



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE  
MEXICO

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

Estudio del Zinc Aluminato nanoestructurado dopado con  
Cobalto y Cromo

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

PRESENTAN:

DAVID HERNANDEZ MENDOZA

ELIDA PINEDA VILLANUEVA

ASESORA: DRA. ANA LETICIA FERNANDEZ OSORIO

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

U. N. A. M.  
ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



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

DEPARTAMENTO DE  
ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 26 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis:

Estudio del Zinc Aluminato nanoestructurado dopado con Cobalto  
y Cromo.

que presenta El pasante: David Hernández Mendoza  
con número de cuenta: 40306284-5 para obtener el título de :  
Ingeniero Químico

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

ATENTAMENTE

“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 05 de Octubre de 2009.

PRESIDENTE	<u>Dra. Ana Leticia Fernández Osorio</u>	
VOCAL	<u>Dr. Adolfo Eduardo Obaya Valdivia</u>	
SECRETARIO	<u>MC. Ofelia Vega Vázquez</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>MI. José Frias Flores</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>IQ. Paula Alvarez Fernández</u>	



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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS  
 FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO  
 DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
 PRESENTE



ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ  
 Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 26 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis:

estudio del Zinc Aluminato nanoestructurado dopado con Cobalto y Cromo.

que presenta la pasante: Elida Pineda Villonueva  
 con número de cuenta: 40306558-5 para obtener el título de :  
Ingeniera Química

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

ATENTAMENTE  
 "POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 05 de Octubre de 2009

- |                  |  |  |
|------------------|--|--|
| PRESIDENTE       | <u>Dra. Ana Leticia Fernández Osorio</u> |  |
| VOCAL            | <u>Dr. Adolfo Eduardo Obaya Valdivia</u> |  |
| SECRETARIO       | <u>MC. Cefelia Vega Vázquez</u>          |  |
| PRIMER SUPLENTE  | <u>MI. José Prias Flores</u>             |  |
| SEGUNDO SUPLENTE | <u>IQ. Paula Alvarez Fernández</u>       |  |

## AGRADECIMIENTOS

Para nuestra asesora Dra. Ana Leticia Fernández Osorio que nos permitió estar en este proyecto de tesis, así como todo su apoyo incondicional y depositar su confianza en nosotros. Admiramos su calidad humana.

Doy gracias a dios por darme la oportunidad de compartir momentos inolvidables al lado de una gran persona Evelin gracias por haber entrado en nuestra vida, porque a tu lado aprendí que seres como tu son un regalo de dios, eres mi razón de vivir. Te quiero

A mi padre quien me da su apoyo incondicional a pesar de todo, gracias papá por ser una persona tan linda y con un gran corazón.

A mi hermana Natali gracias por estar conmigo en las malas y en las buenas y porque siempre confiaste en mí.

A mi hermano Ernesto por compartir una infancia conmigo.

A mi madre Elida por permitirme vivir estos momentos.

A mi amiga Selene por sus consejos y porque siempre estará conmigo, pase lo que pase.

A la familia Alvarado Ramirez por haberme apoyado.

A toda mi familia que ha estado apoyándome en todo momento..!

Para mis padres y amigos porque me proporcionaron su apoyo total y su fe en mí de que podría terminar.

Para mi Dios que puso los medios para terminar la tesis. Medió la fortaleza espiritual y física.



# ÍNDICE

---

## ÍNDICE

Introducción.....	1
Objetivos.....	3

### CAPÍTULO I. GENERALIDADES.

1.1 Nanotecnología.....	4
1.2 Nanomateriales y Nanopartículas .....	4
1.3 Propiedades de las nanopartículas .....	6
1.4 Estructura de la nanopartícula .....	7
1.5 Aplicaciones de las nanopartículas .....	8
1.6 Óxidos mixtos de metales de transición .....	9
1.7 Estructura de tipo espinela .....	11
1.8 Soluciones solidas .....	14
1.9 Metales de transición de Cr, Co y Zn .....	18
1.10 Configuración electrónica de Cr, Co y Zn .....	20
1.11 Teoría del Campo Cristalino .....	22
1.12 La serie espectroquímica .....	33
1.13 El color y las transiciones d-d .....	33
1.14 La luz visible .....	34
1.15 La interacción de la luz con los objetos .....	37

### CAPÍTULO II. MÉTODOS DE SÍNTESIS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.1 Método Sol-Gel.....	41
2.2 Difracción de Rayos X.....	44
2.3 Espectroscopia de UV-Visible.....	48
2.4 Microscopia electrónica.....	51

---



# ÍNDICE

---

## CAPÍTULO III. TRABAJO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de la Espinela Zinc Aluminato $ZnAl_2O_4$ Mediante el Método Sol-gel.....	54
3.2 Síntesis de la solución sólida: $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$ para $0 \leq x \leq 1$ Primera serie.....	54
3.3 Síntesis de $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$ para $0 \leq x \leq 2$ Segunda Serie.....	56
3.4 Determinación del tamaño de partícula.....	58
3.5 Espectroscopia UV-Visible.....	58
3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	58

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Solución solida de $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$ $0 \leq x \leq 1$ .....	59
4.2 Difracción de Rayos X para la solución solida: $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$ $0 \leq x \leq 1$ ....	61
4.3 Espectroscopia UV-Visible para la solución solida: $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$ $0 \leq x \leq 1$ ...	67
4.4 Difracción de Rayos X para la solución solida: $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$ $0 \leq x \leq 2$ ...	72
4.5 Espectroscopia UV-Visible para la solución solida: $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$ $0 \leq x \leq 2$ ...	76
4.6 Microscopia Electrónica de Barrido.....	81
4.7 Microscopia Electrónica de Alta Resolución.....	83
4.8 Estabilidad Térmica del las soluciones solidas de: $(Zn_{0.8}Co_{0.2})Al_2O_4$ y $Zn(Al_{1.6}Cr_{0.4})O_4$ .....	85
CONCLUSIONES.....	87
ANEXOS.....	89
BIBLIOGRAFÍA.....	92

---





## INTRODUCCIÓN

En este trabajo de tesis se sintetizaron dos series de compuestos:  $(Zn_xCo_{1-x})Al_2O_4$  para  $0 \leq x \leq 1$  y  $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$  para  $0 \leq x \leq 2$  por el método de sol-gel.

El compuesto  $ZnAl_2O_4$  presenta estructura cristalina de tipo espinela, ésta corresponde a una cúbica centrada en caras, que permite hacer sustituciones dentro de su celda unitaria por otros cationes transicionales de radios iónicos aproximados y estados de oxidación iguales a  $Zn^{2+}$  y  $Al^{3+}$ .

Los productos obtenidos son soluciones sólidas, las cuales presentarán propiedades ópticas diferentes a las que presenta  $ZnAl_2O_4$ .

La observación inmediata es que las dos series desarrollan colores diferentes, la de cobalto se va hacia los cafés y la de cromo hacia los verdes-azules. Además se observa que son estables hasta  $1100^\circ C$ , en base a lo anterior ellos se pueden utilizar como pigmentos cerámicos, estas series de pigmentos no se encuentran comercializados, por lo que la contribución de este trabajo de tesis va enfocada a desarrollar nuevos pigmentos nanoestructurados.

Los pigmentos cerámicos se caracterizan por impartir color a productos cuyos procesos de manufactura requieren temperaturas altas, arriba de  $800^\circ C$ , son polvos finos que se dispersan en el medio que van a colorear, sin disolverse en el mismo.

En este trabajo se estudia la manera en que se desarrolla el color en éstas dos series, de acuerdo a las teorías del color, a la concentración de los cationes  $Co^{2+}$  y  $Cr^{3+}$ , y al tamaño de partícula que presenten.



---

El método de síntesis utiliza mezcla de soluciones acuosas de cloruros metálicos, ajuste del pH de la solución hasta formar un gel de la solución coloidal, aplicar tratamientos térmicos hasta formar los óxidos, en la primera serie hasta formar el  $CoAl_2O_4$  y en la segunda el  $ZnCr_2O_4$ .

Por medio de la técnica de difracción de rayos X por el método de polvos se determinaron sus fases y estructuras cristalinas, con la técnica de reflectancia difusa para UV-Visible se determinaron sus propiedades ópticas.

Mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión se estudió la morfología de las partículas de las dos series.



---

## OBJETIVO GENERAL

Sintetizar los sistemas nanocristalinos de  $(Zn_xCo_{1-x})Al_2O_4$  para  $0 \leq x \leq 1$  y  $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$  para  $0 \leq x \leq 2$

## OBJETIVOS PARTICULARES

- Determinar las estructuras cristalinas de  $(Zn_xCo_{1-x})Al_2O_4$  para  $0 \leq x \leq 1$  y  $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$  para  $0 \leq x \leq 2$  mediante Difracción de Rayos X (Polvos).
- Determinar sus propiedades ópticas mediante espectroscopía UV-Visible.
- Estudiar la morfología de las partículas por medio de Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión.
- Determinar sus aplicaciones como pigmentos cerámicos.



## 1.1 NANOTECNOLOGÍA

Un nanómetro es la mil millonésima parte de un metro ( $10^{-9}$  metros). Para comprender el potencial de esta tecnología es clave saber que las propiedades físicas y químicas de la materia cambian a escala nanométrica, lo cual se debe a efectos cuánticos. La conductividad eléctrica, el calor, la resistencia, la elasticidad, la reactividad, entre otras propiedades, se comportan de manera diferente que en los mismos elementos a mayor escala.

La nanotecnología promete soluciones vanguardistas y más eficientes para los problemas ambientales, así como muchos otros enfrentados por la humanidad. Las nanotecnologías prometen beneficios de todo tipo, desde aplicaciones médicas nuevas o más eficientes a soluciones de problemas ambientales y muchos otros; sin embargo, el concepto de nanotecnología aún no es muy conocido en la sociedad [1].

## 1.2 NANOMATERIALES Y NANOPARTÍCULAS

El ganador del premio Nobel de Física (1965), Richard Feynman fue el primero en hacer referencia a las posibilidades de la nanociencia y la nanotecnología, Otro hombre de esta área fue Eric Drexler quien predijo que la nanotecnología podría usarse para solucionar muchos de los problemas de la humanidad. Pero estos conocimientos fueron más allá, ya que con esto se pudo modificar la estructura de las moléculas como es el caso de los polímeros o plásticos que hoy en día los encontramos en todos nuestros hogares y que sin ellos no podríamos vivir [2].

Los nanomateriales son una nueva clase de materiales (sean cerámicos, metales, semiconductores, polímeros, o bien, una combinación de éstos). En donde por lo menos unas de sus dimensiones se encuentran entre 1 y 100 nm, en el orden micrométrico aún presentan propiedades similares a las de un nanométrico. En los nanomateriales debido a su tamaño reducido, se modifican sus propiedades que finalmente difieren del mismo



material con dimensiones de sólido volumétrico. Los nanomateriales se pueden clasificar en cuatro tipos:

- A) En materiales de dimensión cero: las tres dimensiones se ubican en el régimen nanométrico, a esta corresponden las nanopartículas.
- B) De una dimensión, teniendo una longitud variable, conserva una sola dimensión en el régimen de los nanómetros, como es el caso de los nanoalambres y nanotubos.
- C) De dos dimensiones con áreas de tamaño indefinido, mantienen su espesor en el orden de 1-100nm, como en el caso de las películas delgadas.
- D) De tres dimensiones, en la que los sólidos tridimensionales están formados por unidades nanométricas.

Las nanopartículas metálicas en particular, poseen propiedades interesantes con aplicaciones en diversas áreas tecnológicas. Respecto a sus primeros usos puede citarse el caso de la cultura egipcia, que empleaban nanopartículas de oro como coloides medicinales para conservar la juventud y mantener una buena salud y la civilización china, además de utilizarla con fines curativos, también las empleaban como colorantes inorgánicos en porcelana [3].

Desde esa época hasta la fecha, grandes avances se han logrado en el conocimiento de nanopartículas metálicas, se han desarrollado diversos métodos de síntesis químicos y físicos. Por otra parte también los efectos de superficie son de gran importancia, ya que se tiene en las partículas pequeñas, un incremento en áreas superficiales por unidad de volumen y en energías libres superficiales respecto los sólidos volumétricos [4]. Debido a que los átomos en la superficie de la nanopartícula están menos enlazados que el resto de sus átomos, y su esfera de coordinación está incompleta, se incrementa su energía libre superficial, afectando propiedades como temperatura de fusión y reactividad química.



### 1.3 PROPIEDADES DE LAS NANOPARTÍCULAS

Las nanopartículas presentan dimensiones menores a los 100 nm. El estudio de las nanopartículas es actualmente un área de la investigación científica intensa, debido a una variedad amplia de usos potenciales en campos biomédicos, ópticos, y electrónicos por mencionar algunos. Una vez que haya cambiado de tamaño la partícula empieza a exhibir efectos mecánico-cuánticos interesantes, uno de ellos son los puntos cuánticos, los cuales se convierten en candidatos ideales para los dispositivos electrónicos de alta eficiencia, ya que pueden operar a bajos voltajes y a altas velocidades. En forma colectiva, estos "átomos artificiales" constituyen los bloques de construcción de sistemas artificiales más complejos, tales como "moléculas artificiales" o incluso "sólidos artificiales". Estos sistemas de puntos cuánticos, conocidos con el nombre genérico de arreglos de puntos cuánticos, poseen interesantes propiedades ópticas y electrónicas que hacen de ellos materiales idóneos para su aplicación en memorias y en computación cuántica [5].

Históricamente, la formación de una solución acuosa coloidal es probablemente el método más antiguo para preparar nanopartículas en una dispersión estable. Sin embargo este método se consideró poco viable y se desarrollaron nuevos procedimientos para la separación de las fases coloidal y líquido como por ejemplo (térmicos, electrolíticos, etc.)[6].

Cuando los materiales pasan del bulto (escala macroscópica) a formar nanopartículas (escala nanométrica), aparecen cambios notables en sus propiedades físicas y químicas que los hacen objeto de estudios fundamentales.



Algunas de estas propiedades son:

- a) Incremento de la razón área superficial/volumen induciendo un enorme incremento en el área interfacial de las especies en la superficie.
- b) Cambios en la estructura electrónica de las especies que conforman a la nanopartícula y en general a la nanopartícula en sí.
- c) Cambios en el ordenamiento (estructura cristalina, distancias interatómicas, etc.) de las especies en la nanopartícula y presencia de defectos.
- d) Confinamiento y efectos cuánticos de tamaño (quantum size effect), debido al confinamiento de los portadores de carga dentro de la nanopartícula de tamaño comparable con la longitud de De Broglie).

Por todo lo anterior se espera que las nanopartículas encuentren aplicaciones, como sensores; en pinturas con mejor definición del color. En la electrónica y en la computación cuántica, se abre la posibilidad de manipular los estados electrónicos de los puntos cuánticos, lo que ampliaría considerablemente el control de la información.

#### **1.4 ESTRUCTURA DE LA NANOPARTÍCULA**

Una nanopartícula es claramente cristalina, si tiene un arreglo periódico de átomos. Son pequeñas partículas, que en algunos casos la periodicidad atómica está perturbada debido a los efectos de superficie [7].

Las nanopartículas son determinadas por planos atómicos o cúmulos que no son comunes en las superficies de los materiales convencionales. Este y otro efecto relacionado con el tamaño, nos permite modificar la estabilidad y los cambios cinéticos de la reacción. Su tamaño implica un cambio en las propiedades físicas y químicas.



La reactividad es también dependiente del tamaño de la nanopartícula. El análisis de de la reactividad de las nanopartículas requiere una cuidadosa síntesis de materiales homogéneos y estudios experimentales detallados. Los cúmulos pueden combinarse para formar nanopartículas o aportar el crecimiento de éstas. Estos cúmulos pueden ser estabilizados por absorción de moléculas orgánicas u otros iones [8].

La estructura de una superficie sobre una nanopartícula puede ser esencialmente distinguida de una superficie equivalente en el cristal macroscópico, si los átomos coordinados son ordenados cuando se crea la superficie. La importancia de la química interfacial de la nanopartícula con sus alrededores debe incrementarse en tanto su tamaño decrece. En los nanomateriales, las características de su tamaño aseguran que algunos átomos, quizás la mitad o más en algunos casos, estén cerca de la interfase. Esta es la condición donde la relación nanopartícula empieza a ser importante, debido a las complicadas reacciones cinéticas. Muchas de las reacciones químicas toman lugar en las interfases, entre las fronteras de las nanopartículas y sus alrededores [9]. Es interesante su estudio, ya que el número de átomos en las partículas es lo suficientemente pequeño para tener un comportamiento estructural en escala.

### **1.5 APLICACIONES DE LAS NANOPARTÍCULAS**

Debido al cambio de su respuesta óptica y en su reactividad química, muchos de estos materiales se usan en distintas cosas, a continuación se muestran algunas aplicaciones de las nanopartículas:

*Sensores:* Se pueden preparar por compresión de sustancias porosas semiconductoras en el tamaño de nanopartícula, estos materiales mantienen grandes áreas de superficies y cuando pasan la adsorción de varios gases, su conductividad eléctrica cambia, ya que mayor cantidad de gas es detectado, esto es adsorbido por unidad de





masa comparado con polvos comprimidos normales y los cambios eléctricos son más pronunciados.

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

*Adsorbentes Destructivos:* Los óxidos metálicos nanoestructurados presentan alta reactividad en superficie intrínseca, grandes áreas de superficiales y gases ácido.

*Celdas solares:* Nanopartículas semiconductoras con diferente tamaño de brechas de banda producen celdas solares más eficientes, tanto para la producción de electricidad como producción de hidrógeno.

*Computadoras Químicas / Ópticas:* Se pueden formular arreglos bidimensionales o tridimensionales de los metales o nanopartículas semiconductoras que presentan propiedades ópticas y magnéticas especiales con numerosas aplicaciones en la industria de equipo electrónico incluyendo computadoras ópticas [10].

## 1.6 ÓXIDOS MIXTOS DE METALES DE TRANSICIÓN

### Estructuras de los óxidos mixtos

Las estructuras más importantes del tipo de los óxidos mixtos son las de la espinela, la ilmenita y la perovskita, que presentan los respectivos minerales.

#### *Estructura de la espinela ( $MgAl_2O_4$ )*

Es un arreglo cúbico estrechamente empaçado de los iones óxido, un octavo de los huecos tetraédricos (dos por cada ion presente) se encuentra ocupado por los iones  $Mg^{2+}$  y la mitad de los huecos octaédricos (uno por anión) está ocupado por los iones  $Al^{3+}$  [11]. Esta estructura se representa como  $A(B)_2O_4$  en donde  $B$  es un ion en el



sitio octaédrico. La estructura de espinela inversa es  $B(AB)O_4$ , donde la mitad de los átomos  $B$  se encuentran en huecos tetraédricos y tanto  $A$  como la mitad de los átomos  $B$  se encuentran en los huecos octaédricos. Esto sucede cuando  $A$  manifiesta una tendencia fuerte a ocupar las posiciones octaédricas. Todas las especies conocidas del tipo  $M^{IV}M_2^{II}O_4$  presentan una estructura de espinela inversa [12].

Tabla 1.1 estructura de los óxidos mixtos

Tipo	Fórmula	Minerales
	$M^{II}M^{III}_2O_4$	$FeCr_2O_4, ZnAl_2O_4, Co^{II}Co^{III}_2O_4$
Espinela	$M^{IV}M^{II}_2O_4$	$TiZn_2O_4, SnCo_2O_4$
	$M^I_2M^{VI}O_4$	$Na_2MoO_4, Ag_2MoO_4$
Espinela inversa	$M^{IV}M^{II}_2O_4$	$Zn(ZnTi)O_4$
	$M^{II}M^{III}_2O_4$	$Fe^{III}(Co^{II}Fe^{III})O_4$
		$Fe^{III}(Fe^{II}Fe^{III})O_4$
		$Fe^{III}(Ni^{II}Fe^{III})O_4$
Ilmenita	$ABO_3$	$FeTiO_3, MgTiO_3, CoTiO_3, \alpha - NaSbO_3$
Perovskita	$ABO_3$	$CaTiO_3, SrTiO_3, BaTiO_3, LaGaO_3,$
		$NaNbO_3, KNbO, KZnF_3, KNiF_3$

#### Estructura de la ilmenita ( $FeTiO_3$ )

Este compuesto presenta una estructura similar a la del corundo y es adoptada por los óxidos mixtos cuando los dos cationes  $M^{II}$  y  $M^{IV}$  son de tamaños semejantes. No es necesario que los cationes tengan sólo cargas de +2 y +4. Lo importante es que la suma de las cargas de los dos cationes sea seis [13].



### *Estructura de la perovskita ( $CaTiO_3$ )*

En la estructura de la perovskita, los átomos de calcio y de oxígeno forman un arreglo cúbico estrechamente empaçado, en el cual el ion  $Ti^{4+}$ , que es de menor tamaño, ocupa los huecos tetraédricos que se forman exclusivamente por los átomos de oxígeno (fig. 1.1). Ésta es la estructura que adoptan muchos sólidos  $ABO_3$  en donde un catión tiene un tamaño semejante al del anión óxido, y el otro catión es muy pequeño [14].

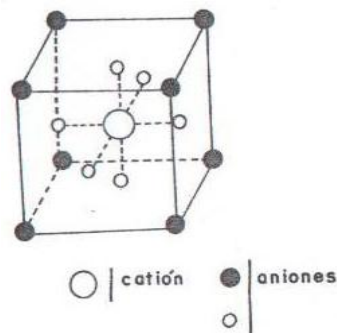


Figura 1.1 Estructura de la perovskita

### 1.7 ESTRUCTURAS DE TIPO ESPINELA

La celda unidad cristalográfica para el mineral espinela  $MgAl_2O_4$ , puede considerarse que tiene 32 iones óxidos en empaquetamiento cúbico compacto, Fig. 1.2. Esta ordenación vuelve disponibles 32 huecos octaédricos y 64 huecos tetraédricos en la celda unidad. Un gran número de compuestos que tienen una variedad de átomos presentes en diferentes proporciones cristalizan en la estructura espinela. Si por simplicidad, se supone predominantemente el enlace iónico, entonces la fórmula de composición  $AB_2O_4$  requiere que la carga positiva debe ser igual a +8. Combinaciones tales como  $M(II)M(III)_2O_4$ ,  $M(IV)M(II)_2O_4$ , y  $M(VI)M(I)_2O_4$  son posibles [15]. En espinelas llamadas normales  $AB_2O_4$ , los iones  $B$  ocupan sitios octaédricos y los iones  $A$  ocupan sitios tetraédricos. Es posible también para los iones  $B$  ocupar sitios



tetraédricos, la mitad restante, con los iones  $A$ , se distribuyen en los sitios octaédricos, logrando lo que se llaman espinelas *inversas*.  $B[AB]O_4$ . Los paréntesis se usan algunas veces para encerrar los iones en sitios octaédricos, Así, el  $MgAl_2O_4$ , en el que  $Mg(II)$  y el  $Al(III)$  están en sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente, es una espinela normal. Por otra parte, el  $Fe[CuFe]O_4$  tiene una estructura inversa, en la que el  $Fe(III)$  ocupa sitios tetraédricos y tanto el  $Cu(II)$  como el  $Fe(II)$  están en sitios octaédricos. En la tabla 1.2 se presentan algunas espinelas típicas de estructuras conocidas  $M(II)M(III)_2O_4$ . Todas las espinelas conocidas  $M(IV)M(II)_2O_4$ , por ejemplo,  $SnCo_2O_4$  y  $TiZn_2O_4$  son inversas [16].

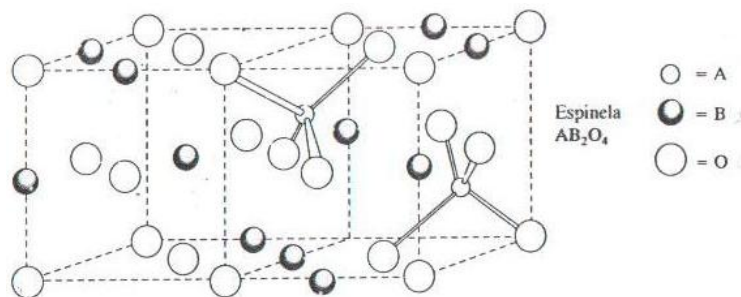


Figura 1.2 Porción espacial de una estructura espinela ( $A^{II}B_2^{III}O_4$ ) que muestra los cationes  $A(II)$  (círculos pequeños vacíos) ocupando dos de las dieciséis posibles posiciones tetraédricas (o un octavo de los huecos tetraédricos) y los cationes  $B(III)$  (círculos pequeños sólidos) ocupando cuatro de las ocho posibles posiciones octaédricas (o la mitad de los huecos octaédricos)



Tabla 1.2 Cristales con estructura espinela

Estructura normal	Estructura inversa
$ZnAl_2O_4$	$CuFe_2O_4$
$FeAl_2O_4$	$NiFe_2O_4$
$ZnAl_2S_4$	$CoFe_2O_4$
$CoCr_2O_4$	$FeFe_2O_4$
$MgCr_2O_4$	$NiMn_2O_4$
$HgCr_2S_4$	$MgGa_2O_4$
$MnMn_2O_4$	$FeIn_2O_4$
$CoCo_2O_4$	$CoIn_2O_4$
$FeCr_2O_4$	$NiIn_2O_4$

Para compuestos iónicos las reglas de relación de radios iónicos predicen que sitios octaédricos estarían ocupados por los cationes más pequeños. Sin embargo, los cationes  $A$  generalmente tienen radios entre  $0.6$  y  $0.8 \text{ \AA}$ , en tanto que los cationes  $B$  generalmente están entre  $0.5$  y  $0.7 \text{ \AA}$  [17].

En nuestro caso los radios iónicos del  $Zn^{2+}$  y  $Co^{2+}$  con número de coordinación 4, son  $0.74 \text{ \AA}$  y  $0.72 \text{ \AA}$ , respectivamente, siendo éstos los cationes  $A$ .

Los radios iónicos del  $Al^{3+}$  y  $Cr^{3+}$  con número de coordinación 6, son  $0.675 \text{ \AA}$  y  $0.775 \text{ \AA}$ , respectivamente, siendo éstos los cationes  $B$ . Los valores de los radios iónicos fueron tomados de la tabla de Shannon y Prewitt [18].

Un factor mayor, que puede explicar por qué las reglas de relación de radio no son seguidas en algunas espinelas, es la estabilidad aumentada en iones de metal central coordinados octaédricamente como resultados de electrones  $d$  en el ion metal



particular. Idealmente, las espinelas tienen simetría cúbica, como se espera de los modelos de empaquetamiento compacto. Sin embargo, algunos compuestos muestran distorsiones a lo largo de un eje en los sitios octaédricos, ocasionando simetría tetragonal en los cristales. Estas distorsiones a partir de la simetría cúbica se explican por las estabilizaciones Jahn-Teller [19].

En espinelas y otros cristales óxidos en los que el carácter iónico a menudo predomina, la sustitución depende primariamente de los radios iónicos similares de los cationes y del mantenimiento de la neutralidad eléctrica en el cristal.

## 1.8 SOLUCIONES SÓLIDAS

Una solución sólida es una solución en estado sólido de uno o más solutos en un solvente. Tal mezcla es considerada una solución en lugar de un compuesto siempre que la estructura cristalina del disolvente permanezca sin cambios al ser sustituidos sus átomos por los átomos de los solutos y además la mezcla permanezca homogénea.

Los tipos más sencillos de soluciones sólidas son dos: sustitucionales e intersticiales.

En las *soluciones sólidas sustitucionales*, un átomo o ion dentro de la red cristalina es sustituido por otro átomo o ion de la misma carga en la estructura huésped; mientras que en el caso de las *soluciones sólidas intersticiales*, las especies introducidas ocupan una posición que normalmente está vacía en la estructura cristalina, puede desarrollarse una considerable variedad de mecanismos más complejos de formación de soluciones sólidas, ya que ambos mecanismos pueden presentarse conjuntamente al introducir iones de carga diferente a los que inicialmente se encuentran en la estructura del huésped [20].



### **Soluciones sólidas sustitucionales**

Para la formación de soluciones sólidas sustitucionales sencillas dentro de un intervalo de composiciones deben de satisfacer ciertos requisitos mínimos. Así, los iones que sustituyen a los primitivos deben tener la misma carga y un tamaño similar. En el caso de la formación de aleaciones metálicas, una revisión de los datos experimentales indica que una diferencia del 15% en el tamaño de los átomos metálicos, el que sustituye y el sustituido, es el límite que puede tolerarse cuando se tiene un intervalo amplio de soluciones sólidas. En el caso de sistemas no metálicos, ésta diferencia de radios parece ser mucho mayor al 15%, aunque cabe aclarar que es difícil cuantificar dicha diferencia puesto que no se puede conocer con exactitud el radio de estos iones. Las impurezas pueden a veces introducirse en el retículo anfitrión hasta alcanzar concentraciones muy altas. Por ejemplo; mezclas de cloruro de potasio y bromuro de potasio que van desde KCl puro hasta KBr pero pueden recristalizarse de soluciones acuosas [21].

En cada caso se obtiene una forma cristalina única con estructura de la roca-salina. Los iones  $K^+$  ocupan los sitios catiónicos, mientras que los  $Cl^-$  y los  $Br^-$  están distribuidos al azar en los sitios aniónicos. Los radios del  $Cl^-$  (0.181 nm) y el  $Br^-$  (0.195 nm) son evidentemente casi iguales permitiendo que un anión sustituya al otro. De manera semejante, los iones  $I^-$  pueden incorporarse en la estructura de roca-salina del AgBr, sustituyendo los iones  $Br^-$ , pero en este caso solo un máximo de aproximadamente setenta por ciento de iones  $Br^-$  puede ser reemplazado por iones  $I^-$ . Estos son ejemplos de soluciones sólidas del tipo sustitucional [22].

### **Soluciones sólidas intersticiales**

En una solución sólida intersticial, los átomos, iones o moléculas extrañas, ocupan los rincones y las grietas, los intersticios, en el retículo anfitrión. Un ejemplo es la



austenita, una aleación en la que los átomos de carbono ocupan algunos de los intersticios en un retículo cúbico de cara centrada de átomos de hierro. La mayoría de los elementos de transición forman tales soluciones sólidas con pequeños átomos de H, B, C y N [23].

### **Mecanismos de soluciones sólidas complejas**

Cuando la sustitución de cationes se produce entre cationes de carga diferente, hay cuatro posibilidades:

Sustitución por cationes de valencia más alta

Vacantes catiónicas

Aniones intersticiales

Sustitución por cationes de valencia más baja

Vacantes aniónicas.

Cationes intersticiales

Un esquema similar se puede presentar para sustituciones aniónicas, aunque no se consideran en esta revisión ya que dicha sustitución es poco frecuente.

- a) En el caso de que el catión a sustituir en la red huésped tenga una carga menor que el catión que sustituye, se deben producir cambios adicionales para poder mantener la electroneutralidad. Uno de estos posibles mecanismos es la creación de vacancias catiónicas. Un ejemplo de este tipo de soluciones sólidas es la que se forma en el sistema  $MgAl_2O_4 - Al_2O_3$  a altas temperaturas. En este caso los iones de  $Mg^{+2}$  que ocupan posiciones tetraédricas en la espinela son sustituidos por  $Al^{+3}$ , en la relación  $3Mg^{+2} \leftrightarrow 2Al^{+3}$ , pudiendo representarse la





solución sólida por la expresión  $Mg_{1-3x}Al_{2+2x}O_4$  y creándose  $x$  posiciones vacantes catiónicas, que presumiblemente serán tetraédricas [24].

- b) El otro mecanismo por el que un catión puede sustituirse por otro de carga mayor es la creación de aniones intersticiales. Así el fluoruro de calcio puede disolver pequeñas cantidades de fluoruro de yodo. En este caso el número total de cationes permanece constante y, por tanto, se crean fluoruros intersticiales para dar una solución sólida de fórmula  $(Ca_{1-x}Y_x)F_{2+x}$ . Estos fluoruros intersticiales ocupan los intersticios más grandes en la estructura fluorita.
- c) Si el catión a reemplazar tiene una carga mayor que el que lo sustituye, para mantener el balance de carga deben crearse vacancias aniónicas o tenerse cationes intersticiales. Un ejemplo, en el que se presentan vacancias aniónicas o tenerse cationes intersticiales. Un ejemplo, en el que se presentan vacancias aniónicas es la circona cúbica estabilizada con calcio  $(Zr_{1-x}Ca_x)O_{2-x}$  con  $0.1 \leq x \leq 0.2$ . la circona cúbica presenta estructura de fluorita y en las soluciones sólidas, con óxido de calcio, el número total de cationes permanece constante por lo que la sustitución de  $Zr^{4+}$  por  $Ca^{2+}$  requiere de la creación de vacancias de oxígeno. Cabe destacar que estos materiales tienen gran importancia como refractarios y como electrolitos sólidos [25].
- d) Un mecanismo alternativo, en el inciso anterior, es la creación de cationes intersticiales al sustituirse a los cationes por otros de menor carga. Un ejemplo conocido son las denominadas fases "sílice rellena", que son silicoaluminatos en los que la estructura de la sílice puede ser modificada por la sustitución parcial de  $Si^{+4}$  por  $Al^{+3}$ , y al mismo tiempo deben entrar cationes metálicos que ocupan intersticiales vacías en la red de sílice. Las estructuras de cuarzo relleno tienen la fórmula  $Li_x(Si_{1-x}Al_x)O_2$ , siendo  $0 \leq x \leq 0.5$  [26].



e) Existen casos en los que se realizan simultáneamente  $Mg^{2+}$  por  $Fe^{2+}$  y  $Si^{4+}$  por  $Ge^{4+}$  para formar la solución sólida  $(Mg_{2-x}Fe_x)(Si_{1-y}Ge_y)O_4$ . En el caso de que los iones a sustituir sean de diferente carga se pueden formar soluciones sólidas en todo el rango de composiciones, pero manteniendo la electroneutralidad del sistema en conjunto, como es el caso de los feldespatho plagioclasa, formando soluciones sólidas en el intervalo completo entre anortita,  $CaAl_2Si_2O_8$  y albita  $NaAlSi_3O_8$ . Así la fórmula de la solución sólida será  $(Ca_{1-x}Na_x)(Al_{2-x}Si_{2+x})O_8$  con  $0 \leq x \leq 1$ , y pudiendo presentar simultáneamente dos sustituciones  $Na \leftrightarrow Ca$  y  $Si \leftrightarrow Al$ .

En este trabajo se estudian las soluciones sólidas  $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$  para  $0 \leq x \leq 1$  y  $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$  para  $0 \leq x \leq 2$ .

En base a los radios iónicos de  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  y  $Cr^{3+}$  se espera que seann soluciones sólidas de tipo sustitucional [27].

## 1.9 QUÍMICA DESCRIPTIVA DE METALES DE TRANSICIÓN DE Cr, Co Y Zn

### *Cromo*

El cromo es un metal blanco plateado, resistente a la corrosión, muy duro aunque un poco quebradizo cuando está puro. Se emplea en aleaciones con el acero y para revestir el hierro y otros metales.

El cromo ( $3d^5 4s^1$ ) muestra estados de oxidación de +1 a +6, pero los estados más comunes son el +3 y el +6, mientras que los +2 y +4 son de importancia secundaria.

En el estado de oxidación +3 el cromo se encuentra en innumerables complejos, casi todos octaédricos. El ion crómico  $Cr^{3+}$ , en solución acuosa, en sales sólidas tales como



$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$  y en los alumbres que lo contienen es un complejo hexaacuo de color violeta. La adición de bases al  $Cr^{3+}$  produce hidróxido crómico  $Cr(OH)_3$ , una gelatina color verde-gris, o el  $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ . El hidróxido crómico es anfótero; su disolución en base produce el ion cromito verde, formulado como  $Cr(OH)_4(H_2O)_2^-$ ,  $Cr(OH)_4^-$ , o aún como  $CrO_2^-$  [28].

### **Cobalto**

El cobalto es un metal duro, relativamente poco reactivo, con brillo plateado azulado. Como el hierro, es ferromagnético y se vuelve pasivo por la acción de los agentes oxidantes fuertes. Se emplea ampliamente en aleaciones con el hierro, níquel, aluminio y otros.

En sus compuestos el cobalto ( $d^7$ ) exhibe principalmente los estados de oxidación +2 y +3.

El ion cobaltoso,  $Co^{2+}$  da color rosado, es un agente reductor demasiado pobre para reducir el oxígeno (contrasta con el  $Fe^{2+}$ ); por tal razón las soluciones cobaltosas permanecen indefinidamente. Cuando una solución que contiene el ion cobaltoso se adiciona a otra de base fuerte, se forma el hidróxido cobaltoso azul,  $Co(OH)_2$ ; cuando una base se añade a una solución de  $Co^{2+}$  a  $0^\circ C$  se forma el  $Co(OH)_2$  rosado. Curiosamente, nadie ha podido determinar exactamente la razón de la diferencia de color [29].

### **Zinc**

El zinc es un metal un poco blando, gris plateado, con un punto de fusión moderado ( $419^\circ C$ ). Es un metal razonablemente reactivo; no obstante sirve para recubrir el

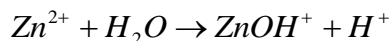
---



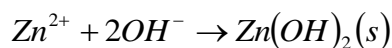
hierro puesto que lo protege catódicamente y porque forma una capa autoprotectora de  $Zn_2(OH)_2Fe_3$  sobre su superficie. El zinc también se usa en varias aleaciones y en las pilas secas [30].

En sus compuestos el único estado de oxidación importante es el +2, ya que la configuración  $(n-1)d^{10}$  es bastante estable.

El ion zinc,  $Zn^{2+}$ , es tetraédrico y tetraacu, su solución es ácida debido a la hidrólisis:



El hidróxido de zinc precipita cuando se le adiciona una base al ion zinc:

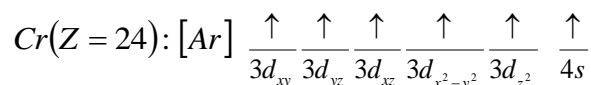
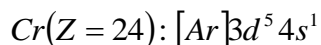


Este es anfótero y se redisuelve en exceso de  $OH^-$  formando soluciones de zincato que contiene especies tales como  $Zn(OH)_3^-$  y  $Zn(OH)_4^{2-}$ .

El zinc forma un número de iones complejos tetraédricos. Sin embargo, muchos complejos de zinc son menos estables que los otros metales de transición [31].

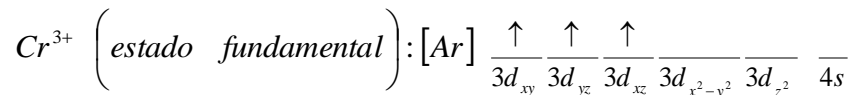
## 1.10 CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS

### Cromo



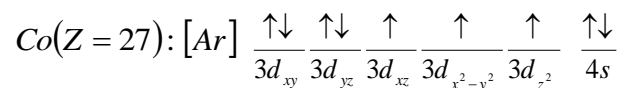
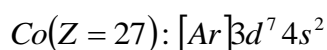


La remoción de tres electrones produce el ion crómico aislado en el estado fundamental:

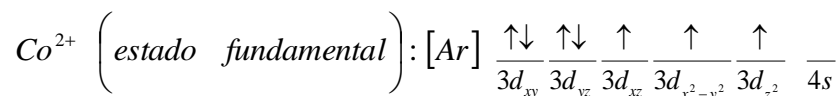


Por lo que la configuración electrónica del ion  $Cr^{3+}$  es  $3d^3$ , por lo tanto el  $Cr^{3+}$  es un ion  $d^3$

### Cobalto

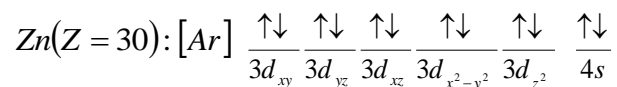
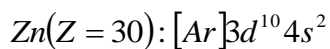


La remoción de dos electrones produce el ion cobaltoso aislado en el estado fundamental:



Por lo que la configuración electrónica del ion  $Co^{2+}$  es  $3d^7$ , por lo tanto el  $Co^{2+}$  es un ion  $d^7$

### Zinc



El  $Zn^{2+}$  es un ion  $d^{10}$  [32]



### 1.11 TEORÍA DEL CAMPO CRISTALINO

La teoría del campo cristalino hace uso de un modelo electrostático para predecir cómo se separan las energías de los orbitales  $d$  en un subconjunto de niveles de más alta energía ( $e_g$ ) y otro de más baja ( $t_{2g}$ ), por la influencia de un campo octaédrico.

Se consideran seis ligantes a lo largo de los ejes de las coordenadas cartesianas hacia un ion en el origen. Los ligantes pueden ser aniones o dipolos con sus terminales cargadas negativamente, apuntando hacia adentro. A medida que se aproximan al ion central metálico, los orbitales  $d$  de éste se afectan de manera diferente, según que sus lóbulos apunten directamente a los ligantes o en ángulo de  $45^\circ$  a ellos.

De acuerdo con la teoría del campo cristalino, puesto que los orbitales  $d_{x^2-y^2}$ , y  $d_{z^2}$  encaran a los ligantes de frente, las energías de los electrones en estos orbitales se elevarán considerablemente debido a la repulsión electrostática.

Pero los ligantes que se aproximan pueden "escabullirse" en parte por las regiones entre los lóbulos de los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{xz}$  a fin de que la repulsión electrostática entre las cargas negativas de los ligantes y los electrones de estos orbitales se minimice [33].

El resultado es que los orbitales  $d$  se dividen en dos subconjuntos: el de más alta energía  $e_g$  y el de más baja  $t_{2g}$ . Esta división de los orbitales  $d$  se muestra esquemáticamente en la siguiente figura 1.3.

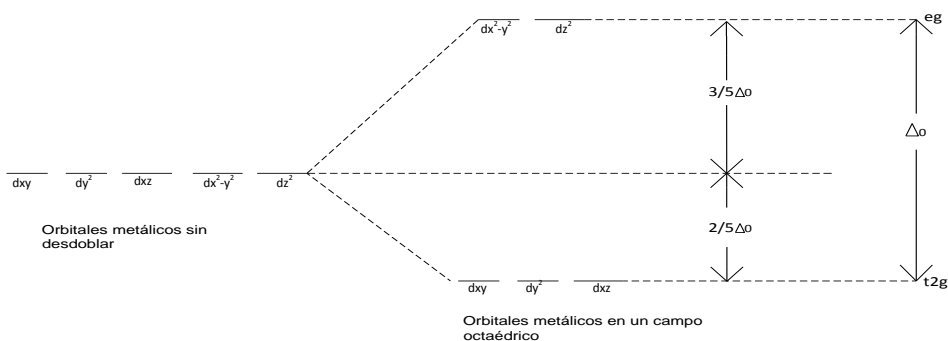


Figura 1.3 Desdoblamiento de los orbitales  $d$  en un campo octaédrico.

Se debe destacar que la teoría del campo cristalino es un modelo que nos suministra un medio de predecir la división de las energías de los orbitales  $d$  en campos octaédricos y otros campos. Las fuerzas que intervienen en la formación de complejos no son indudablemente muy parecidas a las fuerzas electrostáticas simples consideradas en la teoría del campo cristalino. Sin embargo, no obstante esta falla, la teoría es útil porque en muchos casos predice las divisiones correctas de energía [34]. Con la teoría del campo cristalino se puede predecir la naturaleza del desdoblamiento de los orbitales  $d$  en muchas geometrías iónicas. Cuando se forma un complejo tetraédrico, por ejemplo, se puede imaginar a los ligandos como si se aproximaran a lo largo de las líneas que se muestran en la siguiente figura 1.4.

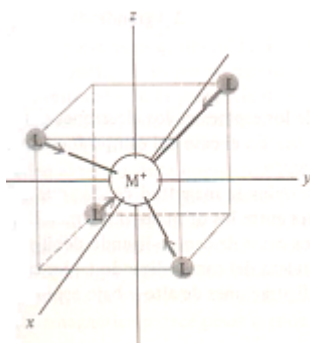


Figura 1.4 Aproximación de cuatro ligandos para formar un complejo tetraédrico



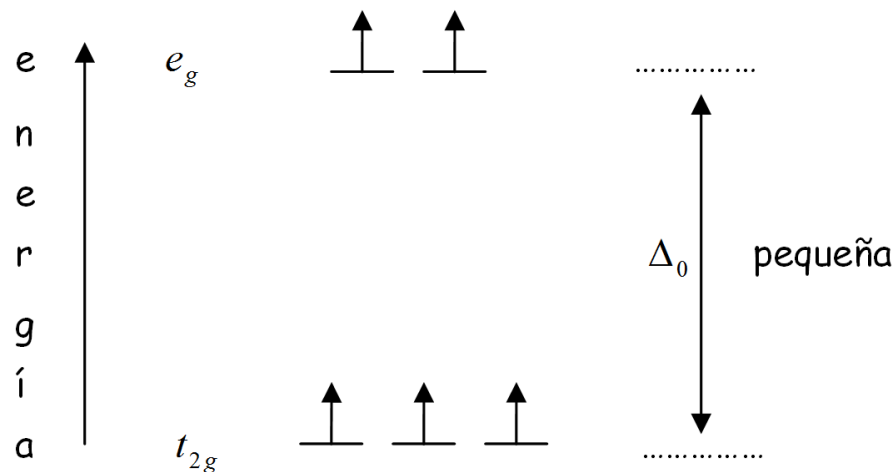




utilizables y (2) los electrones tienden a abrirse y ocupar diferentes orbitales a fin de disminuir las repulsiones interelectrónicas (regla de Hund). Sin embargo estas dos tendencias no son siempre compatibles. Para ser específicos, son posibles dos casos. (1) Si el campo eléctrico producido por los ligantes es *débil*,  $\Delta_0$  será pequeña y los electrones se esparcirán para ocupar los orbitales  $e_g$  al igual que los  $t_{2g}$ . (2) Si el campo eléctrico de los ligantes es *fuerte*,  $\Delta_0$  será grande y los electrones serán forzados a aparearse en los orbitales  $t_{2g}$ . En el último caso, la energía necesaria para forzar los electrones a aparearse es menor que la que necesita para forzar a algunos de ellos a poblar los orbitales  $e_g$ . El hecho de que alguna de estas dos situaciones realmente ocurra depende de la fortaleza del campo electrostático producido por los ligantes [37].

A manera de ejemplo para campo octaédrico, imagine un ion  $d^5$  tal como el  $Fe^{3+}$  sujeto a un campo- ligando débil. En este caso  $\Delta_0$  es pequeña, y los cinco electrones  $d$  se distribuyen para ocupar todos los cinco orbitales en el ion complejo:

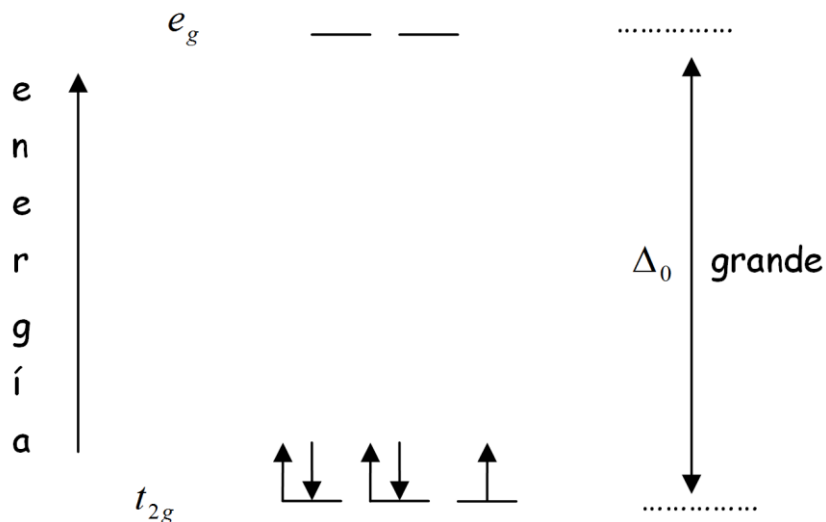
**Campo débil:**





Cabe mencionar que el  $Fe^{3+}$  es paramagnético con  $5\bar{e}$  desapareados,  $\mu \cong 5.9\mu_B$

**Campo fuerte:**



Cabe mencionar que el  $Fe^{3+}$  es paramagnético con  $1\bar{e}$  desapareado,  $\mu \cong 1.9\mu_B$

En el caso del campo débil el espín total (la suma de los espines de los electrones desapareados) es  $5 * \frac{1}{2}$ , o  $\frac{5}{2}$ , y así el complejo es de alto espín. En el caso del campo

fuerte el espín total es solamente de  $\frac{1}{2}$ , y así el complejo es de bajo espín.

Vemos que la fortaleza del campo-ligando determina la magnitud  $\Delta_0$ , que a su vez determina el modo como se distribuyen los electrones entre los orbitales  $d$  del metal [38].

La tabla 1.3 muestra las configuraciones  $d^1$  a  $d^{10}$  para ambos casos de campo-ligando débil y fuerte. Observe que la configuración no se afecta por la fortaleza del campo-ligando en los casos  $d^1, d^2, d^3, d^8, d^9$  y  $d^{10}$ , mientras que son posibles configuraciones de alto y bajo espín para los iones  $d^4, d^5, d^6$  y  $d^7$  [39].



Tabla 1.3 Efectos del campo cristalino para campos octaédricos débiles y fuertes

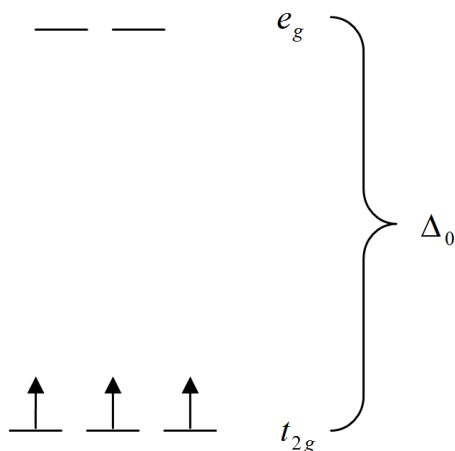
d <sup>n</sup>	Campo débil			Campo fuerte		
	Configuración	Electrones desapareados	EEC	Configuración	Electrones desapareados	EECC
d <sup>1</sup>	$t_{2g}^1$	1	$0.4\Delta_o$	$t_{2g}^1$	1	$0.4\Delta_o$
d <sup>2</sup>	$t_{2g}^2$	2	$0.8\Delta_o$	$t_{2g}^2$	2	$0.8\Delta_o$
d <sup>3</sup>	$t_{2g}^3$	3	$1.2\Delta_o$	$t_{2g}^3$	3	$1.2\Delta_o$
d <sup>4</sup>	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	$0.6\Delta_o$	$t_{2g}^3 e_g^1$	2	$1.6\Delta_o$
d <sup>5</sup>	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	$0.0\Delta_o$	$t_{2g}^3 e_g^2$	1	$2.0\Delta_o$
d <sup>6</sup>	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	$0.4\Delta_o$	$t_{2g}^4 e_g^2$	0	$2.4\Delta_o$
d <sup>7</sup>	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	$0.8\Delta_o$	$t_{2g}^5 e_g^2$	1	$1.8\Delta_o$
d <sup>8</sup>	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$1.2\Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$1.2\Delta_o$
d <sup>9</sup>	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$0.6\Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$0.6\Delta_o$
d <sup>10</sup>	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0.0\Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0.0\Delta_o$

Tabla 1.4 Datos de campo cristalino para complejos acuosos de iones metálicos de la primera serie de transición

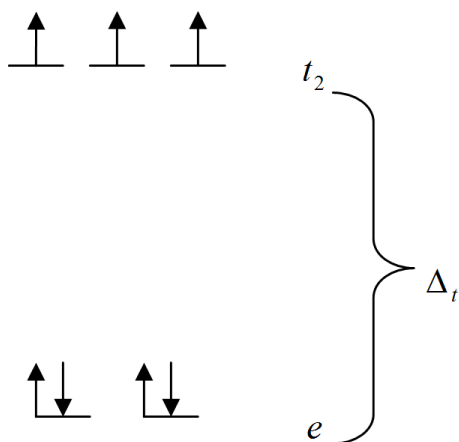
Número de electrones d	Ion	Estado basal del ion libre	Configuración del campo octaédrico	Configuración del campo tetraédrico	$\Delta_o^a$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta_t^b$ (cm <sup>-1</sup> )	EECC (KJ mol <sup>-1</sup> )		Energía preferencial de sitio octaédrico (KJ mol <sup>-1</sup> )
							Oct.	Tetr.	
1	Ti <sup>3+</sup>	<sup>2</sup> D	$t_{2g}^1$	$e^1$	20100	8930	96.2	64.1	32.1
2	V <sup>3+</sup>	<sup>3</sup> F	$t_{2g}^2$	$e^2$	19950	8870	190.9	127	64
3	V <sup>2+</sup>	<sup>4</sup> F	$t_{2g}^3$	$e^2 t_2^1$	12100	5380	174	51.5	122
	Cr <sup>3+</sup>	<sup>4</sup> F	$t_{2g}^3$	$e^2 t_2^1$	17400	7730	250	74	176
4	Cr <sup>2+</sup>	<sup>5</sup> D	$t_{2g}^3 e_g^1$	$e^2 t_2^2$	14000	6220	101	29.8	71
	Mn <sup>3+</sup>	<sup>5</sup> D	$t_{2g}^3 e_g^1$	$e^2 t_2^2$	21000	9330	151	44.6	106
5	Mn <sup>2+</sup>	<sup>6</sup> S	$t_{2g}^3 e_g^2$	$e^2 t_2^3$	7500	3330	0	0	0
	Fe <sup>3+</sup>	<sup>6</sup> S	$t_{2g}^3 e_g^2$	$e^2 t_2^3$	14000	6220	0	0	0
6	Fe <sup>2+</sup>	<sup>5</sup> D	$t_{2g}^4 e_g^2$	$e^3 t_2^3$	9350	4160	44.7	29.9	14.8
	Co <sup>3+</sup>	<sup>5</sup> D	$t_{2g}^4$	$e^3 t_2^3$	20760	-	-	-	-
7	Co <sup>2+</sup>	<sup>4</sup> F	$t_{2g}^5 e_g^2$	$e^4 t_2^3$	9200	4090	88.0	58.7	29.3
8	Ni <sup>2+</sup>	<sup>3</sup> F	$t_{2g}^5 e_g^2$	$e^4 t_2^4$	8500	3780	122	36.2	86
9	Cu <sup>2+</sup>	<sup>2</sup> D	$t_{2g}^6 e_g^3$	$e^4 t_2^5$	12000	5330	86.1	25.5	60.6



En nuestro caso nos enfocamos en los metales de transición  $Cr^{3+}$  y  $Co^{2+}$ , tomando datos de la tabla 1.4 realizamos el desdoblamiento de orbitales  $d$  en un campo octaédrico para el  $Cr^{3+}$  con configuración de campo octaédrico  $t^3_{2g}$



Desdoblamiento de orbitales  $d$  en un campo tetraédrico para el  $Co^{2+}$  con configuración de campo tetraédrico  $e^4t^3_2$



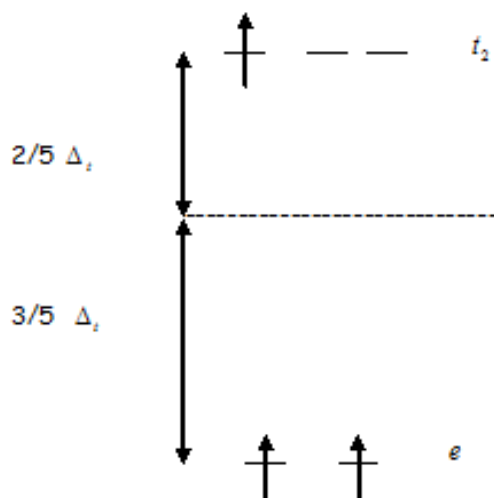


Podemos observar que el  $Cr^{3+}$  tiene preferencia por sitios octaédrico mientras que el  $Co^{2+}$  tiene preferencia por sitios tetraédricos, Lo anterior se corrobora realizando el cálculo de la EECC (energía de estabilización del campo cristalino) [40].

Cálculo de la energía de estabilización del campo cristalino para el ion  $Cr^{3+}$

### Hueco Tetraédrico

$e^2 t_2^1$

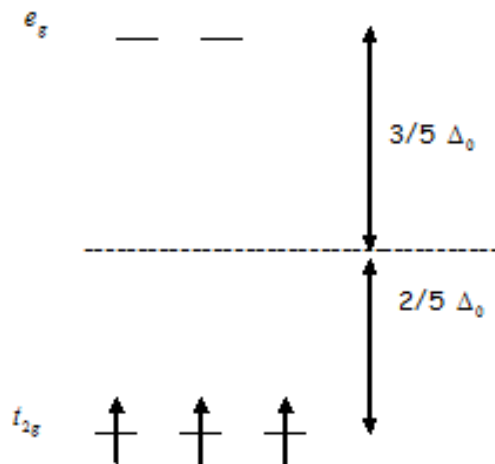


$$EECC = 2\left(\frac{3}{5}\Delta_t\right) - 1\left(\frac{2}{5}\Delta_t\right)$$

$$EECC = \frac{4}{5}\Delta_t$$



### Hueco Octaédrico

 $t^3_{2g}$ 

$$EECC = 3\left(\frac{2}{5}\Delta_0\right) - 0\left(\frac{3}{5}\Delta_0\right)$$

$$EECC = \frac{6}{5}\Delta_0$$

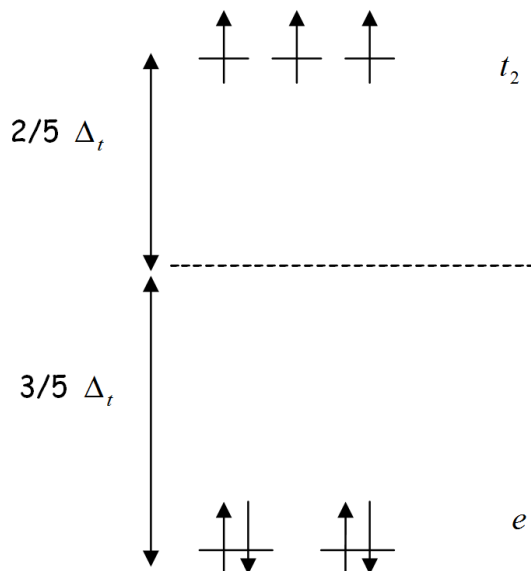
El resultado es una mayor energía de estabilización si el  $Cr^{3+}$  ocupa una posición octaédrica.



Cálculo de la energía de estabilización del campo cristalino para el ion  $Co^{2+}$

### Huevo Tetraédrico

$e^4 t^3_2$

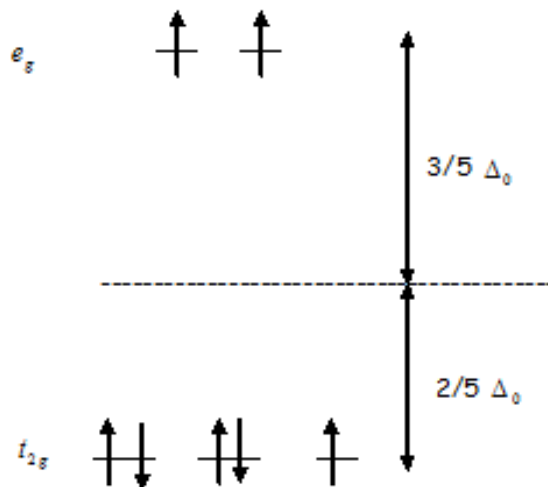
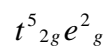


$$EECC = 4\left(\frac{3}{5}\Delta_t\right) - 3\left(\frac{2}{5}\Delta_t\right)$$

$$EECC = \frac{6}{5}\Delta_t$$



### Hueco Octaédrico



$$EECC = 5\left(\frac{2}{5}\Delta_0\right) - 2\left(\frac{3}{5}\Delta_0\right)$$

$$EECC = \frac{4}{5}\Delta_0$$

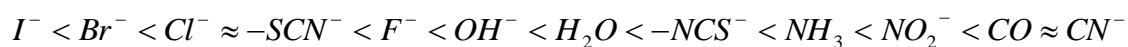
El resultado es una mayor energía de estabilización si el  $Co^{2+}$  ocupa una posición tetraédrica.





### 1.12 LA SERIE ESPECTROQUÍMICA

Diferentes ligantes tienen habilidades diferentes para desdoblar el conjunto de orbitales  $d$  en subconjuntos. Es posible predecir esta habilidad para desdoblar a partir de la teoría del campo-ligando y también para obtenerla a partir de medidas espectrales y magnéticas. Como resultado, los diferentes ligantes se pueden disponer en orden de capacidad para aumentar la fortaleza del campo, en una secuencia conocida como serie espectroquímica [41].



Ligandos de campo débil

Ligandos de campo fuerte

Sin embargo, debe observarse que la línea divisora entre ligantes de campo débil y fuerte no se define en esta serie. Es decir, la efectividad de muchos ligantes en producir un gran desdoblamiento  $t_{2g} - e_g$  varía de un ion a otro. Es difícil por lo tanto predecir si un complejo dado que contiene ligantes cercanos a la mitad de la serie será de alto o bajo espín. Efectivamente,  $\Delta$  depende no sólo de la naturaleza de los ligantes en un complejo, sino también de la identidad y estado de oxidación del átomo central. De todas maneras, el conocimiento de la serie espectroquímica es útil a menudo para predecir la ocupación de los niveles  $t_{2g}$  y  $e_g$ , especialmente cuando todos los ligantes son los mismos y se hallan cerca de los extremos de la serie [42].

### 1.13 EL COLOR Y LAS TRANSICIONES $d-d$

Los complejos de los metales de transición se caracterizan por la amplia variedad de colores que presentan. Vista bajo la luz blanca, cualquier sustancia aparece coloreada si absorbe luz de alguna porción del espectro visible. Sucede que en muchos complejos la energía de desdoblamiento del campo-ligando corresponde a alguna energía de luz



visible. En otras palabras, la energía necesaria para causar una transición electrostática  $t_{2g} \rightarrow e_g$  corresponde a energía que se encuentra en la luz blanca.

Los iones sin electrones  $d$  son incoloros, los iones con configuraciones  $d^{10}$ , tales como el  $Ag^+$  hidratado y el  $Zn^{2+}$ , son también incoloros porque en ellos las transiciones  $d-d$  son imposibles ya que todos los orbitales  $d$  se hallan ocupados [43].

### 1.14 LA LUZ VISIBLE

El término luz visible se refiere a la región del espectro electromagnético a la cual nuestros ojos son sensibles, que corresponde a radiaciones dentro de un rango muy reducido de longitudes de onda, 360-780 nm. Puesto que la sensibilidad del ojo a la radiación es muy baja en cada uno de los extremos, en la práctica el espectro visible se suele considerar que abarca desde desde 380 hasta 720 nm. Más allá de los extremos de este rango se encuentra (por debajo de 360 nm) la región ultravioleta (UV) del espectro y (por encima de 780 nm) la región infrarroja (IR).

La luz blanca corriente contiene íntegro este rango de longitudes de onda, aunque no necesariamente con intensidades iguales.

La separación de la luz blanca en los diversos colores que la componen es un fenómeno muy familiar. Por ejemplo, esto puede conseguirse en el laboratorio pasando un haz de luz blanca a través de un prisma de vidrio; o de modo natural, como en un arco iris, donde los distintos colores son producidos por la interacción de la luz solar con las gotas de lluvia.

El espectro visible se compone de regiones específicas de longitudes de onda que son reconocidas por el ojo en términos de sus colores característicos. Los rangos



aproximados de las longitudes de onda de la luz correspondientes a esos colores observados se recogen en la siguiente tabla 1.5 [44].

Tabla 1.5 Relaciones de colores complementarios

Rango de longitudes de onda (nm)	Color	Color complementario
400-435	Violeta	Amarillo-verdoso
435-480	Azul	Amarillo
480-490	Azul-verdoso	Naranja
490-500	Verde-azulado	Rojo
500-560	Verde	Morado
560-580	Verde-amarillento	Violeta
580-595	Amarillo	Azul
595-605	Naranja	Azul-verdoso
605-750	Rojo	Verde-azulado

Para la especificación de los colores es fundamental un entendimiento de las leyes de mezcla del color, aquellos procesos por los que dos o más colores se combinan para «sintetizar» colores nuevos. Hay dos modos básicamente distintos para alcanzar esto: la síntesis aditiva y la síntesis subtractiva de los colores. La síntesis aditiva de los colores, como su nombre indica, se refiere al mezclado de luces coloreadas, de modo que la fuente de iluminación es observada directamente por el ojo. La síntesis subtractiva de los colores es la implicada cuando los colores son observados como resultado de una reflexión desde un objeto, o la transmisión a su través, después de que interactúe con luz incidente blanca. Los colores rojo, verde y azul son denominados colores aditivos primarios. Su trascendencia particular es que son colores que no pueden ser obtenidos mezclando las luces de otros colores, pero pueden ser combinados en proporciones adecuadas para producir los demás colores. Como se ilustra en la siguiente figura 1.6 [45].

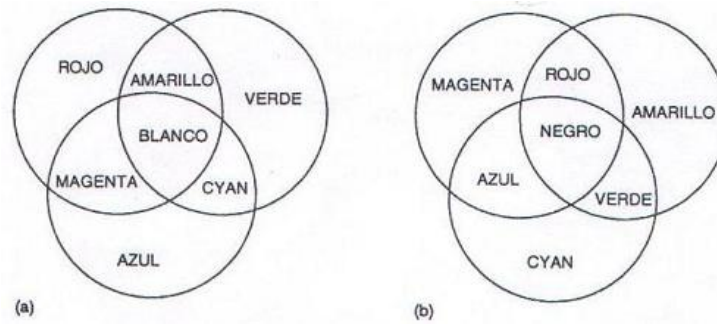


Figura 1.6 (a) la síntesis aditiva de los colores; (b) la síntesis sustractiva de los colores.

La síntesis aditiva de rojo y azul produce el magenta, azul y verde dan el cyan, mientras que combinando rojo y verde aditivamente obtenemos el amarillo. Cuando se combinan los tres colores primarios de esta manera se crea la luz blanca, ya que está presente el espectro visible completo.

Cuando un objeto absorbe luz de un color dado, correspondiente a su rango de longitud de onda característico, el que se observa es el color complementario. El color complementario corresponde a las restantes longitudes de onda de la luz incidente, las cuales son transmitidas o reflejadas, dependiendo de si el objeto es transparente u opaco, y son posteriormente detectadas por el ojo. Estas relaciones de colores complementarios están también recogidas en la tabla 1.5. Por ejemplo, un objeto que absorbe luz azul (es decir, en el rango 435-480 nm) se mostrará amarillo, puesto que las componentes roja y verde son reflejadas o transmitidas. Esto constituye el fundamento de la síntesis sustractiva de los colores. Esta clase de síntesis de color, que es la implicada cuando son mezclados los tintes o los pigmentos, es el más familiar de ambos procesos. Los colores primarios sustractivos son el amarillo, el magenta y el cyan [46].



Los colores descritos en la tabla 1.5 que se observan como resultado de este proceso de absorción selectiva de la luz, se denominan cromáticos. Si todas las longitudes de onda de la luz son reflejadas por un objeto, se manifiesta al ojo como blanco. Si ninguna luz es reflejada, lo reconocemos como negro. Si el objeto absorbe una fracción constante de luz incidente por toda la región visible, aparece como gris. Por lo tanto, el blanco, el negro y el gris son denominados acromáticos ya que en estos casos no hay implicada una absorción selectiva de la luz [47].

### 1.15 LA INTERACCIÓN DE LA LUZ CON LOS OBJETOS

El requisito más evidente para que un pigmento sea útil en sus aplicaciones es que debe tener un color adecuado.

Hay varias formas de describir, en términos científicos, las características de un color en particular. Un método que es especialmente útil en el propósito de relacionar el color de un tinte con su espectro visible/UV en disolución, es definir el color en términos de los siguientes tres atributos: matiz (o tono), fuerza (o intensidad) y brillo. Esencialmente, el matiz de un tinte viene determinado por las longitudes de onda de la luz absorbidas, y por ello puede ser caracterizado con una aproximación aceptable, por lo menos en los casos en que hay una única banda de absorción en el visible, por el valor de  $\lambda_{máx}$  obtenido del espectro visible/UV. Un desplazamiento de la banda de absorción hacia longitudes de onda más largas (esto es, un cambio de matiz en la dirección amarillo → naranja → rojo → violeta → azul → verde), por ejemplo a consecuencia de un cambio estructural en la molécula de tinte, es denominado desplazamiento batocrómico. El efecto opuesto, un desplazamiento hacia longitudes de onda absorbidas más cortas, se conoce como desplazamiento hipsocrómico[48].



Una medida útil de la fuerza o intensidad del color de un tinte viene dada por el valor del coeficiente de extinción molar ( $\epsilon$ ), a su valor de  $\lambda_{m\acute{a}x}$ . Esta cantidad se puede determinar a partir del espectro de absorción visible/UV del tinte, por medio de la Ley de Beer-Lambert, es decir

$$A = \epsilon cl$$

donde  $A$  es la absorbancia del tinte a una longitud de onda concreta,  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción molar a esa longitud de onda,  $c$  es la concentración del tinte y  $l$  es el camino óptico (normalmente 1 cm) de la cubeta utilizada para la medida del espectro. La ley de Beer- Lambert se cumple para la mayoría de los tintes en disolución a bajas concentraciones, aunque se pueden encontrar desviaciones de la ley cuando los tintes muestran efectos de agregación molecular en disolución [49]. Sin embargo, puesto que la intensidad del color de un tinte está más exactamente relacionada con el área de la banda de absorción, es importante tratar su relación con el coeficiente de extinción molar de un modo cualitativo y dependiente, hasta cierto punto, de la forma de curva de absorción.

El tercer atributo, brillo, recibe otros nombres; por ejemplo, brillantez o viveza. Esta característica del color depende de la ausencia de otras longitudes de onda en la luz transmitida que no sean las del matiz en cuestión. Las bandas de absorción electrónicas de los compuestos moleculares no son infinitamente estrechas ya que se ensanchan por la superposición de los numerosos niveles de energía vibracionales, tanto en el estado electrónico fundamental como en el excitado. El brillo del color se caracteriza, en términos del espectro visible/UV, por la forma de la banda de absorción. Los tintes que tienen colores brillantes muestran bandas de absorción estrechas, mientras que las bandas de absorción anchas son características de los colores apagados, tales como los marrones; los azules marinos y los verdes oliva [50].



La espectroscopia visible de reflectancia se emplea de rutina para medir el color de los objetos opacos tales como los tejidos, las películas de pintura y los plásticos, con objetivos tales como la combinación de colores y la propuesta de formulaciones para tintes y pigmentos. En muchos sentidos, esta técnica se puede considerar como complementaria al empleo de la espectroscopía visible de absorción para la medida de disoluciones transparentes de los tintes. Los espectros de reflectancia típicos de superficies rojas, verdes y azules se muestran en la figura 1.7. El espectro de la superficie roja, por ejemplo, muestra poca reflectancia (absorción alta) en las zonas 400-500 nm (azul) y (500-600 nm) (verde), y una reflectancia alta en las longitudes de onda correspondientes al rojo (600-700 nm) [51].

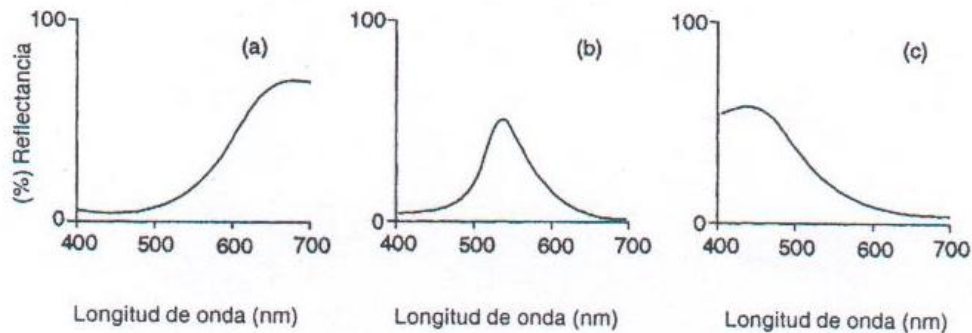


Figura 1.7 Los espectros visibles de reflectancia de superficies (a) rojas, (b) verdes y (c) azules

Cuando se evalúa el color basándose en las medidas de reflectancia, es común considerar que las tres cualidades más importantes en la percepción del color son el matiz, el croma (o saturación), que es la riqueza del color, y la luminosidad, que se refiere a la cantidad de luz reflejada. Estas tres propiedades se pueden describir utilizando el concepto de espacio del color, que muestra la relación de unos colores con



otros e ilustra la naturaleza tridimensional del color, como se representa en la figura 1.8(a). El matiz de un color dado se representa en un círculo de color. Los tres colores primarios aditivos, rojo, verde y azul, están espaciados regularmente alrededor del círculo de color. Los tres colores primarios substractivos, amarillo, magenta y cyan se sitúan entre los pares de colores primarios aditivos a partir de los cuales son obtenidos por mezcla. La segunda cualidad, el croma, aumenta con la distancia desde el centro del círculo. La tercera propiedad, la luminosidad, exige una tercera dimensión, ortogonal al plano del círculo de color. Los colores acromáticos, el blanco y el negro, se encuentran en uno y otro extremo de la escala de luminosidad [52].

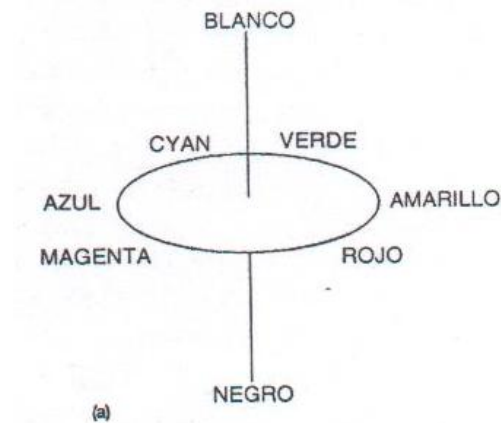


Figura 1.8(a) El concepto de espacio del color





## 2.1 MÉTODO SOL-GEL

El proceso es usado para preparar óxidos metálicos vía hidrólisis de precursores reactivos metálicos, generalmente alcóxidos, resultando el hidróxido correspondiente. El término sol-gel es usado generalmente para describir la preparación de materiales cerámicos por un proceso que implica la preparación de un sol, la obtención del gel, y la eliminación del líquido. Un sol es una suspensión de partículas coloidales en un líquido o una solución de moléculas poliméricas con un tamaño determinado. El término gel se refiere a la masa semirrígida formada cuando las partículas coloidales son acomodadas en forma de una red o cuando las moléculas poliméricas están inter unidas [53].

Se retira el líquido del gel y es secado apropiadamente obteniendo un polvo de hidróxido metálico. Se realiza un tratamiento térmico al hidróxido, esto da como resultado la formación del óxido metálico en forma de polvo ultra fino. Ya que este proceso da como resultado el material en nano escala. La hidrólisis y el secado son dos pasos para determinar las propiedades del producto final en el proceso sol-gel, en la figura 2.1 se observa el diagrama de flujo del proceso sol gel.

El éxito del método depende en controlar la concentración de los reactivos, el pH y la temperatura de la solución producida de la mezcla de los productos con la homogeneidad química deseada.

Los procesos sol-gel han sido útiles para preparar óxidos metálicos como resultado de la presencia de metal-oxígeno en el precursor del alcóxido correspondiente, y los geles obtenidos son esencialmente hidróxidos metálicos u óxidos [54].

Podemos distinguir entre sol-gel en fase acuosa (precursores ionizados) o, en fase orgánica a partir de alcóxidos (precursores no ionizados). En los dos casos el proceso de obtención del gel comporta el desarrollo de unas etapas sucesivas de: hidrólisis, polimerización, nucleación, crecimiento y aglomeración.

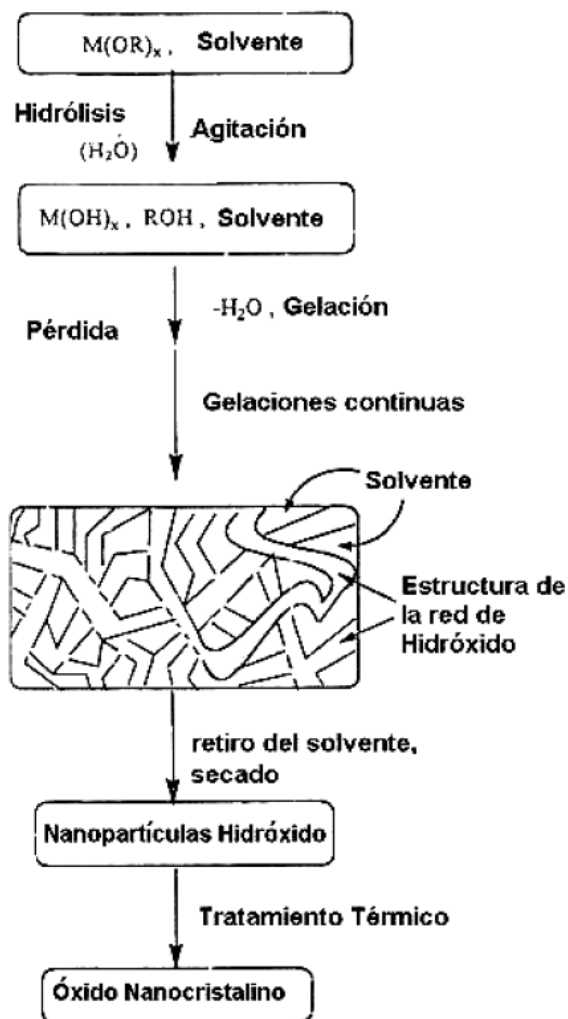


Figura 2.1 Diagrama de Flujo del proceso Sol-gel

### Hidrólisis-Polimerización

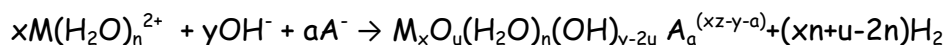
En esta etapa se formula el tamaño de las partículas primarias del sólido, conformadas por cadenas químicas polinucleares de los cationes. La formulación de estas reacciones es:

Hidrólisis





### Polimerización

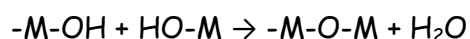


Gel polimérico (alcoxidos)

### Hidrólisis



### Polimerización



### Nucleación

En esta etapa se diseña el tamaño de partícula y la distribución de tamaños del sólido formado. La nucleación heterogénea que depende de inclusiones extrañas (impurezas o agentes de nucleación introducidos en forma controlada) o inesperados productos de hidrólisis. La nucleación homogénea permite un mejor conformado de partícula y una distribución monodispersa, bimodal de las partículas de sol prediseñadas. En el método sol-gel el crecimiento de la partícula con el fin de diseñar también su forma: ajustando mediante agentes acomplejantes el grado de hidrólisis, introduciendo de forma selectiva los contraiones o modificando la temperatura para variar los grados de saturación [55].

### Aglomeración de las partículas

En esta etapa se diseña la estructura del sólido final (gel). En esta fase de reunión de partículas de forma ordenada (gel) o no (precipitado), se ponen en juego diferentes

---



fuerzas según la naturaleza de las sustancias en juego. En el caso de los coloides acuosos de la teoría DLVO (Dejaguin, Landau, Verwey, Overbeek) explica bien los fenómenos de coagulación y engrosamiento del coágulo o floculación atendiendo fenómenos electrostáticos. La interacción repulsiva electrostática de la capa de contraiones sobre la partícula coloidal presenta una barrera energética que se opone al movimiento Browniano y a las fuerzas de interacción de Van der Waals, ésta última solo de interés a muy cortas distancias que evitarán la redispersión cuando se ha producido la coagulación [56].

## 2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las sustancias no-moleculares sólo pueden considerarse completamente caracterizadas si se conoce:

La forma del sólido (monocristal, policristalino, número, tamaño, forma y distribución de las partículas cristalinas) estructura del cristal, defectos cristalinos (tipo, número y distribución), impurezas y su distribución al azar o no, y estructura de la superficie. Todo ello se consigue mediante la utilización conjunta de técnicas de difracción, microscopía y espectroscopía, junto con otras, tales como análisis térmico, medidas magnéticas, etc. Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda próxima a  $1 \text{ \AA}$ . Se producen cuando partículas cargadas de alta energía (electrones acelerados a 30 kV) colisionan con la materia como en la figura 2.2. Los espectros de RX que se producen tienen dos componentes, una absorción amplia de longitudes de onda, llamada "radiación blanca", y un determinado número de longitudes de onda monocromáticas [57].

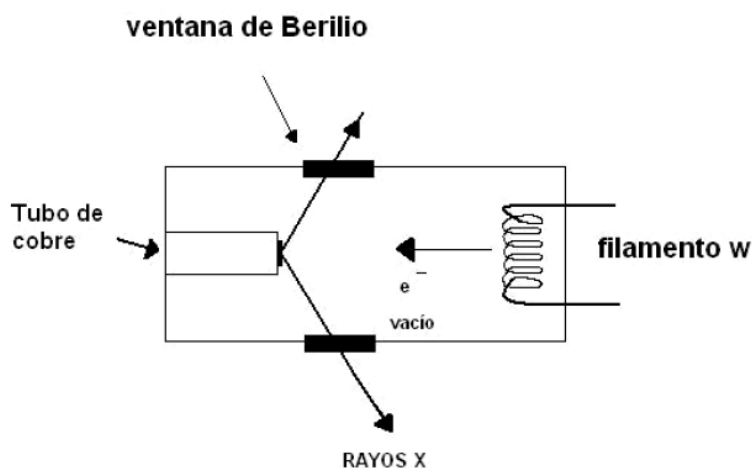


Figura 2.2 Proceso de emisión de rayos X

Para la difracción se utilizan rayos X monocromáticos. Un filamento de W calentado se constituye como cátodo, con una diferencia de potencial de 30 kV respecto al ánodo, hecho de Cu, con lo que se emiten los RX. El tubo de RX está en vacío, para evitar la oxidación del cátodo. Los rayos X "salen" por "ventanas" de Berilio. Los elementos de mayor peso atómico absorben los RX (como el Pb, que se utiliza como pantalla protectora), mientras que el Be los deja pasar sin dificultad [58].

## EL PROCESO DE DIFRACCIÓN

Considerando la difracción de la luz por una rejilla, las líneas actúan como fuentes lineales de la luz y la re-radian en todas direcciones. Entre las ondas originadas por cada línea se producirán interferencias. Si las ondas están en fase la interferencia será constructiva, si están desplazadas la mitad de su longitud de onda la interferencia será destructiva. La condición de interferencia constructiva depende de la longitud de onda de la radiación y de la separación entre las líneas [59].



### LEY DE BRAGG

La aproximación de Bragg a la difracción considera los cristales como una serie de capas o planos superpuestos, de modo que cada uno de ellos actúa como un espejo semi-transparente, de modo que parte de los RX se reflejan y otros se transmiten y son reflejados por los planos siguientes. La interferencia constructiva requiere que el doble del producto de la distancia entre planos multiplicado por el seno del ángulo de incidencia sea un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación [60]. El dispositivo experimental consta de:

- La fuente de radiación monocromática de RX.
- La muestra (monocristal, polvo o sólido en general)
- El detector, contador de radiaciones o película fotográfica

Los métodos experimentales más importantes son:

- El método de polvo
- El método de Debye-Scherrer
- El método difractométrico.

### ASPECTOS PRÁCTICOS DE LA DIFRACCIÓN EN POLVOS DE RAYOS X

La DRX en polvo indica los compuestos cristalinos o fases que están presentes, pero sin señalar su composición química.

El difractómetro de polvo suele tener un contador Geiger conectado al registrador gráfico. Generalmente, el contador "barre" en un intervalo de valores de ángulo a una velocidad angular constante. El gráfico resultante suele ser lineal en ángulo y los valores del espaciado  $d$  interplanar se calculan mediante la aplicación de la ley de Bragg. Las intensidades se miden a partir de las alturas o de las áreas de los picos.



La muestra se suele preparar espolvoreándola sobre una placa de vidrio o comprimiendo el polvo. Debe evitarse la formación de agregados orientados, especialmente en el caso de sustancias laminares [61].

El diagrama de difracción como se muestra en la figura 2.3 está determinado por dos factores:

El tamaño y forma de la celda unidad, el número atómico y posiciones de los diversos átomos de la celda. La intensidad de las líneas de difracción dependen de:

- La naturaleza del átomo dispersante de la radiación
- La cantidad de átomos dispersantes que haya.

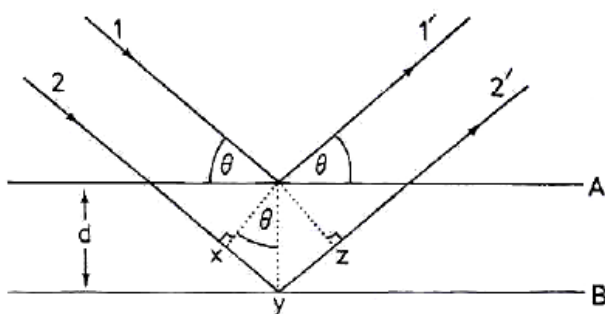


Figura 2.3 Radiación difractada a la muestra.

A partir de la ecuación de Bragg, y teniendo en cuenta que los índices de Miller deben ser enteros, pueden calcularse todos los posibles valores de espaciado  $d$ .

Se observa que los haces difractados por ciertos planos tienen intensidad cero. Se denominan ausencias sistemáticas y aparecen si la red no es primitiva o si hay ciertos elementos de simetría espacial [62].



### 2.3 ESPECTROSCOPIA DE UV- VISIBLE

La espectroscopía UV-visible se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y además, para determinar el contenido y fuerza de una sustancia. Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados.

Se utiliza extensivamente en laboratorios de química y bioquímica para determinar pequeñas cantidades de cierta sustancia, como las trazas de metales en aleaciones o la concentración de cierto medicamento que puede llegar a ciertas partes del cuerpo.

El principio de la espectroscopía ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta - visible 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 [63].

Se dan varias clases de transiciones electrónicas que pueden ser detectadas espectroscópicamente, algunos son mostrados esquemáticamente en la figura 2.4.

Los átomos A y B, son átomos cercanos en alguna estructura sólida; como pueden ser un anión y un catión en un cristal iónico. Las capas interiores están localizadas en los átomos individuales. Las capas exteriores pueden traslaparse para formar bandas deslocalizadas de niveles de energía. En la figura 2.4 se muestran cuatro tipos básicos de la transición [64].



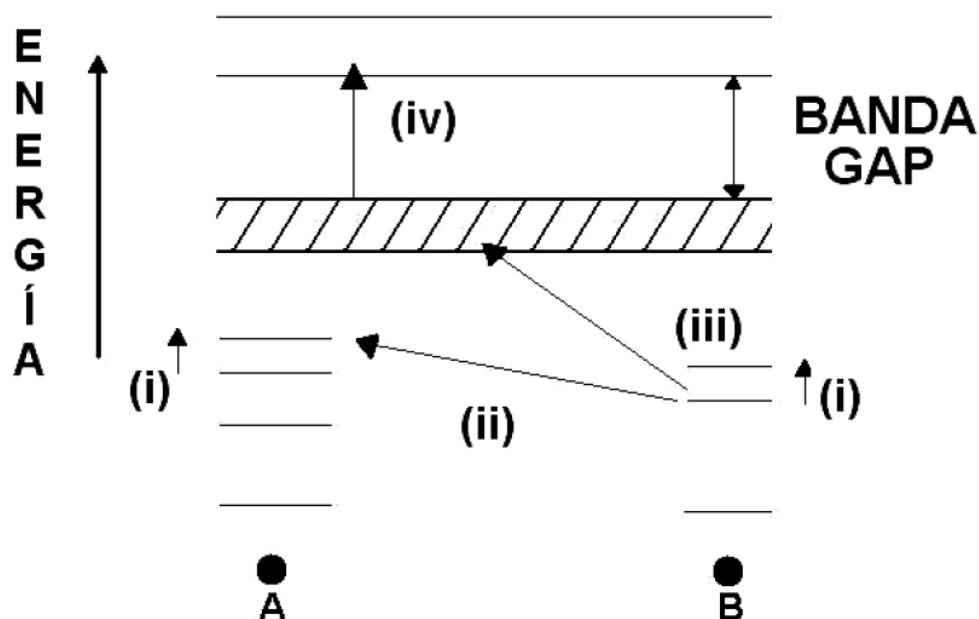


Figura 2.4 Transiciones electrónicas en un sólido

- i) La promoción de un electrón de un orbital localizado en un átomo, a una energía más alta, pero todavía en el orbital del mismo átomo. la banda de absorción espectroscópica está relacionada con esta transición, y algunas veces, es conocida como una banda de excitación.

Las transiciones de esta categoría incluyen:

- Transiciones de compuestos de metales de transición entre orbitales  $d-d$  y  $f-f$ .
- Las transiciones de niveles exteriores en compuestos de metales pesados como  $6s-6p$ .
- Las transiciones relacionadas con defectos cristalinos como electrones atrapados.



d) Las transiciones donde la plata coloidal precipita con fotoirradiación, y las transiciones electrónicas siguientes ocurren dentro de los átomos en reducción de plata.

- ii) La promoción de un electrón de un orbital localizado, sobre un átomo de alta energía, a un orbital localizado sobre un átomo adyacente. Las bandas de absorción asociadas son conocidas como los espectros de transferencia de carga.

Las transiciones son generalmente las transiciones permitidas de acuerdo con las reglas de selección espectroscópicas, y por lo tanto, las bandas de absorción son intensas. Los procesos de transferencia de carga son, por ejemplo, responsables del color amarillo intenso de los cromatos [65].

- iii) La promoción de un electrón de un orbital localizado sobre un átomo, a una banda de energía deslocalizada (banda de conducción), que es característica en semiconductores. En muchos sólidos, la energía requerida para causar un transición como ésta, es muy alta pero en otros, especialmente lo que contiene elementos pesados la transición ocurre en la región visible /ultravioleta y los materiales son fotoconductores.

- iv) La promoción de un electrón de una banda de energía (la banda de valencia), para otra banda de energía más alta (la banda de conducción). La magnitud de la brecha de banda en semiconductores (Si, Ge, etc.) puede ser determinada espectroscópicamente; un semiconductor típico tiene una brecha de banda de  $1\text{eV}$ ,  $96\text{ KJmol}^{-1}$ , y está comprendida entre las regiones visibles y UV [66].



## 2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

Los primeros instrumentos desarrollados para este propósito, fueron microscopios ópticos, que van desde una simple lupa, hasta un microscopio compuesto. Sin embargo, aún en el mejor instrumento óptico, la resolución está limitada a la longitud de onda de la luz que se utilice, que en este caso es la luz violeta, cuya longitud de onda es de aproximadamente 400 nanómetros; por lo tanto, los detalles más pequeños que pueden resolverse, deberán estar separados no menos de esta longitud. En términos de amplificación, esto quiere decir que no podemos amplificar más de 1,000 veces.

Una salida inmediata a esta limitante de resolución, es utilizar alguna radiación de longitud de onda más corta que la de la luz violeta. Los candidatos inmediatos son los rayos X, que se caracterizan por una longitud de onda del orden de 0.15 nanómetros; desafortunadamente éstos tienen la gran desventaja de ser absorbidos rápidamente por lentes de vidrio y de no poder ser desviados por lentes magnéticas (Además de las precauciones que debería tener el operador) [67].

Otra posibilidad es aprovechar el comportamiento ondulatorio de los electrones acelerados por alguna diferencia de potencial. Sea el caso, por ejemplo, de electrones acelerados en un campo de 100,000 voltios que presentan comportamiento ondulatorio con una longitud de onda de 0.0037 nm (3.7 picómetros), lo que en principio permitiría tener un aparato que resolviera detalles del mismo orden, lo cual es más de lo que se necesita para resolver detalles atómicos, puesto que los átomos en un sólido están separados en un orden de 0.2 nm. Sin embargo, en la práctica, detalles inherentes a la técnica de observación, o defectos en el maquinado de las piezas polares que producen aberraciones.

El microscopio electrónico de barrido -SEM- es el mejor método adaptado al estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico que utiliza

---



fotones del espectro visible, la imagen entregada por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada [68].

**El Microscopio electrónico de barrido (SEM)**, es aquel que usa electrones en lugar de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEM sólo requiere que estas sean conductoras. La microscopía electrónica de barrido (SEM), complementa la microscopía óptica, para estudiar la textura, la topografía y características de superficie de polvos o sólidos; se puede observar características de hasta micrómetros, debido a la profundidad del enfoque de los instrumentos de (SEM), las fotografías resultantes tienen una definición tridimensional positiva. Por otra parte la **microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM)** es capaz bajo circunstancias favorables de dar información sobre una escala atómica. Se ha conseguido la resolución de  $\sim 2\text{Å}$ , lo cual indica que es posible ver átomos individuales. Sin embargo, (HRTEM) no soluciona todos los problemas con respecto a la estructura de materiales, debe ser enfatizado que todavía hay obstáculos antes que este objetivo se consiga [69].

Con HRTEM se puede observar la estructura de los materiales ferromagnéticos y ferroeléctricos con la posibilidad de ver a detalle sobre una escala atómica, observando directamente las variaciones en la estructura local como sitios ocupados y vacantes; por lo tanto, esto complementa los resultados obtenidos por la cristalografía de rayos X convencional que produce una estructura promedio.

En el microscopio electrónico es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se

---

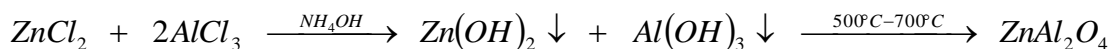


lleva a cabo en el cañón del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 volts. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea [70].



### 3.1. PREPARACIÓN DE LA ESPINELA ZINC ALUMINATO $ZnAl_2O_4$ MEDIANTE EL MÉTODO SOL-GEL

Reacción estequiométrica:



En base a la estequiometría de la reacción propuesta, se pesaron 1.5g de  $ZnCl_2$  y 5.3g de  $AlCl_3$  (ver anexo 1), se agregaron 10ml de agua destilada a cada vaso, después se mezclaron, y se midió el  $pH \approx 2.0$ . Se agregaron 4.5 ml de  $NH_4OH$  hasta obtener un gel blanco, a un  $pH \approx 8.0-9.0$ . El gel se dejó secar a temperatura ambiente durante dos semanas.

Posteriormente el gel seco, se llevó a temperaturas de  $100^\circ C$ ,  $200^\circ C$ ,  $300^\circ C$ ,  $400^\circ C$ ,  $500^\circ C$ ,  $600$  y  $700^\circ C$ , con la finalidad de determinar la temperatura de síntesis.

Se obtuvieron los difractogramas de los polvos a cada tratamiento térmico.

Los difractogramas presentados en este trabajo, se obtuvieron de un difractómetro D5000 marca Siemens, operado a 30 kv y 20 mA. Con radiación  $K_\alpha$  ( $1.5406\text{Å}$ ) obtenida en un tubo de rayos X, utilizando  $Cu$  como blanco.

### 3.2 SÍNTESIS DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA: $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$ PARA $0 \leq x \leq 1$ PRIMERA SERIE

Se prepararon soluciones sólidas de  $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$  para  $x = 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.0$ , mediante el siguiente esquema de reacción química:



La tabla 4.1 muestra los cálculos estequiométricos para la preparación de la solución sólida mencionada  $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$

**Tabla 3.1 Cálculos estequiométricos para la solución sólida  $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$** 

$(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$	$Co_x$	$CoCl_2(g)$	$ZnCl_2(g)$	$AlCl_3(g)$
$(Zn_{0.8}Co_{0.2})Al_2O_4$	0.2	0.3	1.2	5.3
$(Zn_{0.6}Co_{0.4})Al_2O_4$	0.4	0.6	0.9	5.3
$(Zn_{0.4}Co_{0.6})Al_2O_4$	0.6	0.9	0.6	5.3
$(Zn_{0.2}Co_{0.8})Al_2O_4$	0.8	1.2	0.3	5.3
$(Zn_0Co_{1.0})Al_2O_4$	1.0	1.5	0	5.3

Para obtener los pesos de la tabla anterior, (ver anexo 2)

Para la primera concentración, se mezclaron 1.2g de  $ZnCl_2$  y 0.3g de  $CoCl_2$  en 10 ml de agua destilada, después se colocaron los 5.3g de  $AlCl_3$  en 10 ml de agua destilada, posteriormente se mezclaron las soluciones y se midió el  $pH \approx 2.0$ , se agregaron 4.5ml de  $NH_4OH$  hasta que se formara el gel, a un  $pH \approx 11.0$ , se dejó secar por dos semanas a temperatura ambiente.

Para las demás concentraciones se realizó la misma metodología del párrafo anterior.

Se dejaron reposar las muestras, ya que éstas presentaron dos fases, fue necesario agregar agua para homogeneizar la solución y posteriormente se realizó el decantado.

El secado requirió aproximadamente 2 semanas a temperatura ambiente.

Después de este periodo de secado, las muestras fueron colocadas en la estufa a  $50^\circ C$ , durante 1 día, para su secado total.

Posteriormente se trituraron las muestras, y fueron colocadas en 5 crisoles, para su posterior tratamiento térmico, se llevaron a  $600^\circ C$  por 2h, y a  $700^\circ C$  por 2h.

Se obtuvieron sus difractogramas.



### 3.3. SÍNTESIS DE $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$ PARA $0 \leq x \leq 2$ SEGUNDA SERIE

Se prepararon las soluciones sólidas de  $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$  para  $x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$ , mediante el siguiente esquema de reacción química:



La tabla 3.2 muestra los cálculos estequiométricos para la preparación de la solución sólida mencionada  $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$

**Tabla 3.2 Cálculos estequiométricos para la solución sólida  $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$**

$Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$	$Cr_x$	$AlCl_3(g)$	$ZnCl_2(g)$	$CrCl_3(g)$
$Zn(Al_{1.6}Cr_{0.4})O_4$	0.4	4.24	1.5	1.06
$Zn(Al_{1.2}Cr_{0.8})O_4$	0.8	3.18	1.5	2.12
$Zn(Al_{0.8}Cr_{1.2})O_4$	1.2	2.12	1.5	3.18
$Zn(Al_{0.4}Cr_{1.6})O_4$	1.6	1.06	1.5	4.24
$Zn(Al_0Cr_{2.0})O_4$	2	0	1.5	5.3

Para obtener los pesos de la tabla anterior, (ver anexo 3)

En la segunda serie, para la primer concentración se pesaron 4.24g de  $AlCl_3$  y 1.06g de  $CrCl_3$ , se mezclaron en 10ml de agua destilada, después se colocaron 1.5g de  $ZnCl_2$  en 10ml de agua destilada, estas dos soluciones se mezclaron y se midió el  $pH \approx 2.3$ , se agregaron 4.5ml de  $NH_4OH$  hasta que se formara el gel, con un  $pH \approx 11.0$ , se dejó secar la solución. En este lapso de secado se observó la presencia de dos fases, por lo que, se optó por decantarlas, después se dejaron secar todas las muestras. Para este periodo de secado se requirieron dos semanas.





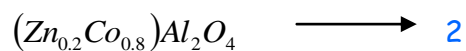
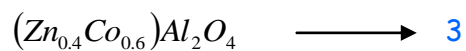
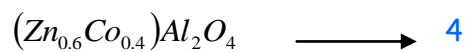
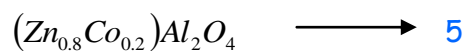
Se realizó el procedimiento anterior para las demás concentraciones.

Después de este periodo de secado, las muestras fueron colocadas en la estufa a  $50^{\circ}\text{C}$ , durante 1 día, para su secado total.

Una vez concluido este lapso de tiempo, las muestras fueron trituradas y colocadas en 5 crisoles para su tratamiento térmico, se llevaron a  $600^{\circ}\text{C}$  por 2h, y a  $700^{\circ}\text{C}$  por 2h.

Se obtuvieron sus difractogramas.

#### Primer serie



#### Segunda Serie





Se obtuvieron los difractogramas de Rayos X a 700°C con reflexiones bien definidas de las dos series:  $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$  y  $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$

### 3.4 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

El tamaño de partícula se calculó en base a los datos de difracción, mediante la ecuación de Scherrer:

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

En donde  $t$  es el diámetro del cristal (en Angstroms),  $\lambda$  la longitud de onda de rayos X, y el ángulo de Bragg  $\theta_B$ . La línea aprovechada,  $B$ , es medida del ancho máximo del pico en la mitad la altura máxima y se obtiene de la fórmula de Warren:

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

Donde  $B$  es el ancho máximo medido en radianes a la mitad de la intensidad de la reflexión ubicada en  $2\theta$  [17].

### 3.5 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

Los espectros de UV-Visible se obtuvieron de un espectrofotómetro HR4000 de Ocean Optics con fibra óptica, mediante el método de reflectancia difusa [53].

### 3.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HRTEM)

Las micrografías de HRTEM se obtuvieron de un microscopio electrónico JEOL modelo 2000

En el laboratorio central de microscopía electrónica del I.F. de la UNAM [70].



#### 4.1 SOLUCIÓN SÓLIDA DE $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ $0 \leq x \leq 1$

##### DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La figura 4.1 muestra los difractogramas de la evolución térmica de la síntesis de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  por el método de sol-gel, el gel se llevó a 100, 200, 300, 400, 500, 600 y  $700^\circ\text{C}$ , por 2 h respectivamente.

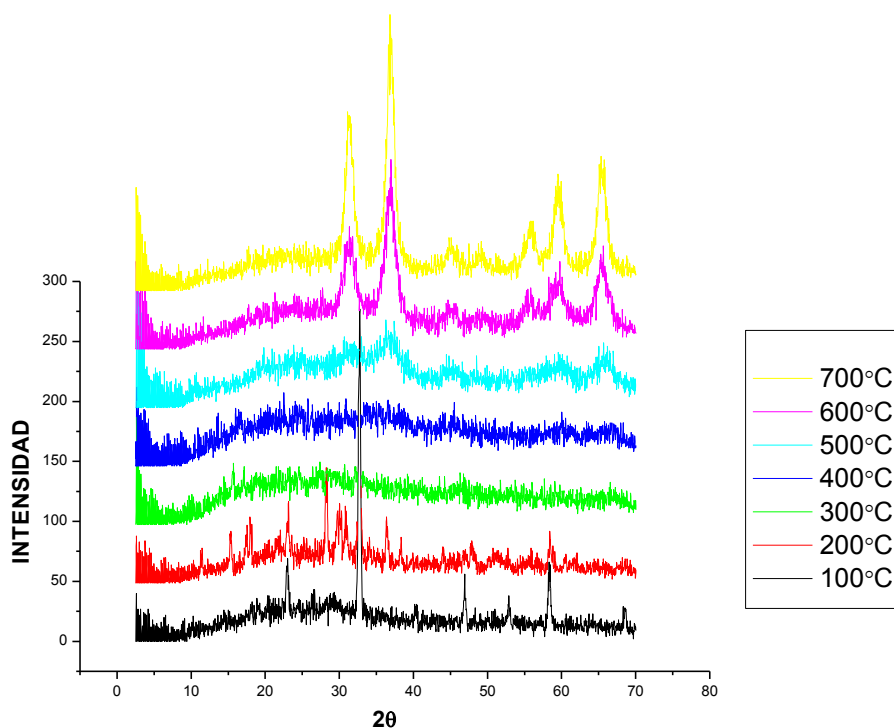


Figura 4.1 Difractogramas de evolución térmica del gel a diferentes temperaturas.

Se puede observar que a  $500^\circ\text{C}$  se inicia la formación de la fase espinela de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , a  $600^\circ\text{C}$  ya está formada y a  $700^\circ\text{C}$  las reflexiones dentro del difractograma están ya muy definidas.



La Figura 4.2 muestra el difractograma de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  llevado a  $700^\circ\text{C}$  por 2h, con su identificación respectiva.

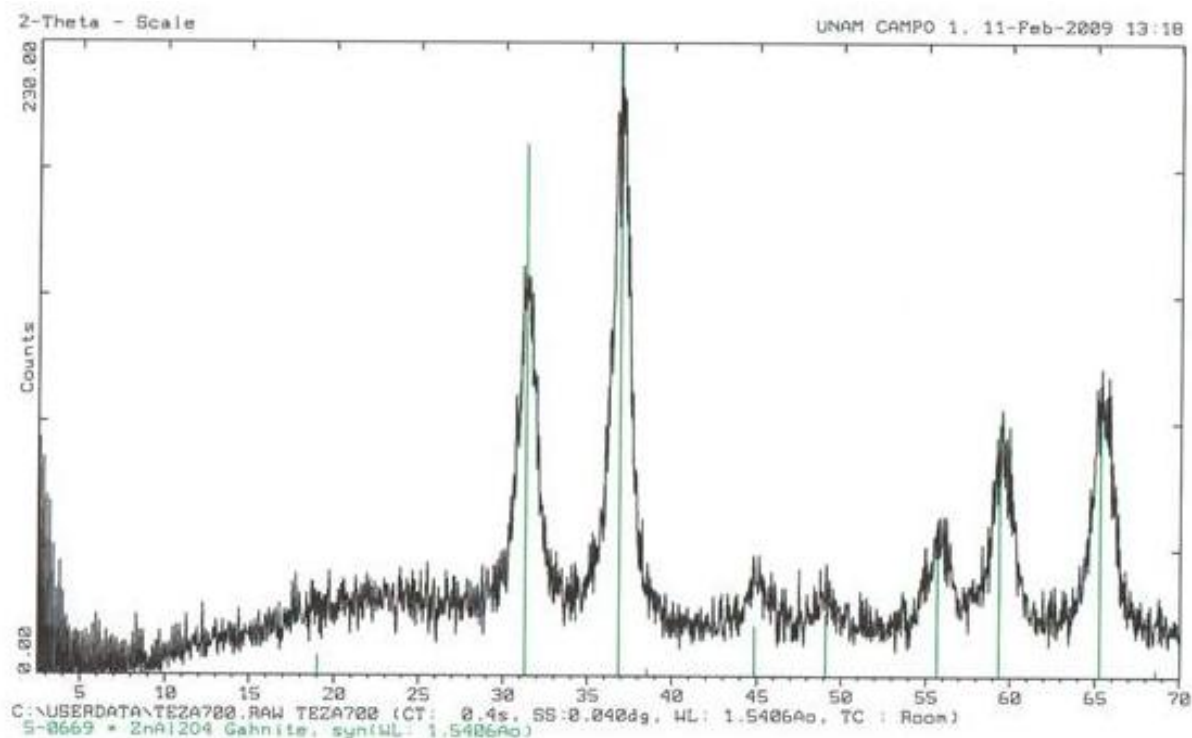


Figura 4.2 Difractograma de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  a  $700^\circ\text{C}$

Se puede observar una fase única que corresponde al  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  es un polvo de color blanco, que presenta estructura de espinela, el cual se identificó con la tarjeta 5-0669 del JCPDF del banco de datos del difractómetro [71] que corresponde a una estructura cúbica centrada en las caras (espinela) con un grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  y parámetros de red  $8.0848 \text{ \AA}$ . Además se observa claramente que se encuentra en el régimen de nanoescala al presentar las reflexiones bastante ensanchadas.

Utilizando la ecuación de Scherrer, con esos datos de difracción se determinó un tamaño de  $3.7 \pm 1.2 \text{ nm}$ .



## 4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA LA SOLUCIÓN SÓLIDA: $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$ $0 \leq x \leq 1$

La figura 4.3 muestra los difractogramas de  $(Zn_{0.8}Co_{0.2})Al_2O_4$ ,  $(Zn_{0.6}Co_{0.4})Al_2O_4$ ,  $(Zn_{0.4}Co_{0.6})Al_2O_4$ ,  $(Zn_{0.2}Co_{0.8})Al_2O_4$  y  $CoAl_2O_4$ .

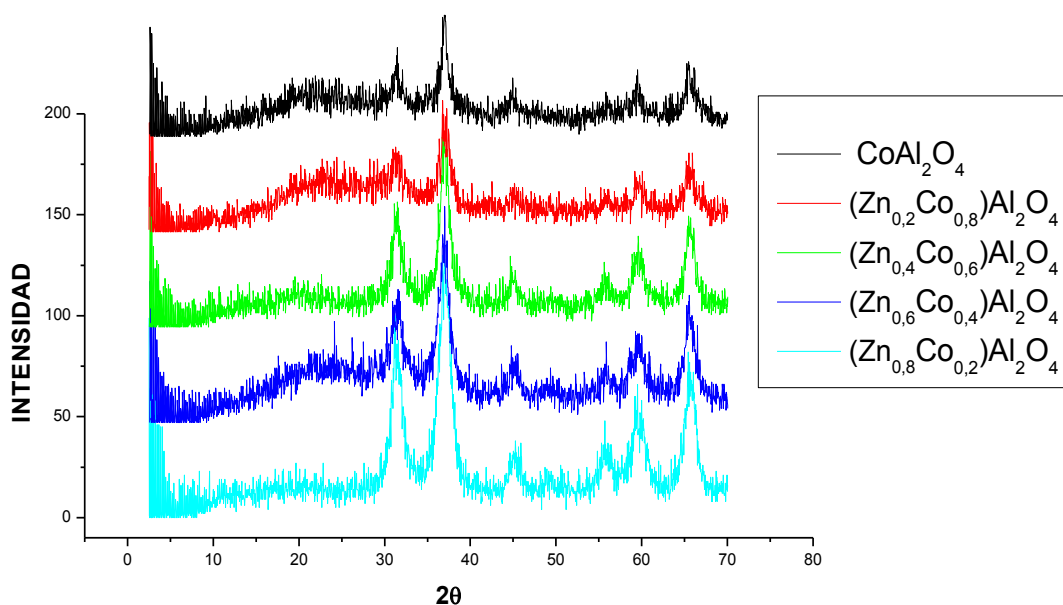


Fig. 4.3 Soluciones sólidas de  $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$   $0 \leq x \leq 1$

La temperatura de síntesis de las soluciones sólidas fue también de  $700^\circ C$ , se identificaron las primeras muestras como  $ZnAl_2O_4$ , la técnica de difracción de rayos X no identifica las bajas concentraciones de  $Co^{2+}$ , sin embargo se observan cambios en el color.



Los primeros difractogramas de  $(Zn_{0.8}Co_{0.2})Al_2O_4$ ,  $(Zn_{0.6}Co_{0.4})Al_2O_4$  y  $(Zn_{0.4}Co_{0.6})Al_2O_4$  se identificaron como  $ZnAl_2O_4$  en fase única este es un ejemplo de éstos difractogramas como en la figura 4.4, al aumentar la concentración de  $(Zn_{0.2}Co_{0.8})Al_2O_4$  y  $CoAl_2O_4$  este último se logró identificar como se muestra en la Figura 4.5.

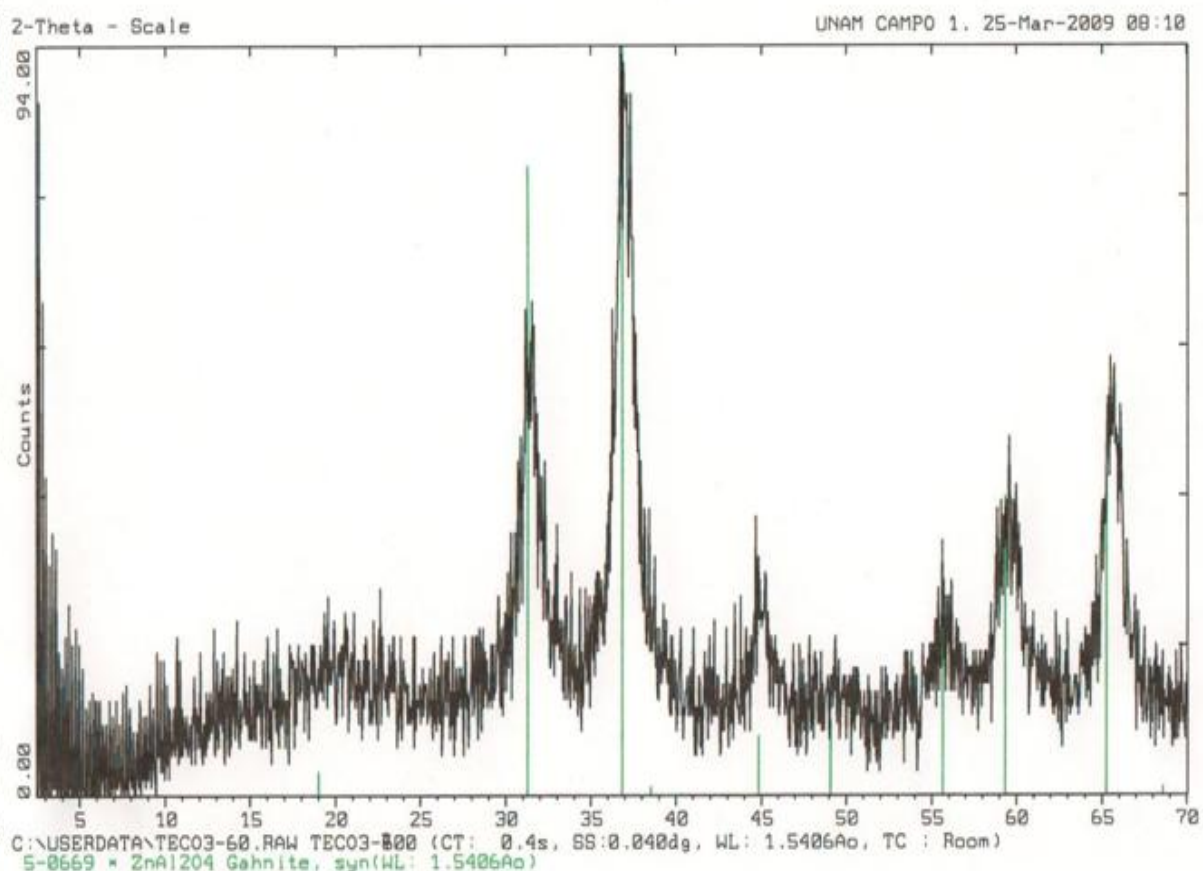


Figura 4.4 Difractograma de  $(Zn_{0.4}Co_{0.6})Al_2O_4$

Este compuesto se puede identificar con la tarjeta 5-0669 que corresponde al  $ZnAl_2O_4$ . Debido a que la técnica de difracción de rayos X no identifica las bajas concentraciones de  $Co^{2+}$ .



La Figura 4.5 muestra el difractograma del compuesto  $CoAl_2O_4$ .

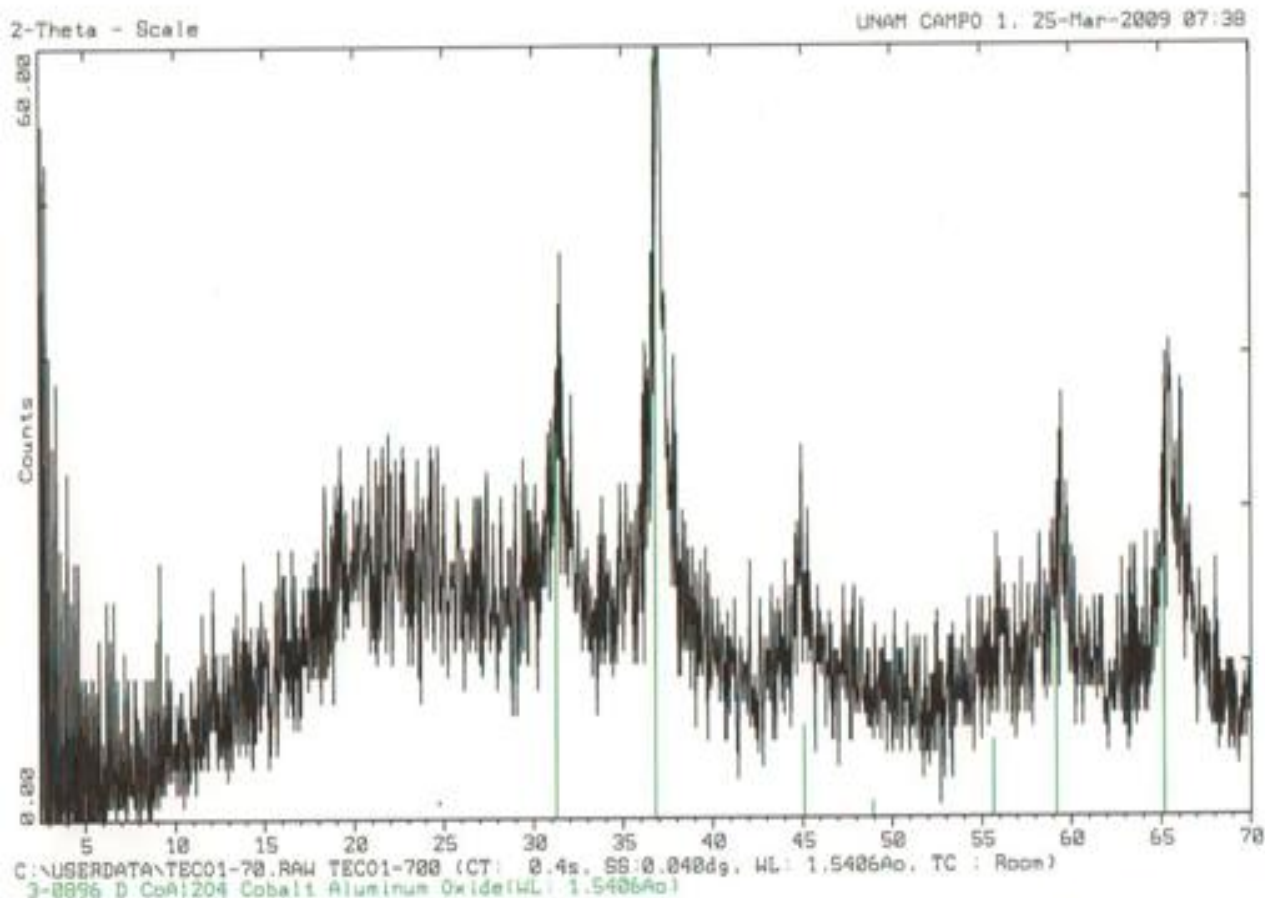


Figura 4.5 Difractograma de  $CoAl_2O_4$

Se puede identificar con la tarjeta No. 3-0896 que presenta también estructura de espinela del JCPDF del banco de datos del difractómetro [71] que corresponde a una estructura cúbica centrada en las caras (espinela) con un grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  y parámetros de red  $8.086 \text{ \AA}$ . Además se observa claramente que se encuentra en el régimen de nanoescala al presentar las reflexiones bastante ensanchadas.



La estructura de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  es una espinela de tipo normal en donde los iones  $\text{Zn}^{2+}$  se ubican en sitios tetraédricos y los iones  $\text{Al}^{3+}$  se ubican en sitios octaédricos, esta es una espinela de color blanco. Su espectro UV-Vis se muestra en la Figura 4.6

La Figura 4.6 muestra el espectro UV-Vis obtenido por el método de reflectancia difusa para este compuesto, el zinc aluminato.

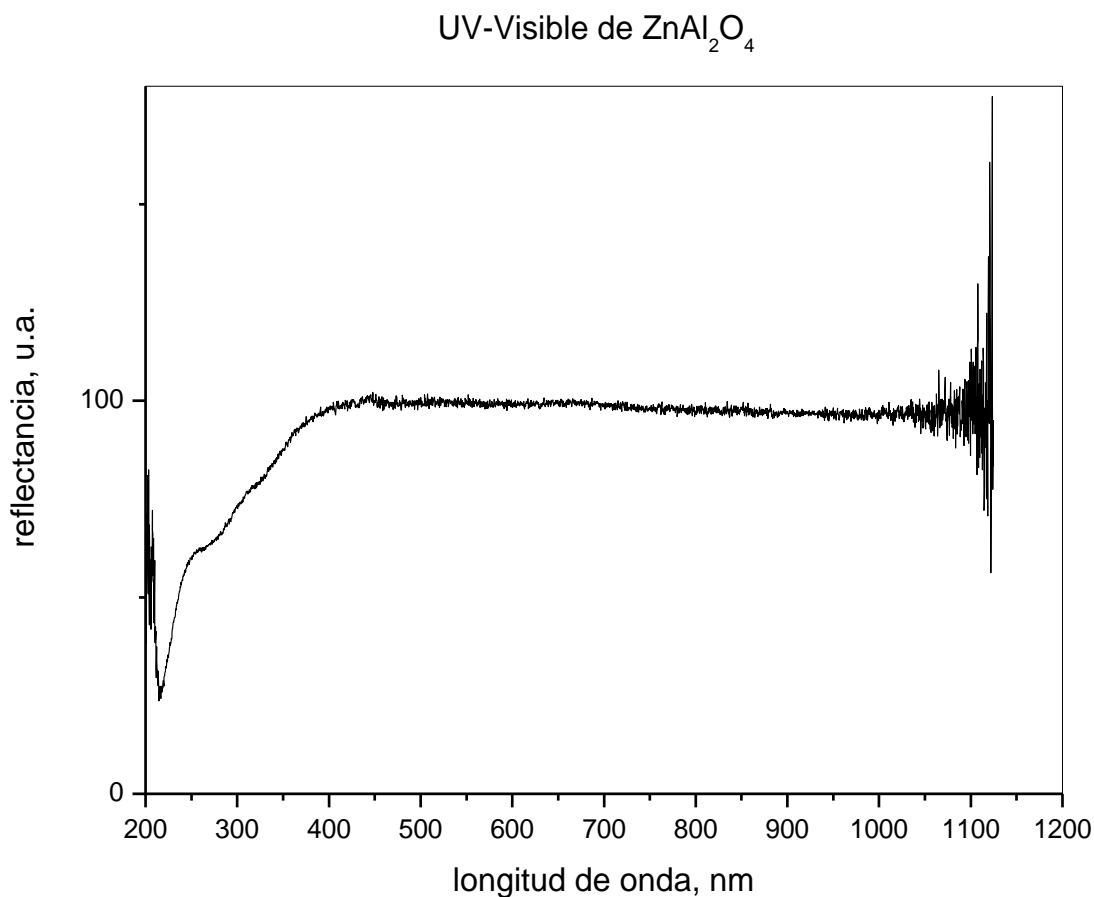


Figura 4.6 Espectro UV-Vis de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

Se observa que presenta reflexión constante en los dos regiones del espectro en UV (200 - 400 nm) y en visible (400-700 nm), lo anterior es claro por ser un polvo de





color blanco. Además el catión que presentaría color sería el  $Zn^{2+}$  pero este presenta configuración electrónica  $3d^{10}$  lo que le impide presentar bandas de absorción en visible.

La estructura del  $ZnAl_2O_4$  se comporta como una estructura anfitrión que puede alojar dentro de su celda unitaria cationes de metales de transición, formando soluciones sólidas sustitucionales en nuestro caso, del tipo  $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$  al presentar radios iónicos similares el  $Zn^{2+}$  y el  $Co^{2+}$  y que son de 0.74 y 0.72 Å respectivamente.

Todas las soluciones sólidas de  $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$  presentaron cambios en el color, Desde el blanco para  $x=0$ , pasando por café hasta gris oscuro.

Los tamaños de partícula y colores para las soluciones sólidas  $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$  preparadas se presentan en la tabla 4.1

Tabla 4.1 Tamaño de partícula y colores para las soluciones sólidas  $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$

$(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$	TAMAÑO DE PARTÍCULA (nm)	COLOR
$(Zn_{0.8}Co_{0.2})Al_2O_4$	$3.62147 \pm 1.2$	Café claro
$(Zn_{0.6}Co_{0.4})Al_2O_4$	$3.90439 \pm 1.2$	Café
$(Zn_{0.4}Co_{0.6})Al_2O_4$	$3.27798 \pm 1.2$	Gris oscuro
$(Zn_{0.2}Co_{0.8})Al_2O_4$	$5.45925 \pm 1.2$	Gris oscuro
$CoAl_2O_4$	$5.53076 \pm 1.2$	Gris oscuro
$ZnAl_2O_4$	$3.7481 \pm 1.2$	Blanco

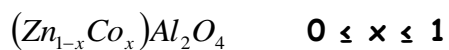


## ESPECTROSCOPIA DE UV-VISIBLE

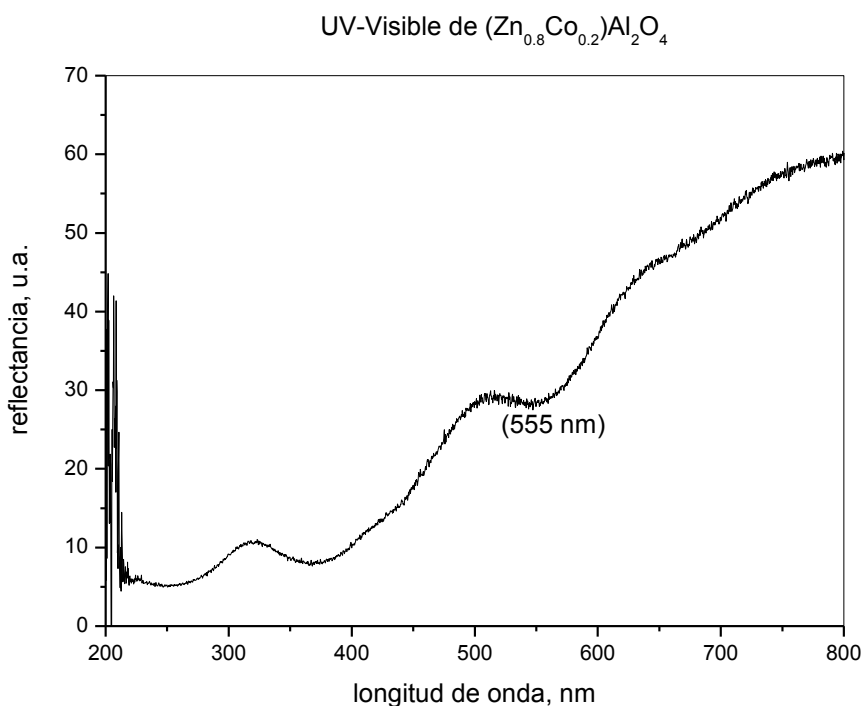
Los espectros de reflectancia difusa se obtuvieron para un intervalo de longitud de onda comprendido entre 200 y 800 nm. Se caracterizan por presentar anchos de banda visible y en la región ultravioleta, con máximos que dependen del metal de transición, así como de los ligandos y son influidos fuertemente por factores ambientales. La manera que se originan estos espectros se debe a transiciones de electrones entre los orbitales que se encuentran desocupados y se le llaman 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 luz a una cierta longitud de onda. Los iones de los metales de transición:  $\text{Co}^{2+}$  ( $d^7$ ) y  $\text{Cr}^{3+}$  ( $d^3$ ), se caracterizan por ser coloreados al estar en centros de sitios octaédricos y tetraédricos, producen fuertes campos cristalinos. Estos iones son los causantes del color [51].



### 4.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE PARA LA SOLUCIÓN SÓLIDA:



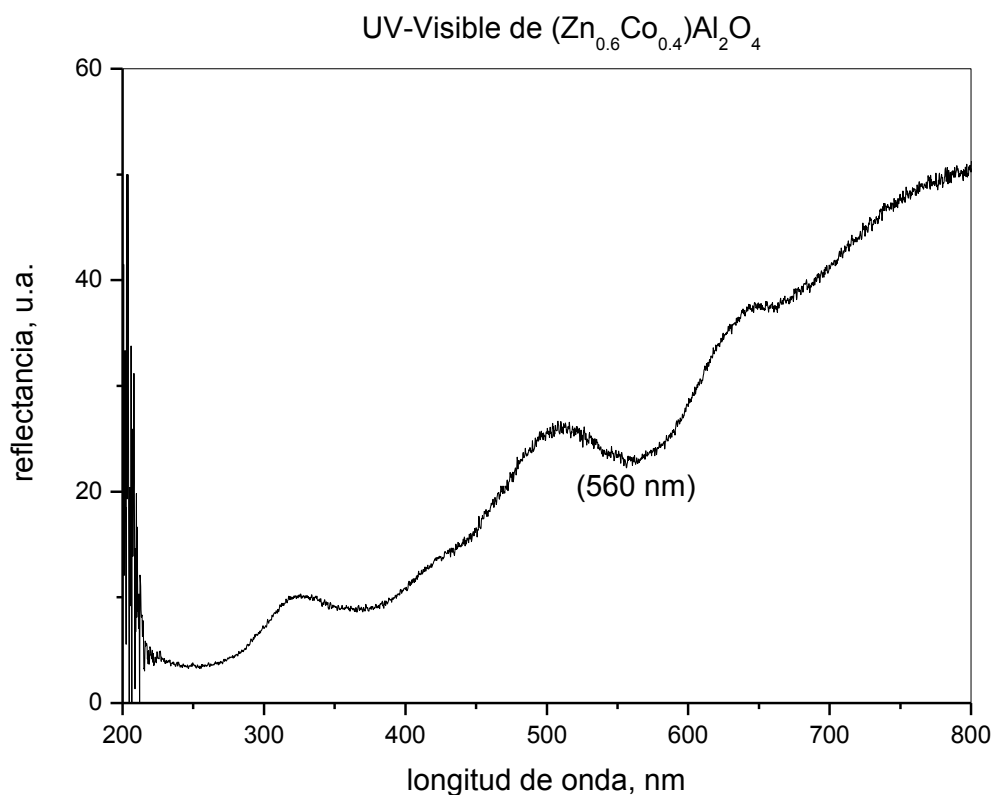
La figura 4.7 muestra el espectro UV-Visible de  $(Zn_{0.8}Co_{0.2})Al_2O_4$ . Se observa una banda de absorción ubicada en 555 nm, que corresponde a una transición electrónica de  $Co^{2+} : {}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$  en sitios tetraédricos.



La figura 4.7 muestra el espectro UV-Visible de  $(Zn_{0.8}Co_{0.2})Al_2O_4$



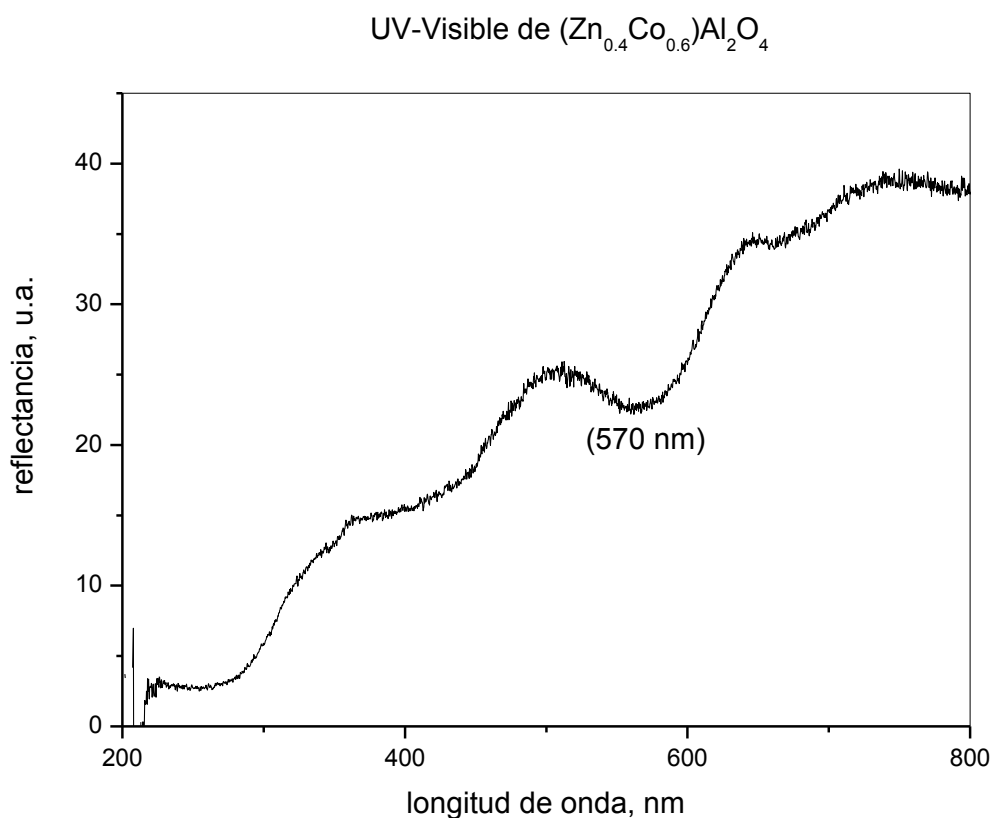
La figura 4.8 muestra el espectro UV-Visible de  $(Zn_{0.6}Co_{0.4})Al_2O_4$ . Se observa una banda de absorción ubicada en 560 nm, que corresponde a una transición electrónica de  $Co^{2+} : ^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4P)$  en sitios tetraédricos.



La figura 4.8 muestra el espectro UV-Visible de  $(Zn_{0.6}Co_{0.4})Al_2O_4$



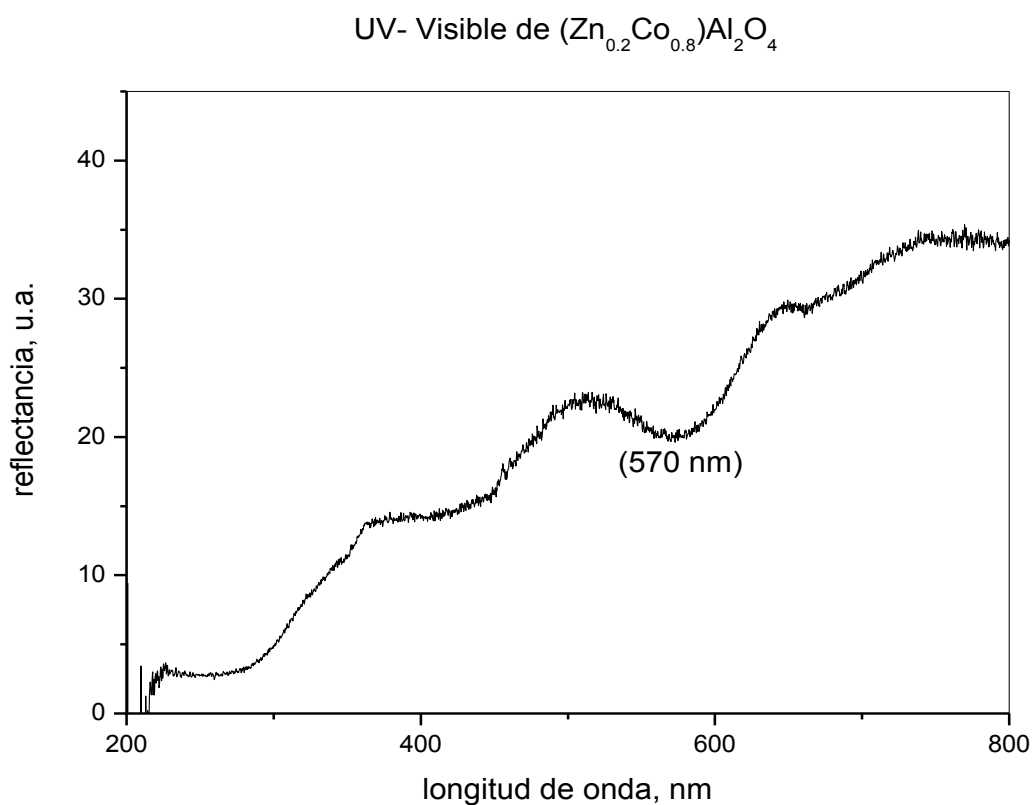
La figura 4.9 muestra el espectro UV-Visible de  $(Zn_{0.4}Co_{0.6})Al_2O_4$ . Se observa una banda de absorción ubicada en 570 nm, que corresponde a una transición electrónica de  $Co^{2+} : ^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4P)$  en sitios tetraédricos.



La figura 4.9 muestra el espectro UV-Visible de  $(Zn_{0.4}Co_{0.6})Al_2O_4$



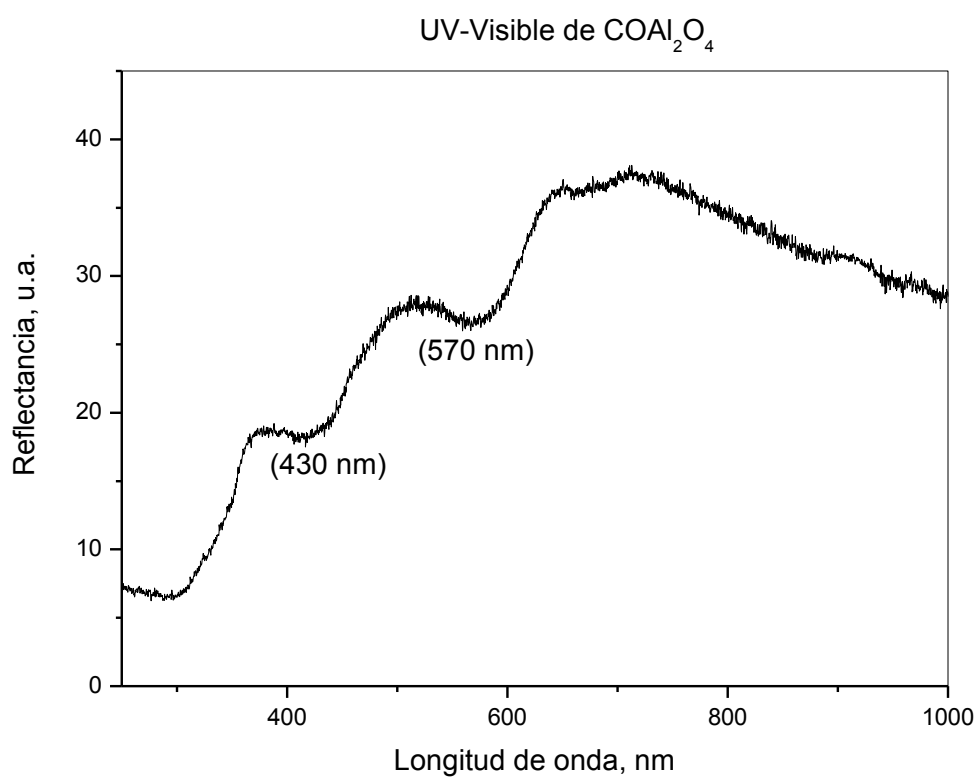
La figura 4.10 muestra el espectro UV-Visible de  $(Zn_{0.2}Co_{0.8})Al_2O_4$ . Se observa una banda de absorción ubicada en 570 nm, que corresponde a una transición electrónica de  $Co^{2+} : ^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4P)$  en sitios tetraédricos.



La figura 4.10 muestra el espectro UV-Visible de  $(Zn_{0.2}Co_{0.8})Al_2O_4$



La figura 4.11 muestra el espectro UV-Visible de  $CoAl_2O_4$ . Se observan dos bandas de absorción ubicadas en 430 nm y 570 nm, que corresponden a las transiciones electrónicas de  $Co^{2+} : {}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$  y  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$  en sitios tetraédricos.



La figura 4.11 muestra el espectro UV-Visible de  $CoAl_2O_4$ .



#### 4.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA LA SOLUCIÓN SÓLIDA: $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$ $0 \leq x \leq 2$

La figura 4.12 muestra los difractogramas de  $Zn(Al_{1.6}Cr_{0.4})O_4$ ,  $Zn(Al_{1.2}Cr_{0.8})O_4$ ,  $Zn(Al_{0.8}Cr_{1.2})O_4$ ,  $Zn(Al_{0.4}Cr_{1.6})O_4$  y  $ZnCr_2O_4$ .

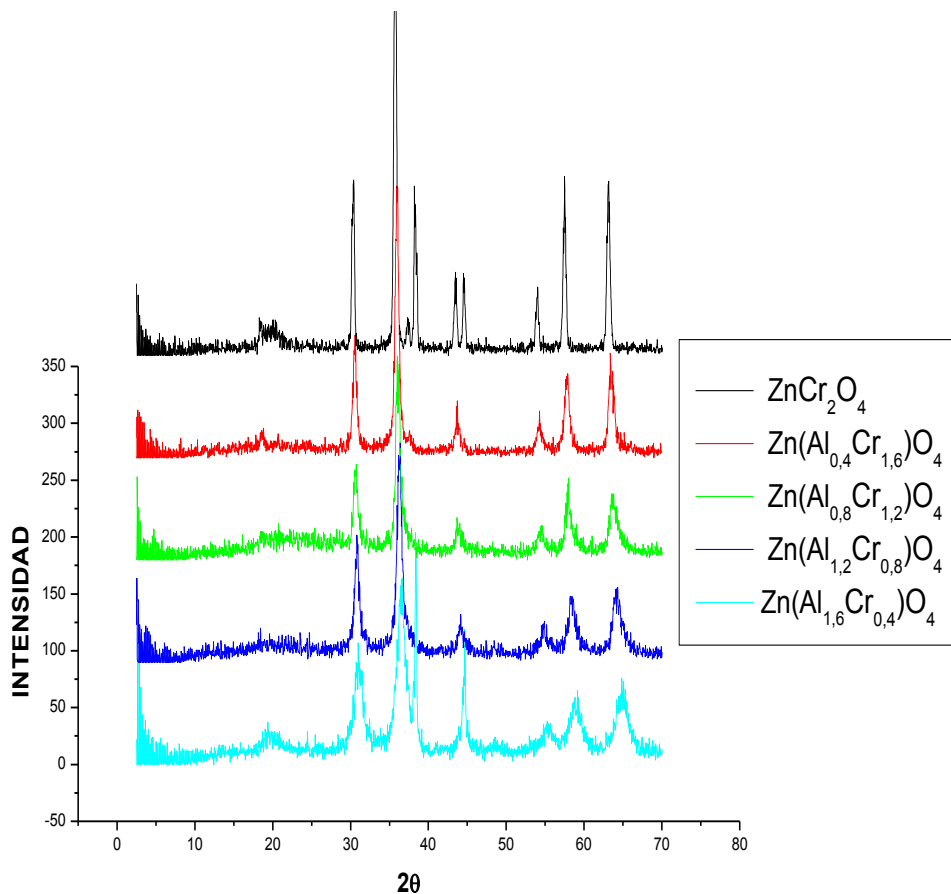


Fig. 4.12 Soluciones sólidas de  $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$   $0 \leq x \leq 2$

La temperatura de síntesis de las soluciones sólidas fue también de  $700^\circ\text{C}$ . El difractograma  $Zn(Al_{1.6}Cr_{0.4})O_4$  se identificó como  $ZnAl_2O_4$  en fase única como se muestra en la fig. 4.13, al aumentar la concentración de  $Zn(Al_{1.2}Cr_{0.8})O_4$ ,





$Zn(Al_{0.8}Cr_{1.2})O_4$ ,  $Zn(Al_{0.4}Cr_{1.6})O_4$  y  $ZnCr_2O_4$  se logró identificar los iones  $Cr^{3+}$  sin embargo se observaron cambios en el color.

La Figura 4.13 muestra el difractograma  $Zn(Al_{1.6}Cr_{0.4})O_4$  con su identificación respectiva.

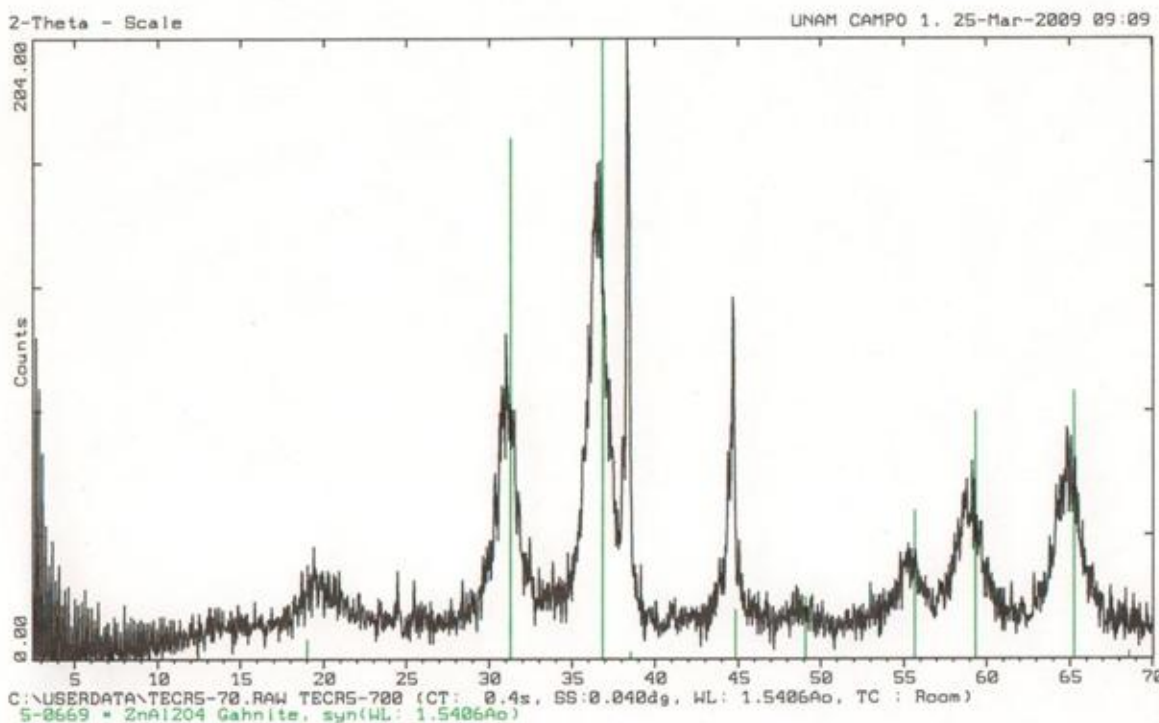


Figura 4.13 muestra el difractograma  $Zn(Al_{1.6}Cr_{0.4})O_4$

Se puede identificar con la tarjeta 5-0669 que corresponde al  $ZnAl_2O_4$ . A medida que va aumentando la concentración se logra identificar los iones  $Cr^{3+}$  como se observa en la fig. 4.14.



La Figura 4.14 muestra el difractograma del compuesto  $ZnCr_2O_4$ .

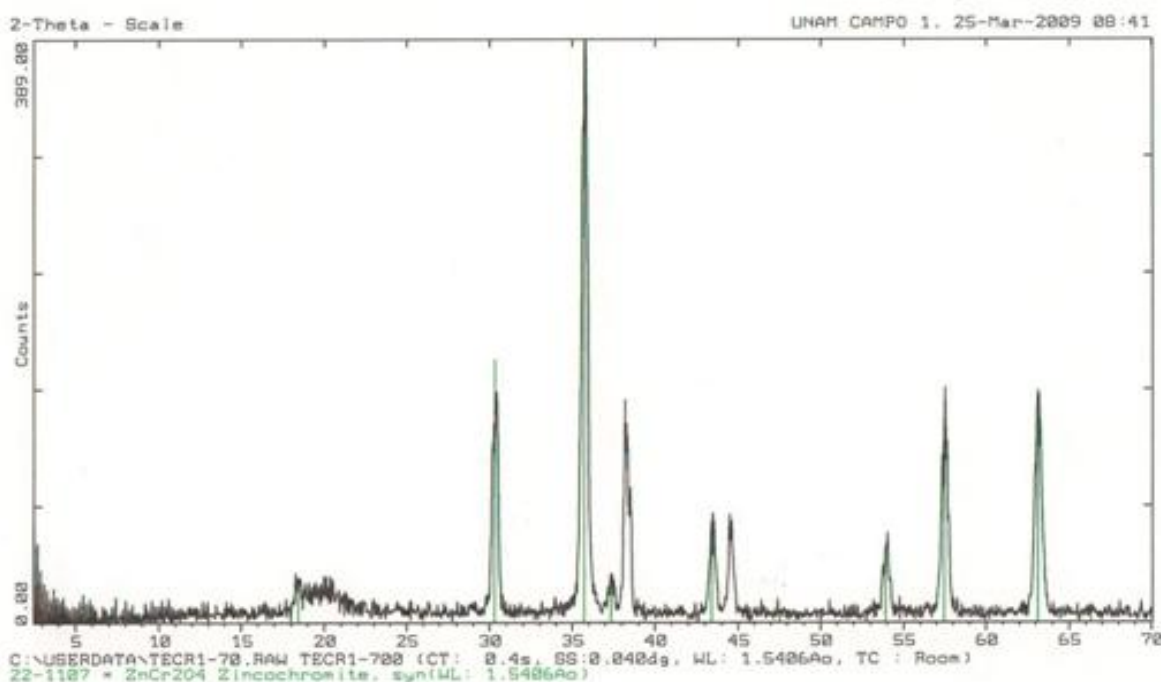


Figura 4.14 muestra el difractograma del compuesto  $ZnCr_2O_4$

Se puede identificar con la tarjeta No. 22-1107 que presenta también estructura de espinela del JCPDF del banco de datos del difractómetro [71] que corresponde a una estructura cúbica centrada en las caras (espinela) con un grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  y parámetros de red  $8.3275 \text{ \AA}$ . Además se observa claramente que se encuentra en el régimen de nanoescala al presentar las reflexiones bastante definidas.

La estructura de  $ZnAl_2O_4$  se comporta como una estructura anfitriona que puede alojar dentro de su celda unitaria cationes de metales de transición, formando soluciones sólidas sustitucionales del tipo  $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$  al presentar radios iónicos similares el  $Al^{3+}$  y el  $Cr^{3+}$  y que son de  $0.675$  y  $0.755 \text{ \AA}$  respectivamente.



Todas las soluciones sólidas de  $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$  presentaron cambios en el color, desde el blanco para  $x=0$ , pasando por azul hasta verde oscuro.

Los tamaños de partícula y colores para las soluciones sólidas  $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$  preparadas se presentan en la tabla 4.2

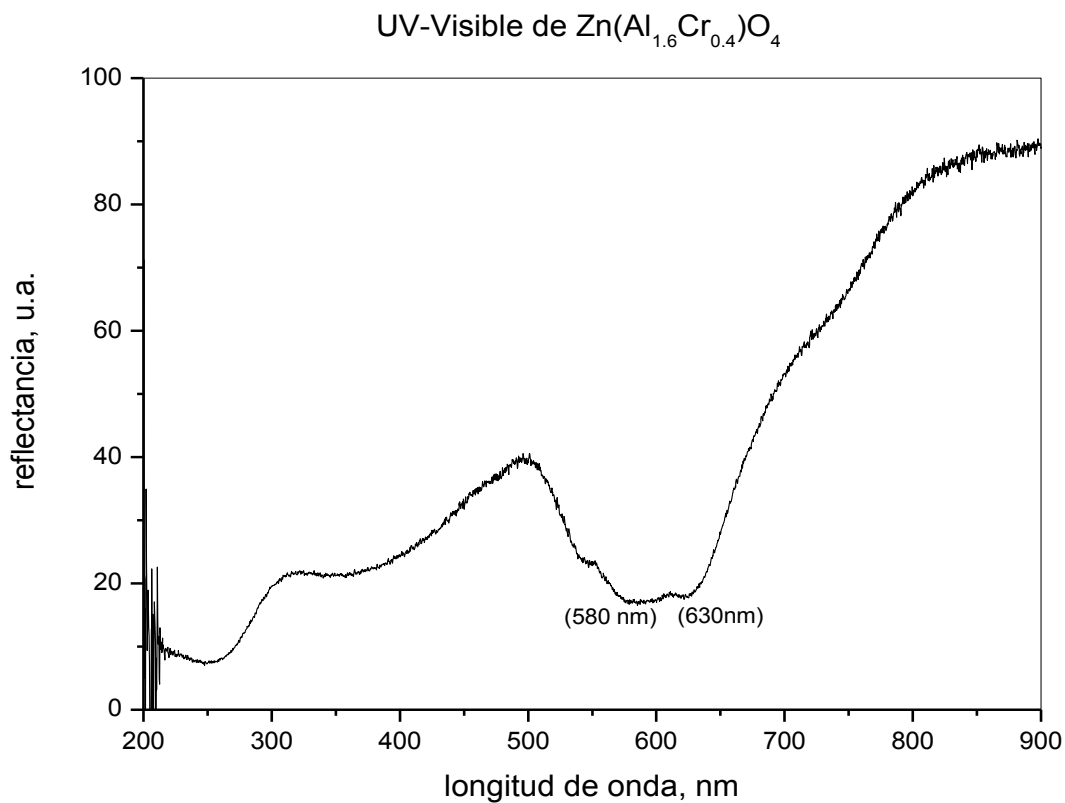
Tabla 4.2 Tamaño de partícula y colores para las soluciones sólidas  $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$

$Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$	TAMAÑO DE PARTÍCULA (nm)	COLOR
$Zn(Al_{1.6}Cr_{0.4})O_4$	$3.81436 \pm 1.2$	Azul
$Zn(Al_{1.2}Cr_{0.8})O_4$	$4.27797 \pm 1.2$	Verde
$Zn(Al_{0.8}Cr_{1.2})O_4$	$5.09737 \pm 1.2$	Verde oscuro
$Zn(Al_{0.4}Cr_{1.6})O_4$	$10.3233 \pm 1.2$	Verde oscuro
$ZnCr_2O_4$	$10.41320 \pm 1.2$	Verde oscuro
$ZnAl_2O_4$	$3.7481 \pm 1.2$	Blanco



#### 4.5 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE PARA LA SOLUCIÓN SÓLIDA: $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$ $0 \leq x \leq 2$

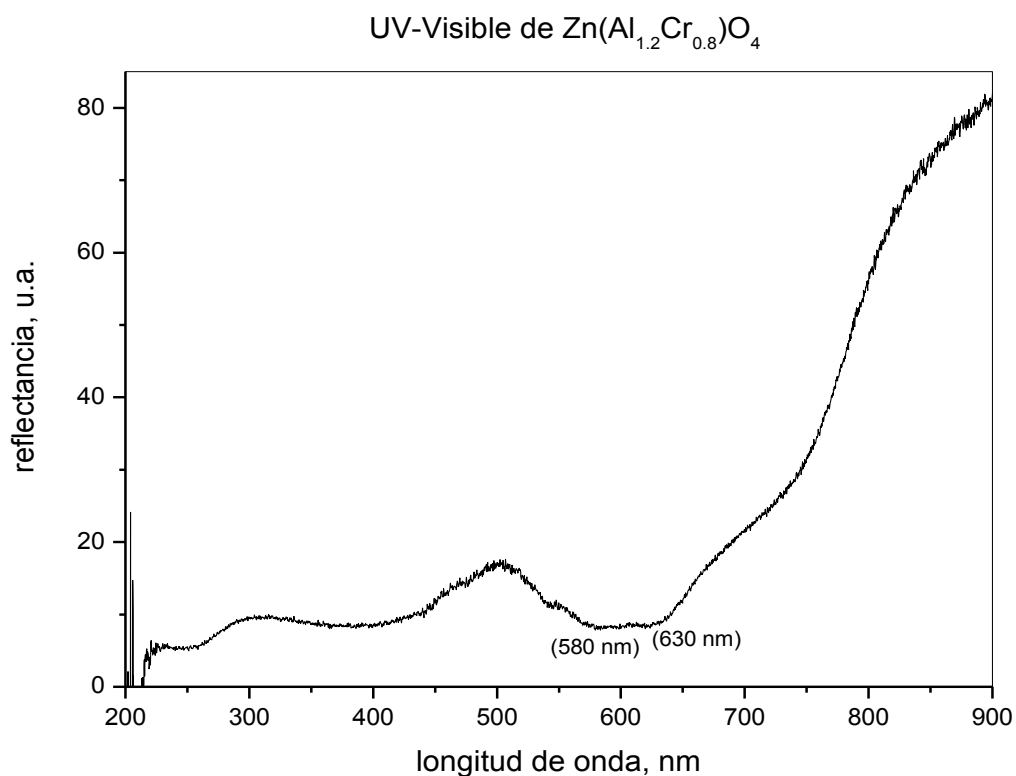
La figura 4.15 muestra el espectro UV-Visible de  $Zn(Al_{1.6}Cr_{0.4})O_4$ . Se observan dos bandas de absorción ubicadas en 580 nm y 630 nm, que corresponden a las transiciones electrónicas de  $Cr^{3+} : ^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$  y  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$  en sitios octaédricos.



La figura 4.15 muestra el espectro UV-Visible de  $Zn(Al_{1.6}Cr_{0.4})O_4$ .



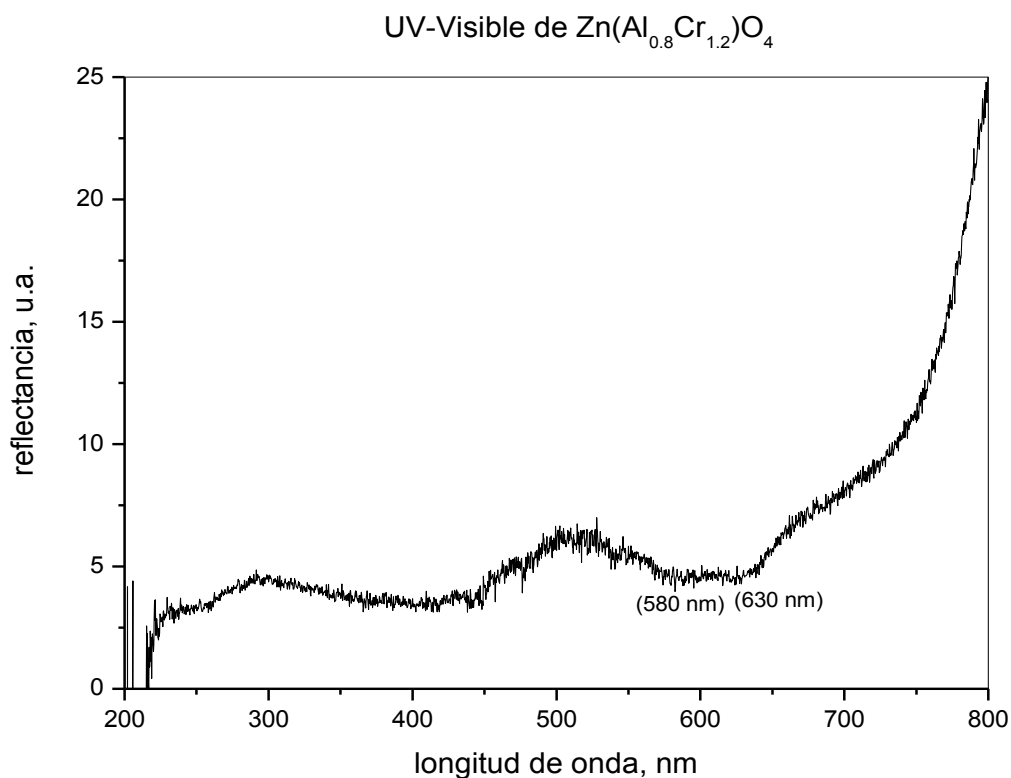
La figura 4.16 muestra el espectro UV-Visible de  $Zn(Al_{1.2}Cr_{0.8})O_4$ . Se observan dos bandas de absorción ubicadas en 580 nm y 630 nm, que corresponden a las transiciones electrónicas de  $Cr^{3+} : {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  y  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  en sitios octaédricos.



La figura 4.16 muestra el espectro UV-Visible de  $Zn(Al_{1.2}Cr_{0.8})O_4$ .



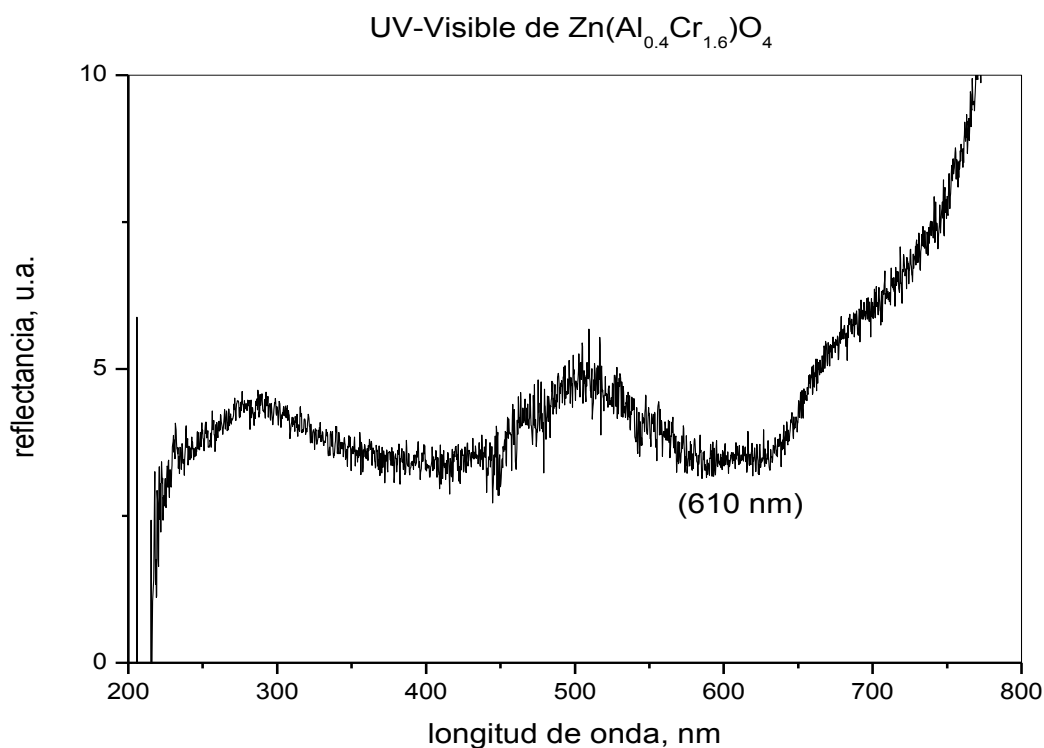
La figura 4.17 muestra el espectro UV-Visible de  $Zn(Al_{0.8}Cr_{1.2})O_4$ . Se observan dos bandas de absorción ubicadas en 580 nm y 630 nm, que corresponden a las transiciones electrónicas de  $Cr^{3+} : {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  y  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  en sitios octaédricos.



La figura 4.17 muestra el espectro UV-Visible de  $Zn(Al_{0.8}Cr_{1.2})O_4$ .



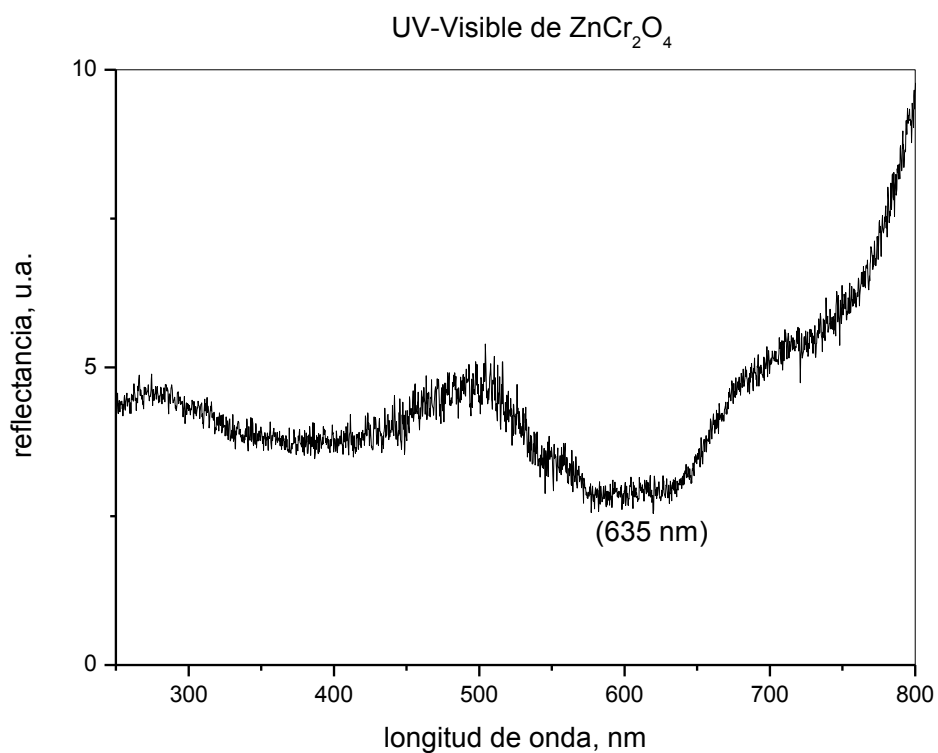
La figura 4.18 muestra el espectro UV-Visible de  $Zn(Al_{0.4}Cr_{1.6})O_4$ . Se observa una banda de absorción ubicada en 610 nm, que corresponde a una transición electrónica de  $Cr^{3+} : ^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$  en sitios octaédricos.



La figura 4.18 muestra el espectro UV-Visible de  $Zn(Al_{0.4}Cr_{1.6})O_4$ .



La figura 4.19 muestra el espectro UV-Visible de  $ZnCr_2O_4$ . Se observa una banda de absorción ubicada en 635 nm, que corresponde a una transición electrónica de  $Cr^{3+} : ^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$  en sitios octaédricos.



La figura 4.19 muestra el espectro UV-Visible de  $ZnCr_2O_4$ .





#### 4.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La figura 4.20 muestra una micrografía electrónica de barrido de  $(Zn_{0.6}Co_{0.4})Al_2O_4$  a  $700^{\circ}C$  preparada por la ruta de síntesis de sol-gel.

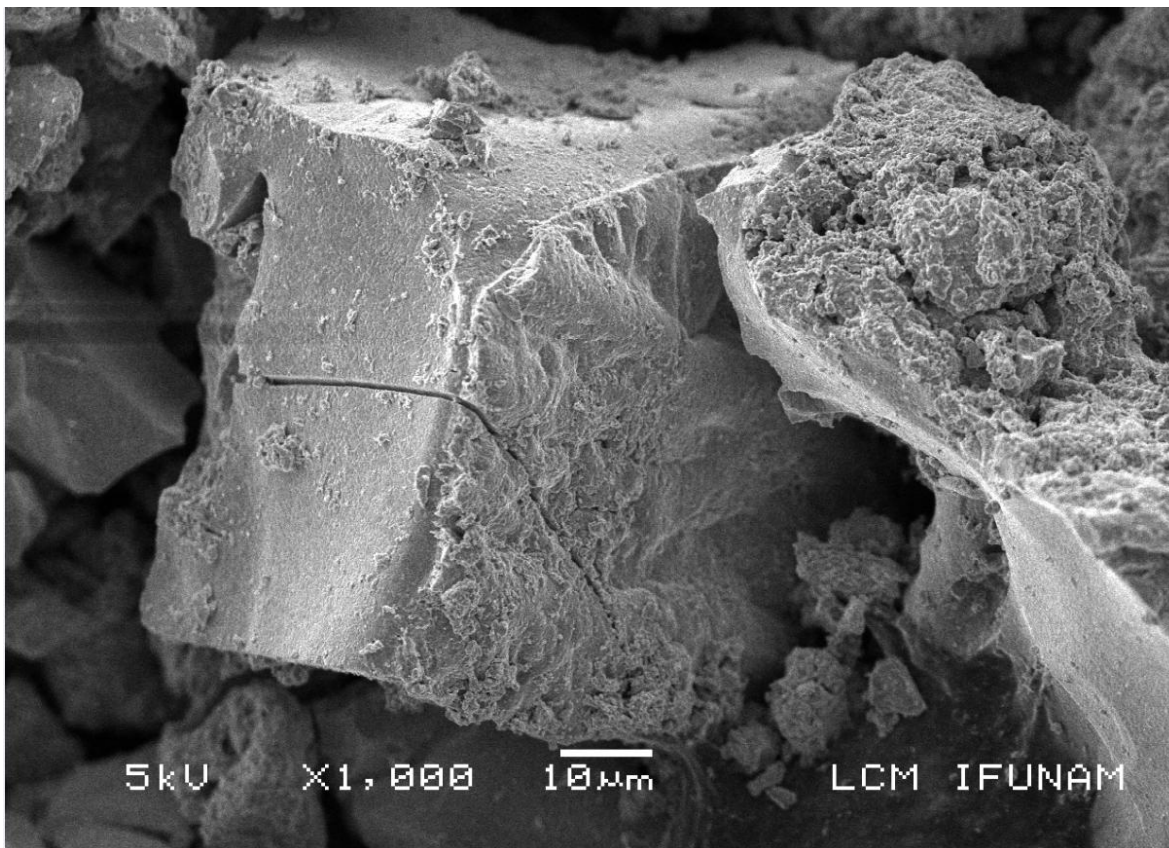


Fig. 4.20 Micrografía (SEM) de  $(Zn_{0.6}Co_{0.4})Al_2O_4$  a  $700^{\circ}C$

Se observa una partícula muy grande formada por aglomeración de nanopartículas.



La figura 4.21 muestra una micrografía electrónica de barrido de  $Zn(Al_{0.4}Cr_{1.6})O_4$  a  $700^{\circ}C$  preparada por la ruta de síntesis de sol-gel.

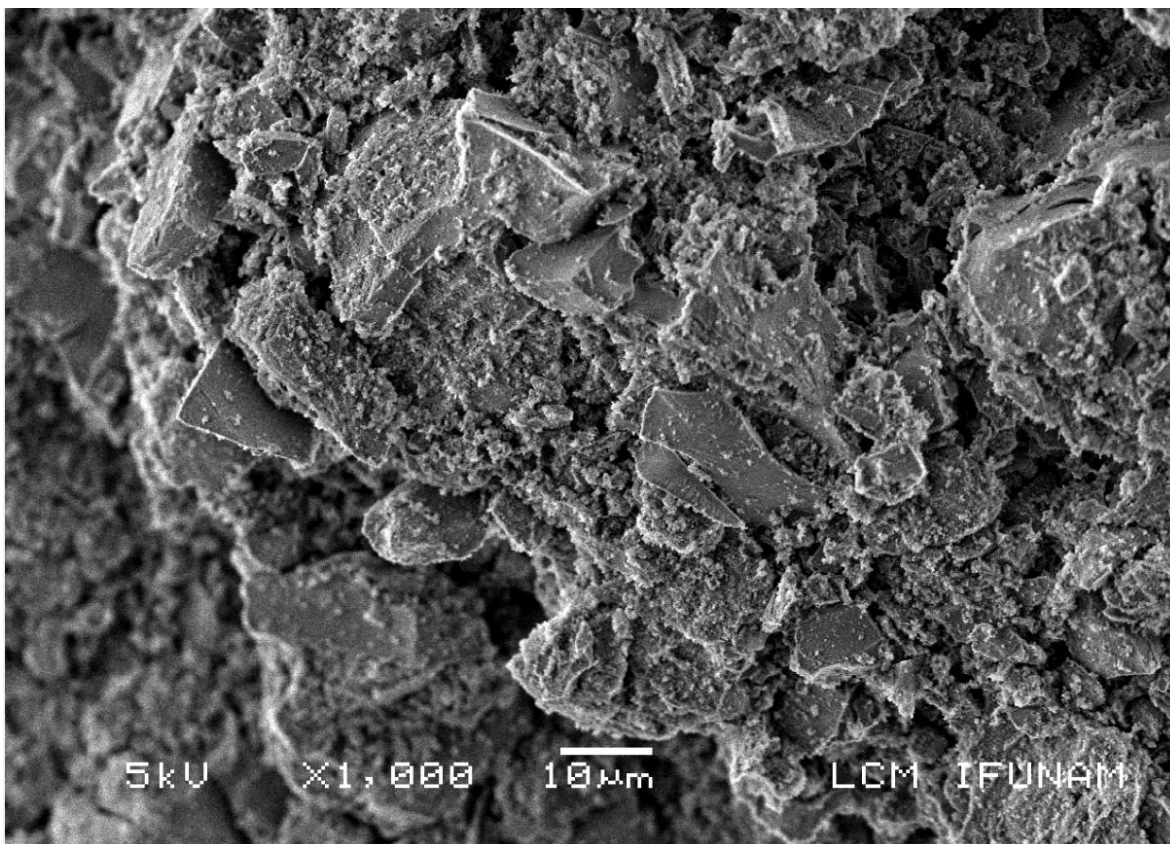


Fig. 4.21 Micrografía (SEM) de  $Zn(Al_{0.4}Cr_{1.6})O_4$  a  $700^{\circ}C$

Se observan láminas formadas por aglomerados de nanopartículas.



#### 4.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN

La figura 4.22 muestra una micrografía electrónica de alta resolución de  $(Zn_{0.6}Co_{0.4})Al_2O_4$  a  $700^{\circ}C$  preparada por la ruta de síntesis de sol-gel.

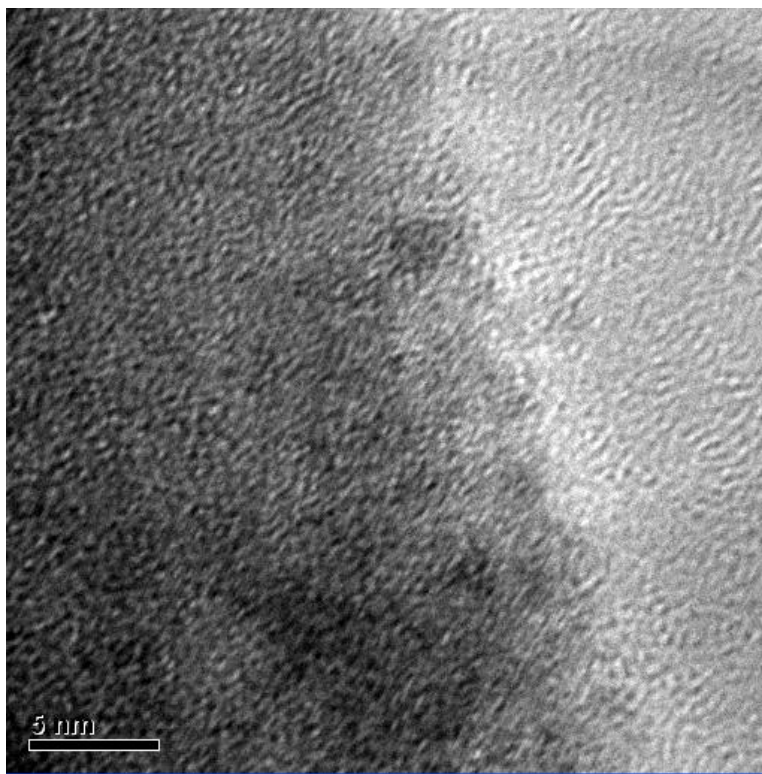


Fig. 4.22 Micrografía (HRTEM) de  $(Zn_{0.6}Co_{0.4})Al_2O_4$  nanoestructurado a  $700^{\circ}C$

Se aprecian tamaños de partícula aproximados a 2.5 nm, el cual está cercano al determinado con la ecuación de Scherrer que es de  $3.9 \pm 1.2$  nm.



La figura 4.23 muestra una micrografía electrónica de alta resolución de  $Zn(Al_{0.4}Cr_{1.6})O_4$  a  $700^{\circ}C$  preparada por la ruta de síntesis de sol-gel.

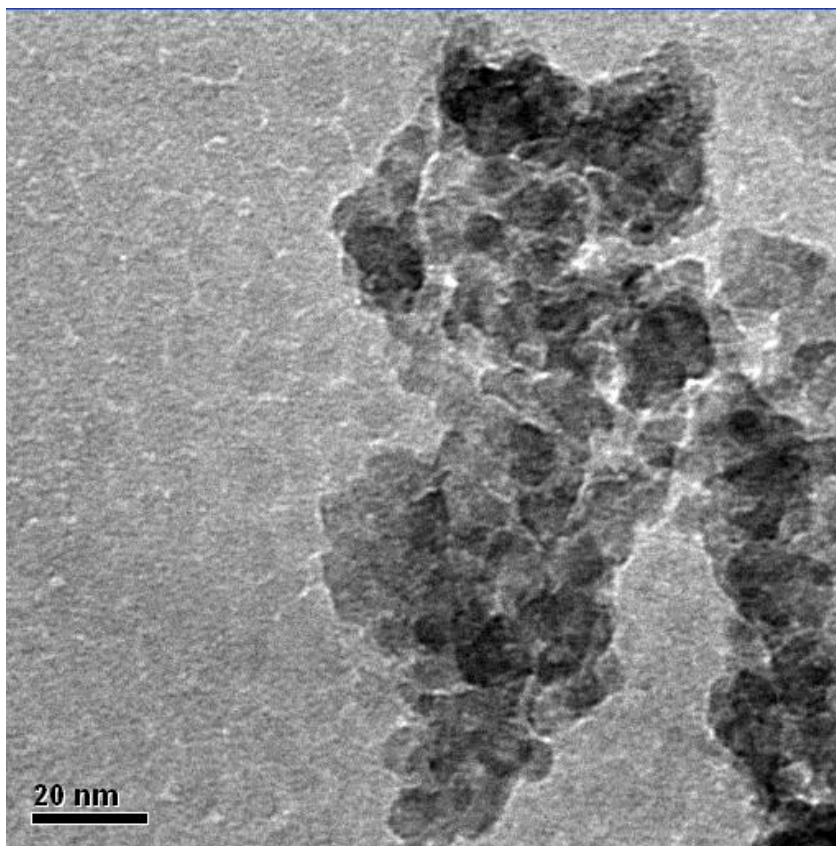


Fig. 4.23 Micrografía (HRTEM) de  $Zn(Al_{0.4}Cr_{1.6})O_4$  nanoestructurado a  $700^{\circ}C$

Se aprecian tamaños de partícula aproximados a 10 nm, similares a los obtenidos mediante la ecuación de Scherrer que es  $10.3 \pm 1.2$  nm.



#### 4.8 ESTABILIDAD TÉRMICA DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS DE $(Zn_{0.8}Co_{0.2})Al_2O_4$ Y $Zn(Al_{1.6}Cr_{0.4})O_4$

Se realizó la estabilidad térmica para las soluciones sólidas de  $(Zn_{0.8}Co_{0.2})Al_2O_4$  y  $Zn(Al_{1.6}Cr_{0.4})O_4$ , presentaron una estabilidad térmica hasta  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ya que no sufrieron cambios en su estructura (espinela), como se muestra en los siguientes gráficos, en base a esto se pueden utilizar como pigmentos para porcelana ya que estos productos requieren para su proceso de manufactura altas temperaturas, arriba de  $1100^{\circ}\text{C}$ .

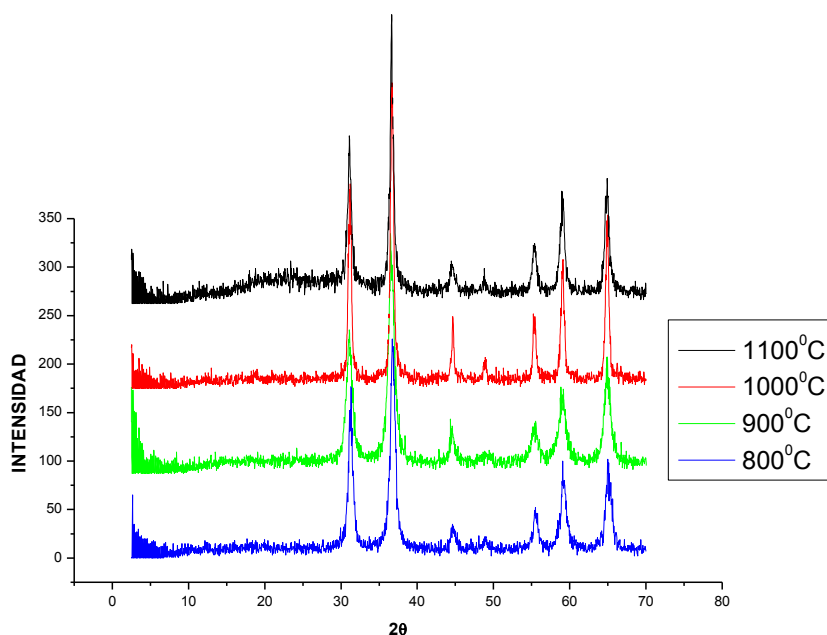


Fig. 4.24 Estabilidad Térmica  $(Zn_{0.8}Co_{0.2})Al_2O_4$

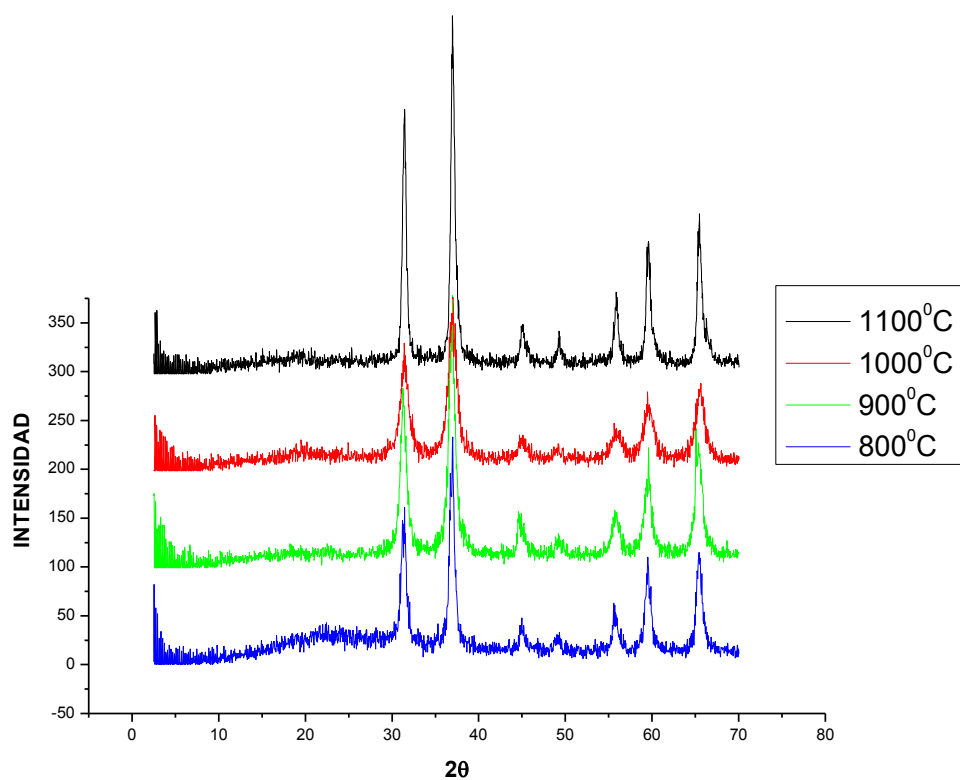


Fig. 4.25 Estabilidad Térmica  $Zn(Al_{1.6}Cr_{0.4})O_4$



## CONCLUSIONES

- ❖ El zinc aluminato ( $ZnAl_2O_4$ ) se comporta como una estructura anfitriona que puede alojar dentro de su celda unitaria cationes de metales de transición, formando soluciones sólidas sustitucionales, en nuestro caso, del tipo  $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$  al presentar radios iónicos similares el  $Zn^{2+}$  y el  $Co^{2+}$  y que son de 0.74 y 0.72 Å respectivamente. De igual forma para el tipo  $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$  al presentar radios iónicos similares el  $Al^{3+}$  y el  $Cr^{3+}$  y que son de 0.675 y 0.755 Å respectivamente.
- ❖ Por medio de los tratamientos térmicos se pudo determinar la temperatura óptima de síntesis para ambas soluciones sólidas de  $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$  y  $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$ , la cual fue de 700°C.
- ❖ De acuerdo con el trabajo realizado se puede concluir que el método sol-gel, es buen proceso de síntesis para la obtención de nanopartículas. El tamaño de partícula para las soluciones sólidas de  $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$  está entre 3 a 5 nm y el de  $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$  es de 3 a 10 nm, a medida que aumenta la concentración, aumenta el tamaño de partícula. Los cuales se encuentran dentro del intervalo de las nanopartículas.
- ❖ Con respecto al uso de la espectroscopía UV-Visible para las soluciones sólidas de  $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$  y  $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$  la manera en que se originan éstos espectros se debe a transiciones de electrones entre los orbitales que se encuentran desocupados y se le llaman transiciones  $d \rightarrow d$ . Los iones de los metales de transición:  $Co^{2+}$  ( $d^7$ ) y  $Cr^{3+}$  ( $d^3$ ), se caracterizan por impartir color, al estar en centros de sitios tetraédricos y octaédricos, producen fuertes campos cristalinos.

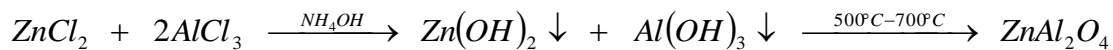


- ❖ Todas las soluciones sólidas de  $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$  presentaron cambios en el color, Desde el blanco para  $x=0$ , en donde solo aparece el  $Zn^{2+}$  cuya configuración electrónica es  $3d^{10}$ , pasando por café hasta el gris oscuro. El  $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$ , va desde el blanco para  $x=0$ , pasando por azul hasta verde oscuro. Se comprobó por medio de la técnica de difracción de rayos X (XRD) que las soluciones sólidas son estables hasta  $1100^{\circ}C$ . Sin embargo se presume que son estables hasta  $1400^{\circ}C$ . Por lo tanto son adecuados para utilizarse como pigmentos cerámicos de alta temperatura.
- ❖ Se determinó la morfología de las nanopartículas, al aplicar ésta técnica de Microscopía electrónica, se eligieron dos muestras para su análisis, las cuales fueron  $(Zn_{0.6}Co_{0.4})Al_2O_4$  y  $Zn(Al_{1.6}Cr_{0.4})O_4$ . Con el resultado de las micrografías de alta resolución se demostró que la solución sólida de  $(Zn_{0.6}Co_{0.4})Al_2O_4$  a  $700^{\circ}C$  presenta el tamaño de partícula más pequeño de aproximadamente 2.5 nm, el cual está cercano al determinado con la ecuación de Scherrer que es 3.9 nm. Para la solución sólida de  $Zn(Al_{0.4}Cr_{1.6})O_4$  a  $700^{\circ}C$  se muestra el tamaño de partícula que es aproximadamente de 10 nm, el cual es similar al obtenido con la ecuación de Scherrer que es 10.3 nm.



**ANEXO 1**

La estequiometria de la reacción química es:



Los pesos moleculares de los reactivos siguientes, los cuales son de alta pureza son:

$\text{ZnCl}_2 = 136.30\text{g}$  ,  $\text{AlCl}_3 = 266.66 * 2 = 482.86$  y  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 = 182.32\text{g}$  . Para preparar 2g de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

$$\begin{array}{r} 136.30\text{g } \text{ZnCl}_2 \text{ ----- } 182.32\text{g } \text{ZnAl}_2\text{O}_4 \\ \times \text{ ----- } 2\text{g } \text{ZnAl}_2\text{O}_4 \\ \hline x = 1.5\text{g } \text{ZnCl}_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 482.86\text{g } \text{AlCl}_3 \text{ ----- } 182.32\text{g } \text{ZnAl}_2\text{O}_4 \\ \times \text{ ----- } 2\text{g } \text{ZnAl}_2\text{O}_4 \\ \hline x = 5.3\text{g } \text{AlCl}_3 \end{array}$$

Por lo que se pesaron 1.5g de  $\text{ZnCl}_2$  y 5.3g de  $\text{AlCl}_3$



## ANEXO 2

La preparación de las soluciones sólidas  $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$  para  $0 \leq x \leq 1$  se obtuvo realizando los siguientes cálculos



$$\begin{array}{l} 1.5gZnCl_2 \text{ ----- } 100\% \\ \quad \times \text{ ----- } 80\% \\ \quad \times = 1.2gZnCl_2 \end{array} \quad (Zn_{0.8}Co_{0.2})Al_2O_4$$

$$\begin{array}{l} 1.5gZnCl_2 \text{ ----- } 100\% \\ \quad \times \text{ ----- } 60\% \\ \quad \times = 0.9gZnCl_2 \end{array} \quad (Zn_{0.6}Co_{0.4})Al_2O_4$$

$$\begin{array}{l} 1.5gZnCl_2 \text{ ----- } 100\% \\ \quad \times \text{ ----- } 40\% \\ \quad \times = 0.6gZnCl_2 \end{array} \quad (Zn_{0.4}Co_{0.6})Al_2O_4$$

$$\begin{array}{l} 1.5gZnCl_2 \text{ ----- } 100\% \\ \quad \times \text{ ----- } 20\% \\ \quad \times = 0.3gZnCl_2 \end{array} \quad (Zn_{0.2}Co_{0.8})Al_2O_4$$

$$\begin{array}{l} 1.5gZnCl_2 \text{ ----- } 100\% \\ \quad \times \text{ ----- } 0\% \\ \quad \times = 0gZnCl_2 \end{array} \quad \begin{array}{l} (Zn_0Co_{1.0})Al_2O_4 \\ \text{Por lo tanto } CoAl_2O_4 \end{array}$$



## ANEXO 3

La preparación de las soluciones sólidas  $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$  para  $0 \leq x \leq 2$  se obtuvo realizando los siguientes cálculos



$$x \text{ ----- } 1.6$$

$$x = 4.24gAlCl_3$$



$$x \text{ ----- } 1.2$$

$$x = 3.18gAlCl_3$$



$$x \text{ ----- } 0.8$$

$$x = 2.12gAlCl_3$$



$$x \text{ ----- } 0.4$$

$$x = 1.06gAlCl_3$$



$$x \text{ ----- } 0$$

$$x = 0gAlCl_3$$

Por lo tanto  $ZnCr_2O_4$



## BIBLIOGRAFÍA

1. Klabunde J. Kenneth, *Nanoescale Materials in Chemistry*, John Wiley, New York, (2001).
2. Bugner D. E., *Conference on Nanotechnology*, Rochester American Chemical Society Meeting Rochester, Edition illustrate, NY., October 15-16, 1998.
3. Trudeau M. L., Ying., *Nanostructured Materials*, 1996,( 7), 245.
4. Edelstein A., Cammarata R. C., *Nanomaterials: Synthesis, Properties and applications*, Institute of Physics Publishing, Bristol, Philadelphia, 1996.
5. Huh M. Y., Kim S. H., Ahn J. P., *Nanostruct. Mater.*, Edition illustrate, NY.,1999.
6. Baraton M. I., El-Shall M. S., *Nanostruct. Mater.*, Edition illustrate, NY., 1995.
7. Palkar V. R., *Nanostruct. Mater.*, Edition illustrate, NY., 1999.
8. Cow G. M., Gonsalves K. E., *Nanotechnology Molecularly Designed Materials*, American Chemical Society, Washington D. C . , 1996.
9. Andrievski R. A., *Nanotechnology Particulate Nanostructured*, Edition illustrate, NY., 1996.
10. Zhu W., Pratsinis S. E. *Nanotechnology*, Edition illustrate, NY., 1996.
11. Henrich V., *P. A. Cox. Metal Oxides*, Cambridge University Press, New York, 1994.
12. Frumkin A. N., *Z. Phys Chem.*, Edition illustrate, NY., 1932.
13. Debye P., *Phys.*, Edition illustrate, NY. 1909.
14. Mankú G.S., *Principios de Química Inorgánica*, Mc Graw -Hill, 1990.
15. C. Demitras Gregory, *Química Inorgánica*, Prentice/Hall Internacional, 1973.
16. Porta P., et al., *J. Solid State Chem* 11 (1974) 135-147.
17. West A. R., *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley, Gran Bretaña, (1990).
18. Glen E. Rodgers, *Química Inorgánica*, Mc Graw-Hill, 1995.
19. Duan X. L., Yuan D. R., Cheng X. F., *Phys. Chem. Solid* 64 (6) (2003) 1021-1025.



20. Suresh K., Patil K. C., *J. Solid State Chem.* 99 (1992) 12.
21. Miller D. and McLendon G., Ferguson J., *J. Am. Chem. Soc.* 1981.
22. Slater J., *Solid-State and molecular theory*, John Wiley, New York, (1975).
23. Rietveld H. M., *J. Appl. Crystallogr.* 2(1969) 65-71.
24. Pávlov P. V. y Jojlov A. F., *Física Del Estado Sólido*, Editor Mir., 1987.
25. Kittel Charles, *Introducción a la física Del estado sólido*, Reverte 1995.
26. M. Elias, et al., *Mater. Sci. Eng. B* 127 (2006) 70-80.
27. Lessing P.A., *Am. Ceram. Soc. Bull.* 68(1989) 1002.
28. Duan X. L., Sun Z. H., *J. Phys. Chem. Solid* 64 (6) (2003) 1021-1025.
29. Suresh K., Patil K. C., *J. Solid State Chem.* 99 (1992) 12.
30. Callister, William D. Jr. *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th edition, New York: John Wiley & Sons (2006).
31. Cormack A. N., Lewis G. V., Parker S. C., "On the cation Distribution of Spinel" *J. Phys. Chem. Solids*, 49 [1] 53-57 (1988).
32. Sampath S. K. and Cordaro J. F., "Optical properties of Zinc Aluminate, Zinc Gallate, and Zinc Aluminogallate Spinel," *J. Am. Ceram. Soc.*, 81,649-54 (1998).
33. Larena/Rusell, *Química General*, Mc Graw-Hill, 1985.
34. Katsuki H., Komarneni S., *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (1) (2003) 183-185.
35. Ikemiya N., Gewirth A. A., *J. Phys. Chem. B.*, Edition illustrate, NY. 2000.
36. Wang Y., Toshima N., *J. Phys Chem.*, Edition illustrate, NY. 1997.
37. Rosenberg, E. M. *El estado sólido. Obra especializada. Estudio del estado sólido y la comprensión de la estructura de los sólidos a nivel microscópico. Defectos y dislocaciones en los cristales.* Editorial Alianza, Madrid, 1991.
38. Cotton F. A., *Advanced Inorganic Chemistry, Intersciencie*, 3ra ed., New York (1972).
39. E. Huheey James, *Química Inorgánica Principios de Estructura y Reactividad*, Oxford University Press Harla México, 1997.



40. Sienko M. J., *Química Física Inorgánica*, Reverte España (1970).
41. Ma. S. C., *Basic Chemical Reactions*, Sci. Tech. Pub., China, Edition illustrate, 2008.
42. Porta P., et al., *J. Solid State Chem.* 11 (1974) 135-147.
43. Kittel C., *Introduction to solid state physics*, John Wiley, 4ta ed., New York (1971).
44. Bruno Thomas J., Paris D. N. Svoronos. *Handbook of Fundamental Spectroscopic Correlation Charts*. CRC Press, 2005.
45. M. Christie Robert, *La Química del Color*, edición ilustrada, 2003.
46. Skoog, Douglas A.; Holler, F. James; Nieman, Timothy A. «*Introducción a los métodos espectrométricos*», *Principios de Análisis instrumental*. 5ª Edición. Madrid: McGraw-Hill. 84-481-2775-7. (2001).
47. Burke, John Robert, *Física: la naturaleza de las cosas*. México DF: International Thomson Editores. 968-7529-37-7. (1999).
48. Tipler, Paul Allen, *Física*. 3ª Edición. Barcelona: Reverté. (1994).
49. Atkins, Peter; de Paula, Julio, «*Quantum theory: introduction and principles*», *Physical Chemistry*. New York: Oxford University Press. (2002).
50. Parramón, José María, *El gran libro del color*. Barcelona: Parramón ediciones SA. (1993).
51. Küppers, Harald. *Fundamentos de la teoría de los colores*. Barcelona: Gustavo Gili SA.
52. Zalenski, Paul y Fisher, Mary Pat. *Color*. Madrid: Tursen SA/ M. Blume. (2001).
53. Babonneau F., Sanchez C., *Spectroscopic Characterization of sol-gel processing*, *J. Non-Cryst.* (1988).
54. Sanchez C., Livage J., *Chemical Modification of Alcoxide Precursors*, *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 65. (1988).



55. Monrós Guillermo, *El color de la cerámica/ The color of The Ceramic: Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica*, Universitat Jaume I, 2003.
56. Klug H., *X-ray Diffraction Procedures*, John Wiley, New York. (1962).
57. E. Sands Donald, *Introducción a la cristalografía*, Reverte, 1993.
58. Rodríguez Gallego Manuel, *La difracción de los rayos x*, Alhambra Universidad, Alhambra, 1982.
59. W. Kane Joseph, M. Sternheim Morton, *Física*, Reverte, 1992.
60. D. Olsen Eugene, *Métodos ópticos de análisis*, Reverte, 2003.
61. Nuffield Foundation (Londres), *Diseños para la construcción de aparatos Ciencias avanzadas Nuffield Publicaciones del programa Nuffield de física avanzada*, Reverte, 1974.
62. Güeto Juan Morales, *Tecnología de los materiales cerámicos*, Ediciones Díaz de Santos, 2006.
63. Pineda M., Cárdenas J., *Espectroscopia Ultravioleta-Visible de Compuestos Biológicos*, Monte de Piedad y Córdoba, (1988).
64. A. E., Owen, *Fundamentals of UV-visible spectroscopy*, Hewlett Pakard, Alemania. (1996).
65. Rodríguez García José, M. Virgós Rovira. Universidad de Oviedo. Servicio de Publicaciones, *Fundamentos de óptica ondulatoria*, Universidad de Oviedo, 1998.
66. L. e Orgel, *Introducción a la química/an Introduction To Chemistry*, Reverte, 2003.
67. R. Askeland Donald, *Ciencia e ingeniería de los materiales*, Editores, 2005.
68. P. Poole Charles, Owens Frank, *Introducción a la nanotecnología*, Reverte, 2007.
69. Weston Sears Francis, Ford A. Lewis, A Freedman Roger, *Física universitaria con física moderna*, Pearson Educación, 2005.



70. Vázquez Gerardo, *Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas*, UNAM, 2000.
71. JCPDS, (1999), International Center for diffraction data, Swarthmore, PA 19081, USA.