicidad de traslación.

Existen tres tipos de celdillas unitarias: 1) simple; 2) con el centro en la base; 3) con el centro en algunas de las caras.

Simetría cristalina.

Los elementos más importantes en la simetría externa de un cristal son los siguientes: centro, eje y plano. Un centro de simetría es un punto en el cristal situado de tal modo que cualquier línea recta que lo atraviesa pasa a través de un par de puntos similares equidistante, pero en lados opuestos del centro de simetría.

Un eje de simetría es una línea que atraviesa el cristal de manera que las rotaciones angulares del cristal produzcan la misma imagen.

Todas las combinaciones posibles de los elementos de simetría dan 230 grupos, los cuales pueden agruparse en 32 diferentes clases de simetría.

3.3 Métodos para determinar la estructura cristalina.

Las estructuras cristalinas pueden definirse convenientemente por medio de procedimientos de Difracción de rayos X. Para que la Difracción aparezca en un cristal, la longitud de onda del rayo incidente debe ser del mismo orden que las distancias del espacio atómico entre planos cristalinos y entre los átomos específicos. El tamaño promedio de un átomo es alrededor de 2°A . Por esta razón, los rayos incidentes son del orden de 0.5 a 3.0°A .

Rayos X y su generación.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda de aproximadamente 1 \AA . Ocupan una parte del espectro electromagnético entre los rayos gamma y los ultravioleta.

Los rayos X se producen cuando los electrones se cargan de alta energía y chocan contra la materia. Los electrones son lentamente detenidos por la colisión y parte de su baja energía es convertida a radiación electromagnética tales procesos dan la llamada **radiación blanca** de rayos X, la cual tiene longitudes de onda con alcance ascendente de ciertos valores límites. Estos valores límites de longitud de onda corresponden a los rayos X de alta energía que se produce cuando toda la energía cinética de la partículas incidentes es convertida a Rayos X.

Los rayos X se usan en casi todos los experimentos de difracción y se producen por diversos procesos.

Un haz de electrones, empieza a acelerarse directamente a 30 KV, esto permite golpear la tarjeta de metal, frecuentemente de cobre. Los electrones incidentes tienen suficiente energía de ionización igual que los electrones de cobre. Un electrón en un

orbital 2p o 3p inmediatamente desciende a ocupar niveles vacantes 1s y la energía liberada en la transición aparece como radiación X. La energía de transición tiene valores fijos, también resulta un espectro característico de rayos X. Para cobre, la transición de 2p a 1s, se llama K y tiene una longitud de 1.5418 \AA .

En la generación de rayos X, el haz de electrones, proporcionado por un filamento caliente de tungsteno, es acelerado hacia un ánodo por una diferencia de potencial de aproximadamente 30 KV. Los electrones golpean el blanco que es una pieza de cobre fijada al ánodo y se produce un espectro de rayos X. La cámara conocida como tubo de rayos X, es evacuada para evitar colisiones entre las partículas del aire y los electrones incidentes o emitidos. La absorción de rayos X sobre el paso directo de materiales depende del peso atómico de los elementos presentes en el material. Solamente una pequeña fracción de la energía del haz de electrones incidentes se convierte a rayos X la demás energía se convierte en calor.

Difracción.

Como una ayuda para el entendimiento de Difracción de rayos X, vamos a considerar la Difracción de luz por una rejilla óptica. Esto da una analogía unidimensional a los procesos tridimensionales que ocurren en los cristales.

Una rejilla óptica puede consistir de una pieza de vidrio sobre la cual se envían un gran número de líneas en espacios paralelos y cerrados. La separación de las líneas podría ser tal que la longitud de onda de la luz sea de 10000 \AA . La rejilla muestra un conjunto desordenado de puntos. Considerando lo que sucede con un haz de luz que choca en la rejilla perpendicular al plano, una pieza de vidrio sin las líneas podría simplemente transmitir la luz, pero en la rejilla, las líneas actúan como una fuente secundaria de luz y radia luz en todas direcciones.

Cristales y Difracción de rayos X.

Por analogía con la Difracción de luz por una rejilla óptica, los cristales con sus estructuras regularmente repetitivas, podrían ser

capaces de difractar los electrones. Su radiación tiene longitudes de onda de aproximadamente 1 \AA .

Los rayos X de longitud de onda comúnmente empleada es de radiación K emitida por el cobre.

Históricamente dos aproximaciones se han usado para tratar la difracción por cristales. Las cuales son:

1.- Las ecuaciones de Laue.

La Difracción unidimensional hipotética constituyendo un desorden de átomos, puede ser tratado de igual manera que la Difracción de una rejilla porque, en proyección, la rejilla es un conjunto desordenado de puntos.

Se obtiene una ecuación la cual relaciona la separación "a" de los átomos en desorden, los rayos X y la longitud de onda, así como también el ángulo de Difracción.

$$(a \sin \theta = n\delta)$$

2.- Ley de Bragg.

La aproximación de Bragg a la difracción es considerar a los cristales como estratos, capas incorporadas o planos de forma que cada uno actúa como espejos semitransparentes. Igual que los rayos X son reflejados de un plano con un ángulo de reflexión igual que el ángulo de incidencia, pero el resto son transmitidos para ser subsecuentemente reflejados por planos sucesivos.

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

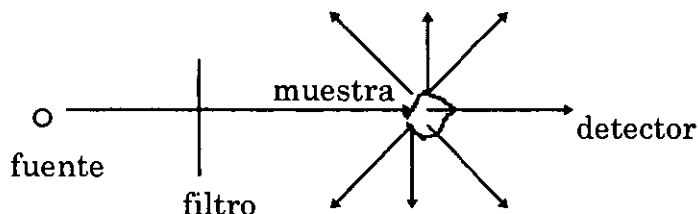
Experimentos de Difracción de rayos X.

Esencialmente los experimentos de rayos X requieren:

- a) Radiación monocromática o de longitud de onda (λ) variable.
- b) Muestra del cristal completamente pulverizada.
- c) Detector.

Principios del método.

Los principios de método se muestran en la siguiente figura.



Un haz monocromático de rayos X golpea una muestra pulverizada que, idealmente, tiene cristales arreglados casualmente en diferentes orientaciones. En esta muestra, los planos de la retícula presentan también todas las orientaciones posibles, para cada conjunto de planos por lo tanto, algunos cristales pueden orientarse en los ángulos de Bragg (θ), para el haz incidente y así ocurre la difracción de esos cristales y planos.

El haz difractado puede detectarse usando un detector movable, tal como un contador conectado a un graficador.

Esparcimiento de rayos X por el cristal.

Cada átomo actúa como una fuente secundaria de puntos de rayos X. Si el material no es cristalino, los rayos son esparcidos por los átomos en todas direcciones, pero en materiales cristalinos los rayos esparcidos interfieren destructivamente en la mayor parte de las direcciones posibles. En otras direcciones, la interferencia es

constructiva o parcialmente destructiva, resultando en los haces de rayos X que son detectados en el experimento de Difracción. [11,14]

Capítulo IV Espectroscopia

4.1 Absorción selectiva de fotones y teoría del campo cristalino.

La materia debe sus propiedades químicas y su capacidad de absorción de fotones a su estructura electrónica, es el resultado principalmente de transiciones electrónicas en las que los electrones más exteriores o de enlace son elevados a niveles de energía más altos. Esta excitación electrónica puede ser provocada por la absorción de un fotón, siempre y cuando la energía de éste sea exactamente igual al cambio que debe resultar en la energía molecular.

Se han expuesto dos teorías para explicar los colores de los iones de metales de transición y la profunda influencia del medio ambiente en estos colores. La teoría del campo cristalino y la teoría del orbital molecular. La primera es la más sencilla de las dos y es apropiada para una comprensión cualitativa. La segunda proporciona un mejor tratamiento cuantitativo del fenómeno. [11]

Ambas teorías se basan en la premisa de que las energías de orbitales "d" de los iones de metales de transición no son idénticos, y que la absorción supone la transición de electrones del orbital "d" de menor energía a uno de mayor energía. En ausencia de un campo eléctrico y magnético externo, las energías de los cinco orbitales "d" son idénticas, y no se requiere absorción para que un electrón se desplace de un orbital a otro. Por el contrario en solución se produce una compleja formación entre el ion metálico y algún otro ligante. En consecuencia, de las fuerzas electrostáticas diferenciales de repulsión entre el par de electrones del donador y los electrones de los distintos orbitales "d" del ion metálico central resulta la división de las energías de los orbitales "d". Para comprender este efecto, debemos considerar primero la distribución espacial de electrones en los distintos orbitales "d".

La fig. 4.1.1 es una representación esquemática de la distribución de la densidad de electrones de los cinco orbitales "d" alrededor del núcleo central. Tres de los orbitales, denominados d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} , son similares en todo, excepto en su orientación

espacial. Estos orbitales ocupan espacios entre los tres ejes; en consecuencia, tienen densidades electrónicas mínimas a lo largo de los ejes y densidades máximas en las diagonales entre los ejes. En contraste, las densidades electrónicas de los orbitales dx^2-y^2 y los orbitales dz^2 se dirigen a lo largo de los ejes.

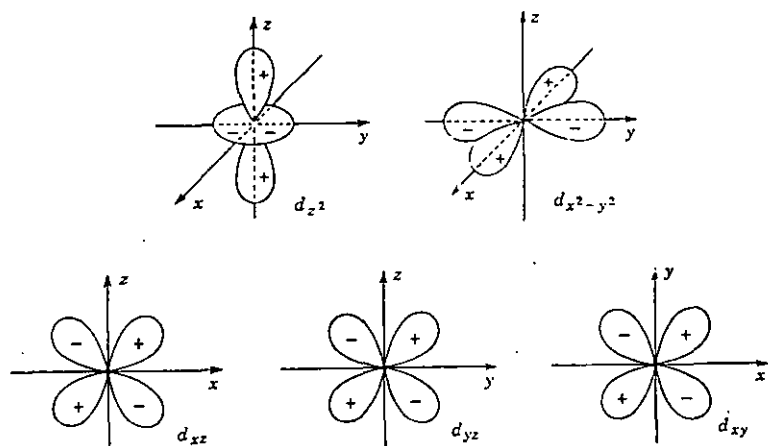


Figura 4.1.1 Distribución de la densidad de electrones en los orbitales D

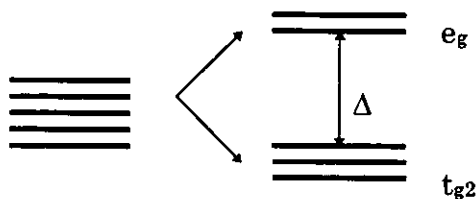
Consideremos ahora un ion de metal de transición que se coordina con seis moléculas de cualquier ligante. Estos grupos

están regularmente distribuidos alrededor del átomo central , y un ligante está situado en cada extremo de los tres ejes mostrados en la fig. 4.1.1; la coordinación octaédrica resultante es la orientación más común para los complejos de metales de transición. En esta disposición los extremos negativos de los dipolos del ligante se orientan hacia el ion metálico, y los campos eléctricos de estos dipolos tienden a producir un efecto de repulsión sobre todos los orbitales "d", aumentando así su energía. El campo negativo produce un efecto mayor sobre un orbital dz^2 que sobre los orbitales dxy , dxz o dyz , porque la densidad de carga máxima del orbital dz^2 se encuentra a lo largo del eje sobre el cual se encuentran las moléculas de enlace del ligante. Así, habrá mayor inestabilidad del orbital dz^2 y su nivel de energía será más alto que los niveles de energía de los orbitales dxy , dxz y dyz . Puesto que estos tres últimos orbitales difieren solo en orientación y como hemos supuesto una distribución asimétrica para la moléculas del ligante, el efecto de campo debe ser igual en cada uno, y sus niveles de energía deben seguir siendo idénticos. El efecto del campo eléctrico

sobre el orbital dx^2-y^2 es menos obvio, pero cálculos cuánticos han demostrado que se inestabiliza en la misma extensión que el orbital dz^2 .

La mayoría de los ligandos tienen átomos con un par de electrones sigma no compartidos, que ceden al ión metálico, si los ligandos son muy voluminosos el número de coordinación disminuye. Es importante señalar que los números de coordinación se asignan solamente a orbitales d.

Los 5 niveles **d** degenerados se separan en un doblete más elevado en energía y un triplete más bajo, siendo Δ la diferencia de energía entre ellos.



desdoblamiento de los niveles d en un campo octaédrico.

El valor de la energía Δ puede ser medida directamente de un espectro de absorción del complejo, en el caso mas simple, la

frecuencia en el máximo de la primera banda de absorción (frecuencia mas baja) corresponde a la promoción de un electrón de un orbital t_{2g} a un orbital e_g , y se obtiene Δ directamente, usualmente medida en cm^{-1} .

Para muchos complejos de metales de transición esta banda de absorción descansa en la región visible del espectro y a esto se deben los colores brillantes asociados a compuestos de metales de transición.

El desdoblamiento de los orbitales d por el campo electrostático de los ligandos proporciona una buena interpretación de las propiedades magnéticas de los complejos, el factor importante es la magnitud Δ comparado con la energía requerida para aparear electrones d .

Las consideraciones del campo cristalino muestran que la degeneración de los orbitales d es también removida en campos tetraedrales y planares.

Configuraciones de espín para electrones d en un campo

octaédrico

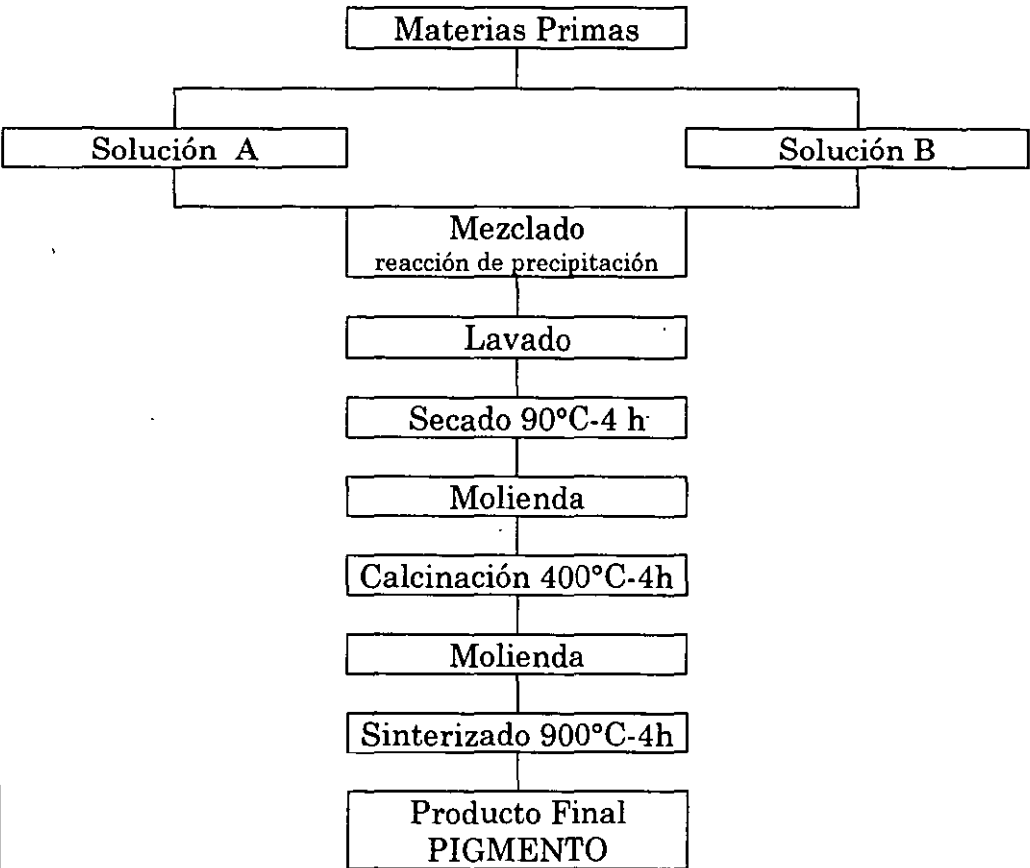
	Alto Spín		Bajo Spín	
	t_{2g}	e_g	t_{2g}	e_g
d^1	↑		↑	
d^2	↑ ↑		↑ ↑	
d^3	↑ ↑ ↑		↑ ↑ ↑	
d^4	↑ ↑ ↑	↑	↑↓ ↑ ↑	
d^5	↑ ↑ ↑	↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑	
d^6	↑↓ ↑ ↑	↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓	
d^7	↑↓ ↑↓ ↑	↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑
d^8	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑
d^9	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑

Del principio de exclusión de Pauli, dos electrones en el mismo orbital deben tener espines antiparalelos, además una de las reglas de Hund requiere que para un conjunto dado de orbitales de configuraciones de espín con energía equivalente, los de más baja energía son los que tienen máxima multiplicidad, ó sea que cada orbital será ocupado por electrones que tienen espines paralelos. Estas reglas gobiernan el llenado de orbitales d. así por ejemplo, si consideramos el campo octaedral para el caso d_3 y d_4 , los orbitales t_{2g} se llenarán como se ve en la tabla anterior.

Capitulo V. Parte experimental

5.1 Preparación de muestras

Para la preparación de todos los pigmentos se siguen los pasos mostrados en el diagrama de flujo siguiente.



Materias Primas.

Las materias primas que se van a usar son cloruros de metales de transición (que son los que le van a dar color al pigmento)

Los reactivos que se van a usar son los siguientes:

- Cloruro de aluminio hexahidratado; $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; PM=241.43
- Cloruro de Zinc; ZnCl_2 ; PM=136.28
- Cloruro de Cobalto hexahidratado; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; PM=237.93
- Cloruro de Cromo hexahidratado; $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; PM=266.45
- Cloruro de Niquel hexahidratado; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; PM=237.71
- Cloruro de Manganeso tetrahidratado; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; PM=197.91
- Silicato de Sodio; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; PM=284.21
- Acido Oxálico; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; PM=126.07

Todos los compuestos son Marca Sigma-Aldrich al 99.9 % de pureza

Reacciones (precipitación)

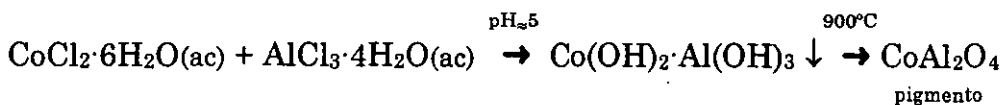
Se preparó una solución 1 M del reactivo A y una solución 1 M del reactivo B adicionando a ambas una solución de Acido oxálico

para asegurar su completa disolución y mantener un pH entre 5 y 6.

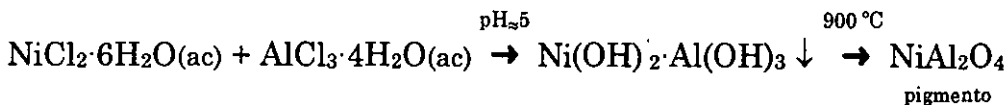
Posteriormente se mezclan con agitación constante a una temperatura de 70 °C durante 1 hora.

Las reacciones que se hicieron se indican a continuación; las cuales forman un precipitado cada una.

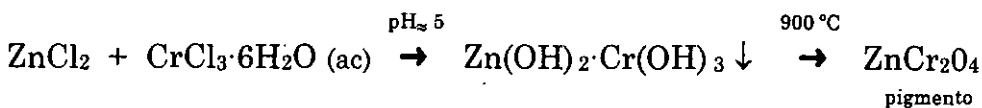
Reacción 1



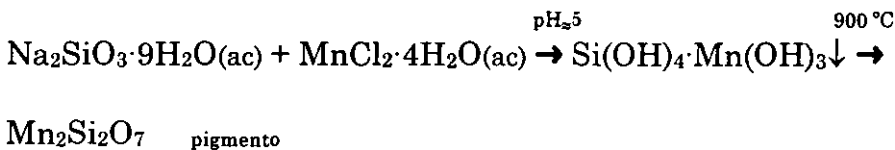
Reacción 2



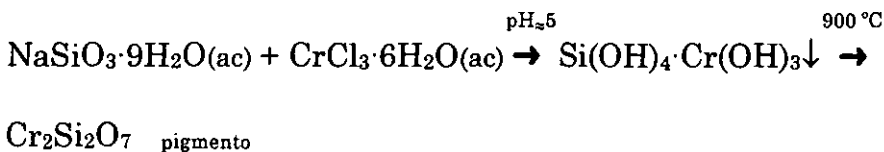
Reacción 3



Reacción 4



Reacción 5



Todas las soluciones usadas son 1M.

Lavado

El precipitado obtenido se lava con agua destilada 3 veces para eliminar las impurezas.

Secado

Al precipitado se le elimina el exceso de agua por decantación, para después secarlo a 90 °C por 6 horas hasta eliminar totalmente el agua.

Molienda

El sólido obtenido se muele en un mortero hasta obtener un polvo fino.

Calcinado

Posteriormente se lleva a cabo una calcinación a 400 °C durante 4 horas.

Sinterizado.

Este paso es muy importante puesto que es el que da estabilidad a los pigmentos. La temperatura de calcinación no debe

ser menor a la que posteriormente se utiliza cuando las piezas van a ser quemadas, ya que el color cambia con la temperatura.

Durante este proceso ocurren varias reacciones que dependen de la naturaleza de las materias primas y del producto final deseado, los tipos de reacción que ocurren son: descomposición y sinterización.

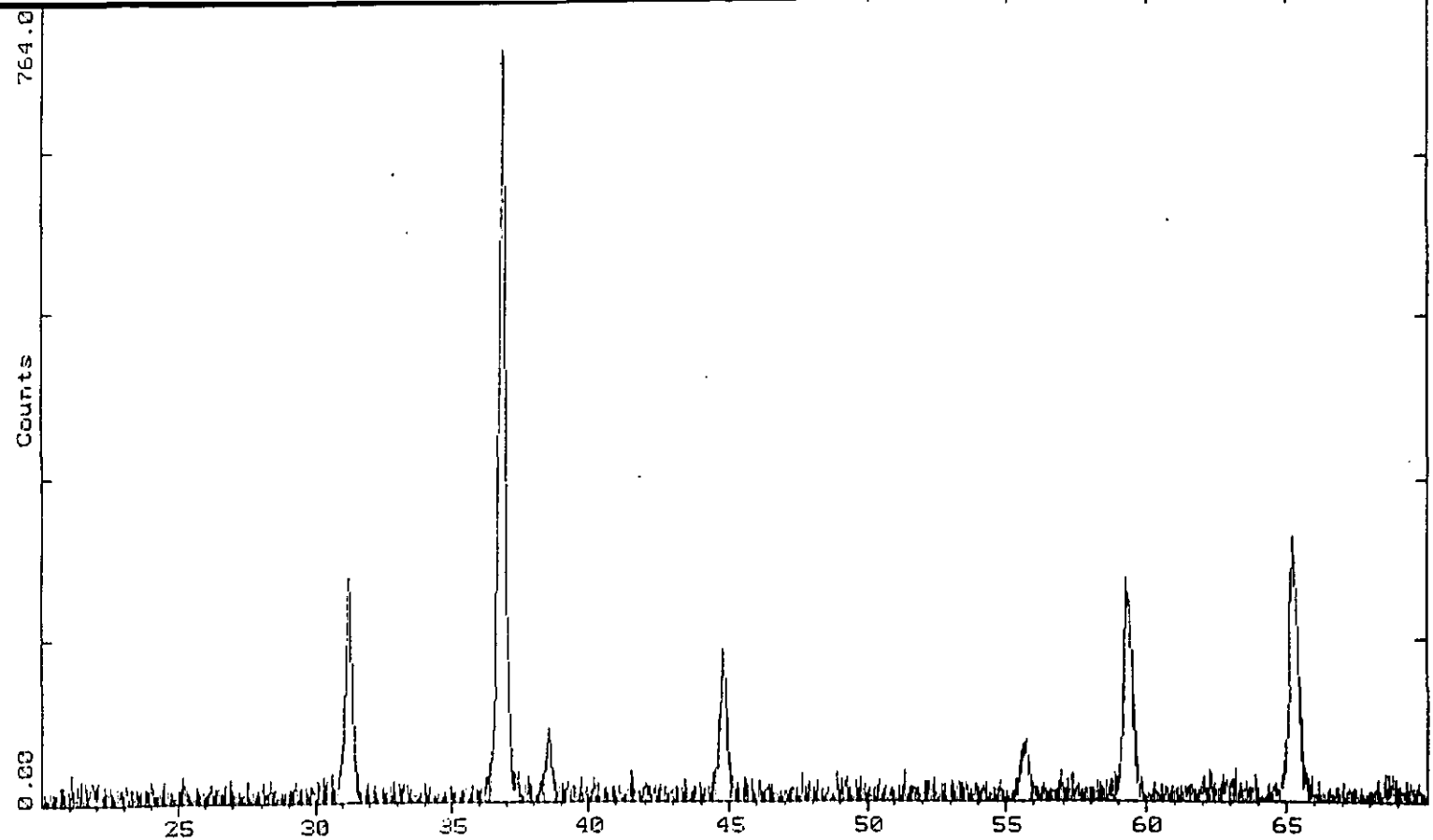
El polvo obtenido de la molienda se coloca en un crisol y se calcina en un horno a 900 °C por 4 Hr. para que se forme el pigmento.

Molienda.

Finalmente el producto obtenido de la calcinación se muele con el fin de obtener un color uniforme ya que muchas veces el tamaño de la partícula influye en el color.

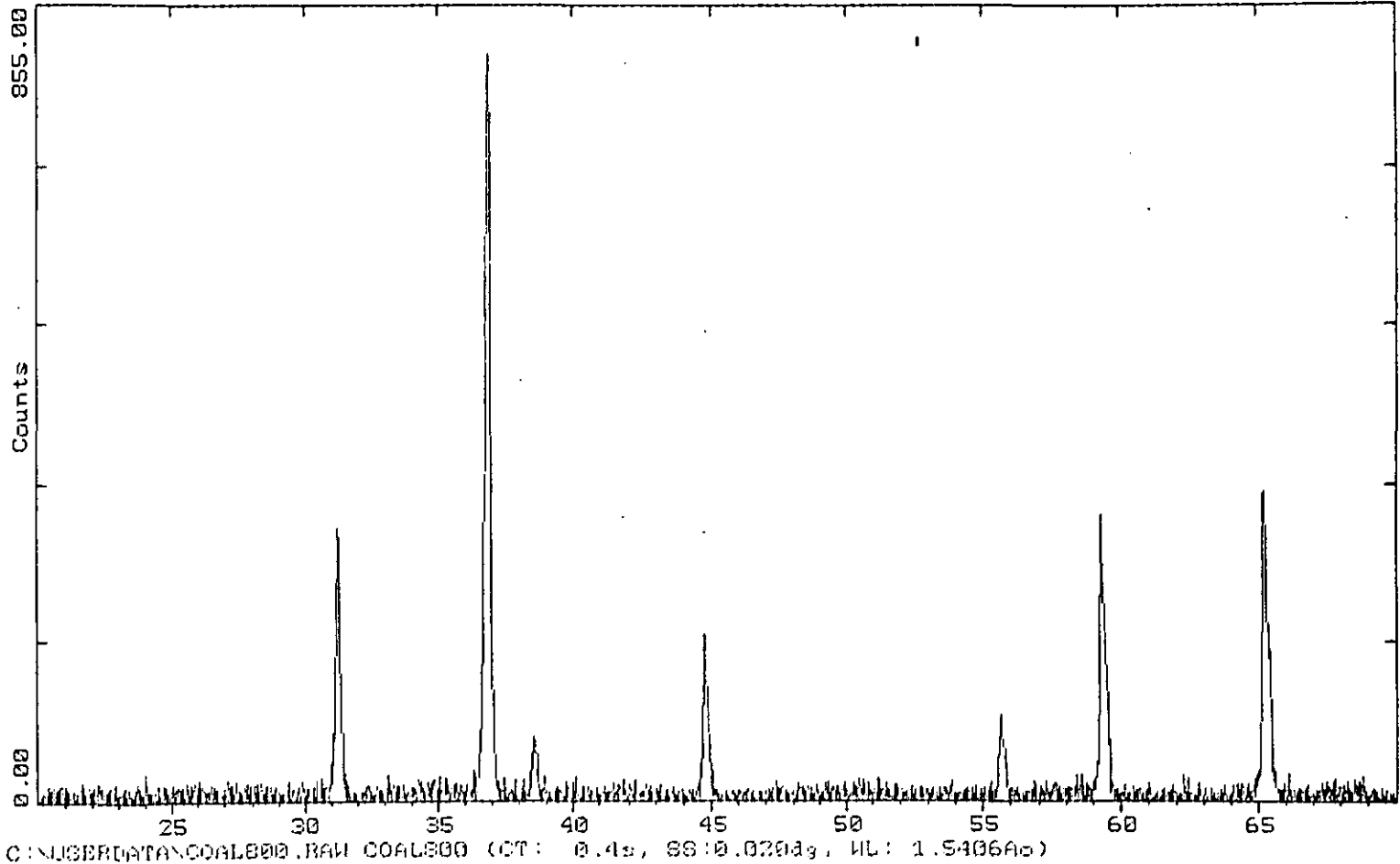
5.2 Resultados

A continuación se presentan los difractogramas y espectros de absorción obtenidos.

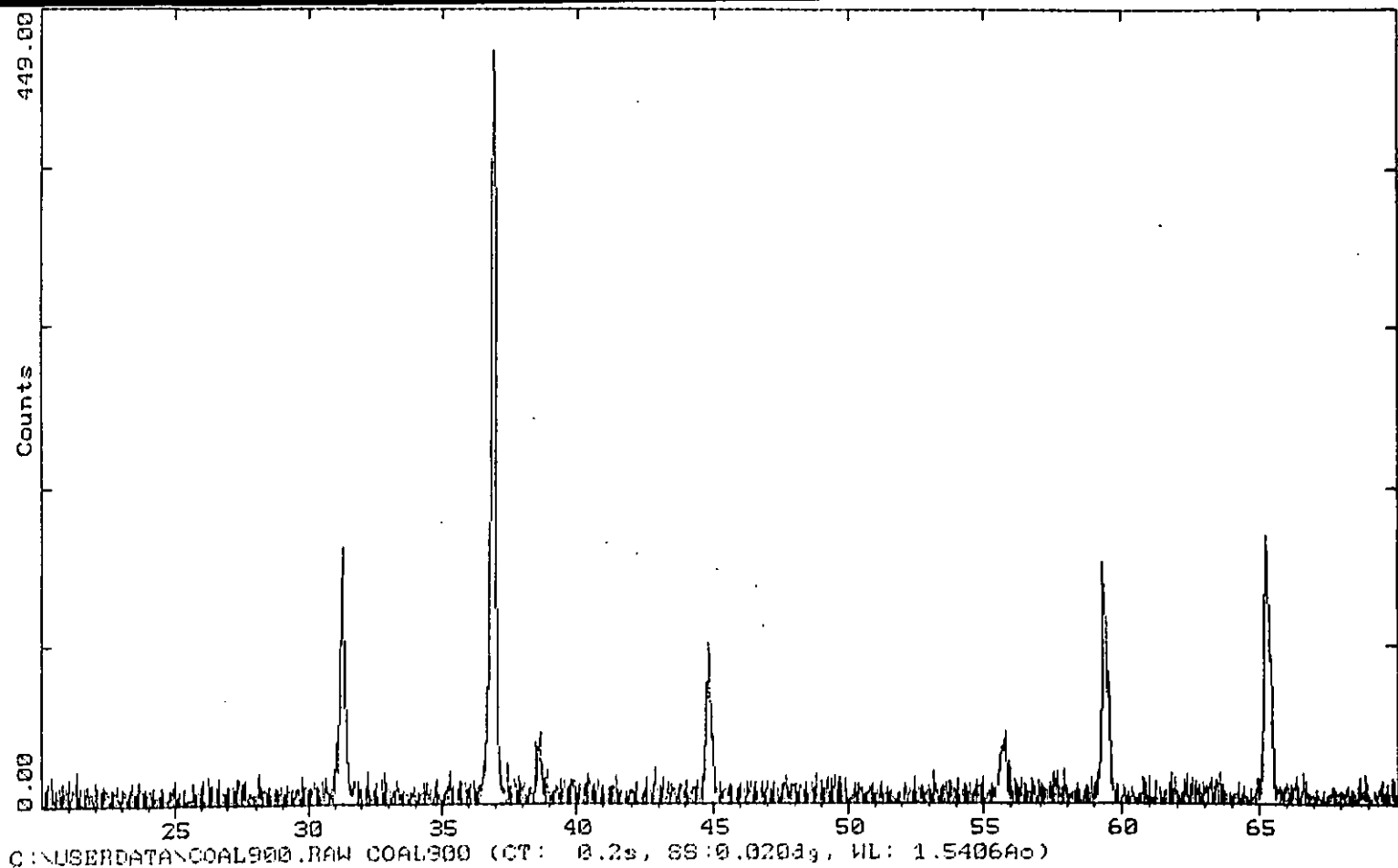


C:\USERDATA\COAL600.RAW COAL600 (CT: 0.4s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao)

PATRON DE DIFRACCION DE POLVOS DE CoAl_2O_4 A 600°C



PATRON DE DIFRACCION DE POLVOS DE CoAl_2O_4 A 800°C



PATRON DE DIFRACCION DE POLVOS DE CoAl_2O_4 A 900°C

	d A	Int.	h k l
Co AlO			
2	4		
	4.67	15	1 1 1
Cobalt Aluminum Oxide			
	2.86	35	2 2 0
	2.439	100	3 1 1
	2.3337	6	2 2 2

Rad:	2.0214	21	4 0 0	Filter:	d-sp:
Cutoff:		Lambda:		I/Icor:	
	1.6505	10	4 2 2		
Ref: Garcia Casado, P., Rasines, J. Solid State Chem., 52 187 (1984)	1.5568	36	5 1 1		
	1.4294	42	4 4 0		

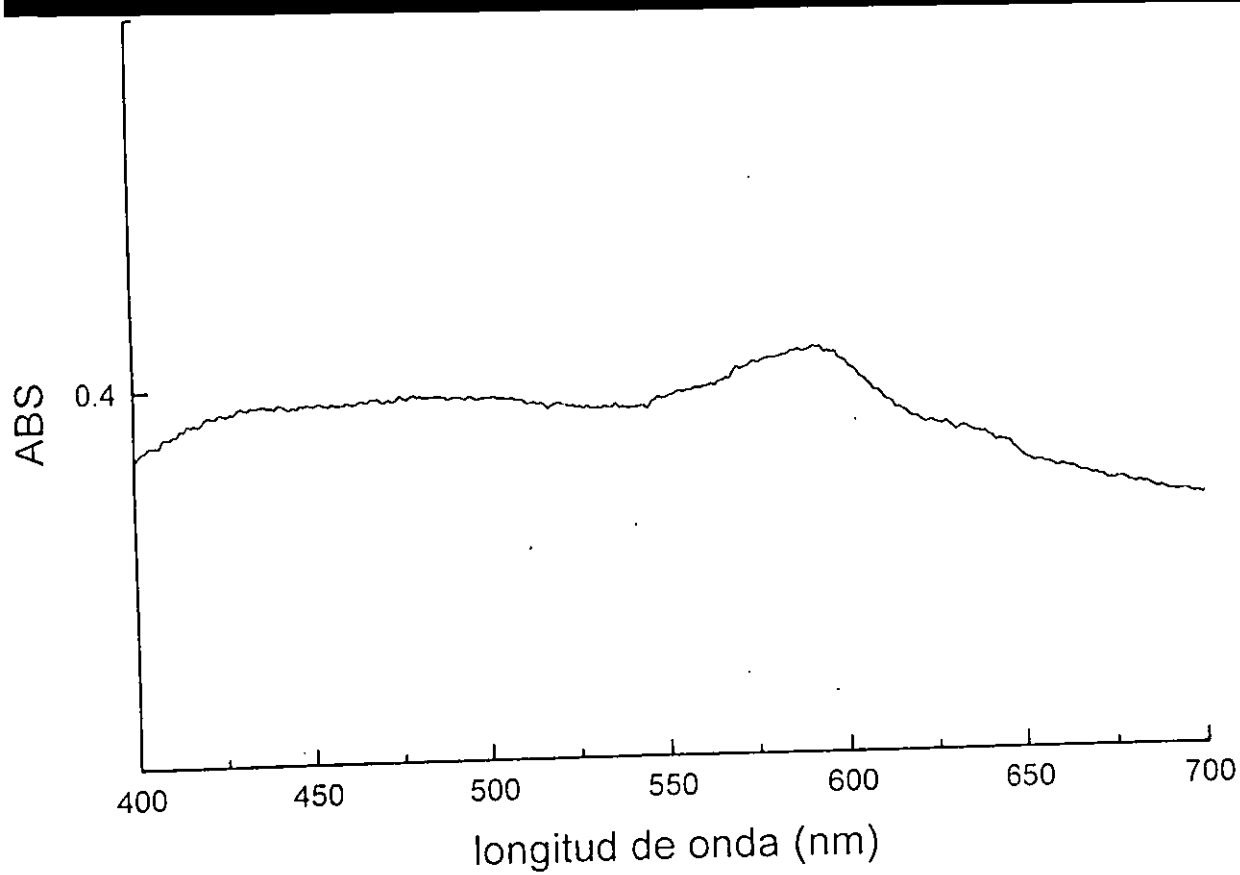
Sys: Cubic	1.3668	1	5 3 1	S.G.: Fd3m (227)		
a: 8.086(1)	1.2784	3	6 2 0		A:	C:
		b:			Z: 8	mp:
A:		B:				
Ref: Ibid.	1.2331	9	5 3 3			
	1.2189	3	6 2 2			
Dx: 5.248	1.1672	2	4 4 4	SS/FOM: F24=61(.012,33)		
	1.0806	3	6 4 2			

ea:	1.0528	12	7 3 1	Sign:	2V:
		nwB:	ey:		
Ref:					
	1.0107	5	8 0 0		
	0.9530	2	8 2 2		

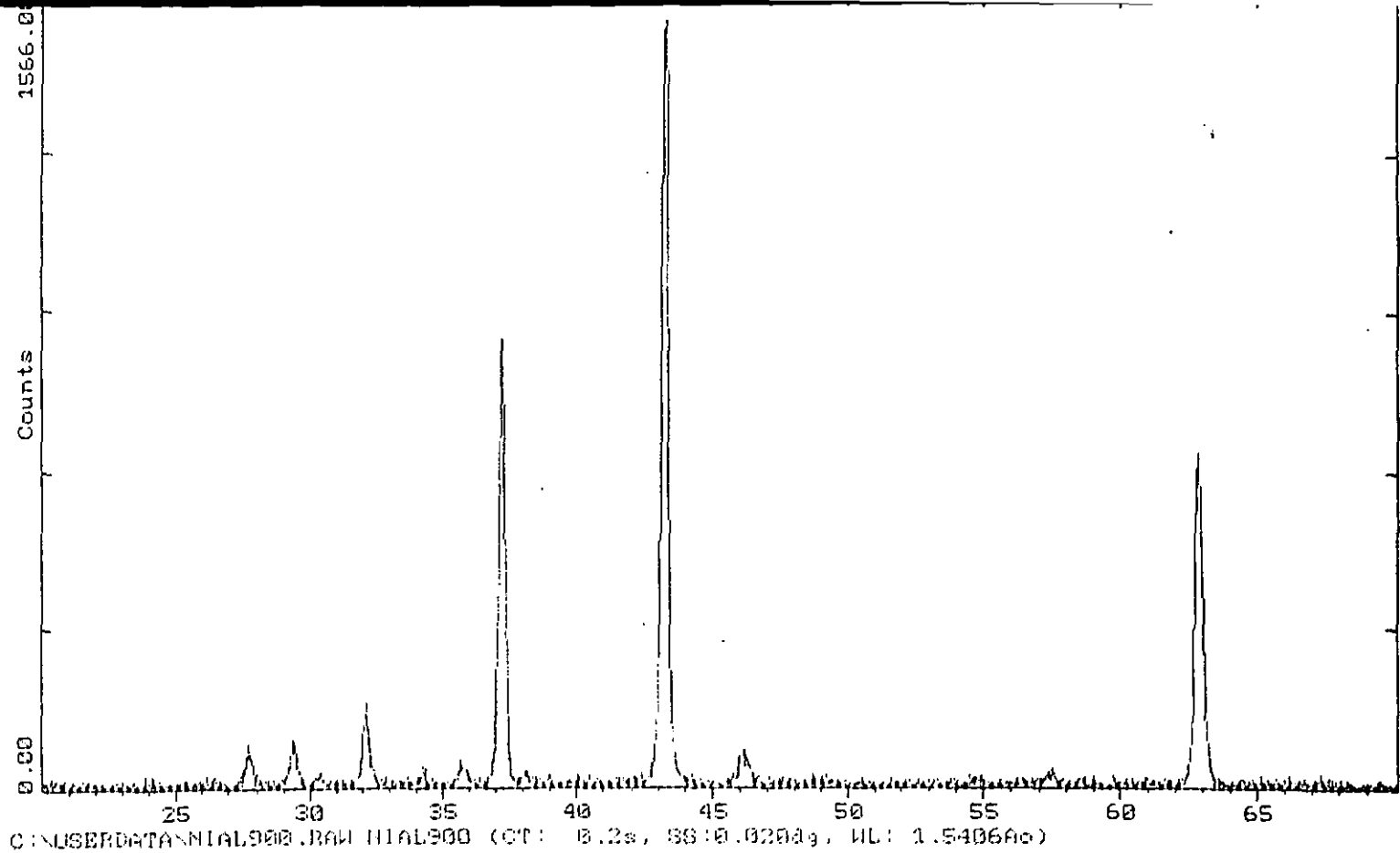
PSC: cF56. Mwt: 208.85. Volume[CD]: 528.69.	0.9336	9	7 5 1
	0.9275	2	6 6 2
	0.9041	4	8 4 0
	0.8476	10	9 3 1

0.8254	22		8	4	4	
0.7930	7		10	2	0	
0.7817	31		9	5	1	

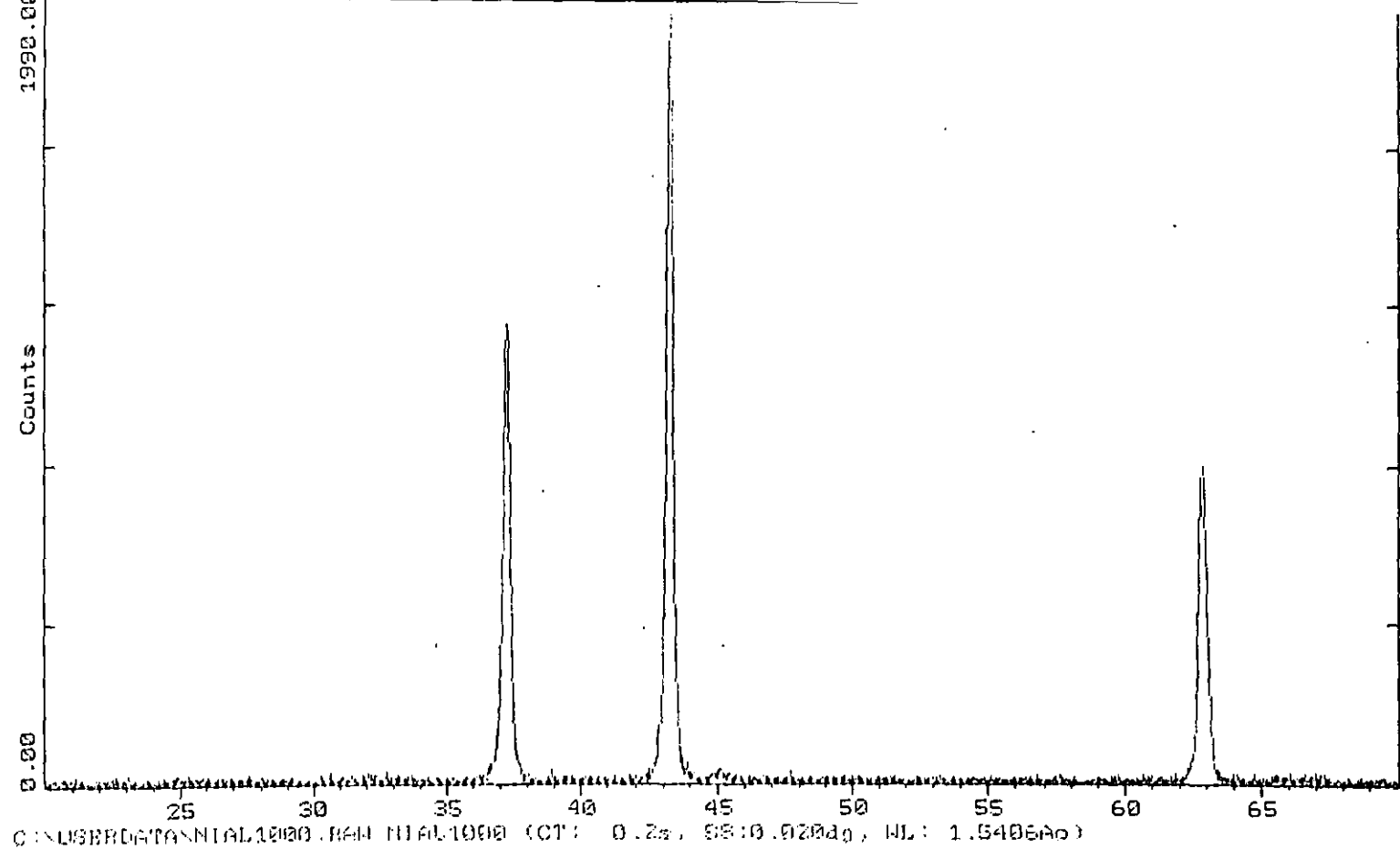
↓ Strong lines: 2.44/x 1.43/4 1.56/4 2.86/4 0.78/3 0.83/2 2.02/2 4.67/2



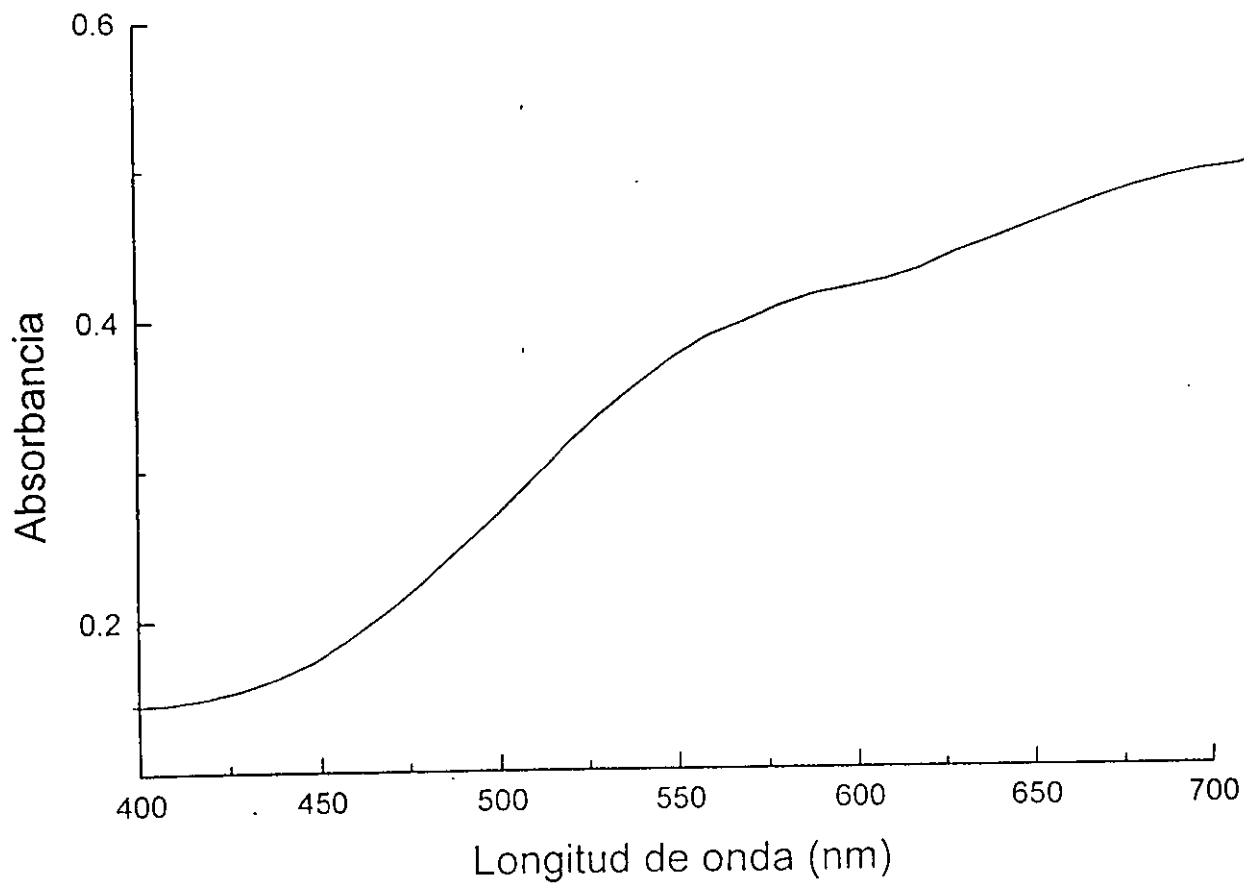
ESPECTRO DE ABSORCION DEL PIGMENTO CoAl_2O_4



PATRON DE DIFRACCION DE POLVOS DE NiAl_2O_4 A 900°C



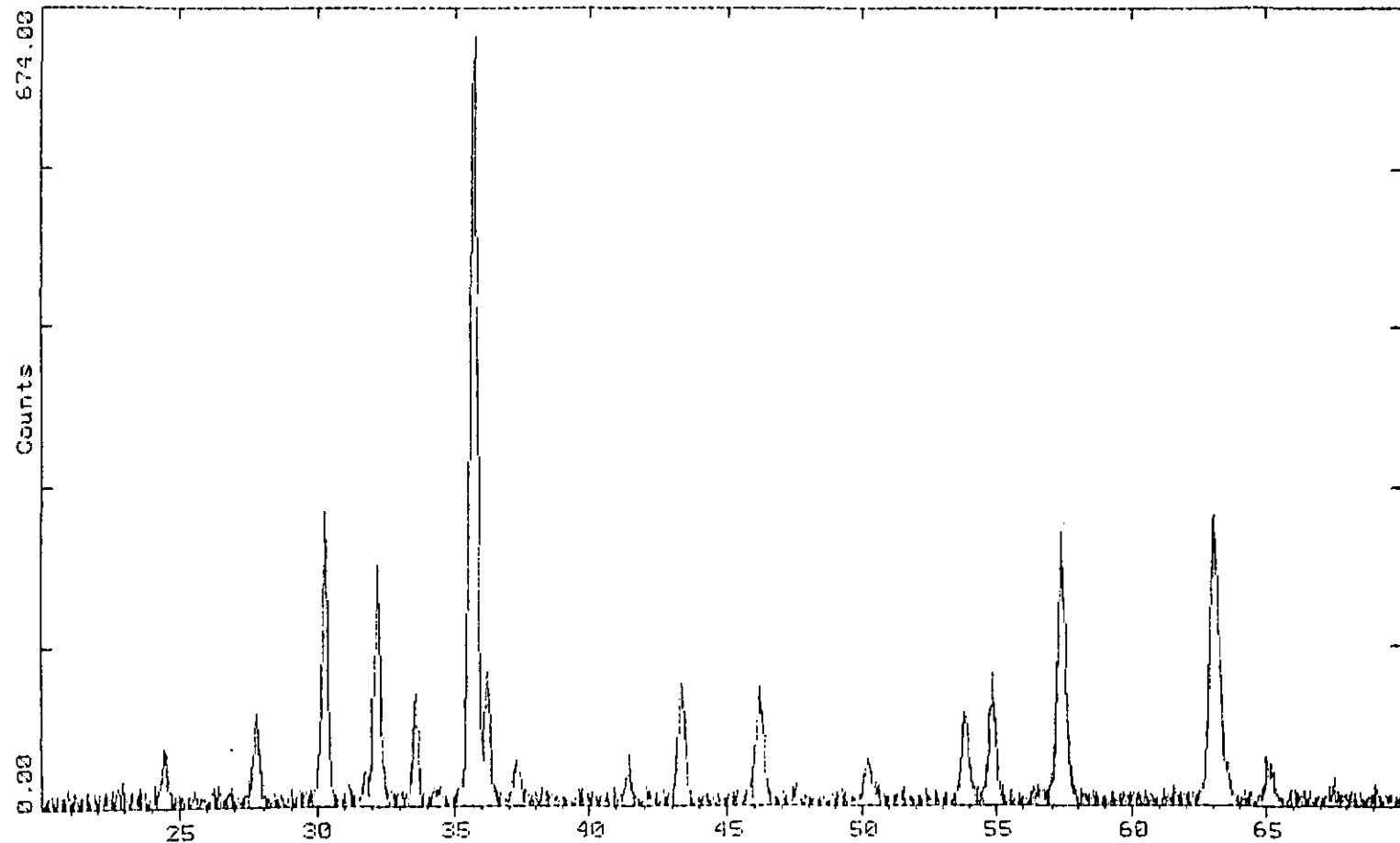
PATRON DE DIFRACCION DE POLVOS DE NiAl_2O_4 A 1000°C



ESPECTRO DE ABSORCION DEL PIGMENTO NiAl_2O_4

2-Theta - Scale

UNAM CANFO 1 CUAUTITLAN. 25-Feb-1997 23:01

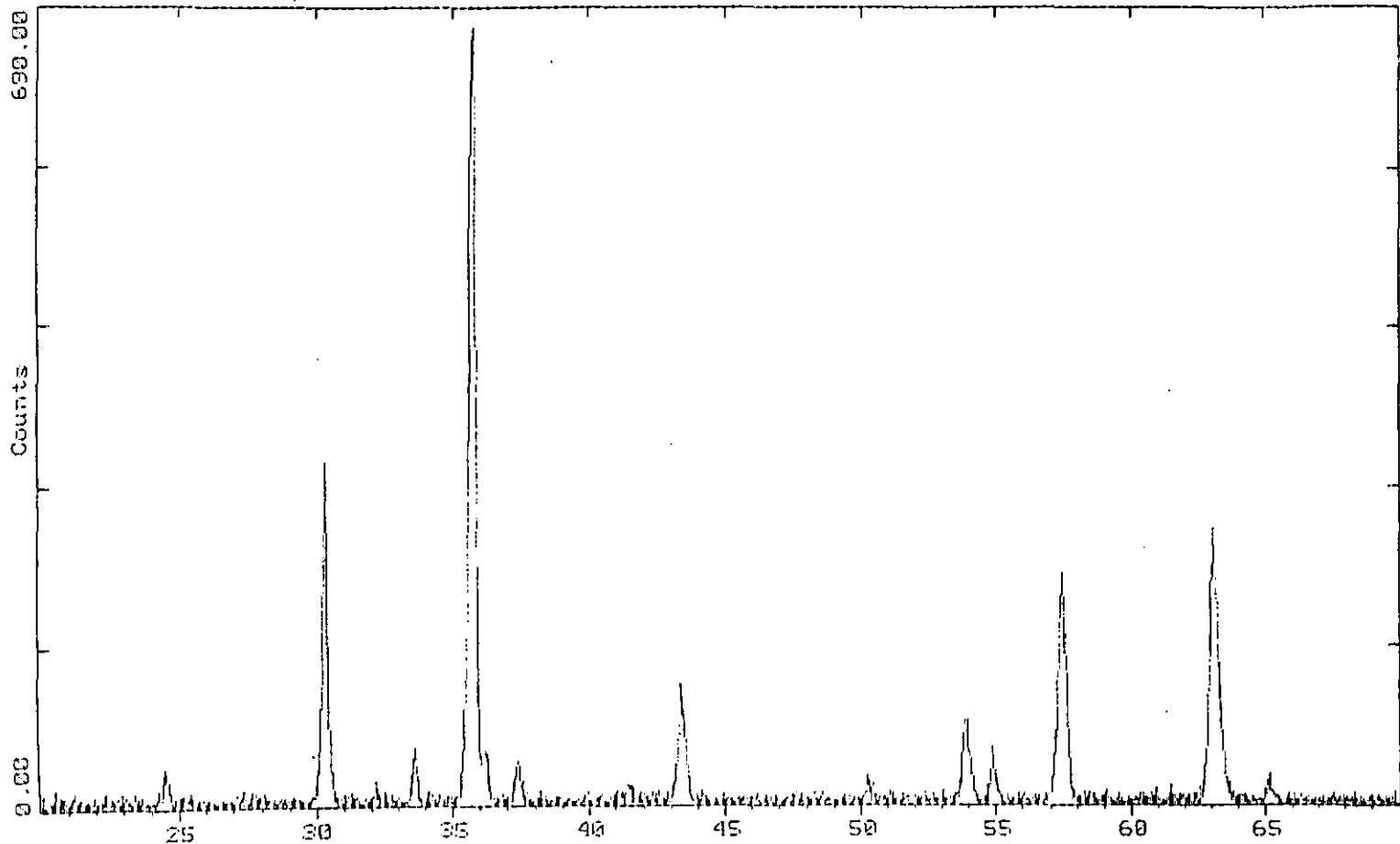


C:\MSI\DATA\ZINC600.BAW ZINC600 (CT: 0.4s, SS:0.0200g, WL: 1.54060)

PATRON DE DIFRACCION DE POLVOS DE $ZnCr_2O_4$ A 600°C

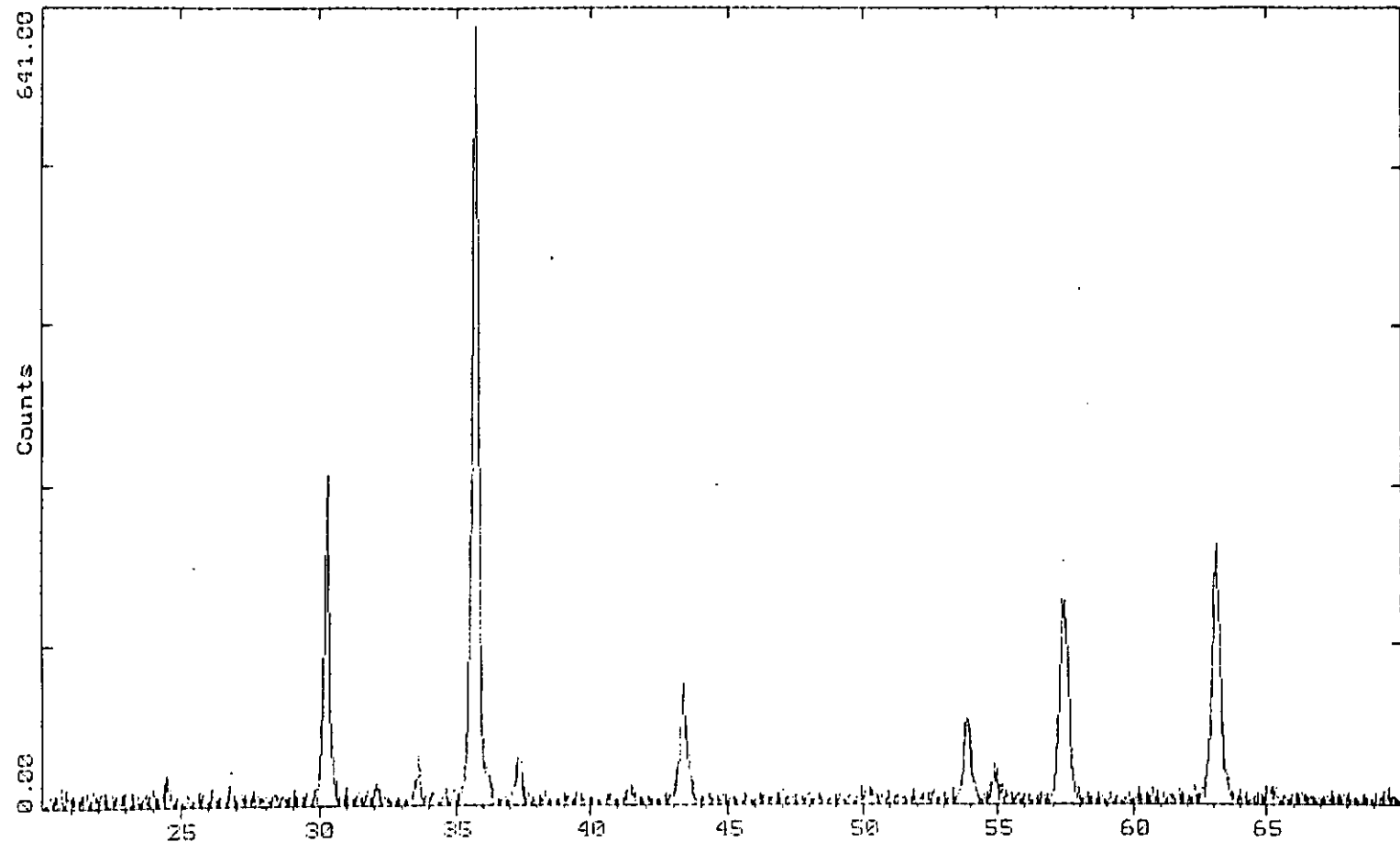
2-Theta - Scale

UNAM CAMPO 1 CUAUTITLAN. 25-Feb-1997 22:54



C:\USER\DATA\ZNCR900.RAW ZNCR900 (CT: 0.2s, SS:0.0200g, WL: 1.540640)

PATRON DE DIFRACCION DE POLVOS DE $ZnCr_2O_4$ A 900°C



C:\MSBIB\DATA\ZINC\1000.D\B64.ZINC\1000 (OT: 0.20, SS:10.0000) NL: 1.5406Ao

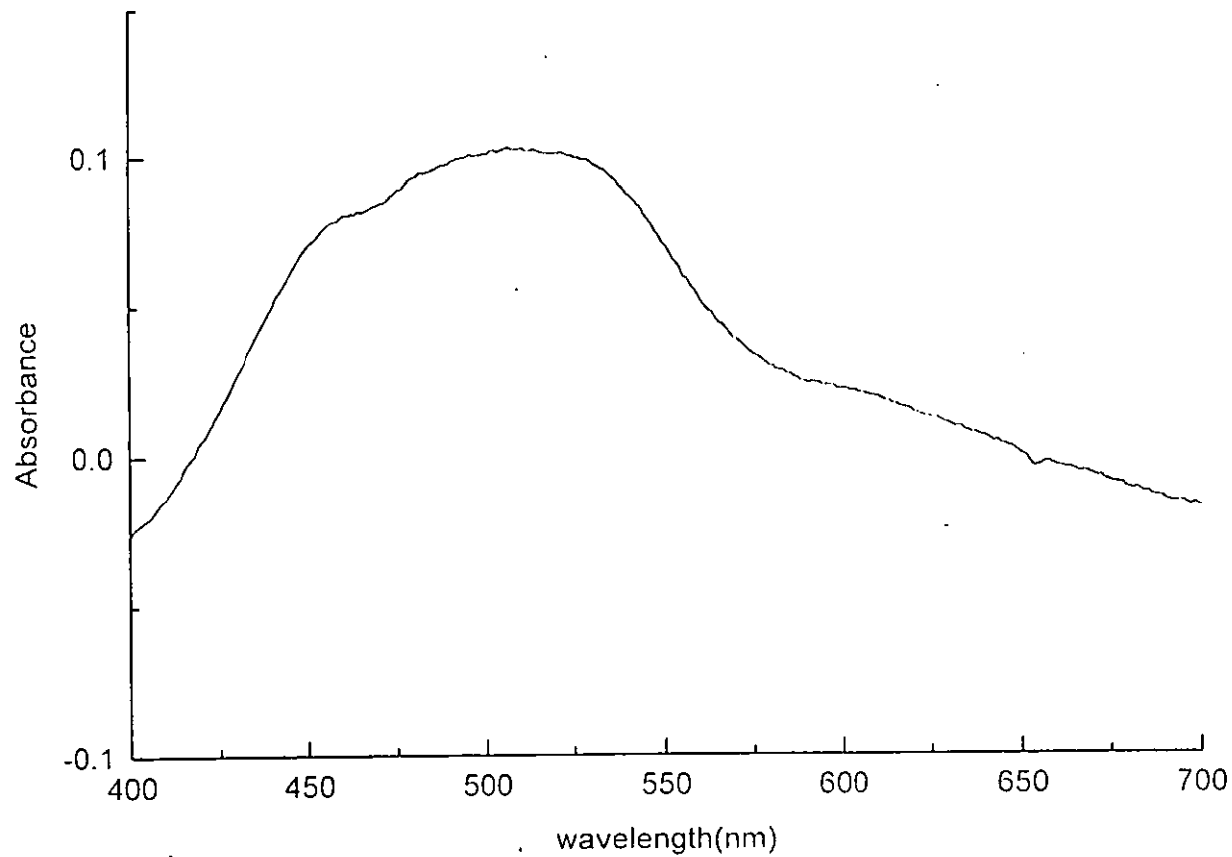
PATRON DE DIFRACCION DE POLVOS DE ZnCr₂O₄ A 1000°C

ZnCr O	d A	Int.	h k l	ZnO!Cr O
2 4				2 3
Zinc Chromium Oxide	4.807	6	1 1 1	
	2.947	45	2 2 0	
Zincochromite, syn	2.511	100	3 1 1	
	2.405	7	2 2 2	
Rad: CuK α	2.083	16	4 0 0	Filter: Mono. d-sp:
		Lambda: 1.54056		
Cutoff:		Int: Diffractometer		I/Icor: 4.00
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 9 59 (1971)	1.911	2	3 3 1	
	1.6996	13	4 2 2	
	1.6025	35	5 1 1	
Sys: Cubic	1.4719	40	4 4 0	
	1.4084	2	5 3 1	S.G.: Fd3m (227)
a: 8.3275	b:		c:	A: C:
A:	B:		C:	Z: 8 mp:
Ref: Ibid.	1.3168	5	6 2 0	
	1.2701	10	5 3 3	
Dx: 5.37	1.2558	4	6 2 2	
	1.2023	3	4 4 4	SS/FOM: F29=63(.014,34)
ea:	1.1664	2	5 5 1	Sign: 2V:
	nwb:		ey:	
Ref:	1.1128	6	6 4 2	
	1.0840	12	7 3 1	
Color: Light olive-gray	1.0409	5	8 0 0	
Pattern at 25 C. Sample made by heating ZnO and Cr ₂ O ₃ at 900 C after being	0.9814	4	6 6 0	
pressed into pellets. Pellets were ground and reheated. PSC: cF56. To	0.9616	8	7 5 1	
replace 21-1476. Mwt: 233.37. Volume[CD]: 577.49.	0.9552	3	6 6 2	

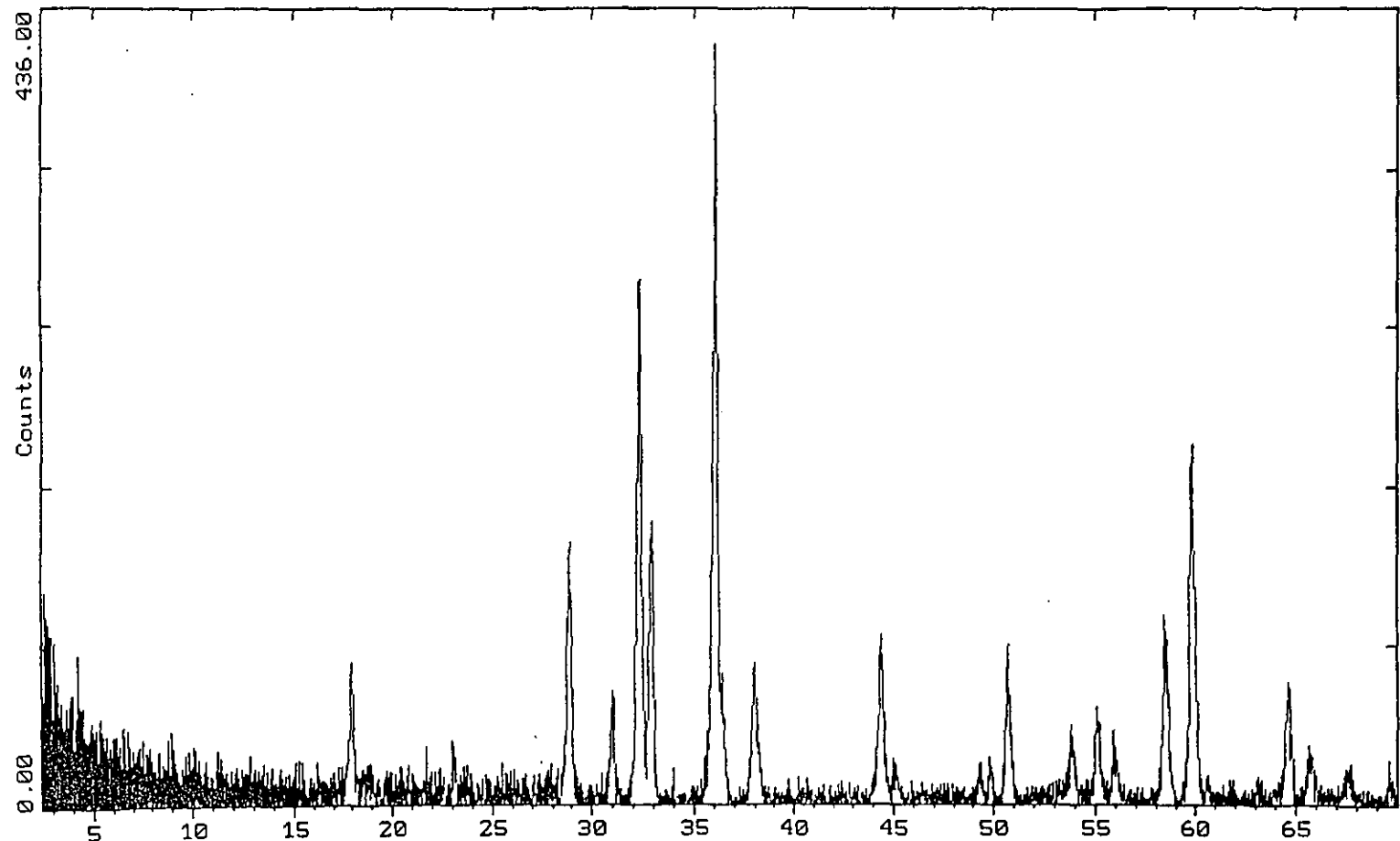
0.9310	3	8 4 0	
0.8877	3	6 6 4	
0.8730	7	9 3 1	
0.8499	10	8 4 4	

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
d A	Int.	h k l			
0.8370	2	9 3 3			
0.8165	3	10 2 0			
0.8050	9	9 5 1			
0.8013	4	10 2 2			

† Strong lines: 2.51/X 2.95/5 1.47/4 1.60/4 2.08/2 1.70/1 1.08/1 1.27/1



ESPECTRO DE ABSORCION DEL PIGMENTO $ZnCr_2O_4$

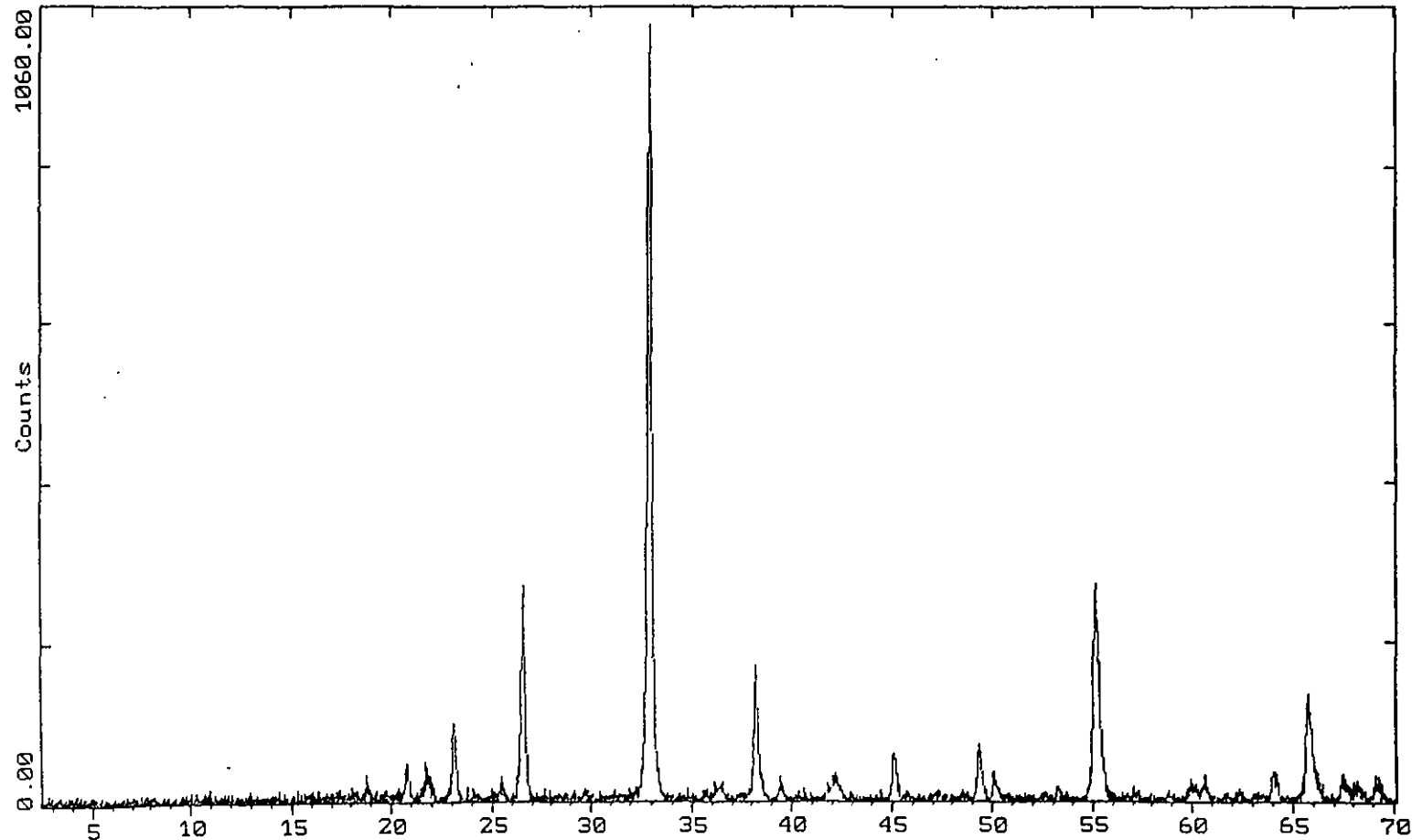


C:\USERDATA\MNSI600.RAW MNSI600 (CT: 0.4s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao)

PATRÓN DE DIFRACCION DE POLVOS DE $Mn_2Si_2O_7$ A 600°C

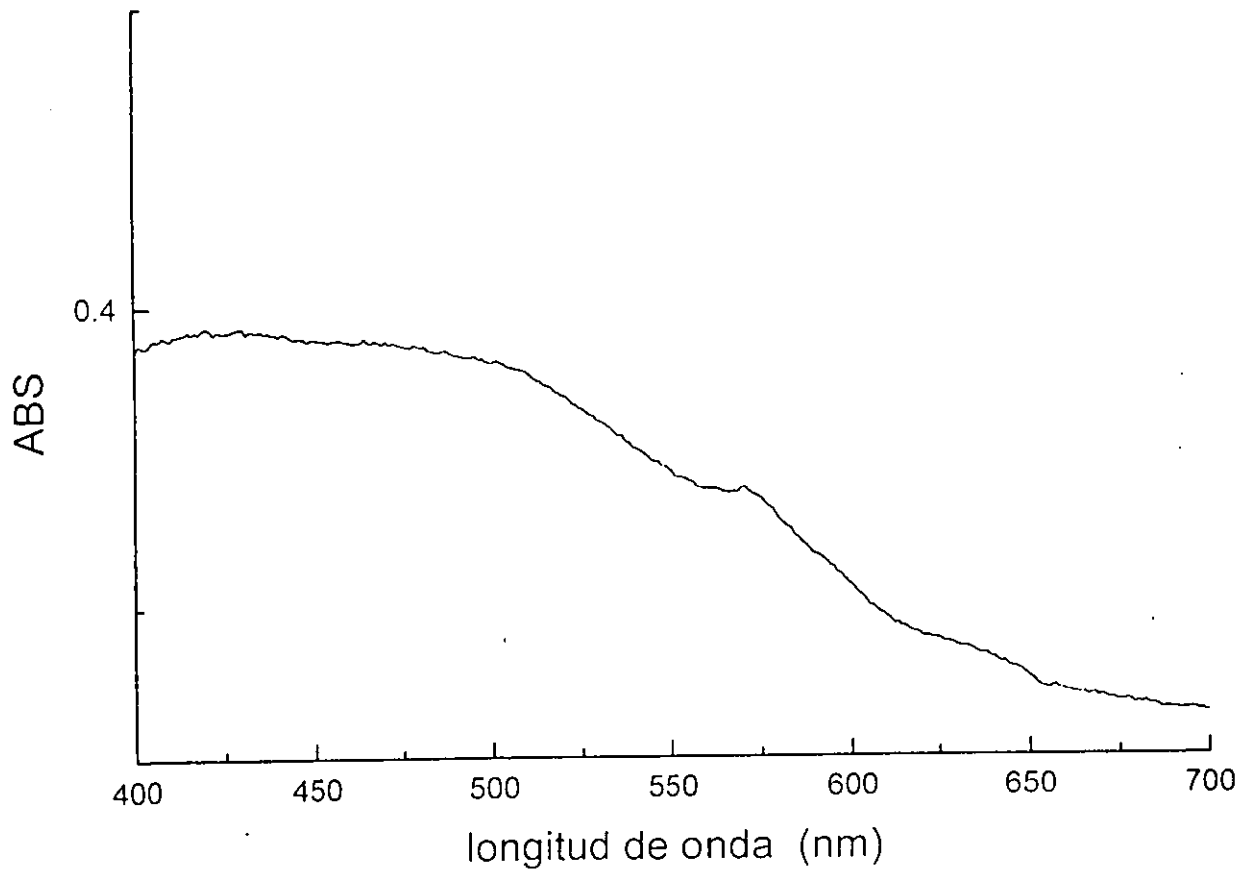
2-Theta - Scale

UNAM CAMPO 1 CUAUTITLAN. 18-Mar-1997 23:06



C:\USERDATA\SIMN800.RAW SIMN800 (CT: 0.4s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao)

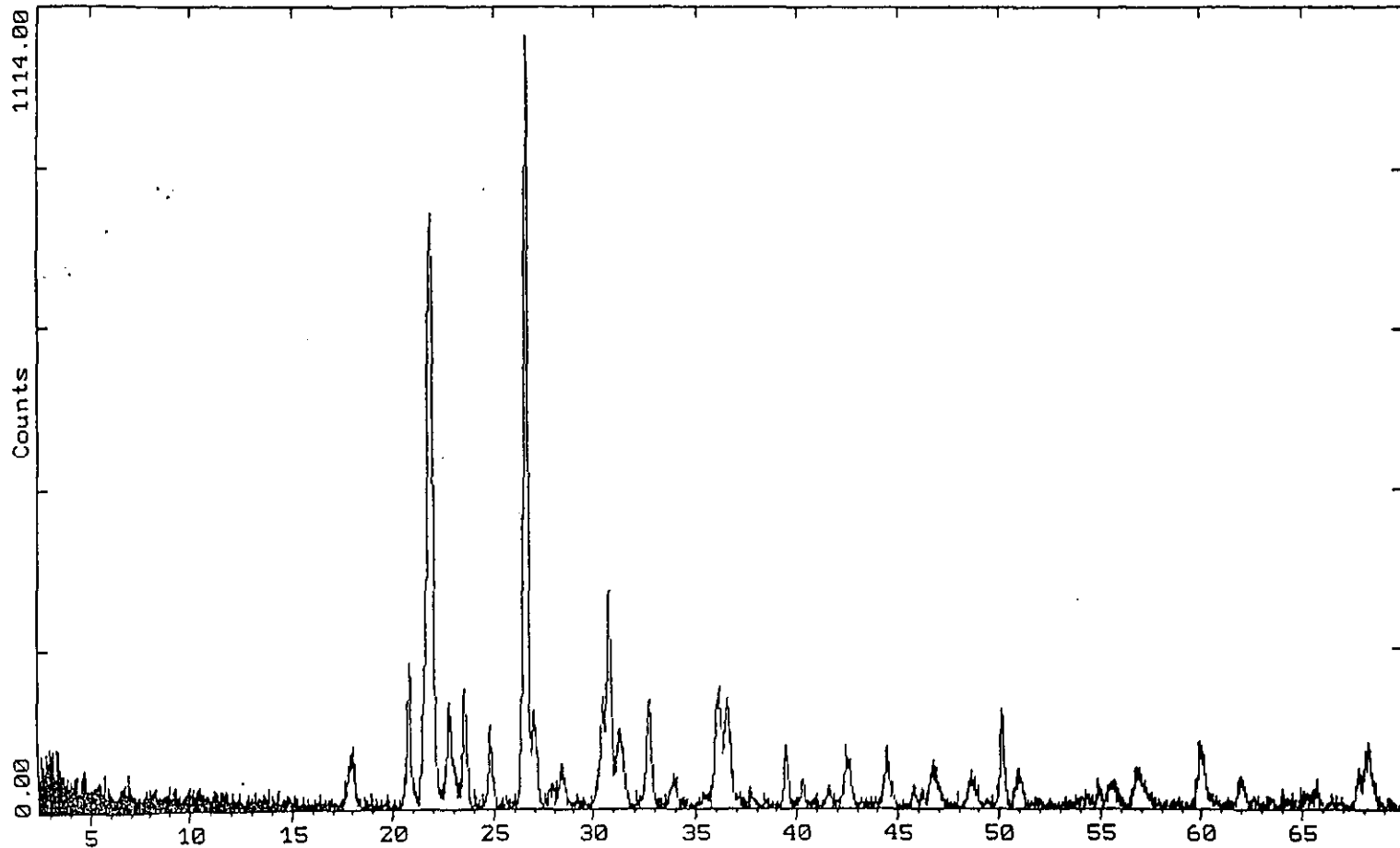
PATRON DE DIFRACCION DE POLVOS DE $Mn_2Si_2O_7$ A 800°C



ESPECTRO DE ABSORCION DEL PIGMENTO $Mn_2Si_2O_7$

2-Theta - Scale

UNAM CAMPO 1 CUAUTITLAN. 18-Mar-1997 22:58

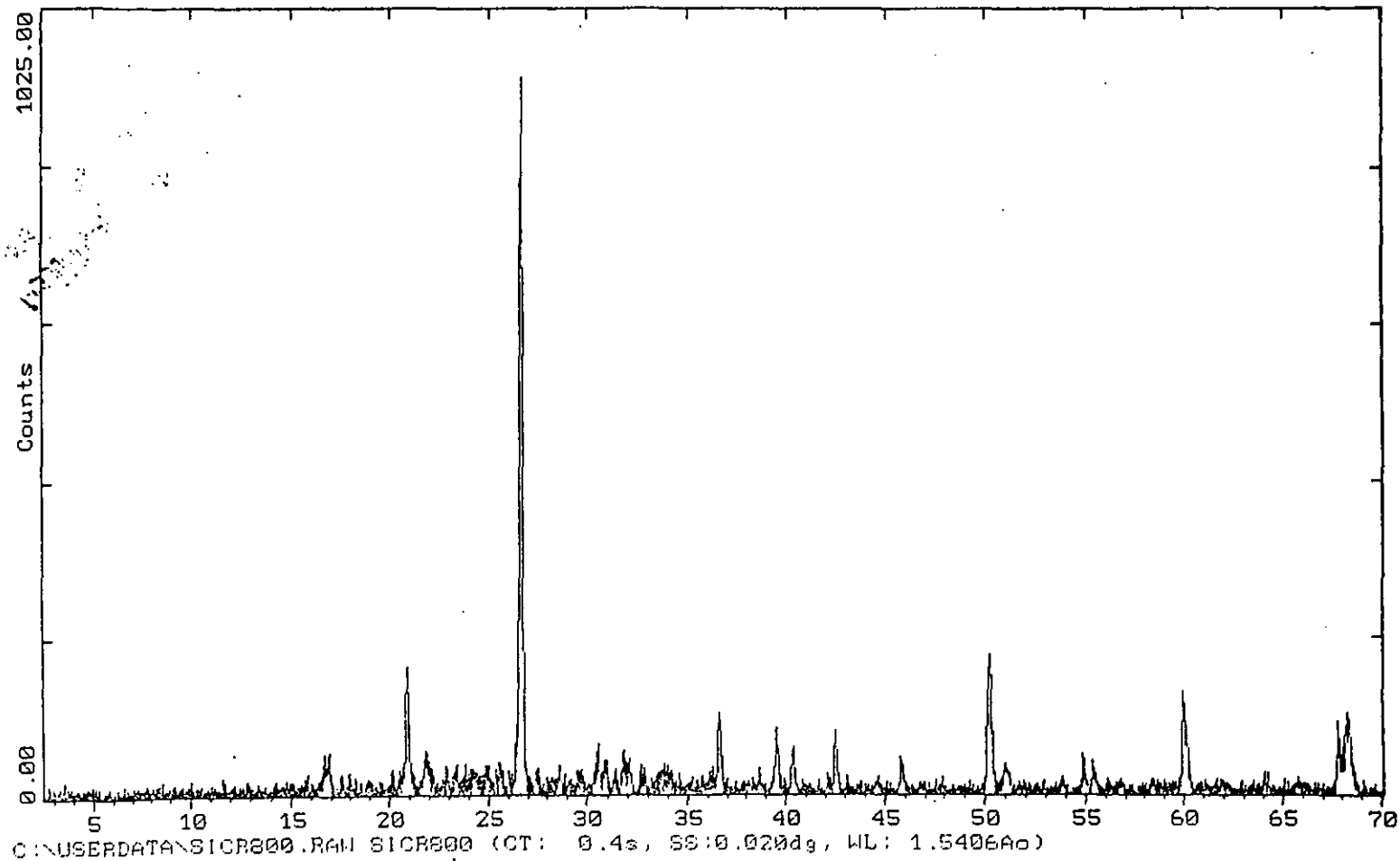


C:\USERDATA\CRS1600.RAW CRS1600 (CT: 0.4s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao)

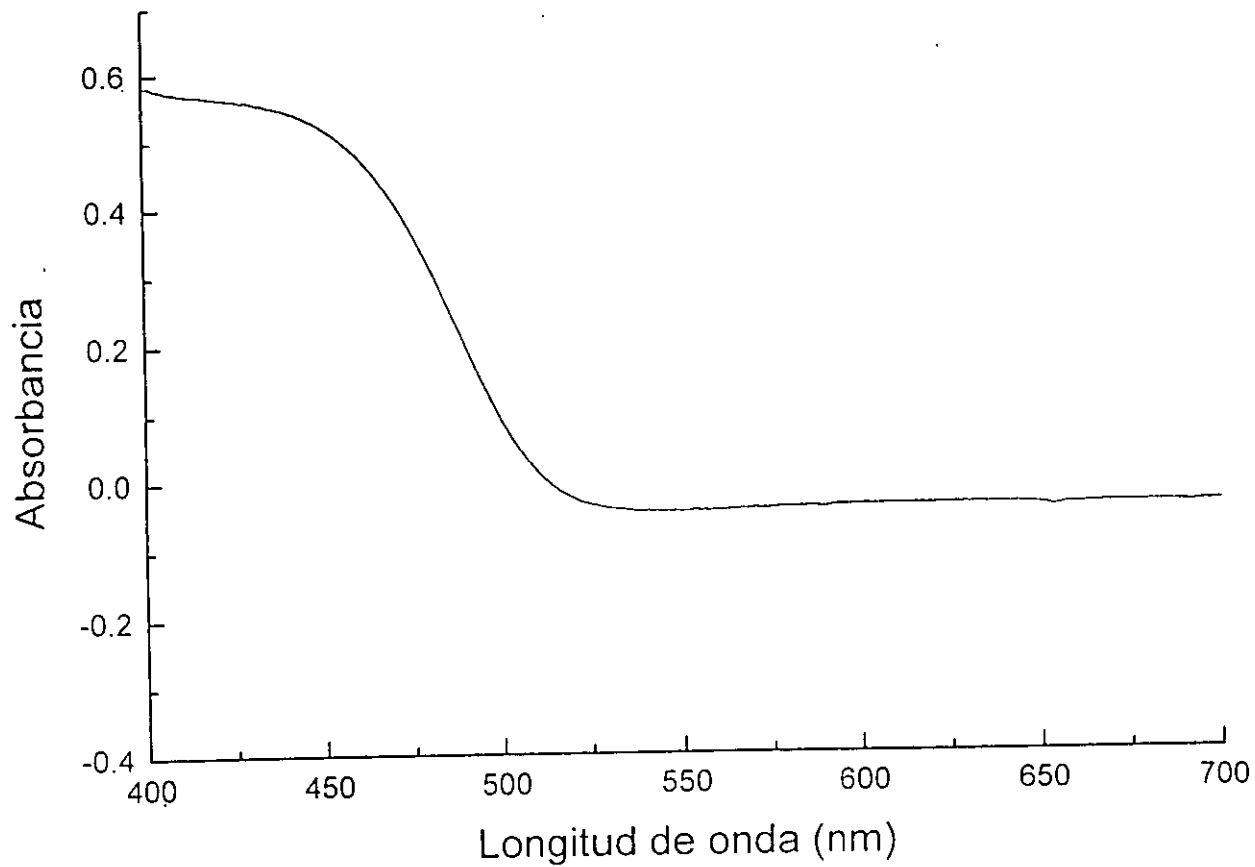
PATRON DE DIFRACCION DE POLVOS DE $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ A 600°C

2-Theta - Scale

UNAM CAMPO 1 CUAUTITLAN. 18-Mar-1997 23:22



PATRON DE DIFRACCION DE POLVOS DE $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ A 800°C



ESPECTRO DE ABSORCION DEL PIGMENTO $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Capítulo VI. Análisis de resultados

Cada producto obtenido se analiza por medio de rayos X y por espectroscopia en visible.

Los espectros de reflectancia difusa se obtuvieron para un intervalo de longitud de onda (λ) comprendido entre 400 y 700 nm. Se caracterizan por presentar anchos de banda en visible, con máximos que dependen del metal de transición, así como de los ligandos y son influidas fuertemente por factores ambientales. La manera en que se originan estos espectros se debe a transiciones de electrones entre orbitales d que se encuentran desocupados y se le llama transiciones $d \rightarrow d$.

La diferencia de energía entre un orbital d ocupado y un orbital d vacío debe ser la energía correspondiente a la absorción de la luz a una cierta λ . Los iones de metales de transición: Ni^{2+} (d^7), Co^{2+} (d^8), Mn^{3+} (d^5), Cr^{3+} (d^3) se caracterizan por ser coloreados, al estar en centros de sitios octaédricos, producen fuertes campos

cristalinos. Estos iones son los que causan el color en los diferentes pigmentos.

Analizando los espectros de reflectancia difusa obtenidos en un espectrofotómetro VARIAN para visible e infrarrojo próximo, para una longitud de onda de 400 a 700 nm, se deduce lo siguiente:

El ancho de banda en donde absorben los diferentes pigmentos presentan un máximo de absorción que se indica en la siguiente tabla.

Pigmento	λ nm	color
CoAl_2O_4	575-600	azul
NiAl_2O_4	650-700	verde-azul
ZnCr_2O_4	475-525	púrpura
$\text{Mn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	400-500	amarillo
$\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	400-450	amarillo-verdoso

Determinación de estructuras cristalinas.

El equipo que se utilizó para obtener los difractogramas fue:

Difractómetro D5000 marca Siemens con radiación de cobre $\text{K}\alpha$ para intervalos de $2\theta = 2.5 - 70^\circ$, un $\lambda = 1.54059$ y un tamaño de

paso de 0.02 e intervalos de tiempo de 0.4 segundos. Las condiciones de operación fueron de 30 kV y 20 mA.

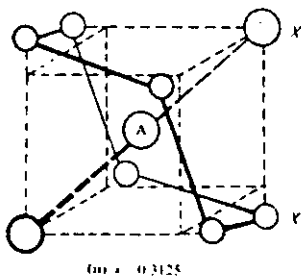
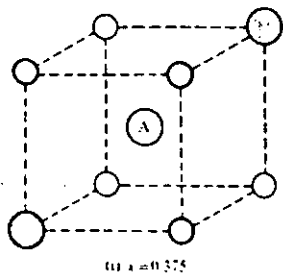
Analizando los difractogramas y las tarjetas correspondientes para cada pigmento se obtiene:

pigmento	tipo de estructura	sistema cristalino	grupo espacial	parámetro de red "a"
CoAl_2O_4	espinela	cúbico	Fd3m	8.103
NiAl_2O_4	espinela	cúbico	Fd3m	8.210
ZnCr_2O_4	espinela	cúbico	Fd3m	8.3275
$\text{Mn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	pyrocloro	cúbico		
$\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	pyrocloro	cúbico		

Como se puede observar los pigmentos que contienen sílice tiene una estructura diferente a la de espinela. La estructura que presentan se le denomina tipo pirocloro, dicha estructura se caracteriza por tener seis átomos de oxígeno en su estructura $\text{B}_2\bar{\text{X}}_6$ y dos átomos adicionales, formando un grupo de coordinación cúbico con estructura octaédrica. Contiene ocho moléculas $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{X}'$ en su celda unitaria, el único parámetro de red variable es la x. La

estructura puede ser descrita por dos caminos de acuerdo al valor de x . Cuando $x=0.3125$ y cuando $x=0.375$.

La estructura de pirocloro se muestra en la figura siguiente.



Capitulo VII Conclusiones.

- Se logró sintetizar los pigmentos de CoAl_2O_4 , NiAl_2O_4 , ZnCr_2O_4 , $\text{Mn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Por medio de los difractogramas se demostró que la estructura de los pigmentos obtenidos corresponde a los pigmentos que se quisieron sintetizar.
- Mediante el proceso de coprecipitación se logró disminuir la temperatura de sinterizado de $1200\text{ }^\circ\text{C}$, que es la temperatura que normalmente requiere en sus hornos cualquier industria dedicada a la producción de pigmentos, a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Esto representa bajar el costo de producción de los pigmentos. Ya que se tiene un menor consumo de combustible y equipos menos costosos.
- El color de los cinco pigmentos es debido solamente a los iones de metales de transición que se encuentran presentes en su estructura. El color también es alterado por los otros iones a los que está ligado el metal debido a la teoría del campo cristalino aunque se debe aclarar que estos no absorben en la región visible.

- Por medio de los espectros de absorción se determinó que el pigmento CoAl_2O_4 presenta un color azul debido a el ión Co^{+3} , el pigmento NiAl_2O_4 muestra un color verde azulado debido al ión Ni^{+3} , el pigmento ZnCr_2O_4 tiene un color púrpura debido a el ión Cr^{+3} , el pigmento $\text{Mn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ muestra un color amarillo debido al ión Mn^{+3} por último el pigmento $\text{Mn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ muestra un color amarillo verdoso debido al ión Cr^{+3}
- Se comprobó por medio de los difractogramas obtenidos a diferentes temperaturas que los 5 pigmentos sintetizados son estables a altas temperaturas, cerca de los 1000°C . Por los que dichos pigmentos pueden ser utilizados en la fabricación de objetos cerámicos con decoración bajo vidriado.
- Conforme a los resultados obtenidos de las tarjetas de identificación, se demostró que los pigmentos que contienen sílice, $\text{Mn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, tienen una estructura diferente a la de espinela llamada pirocloro.

Bibliografia

1) Nassau, K.

The Physics and Chemistry of colour
cap. 9 ; John Wiley, New York 1983

2) Norton, F. H.

Ceramic Fine
cap. 14; Addison-Wesley Pub. 1970

3) Patton, T. C.

Pigment Handbook. Vol. III
Wiley, New York 1970

4) Manufacture of colored Mullite Ceramics

Patent CA 123(6)63861K 1995
inventor: Hayashi, Masaki, Yomo, Kunhide.

5) Yamaguchi, G.H., Tanabe, Tomiura.

Research on Spinel Pigments
J. Ceram. Assoc. Japan 62:191 1974

6) Ohtsuka, A.

Influence of Coordination Preference of Cation upon the form
formation and the color development of tin spinels.
Journal Ceram. Assoc. Japan. 73(9) 1980

7) Ohtsuka, A.

Research on titanium-aluminium spinel.

Journal Ceram. Assoc. Japan 74(3):319 19986

8) Harrison, Richard and Putnis Andrew

Magnetic Properties of the magnetite-spinel solid solution

American Mineralog. Vol 81 375-384 1993

9) Preudhomme, J. and Tarte, P.

Studies of spinels, VII. Order-desorder transition in the inverse germanate spinels.

Journal of Solid State Chem. 35, 272-277 1980

10) Dunitz, J. D. and L.E. Orgel

Electronic properties of transition metal oxide II

J. Phys. Chem. Solids 3(3) 318-323 1957

11) Bermúdez, J. P.

"Teoría y práctica de la espectroscopía de rayos X"

Alhambra (1979)

12) Conrad, J.W.

"Ceramics formulas"

McMillan (1974)

13) Cullen, W.

"Ceramics glazes" 3rd. Edition

Addison-Wesley (1971)

14) Cullity, B.D.

“Elements of x-ray diffraction”

Addison-Wesley (1971)

15) Dodd, A.E.

“Diccionario de cerámica”

Ediciones Omega (1974)

16) Kirk, R.B. and Othmer, D.I.

“Enciclopedia de tecnología química”

U.T.E.H.A. (1962)

17) Singer, F. y Singer, S.S

“Cerámica industrial” Vols. I, II, III

Ediciones URMO (1971)

18) Taylor, H.F.W.

“Enciclopedia de la química industrial” Tomo II, Vol. 11

Ediciones URMO (1971)