



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

“Síntesis y caracterización de los sistemas
nanocristalinos $(\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ y $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$ y sus aplicaciones
como pigmentos cerámicos”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTAN:
ALMA VIOLETA ROMERO SALGADO
NAYELI MÁRQUEZ CUANDÓN

ASESOR:
DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES 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 HERNANDEZ
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

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

Síntesis y caracterización de los sistemas nanocristalinos
Zn_{1-x}Ni_xAl₂O₄ y Zn(Al_{2-x}Fe_x)O₄ y sus aplicaciones como
pigmentos cerámicos.

que presenta la pasante: Alma Violeta Romero Salgado
con número de cuenta: 302301807 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 24 de Noviembre de 2009.

PRESIDENTE Dr. Rafael Fernández Flores

VOCAL Ing. Ana Leticia Fernández Osorio

SECRETARIO Dr. José Franco Pérez Aróvelo

PRIMER SUPLENTE Ing. Paula Alvarez Fernández

SEGUNDO SUPLENTE C.T. Crisólito Peña Enriquez

gala 73



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

UN. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN



DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

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

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

Síntesis y caracterización de los sistemas nanocristalinos (Zn1-xNix)Al2O4 y Zn(Al2-xFex)O4 y sus aplicaciones como pigmentos cerámicos.

que presenta la pasante: Nayeli Márquez Cuadón
con número de cuenta: 40507497-2 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 24 de Noviembre de 2009.

PRESIDENTE	Dr. Rafael Fernández Flores	
VOCAL	Dr. Ana Leticia Fernández Osorio	
SECRETARIO	Dr. José Franco Pérez Arévalo	
PRIMER SUPLENTE	IQ. Paula Alvarez Fernández	
SEGUNDO SUPLENTE	QI. Griselda Avila Enríquez	

DEDICATORIAS

A mis papás; quienes en todo momento me han brindado su apoyo para que sea alguien en la vida, sin ellos este logro no hubiese sido posible. A ellos les dedicaré siempre todos mis triunfos.

A mis hermanos; con quienes he crecido, y han estado en todo momento compartiendo conmigo mis triunfos y mis fracasos; penas y alegrías, espero que esta unión siga igual por muchos años.

A mis amigos; con quienes compartí momentos inolvidables.

A Nayeli; por su gran amistad y su colaboración en este trabajo.

A todos los que hicieron posible con su apoyo y confianza que llegara a estos momentos tan importantes de mi vida.

Gracias a aquellas personas tan especiales que creen en mí.

ALMA VIOLETA

Además de dejar en esta tesis esfuerzo, dedicación, voluntad, responsabilidad, entusiasmo, equipo, trabajo, corazón, pasión, tiempo, valores, sentimientos, etcétera. Y adquiriendo conocimiento, experiencia, amistad, superación, fortaleza, oportunidades, y más...

Esta tesis está dedicada a todas aquellas personas que de una u otra forma motivaron y alentaron la realización de la misma y especialmente:

A Dios; quien me dio la dicha de nacer, además de los cuidados, bendiciones, oportunidades que le dan sentido a mi vida y me guían por un buen camino.

A mis padres; Quienes son mi mayor ejemplo y me dieron una vida con mucho amor, cariño, comprensión, atención, protección, cuidados, sacrificios, motivación, consejos, buena educación, valores, apoyo incondicional, confianza, comunicación, regaños, y muchas cosas más, que me forjaron a ser una persona de bien. Ellos que me enseñaron a luchar por mis sueños tomando las decisiones correctas, aceptando y enfrentando mis errores, estando en todo momento y en cada una de las etapas de mi vida.

A ellos les agradezco y les dedico todos mis logros, metas, éxitos, alegrías, esfuerzos, superación y todo lo que soy... Y esta tesis es uno de ellos, de los tantos que faltan...

A mis hermanos; Que son una parte de mi vida muy importante, que los amo y los quiero mucho, y por eso les deseo lo mejor. Ellos que siempre me cuidan, apoyan y alientan para una mejor superación.

A mi familia; A todos mis tíos (as), primos (as), y personas muy cercanas a mí y a quienes quiero tanto. Por creer en mí y motivarme a crecer como persona en todos los aspectos.

A mis amigos; Que han aparecido en el trayecto de lo que llevo de vida, y con el paso del tiempo nuestra amistad se ha fortalecido, a pesar de los diferentes caminos que tomamos. Esas personas que son muy especiales para mí (que amo y estimo) y en todo momento están presentes, que dejan momentos y experiencias irremplazables; proporcionándome su apoyo, alegrías, consejos, enseñanzas, regaños, etcétera... Por estar a mi lado en las buenas y malas.

En especial a mi amiga y compañera de tesis (Alma Violeta) que gracias a su apoyo, dedicación, entusiasmo, paciencia, esfuerzo, voluntad, responsabilidad, tiempo, comprensión, confianza, además de muchas cosas más que permitieron el logro de esta meta.

GRACIAS A TODAS AQUELLAS PERSONAS QUE SON PARTE DE MI VIDA Y QUE SIEMPRE CONTARAN CONMIGO.

“Siempre se tienen sueños, que no son imposibles de lograr si se lucha y se aferra a ellos. Poniendo todo de nuestra parte (dedicación, ganas, entusiasmo, voluntad, esfuerzo, tiempo, corazón, confianza, fe, esperanza, etc...), pero tomando correctas decisiones, enfrentando obstáculos y buscando la superación día a día en todos los aspectos.

Nunca es tarde para comenzar una aventura por muy pequeña que sea y por consecuencia empezar una nueva etapa, que a la larga valoras, te satisface como persona y te brinda oportunidades. Sólo depende de TI hacerlo.

Nadie está solo, pues existen personas a tu alrededor que te valoran y te dan palabras de aliento que te motivan para ser mejor y seguir adelante”...

NAYELI

AGRADECIMIENTOS

A nuestra asesora de tesis, Dra. Ana Leticia Fernández Osorio, quien siendo una persona tan ocupada ha dedicado su constante y valiosa colaboración para la culminación del presente trabajo.

A nuestros profesores y a los miembros del jurado; Que estuvieron siempre presentes en la enseñanza y adquisición de los conocimientos en el transcurso de la carrera, así como el apoyo en la mejora de este trabajo de tesis, por su tiempo, asesorías, entre otras cosas.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, de donde nos solo nos llevamos conocimientos, sino también satisfacciones y grandes vivencias.

Al Proyecto PAPIIT IN106 0007-3 por el apoyo económico brindado para poder asistir al “XVIII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS”.

ÍNDICE

ÍNDICE	i
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
Capítulo I. ASPECTOS GENERALES	4
1.1 Óxidos mixtos	4
1.2 Estructura tipo espinela	5
1.3 Teoría de campo cristalino.....	7
1.3.1 Complejos octaédricos	9
1.3.2 Energía de estabilización de campo cristalino.....	11
1.3.3 Complejos tetraédricos.....	14
1.3.4 Complejos cuadrados planos.....	16
1.4 Soluciones sólidas	17
1.4.1 Soluciones sólidas sustitucionales.....	18
1.4.2 Soluciones sólidas intersticiales.....	19
1.5 Propiedades ópticas.....	20
1.5.1 Los objetos y su capacidad de modificar la luz	21
1.5.2 El observador.....	24
1.5.3 Compuestos coloreados.....	25
Capítulo II. ANTECEDENTES DE PIGMENTOS CERÁMICOS.....	27
2.1 Concepto de pigmento cerámico	27
2.1.1 Clasificación de los pigmentos cerámicos.....	28
2.1.2 Naturaleza química de los pigmentos cerámicos.....	29
2.1.3 Tamaño de partícula	30
2.2 Versatilidad de los pigmentos cerámicos.....	31
2.2.1 Bases de bicocción cerámica clásica.....	31
2.2.2 Bases de monococción rápida.....	32
2.2.3 Gres porcelánico.....	32
2.3 Métodos de coloración cerámica a lo largo de la historia	33
2.4 Colorimetría en los pigmentos cerámicos	34
2.5 Pigmentos en la industria cerámica	35
2.6 Aplicaciones de los pigmentos cerámicos.....	36

Capítulo III. NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA	37
3.1 <i>Definición de Nanociencia</i>	38
3.2 <i>Definición de Nanotecnología</i>	38
3.3 <i>Historia de la Nanociencia y la Nanotecnología</i>	39
3.4 <i>Importancia de la Nanociencia</i>	40
3.5 <i>Importancia de la Nanotecnología</i>	41
3.6 <i>Nanotecnología Avanzada</i>	42
3.7 <i>Métodos Generales de la Nanotecnología</i>	42
3.7.1 <i>Nanotecnología de arriba abajo</i>	42
3.7.2 <i>Nanotecnología de abajo a arriba</i>	43
3.8 <i>Aplicaciones de la Nanotecnología</i>	45
3.9 <i>Impacto Económico y Social de la Nanotecnología</i>	46
CAPITULO IV. MÉTODO DE SÍNTESIS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.	48
4.1 <i>Método de sol-gel</i>	48
4.2 <i>Difracción de Rayos X</i>	49
4.2.1 <i>Método de polvos</i>	50
4.2.2 <i>Difratómetro de polvos</i>	51
4.3 <i>Espectroscopia de UV- visible</i>	52
4.3.1 <i>Reflectancia difusa</i>	55
4.4 <i>Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución</i>	56
4.5 <i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	57
Capítulo V. TRABAJO EXPERIMENTAL	59
5.1 <i>Preparación de nanopartículas</i>	59
5.1.1 <i>Síntesis de ZnAl₂O₄</i>	59
5.1.2 <i>Pruebas de estabilidad térmica</i>	61
5.1.3 <i>Preparación de la solución sólida (Zn_{1-x}Ni_x)Al₂O₄, 0 ≤ x ≤ 1.</i>	61
5.1.4 <i>Preparación de la solución sólida Zn(Al_{2-x}Fe_x)O₄, 0 ≤ x ≤ 2.</i>	65
5.2 <i>Equipos</i>	69
5.2.1 <i>Espectroscopia de Rayos X</i>	69
5.2.2 <i>Espectroscopia de Absorción Electrónica UV-visible</i>	69
5.2.3 <i>Microscopia Electrónica de transmisión</i>	69
5.2.4 <i>Microscopia Electrónica de barrido</i>	69
Capítulo VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	70

6.1	<i>Análisis de preparación de nanopartículas</i>	70
6.1.1	Caracterización de $ZnAl_2O_4$	70
6.1.2	Pruebas de estabilidad térmica de $ZnAl_2O_4$	73
6.1.3	Caracterización de la solución sólida $(Zn_{1-x}Ni_x)Al_2O_4$, $0 \leq x \leq 1$	74
6.1.4	Caracterización de la solución sólida $Zn(Al_{2-x}Fe_x)O_4$, $0 \leq x \leq 2$	79
6.1.5	Espectroscopia UV-visible	83
6.1.6	Imágenes de Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.....	91
6.1.7	Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido.	92
6.2	<i>Pigmentos obtenidos</i>	92
CONCLUSIONES		94
APÉNDICE A.		97
APÉNDICE B.		98
APÉNDICE C.		99
APÉNDICE D.		101
APÉNDICE E.		103
APÉNDICE F.....		106
APÉNDICE G.		111
ANEXOS		113
EQUIPOS.....		114
BIBLIOGRAFÍA		115

INTRODUCCIÓN

En la presente investigación se estudian dos series de compuestos inorgánicos nanoestructurados que presentan estructura cristalina de tipo espinela la cual corresponde a una estructura cúbica centrada en caras. Estos compuestos son soluciones sólidas en las que se parte de una estructura cristalina huésped que es el zinc aluminato, $ZnAl_2O_4$, en la cual una parte de iones Zn^{2+} son sustituidos por Ni^{2+} ; y una parte de los cationes Al^{3+} se sustituyen por Fe^{3+} dentro de la celda unitaria, dando lugar a dos series de soluciones sólidas, ellas son: $(Zn_{1-x}Ni_x)Al_2O_4$ $0 \leq x \leq 1$; y $Zn(Al_{2-x}Fe_x)O_4$ $0 \leq x \leq 2$.

El $ZnAl_2O_4$ es un polvo blanco que presenta diferentes propiedades pero las más importantes son su alta estabilidad térmica y química, es estable arriba de $1400^\circ C$ y se mantiene estable ante la presencia de ambientes ácidos y alcalinos, por lo que una de sus principales aplicaciones es como recubrimiento cerámico.

Cuando se sustituyen los cationes de Zn^{2+} y Al^{3+} por cationes transicionales, el $ZnAl_2O_4$ adquiere color, esta coloración es función del tipo de catión de transición que substituye a los iones Zn^{2+} y Al^{3+} y de la concentración de éstos así como de la temperatura de síntesis.

Obviamente la aplicación inmediata es la de usar estos compuestos como pigmentos inorgánicos (cerámicos) debido a la estabilidad térmica que presentan. Existen varios óxidos con estructura de espinela que forman parte ya de los pigmentos inorgánicos comerciales, estos se caracterizan por ser polvos finos con tamaños de partícula entre 20-30 μm . Los compuestos sintetizados en este trabajo no están comercializados ni en tamaños de micras, ni en el régimen de nanoescala.

El objetivo general de este trabajo fue sintetizar estas dos series de compuestos en el régimen de nanoescala, es decir con tamaños de partículas entre 1-100 nm, utilizando el método de sol-gel en soluciones acuosas y seguido de un tratamiento térmico.

La innovación que presentan estos nuevos nanopigmentos cerámicos es que cuando son dispersados en un medio se incrementa su área superficial, además se tiene una mejora de las propiedades mecánicas y en especial, se obtienen apreciables ventajas en recubrimientos que estarán bajo la acción de ambientes altamente abrasivos y desgastantes.

En el sector de recubrimientos, el uso de pigmentos en forma nanopartículas puede mejorar el desempeño final, ya que mejoran tanto las propiedades tribológicas como mecánicas, tal como la resistencia al rayado y la abrasión, la dureza, la tensión a la rotura, etc.

Las técnica de caracterización de los compuestos obtenidos fue difracción de rayos X (método de polvos), se identificaron ambientes de coordinación de Ni^{2+} y Fe^{3+} así como el color de los nanopigmentos mediante espectroscopia UV-visible, se estudio la morfología de las partículas mediante microscopia electrónica de transmisión de alta resolución y mediante microscopia electrónica de barrido se analizaron los tamaños de partículas.

En el capítulo 1 se describen los aspectos generales que nos permiten entender las propiedades físicas y químicas que estos compuestos presentan, al intentar darles una aplicación como pigmentos cerámicos fue necesario hablar en el capítulo 2 sobre los antecedentes, clasificación y propiedades de los pigmentos. Sin olvidar que nuestro objetivo general es obtener dos series de soluciones sólidas en el régimen de nanoescala, en el capítulo 3 se describe la importancia y métodos de la nanociencia y nanotecnología. En el capítulo 4 se indica el método de síntesis y las técnicas de caracterización que se utilizaron, en el capítulo 5 se presenta el trabajo experimental y finalmente en el capítulo 6 se discuten los resultados.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

- Sintetizar dos series de pigmentos cerámicos nanoestructurados $(\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ para $0 \leq x \leq 1$ y $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$ para $0 \leq x \leq 2$, usando el método de sol-gel.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- Caracterizar sus estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X por el método de polvos.
- Identificar ambientes de coordinación de Ni y Fe así como el color de los nanopigmentos mediante espectroscopía UV-visible.
- Análisis de tamaño de partícula mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.
- Estudiar la morfología de las partículas mediante microscopía electrónica de barrido.

Capítulo I. ASPECTOS GENERALES

1.1 Óxidos mixtos

Se denominan óxidos mixtos a las combinaciones del oxígeno con dos o más elementos metálicos distintos o con un solo elemento metálico en dos estados de oxidación diferentes.

Generalmente son óxidos de metales de transición, los cuales presentan propiedades electrónicas únicas que se encuentran relacionadas con la estructura cristalina que poseen.

La mayoría de los óxidos mixtos presentan estructuras de empaquetamiento compacto, estas estructuras se definen como aquellas que aprovechan al máximo todo el espacio, generalmente son los iones oxígeno, los iones denominados empacantes, quienes generan dos sitios tetraédricos y un sitio octaédrico.

Las estructuras de empaquetamiento compacto son las cúbicas centradas en caras y las hexagonales. Las estructuras se definen en función del número de sitios tetraédricos u octaédricos ocupados por cationes, como se muestra en la tabla 1.1 [1].

Tabla 1.1 Óxidos mixtos [1].

Fracción de huecos ocupados por cationes		Fracción de aniones sustituidos por cationes	Estructura		Fórmula	Ejemplo
Huecos octaédricos	Huecos tetraédricos		Derivada de la red	Tipo		
1/1 ó 7/8			NaCl	Super-estructuras	$[A^I][B^{III}]O_2$ $[A^{II}][B^{II}]O_2$	$Li^I Ni^{III} O_2$ $Ni^{II} Zn^{II} O_2$
2/3			$\alpha-Al_2O_3$	Ilmenitas	$[A^{III}][B^{III}]O_3$ $[A^{II}][B^{IV}]O_3$ $[A^I][B^V]O_3$	$Fe^{III} Ti^{III} O_3$ $Mg^{III} Ti^{III} O_3$
1/2				$MgWO_4$	$[A^{II}][B^{VI}]O_4$	$MgWO_4$
1/2	1/8			Espinelas	$[A^{II}][B_2^{III}]O_4$ $[A^{IV}][B_2^{II}]O_4$ $[A^{VI}][B_2^I]O_4$	$Zn^{II} Al_2^{III} O_4$
1/2	1/16				$[A_2^{II}][B_3^{IV}]O_8$	$Zn_2^{II} MO_3^{IV} O_8$
		1/3	ReO_3	Perovskitas	$[A^{III}][B^{III}]O_3$ $[A^{IV}][B^{II}]O_3$ $[A^V][B^I]O_3$	$Ca^{III} Ti^{III} O_3$ Bronces
		1/2	CaF_2 TiO_2		$[A^{IV}][B^{IV}]O_4$ $[A^V][B^{III}]O_4$	

Capítulo 1

Los óxidos desarrollados en este trabajo, son óxidos mixtos, que se originan a partir del aluminato de zinc, cuya fórmula es $ZnAl_2O_4$ el cual presenta estructura de tipo espinela.

1.2 Estructura tipo espinela

La fórmula que representa la estructura tipo espinela es AB_2O_4 . Esta estructura cristalina es cúbica centrada en caras (FCC, por sus siglas en inglés) de empaquetamiento compacto. Muchos cationes pueden ser introducidos en la estructura y varias combinaciones de carga pueden ser posibles, como se muestra a continuación:

2,3	como en	$MgAl_2O_4$
2,4	como en	Mg_2TiO_4
1,3,4	como en	$LiAlTiO_4$
1,3	como en	$Li_{0.5}Al_{2.5}O_4$
1,2,5	como en	$LiNiVO_4$
1,6	como en	Na_2WO_4

Se han reportado hasta el momento más de cien compuestos con estructura tipo espinela, algunos ejemplos se muestran en la tabla 1.2.

Tabla 1.2 Algunos compuestos con estructura tipo espinela [2].

Cristal	Tipo	Parámetro de red (Å)	Estructura
$MgAl_2O_4$	2,3	8.0800	Normal
$CoAl_2O_4$	2,3	8.1068	Normal
$CuCr_2S_4$	2,3	9.629	Normal
$CuCr_2Se_4$	2,3	10.357	Normal
$CuCr_2Te_4$	2,3	11.051	Normal
$MgTi_2O_4$	2,3	8.474	Normal
Co_2GeO_4	2,4	8.318	Normal
Fe_2GeO_4	2,4	8.411	Normal
$MgFe_2O_4$	2,3	8.389	Inversa
$NiFe_2O_4$	2,3	8.3532	Inversa
$MgIn_2O_4$	2,3	8.81	Inversa
$MgIn_2S_4$	2,3	10.708	Inversa
Mg_2TiO_4	2,4	8.44	Inversa
Zn_2SnO_4	2,4	8.70	Inversa
Zn_2TiO_4	2,4	8.467	Inversa
$LiAlTiO_4$	1,3,4	8.34	Li en 8a
$LiMnTiO_4$	1,3,4	8.30	Li en 8a
$LiZnSbO_4$	1,2,5	8.55	Li en 8a
$LiCoSbO_4$	1,2,5	8.56	Li en 8a

Capítulo 1

El grupo espacial que representa a la estructura es $Fd3m$. La celda unitaria está formada por 8 fórmulas unidad, es decir $8 AB_2O_4$.

Por cada ión oxígeno se generan dos sitios tetraédricos y un sitio octaédrico dando un total de 64 sitios tetraédricos y 32 sitios octaédricos de los cuales se ocupan $1/8$ de sitios tetraédricos (8) y la mitad de los sitios octaédricos (16).

En la figura 1.1 se muestra la distribución de los iones de la estructura tipo espinela.

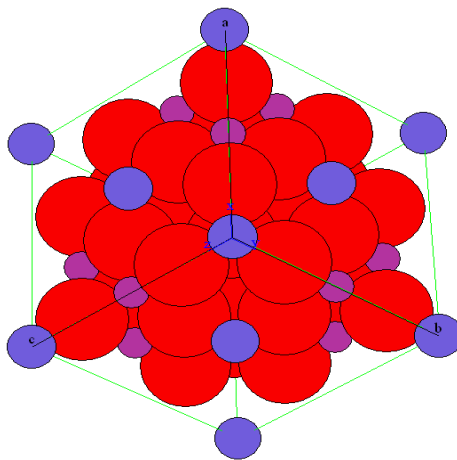


Figura 1.1 Estructura tipo espinela AB_2O_4 donde: azul es A, rojo O y morado B.

La estructura de espinela puede ser de tres tipos: normales, inversas y aleatorias.

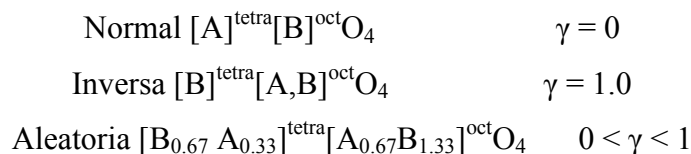
Las espinelas normales, se caracterizan porque los cationes divalentes ocupan $1/8$ de los sitios tetraédricos y los cationes trivalentes ocupan $1/2$ de los sitios octaédricos.

En las espinelas inversas los sitios tetraédricos están ocupados por cationes trivalentes y los sitios octaédricos por 8 cationes divalentes y 8 cationes trivalentes.

En las espinelas de tipo aleatorio, que son casos intermedios, en donde solo una fracción de sitios tetraédricos es ocupada por cationes trivalentes. Esta fracción se define como parámetro de inversión γ el cual se define como la fracción de sitios tetraédricos ocupados

Capítulo 1

por cationes trivalentes. A manera de ejemplo se acostumbra usar la nomenclatura siguiente:



En la tabla 1.3 se indican las distribuciones de cationes (como valores de γ) de diversas espinelas.

Tabla 1.3 Valores de γ para espinela AB_2O_4 [29].

$\begin{matrix} A^{2+} \\ B^{3+} \end{matrix}$	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
Al ³⁺	0	0.3	0	0	0.75	0.4	0
Cr ³⁺	0	0	0	0	0	0	0
Fe ³⁺	0.9	0.2	1	1	1	1	0
Mn ³⁺	-	0	0.67	-	-	-	0
Co ³⁺	-	-	-	0	-	-	0

Los cationes de metales de transición muestran preferencias ya sea por sitios tetraédricos u octaédricos, dependiendo de sus radios iónicos y de su configuración electrónica. Esta preferencia se describe por el término energía de estabilización de campo cristalino [2].

1.3 Teoría de campo cristalino

La teoría de campo cristalino supone que la única interacción entre el ión metálico y los ligantes es de tipo electrostático, es decir se puede aplicar solo a compuestos iónicos, en donde los ligantes se consideran como cargas puntuales negativas. Los enlaces metal-ligante se describen como el resultado de la atracción entre los iones metálicos positivos y los aniones ligantes cargados negativamente.

En esta teoría se hace necesario entender la geometría que presentan los orbitales d de los cationes, los cuales a saber son cinco y se representan de acuerdo a las figuras 1.2 y 1.3.

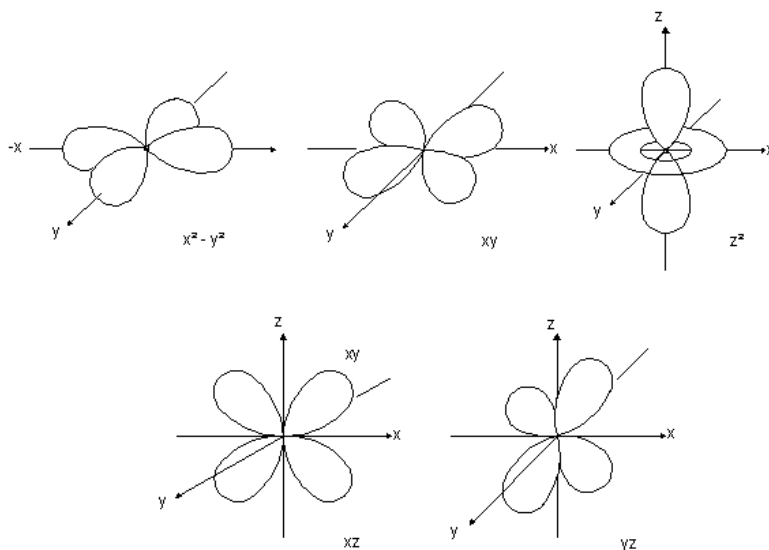


Figura 1.2 Disposición espacial de los cinco orbitales d [3].

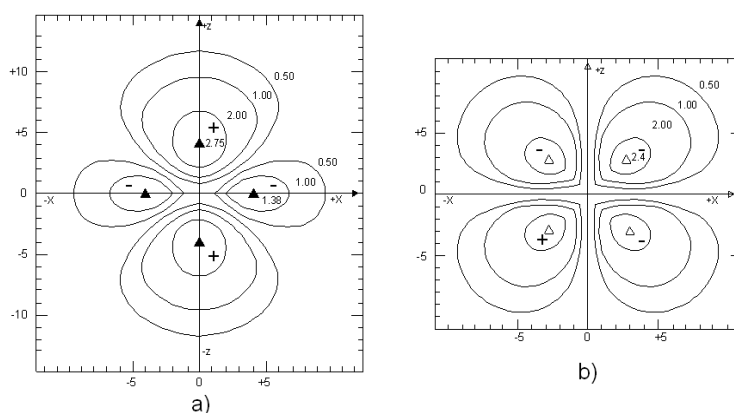


Figura 1.3 Contornos de densidad electrónica para los orbitales a) d_z^2 y b) d_{xz} . Los triángulos, representan los puntos de máxima densidad electrónica [3].

Estos 5 orbitales d son: los que se encuentran ubicados sobre los ejes (d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$), y los que están ubicados entre los ejes (d_{xy} , d_{xz} y d_{yz}).

El orbital d_z^2 es una combinación lineal de los orbitales, $d_{z^2-y^2}$ y $d_{z^2-x^2}$. Por lo que estos dos últimos orbitales no tienen una existencia independiente, pero a menudo es conveniente considerar el orbital d_z^2 como una combinación de ambos, los cuales presentan propiedades promedio entre sí (figura 1.4). De este modo, debido a que ambos poseen alta densidad electrónica a lo largo del eje z, el orbital d_z^2 presenta una gran densidad electrónica concentrada a lo largo de dicho eje. Como una de las funciones de onda que lo forman es la

Capítulo 1

máxima que se encuentra a lo largo del eje x ($d_{z^2-x^2}$) y la otra a lo largo del eje y ($d_{z^2-y^2}$), el orbital resultante d_{z^2} muestra un *torus* de densidad electrónica en el plano xy . Este componente xy con frecuencia se conoce como "dona" o "collar", no suele tenerse en cuenta en las representaciones pictóricas, en especial cuando se trata de representar los cinco orbitales d de forma simultánea. Sin embargo, es importante recordar a este segmento xy del orbital d_{z^2} .

Los cinco orbitales d en un ión metálico son degenerados, es decir, tendrán la misma energía si se coloca un campo con simetría esférica de cargas negativas en torno al metal, los orbitales siguen siendo degenerados, pero todos ellos aumentan de energía como resultado de la repulsión entre el campo negativo y los electrones negativos en los orbitales. Si el campo se debe a la influencia de ligantes reales, la simetría del campo no se da totalmente esférica y se eliminará la degeneración de los orbitales d . Esta división de las energías de los orbitales d y sus consecuencias constituyen el fundamento de la teoría del campo cristalino.

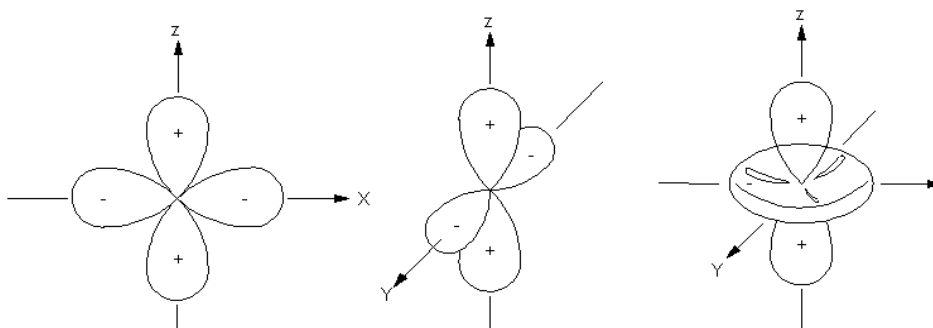


Figura 1.4 Representación del orbital d_{z^2} como combinación de $d_{z^2-x^2}$ y $d_{z^2-y^2}$. El marcador d_{z^2} es en realidad una abreviatura para $d_{2z^2-x^2-y^2}$ [3].

1.3.1 Complejos octaédricos

En la presencia de un campo cristalino octaédrico, los orbitales d se desdoblan en un conjunto de tres orbitales degenerados de menor energía (t_{2g}) y un conjunto de dos orbitales de mayor energía (e_g) separados entre sí por una diferencia de energía Δ_0 ; el parámetro de desdoblamiento del campo cristalino aumenta a lo largo de la serie espectroquímica de los ligantes y varía con la identidad y la carga del átomo metálico.

Capítulo 1

Cuando se utiliza el modelo del campo cristalino en un complejo octaédrico se colocan seis cargas puntuales negativas que representan a los ligantes en un arreglo octaédrico alrededor del ion metálico central (figura 1.5). Estas energías (llamadas ligantes) interactúan fuertemente con el ion metálico central, y la estabilidad del complejo proviene, en gran parte, de esta interacción atractiva entre cargas opuestas. Sin embargo, aunque más pequeño, hay un importante efecto secundario que proviene del hecho de que los electrones en diferentes orbitales d interactúan con los ligantes en diferente grado. Aunque esta interacción diferencial es poco mayor que 10% de la energía total de interacción metal-ligante, tiene consecuencias importantes en las propiedades de los complejos.

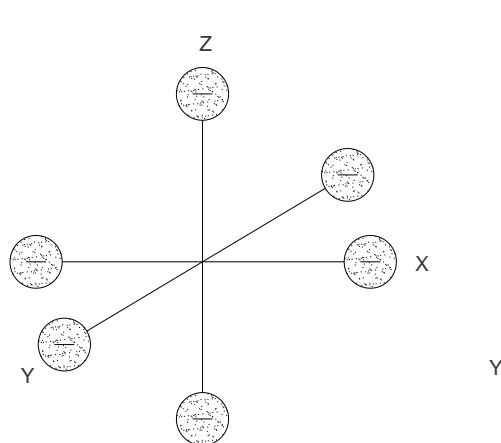


Figura 1.5 Representación de campo octaédrico. [3].

CAMPO OCTAEDRICO

CAMPO TETRAEDRICO

La separación entre ambos conjunto de orbitales se denomina parámetro de desdoblamiento del campo de los cristalino, Δ_O (donde el subíndice O indica que el campo cristalino es octaédrico). El nivel de energía que corresponde a un ambiente esférico y simétrico (donde las cargas atribuidas a los ligantes se distribuyen uniformemente a lo largo de una esfera en lugar de estar localizadas en seis posiciones) se define como el baricentro del arreglo de los niveles energéticos. Los dos orbitales e_g quedan a $3/5 \Delta_O$ arriba del baricentro, mientras los tres orbitales t_{2g} quedan a $2/5 \Delta_O$ debajo de él (figura 1.6). Al igual que sucede en la representación de la configuración electrónica de los átomos, se utiliza un superíndice para indicar el número de electrones que hay en cada conjunto de orbitales.

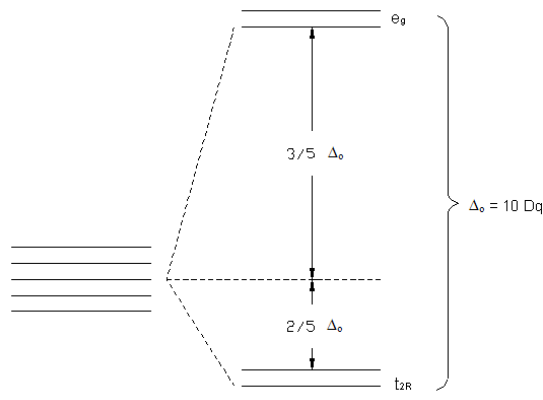


Figura 1.6 Desdoblamiento de orbitales d en un campo octaédrico. [3].

1.3.2 Energía de estabilización de campo cristalino.

En el caso d^1 el electrón ocupa un orbital t_{2g} el cual tiene energía de $-0.4 \Delta_O$ de los orbitales d por lo que se dice que el complejo se estabiliza en el grado $0.4 \Delta_O$ en comparación con el caso del campo esférico teórico. Este valor de energía neto en que se estabiliza un complejo se denomina energía de estabilización del campo cristalino (EECC). Para los iones d^2 y d^3 se espera que los electrones sigan la regla de Hund, la cual afirma que en un mismo nivel energético los electrones deben permanecer desapareados; y, por lo tanto, ocupen diferentes orbitales t_{2g} degenerados y permanezcan desapareados. Las configuraciones resultantes t_{2g}^2 y t_{2g}^3 tendrán valores de EECC de $0.8 \Delta_O$ y $1.2 \Delta_O$ respectivamente. Cuando se agrega un electrón para formar el caso d^4 , surgen dos posibilidades el electrón puede entrar a un nivel de energía superior e_g o puede aparearse con otro electrón en uno de los orbitales t_{2g} . La configuración real que adopte, será la de la energía inferior y dependerá de las magnitudes relativas de Δ_O y P , la energía necesaria para aparear dos electrones en un mismo orbital. Cuando $\Delta_O < P$ (estado de campo débil o spín alto), el cuarto electrón entrará a uno de los orbitales e_g en vez de aparearse con otro en un orbital t_{2g} . La configuración puede escribirse $t_{2g}^3 e_g^1$ y la EECC neta es, en consecuencia:

$$EECC = 3x + 0.4\Delta_o - 1x + 0.6\Delta_o = 0.6\Delta_o \quad (\text{Ec. 1.1})$$

La adición de un quinto electrón a un complejo de campo débil conduce a una configuración electrónica de $t_{2g}^3 e_g^2$ y la energía de estabilización del campo cristalino es cero. La presencia de dos electrones en el nivel e_g que es desfavorable, nivela en forma exacta la estabilización proveniente de tres electrones en el nivel t_{2g} . La configuración d^5

Capítulo 1

en un campo débil es esféricamente simétrica y no ocurre estabilización por la aplicación de un campo octaédrico.

Si la división de los orbitales d es grande con respecto a la energía de apareamiento ($\Delta_o > P$), es más favorable que los electrones se apareen en el nivel t_{2g} a que entren al nivel e_g que es muy desfavorable. En estos complejos de campo fuerte o spín bajo, el nivel e_g permanece desocupado en los iones d^1 a d^6 . Como resultado, la energía de estabilización del campo cristalino para complejos que tienen de cuatro a siete electrones d será mayor para casos de campo fuerte que para los casos de campo débil. En general, un campo cristalino fuerte corresponde a una abertura de campo cristalino grande con respecto a la energía de apareamiento de los electrones y como resultado es más favorable en las configuraciones d^4 a d^6 . La energía de estabilización por campo cristalino en un complejo de campo fuerte, es mayor con respecto a las mismas configuraciones d en un campo débil, observándose una disminución de ésta a partir de la configuración d^7 debido a estos electrones pertenecen al nivel e_g , ya que al presentarse apareamiento de los electrones, el spín total del ión metálico es el más bajo posible.

En la tabla 1.4 se resumen las configuraciones electrónicas de cationes transicionales, sus energías de estabilización del campo cristalino y número de electrones desapareados, en casos de campo fuerte como débil.

Tabla 1.4. Efectos del campo cristalino para campos octaédricos débiles y fuertes ^a. [3].

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

^a Esta tabla está ligeramente simplificada porque no se tuvieron en cuenta las energías de apareamiento y los efectos entre uno y otro electrón.

Capítulo 1

La distribución de cationes en compuestos con estructura de espinela, depende no solo del tamaño de los cationes sino también (y muy especialmente en el caso de los iones de los elementos de transición) de la energía de estabilización del campo cristalino creado por los aniones coordinados al catión A o B que se considera. El campo creado por los aniones O^{2-} es débil (lo que origina en el catión central spin alto). Teniendo en cuenta lo anterior es posible calcular la energía de estabilización del catión en el campo débil (octaédrico o tetraédrico) creado por los aniones oxígeno.

Los valores de energía de estabilización de campo cristalino de cationes se presentan en la tabla 1.5. A la vista de esta tabla se deduce que (con excepción de los cationes cuya configuración es d^0 , d^5 y d^{10}) en el campo débil creado por los aniones oxígeno los cationes de los elementos del bloque d tienen mayor tendencia a ocupar sitios octaédricos.

Por otra parte, si se atiende a los cationes trivalentes, los que presentan mayor tendencia a ocupar sitios octaédricos (espinelas normales) son: $Cr^{3+} > Mn^{3+} > V^{3+} > Ti^{3+} = Co^{3+}$. Así mismo, los cationes divalentes con mayor afinidad por los sitios octaédricos (espinelas inversas) son: $Ni^{2+} > Cu^{2+} = Cr^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+}$. La teoría del campo cristalino permite justificar también muchas de las distorsiones estructurales que presentan ciertas espinelas.

Tabla 1.5 Energía de estabilización de cationes de elementos del bloque d en un campo débil (octaédrico o tetraédrico) creado por los aniones oxígeno [1].

Configuración electrónica (d^n)	E.E.C.C. (Δ)		Diferencia de energía ($\Delta_o - \Delta_t$)	Cationes
	Campo octaédrico ($\Delta_o = \Delta$)	Campo tetraédrico ($\Delta_t = 0.665\Delta$)		
d^0	0	0	0	$Ca^{2+}, Sc^{3+}, Ti^{4+}$
d^1	0.4	0.266	0.134	Ti^{3+}
d^2	0.8	0.533	0.267	V^{3+}
d^3	1.2	0.355	0.845	Cr^{3+}
d^4	0.6	0.177	0.422	Cr^{2+}, Mn^{3+}
d^5	0	0	0	Mn^{2+}, Fe^{3+}
d^6	0.4	0.266	0.134	Fe^{2+}, Co^{3+}
d^7	0.8	0.533	0.267	Co^{2+}
d^8	1.2	0.355	0.845	Ni^{2+}
d^9	0.6	0.177	0.422	Cu^{2+}
d^{10}	0	0	0	Zn^{2+}

Capítulo 1

Puede calcularse la comparación de energías totales para los casos de campo débil y campo fuerte incluyendo las energías de apareamiento de electrones (P): La EECC para una configuración d^6 de espín bajo será $2.4 \Delta_O - 3P$. La configuración correspondiente de espín alto tendrá EECC de $0.4 \Delta_O - P$, con una diferencia entre ambas de $2.0 \Delta_O - 2P$. Como las dos configuraciones difieren en los espines de dos electrones, esto equivale a un factor de energía de $(1.0 \Delta_O - P)$ por el espín del electrón.

La energía de apareamiento de electrones depende de los siguientes factores:

-Repulsión coulombica inherente que debe vencerse al obligar a dos electrones a ocupar el mismo orbital. Se observa una reducción gradual de la magnitud de esta contribución al proceder de la parte superior a la inferior dentro de determinado grupo de la tabla periódica. Los orbitales $5d$, que son más grandes y difusos en los metales de transición pesados, acomodan con mayor facilidad dos cargas negativas que los orbitales $3d$, que son más pequeños.

- Pérdida de energía de intercambio (considerada como base de la regla de Hund) que se produce cuando los electrones con espines paralelos son obligados a tener espines antiparalelos. La energía de intercambio para una configuración dada es proporcional al número de pares de electrones que tienen espines paralelos. Dentro de una subcapa d , la mayor pérdida de energía de intercambio se espera cuando la configuración d^5 es obligada a aparearse. Por lo tanto los complejos d (ejemplo Fe^{3+}) con frecuencia son espín alto.

1.3.3 Complejos tetraédricos.

En un complejo tetraédrico, los orbitales e se encuentran debajo de los orbitales t_2 ; sólo se necesita considerar el caso de alto espín. Después de los complejos octaédricos, los complejos tetraédricos tetracoordinados son los más abundantes.

Un campo cristalino tetraédrico desdobra los orbitales d en dos conjuntos, pero los orbitales e quedan con menor energía que los tres orbitales t_2 . Debido a que en los complejos tetraédricos no hay centro de inversión. El hecho de que los orbitales e quedan debajo de

Capítulo 1

los orbitales t_2 se puede entender con la disposición espacial de los orbitales: los orbitales e están orientados en direcciones que quedan entre los ligantes y sus cargas parciales negativas, mientras que los orbitales t_2 apuntan más directamente hacia los ligantes (figura 1.7). Una segunda diferencia consiste en que el parámetro de desdoblamiento del campo cristalino, Δ_T , en un complejo tetraédrico es menor que Δ_O , como cabría esperar para complejos que tienen menos ligantes, ninguno de los cuales está orientado directamente hacia los orbitales d (de hecho, $\Delta_T \approx 4/9 \Delta_O$). La energía de apareamiento es invariablemente más favorable que Δ_T , por lo que sólo se encuentran complejos tetraédricos con alto espín (figura 1.8).

Las energías de estabilización del campo cristalino se pueden calcular en la misma forma que se calculan para los complejos octaédricos. Las únicas diferencias son el orden de ocupación de los orbitales (e antes que t_2) y la contribución de cada orbital a la energía total $3/5 \Delta_T$ para un orbital e y $-2/5 \Delta_T$ para un orbital t_2 .

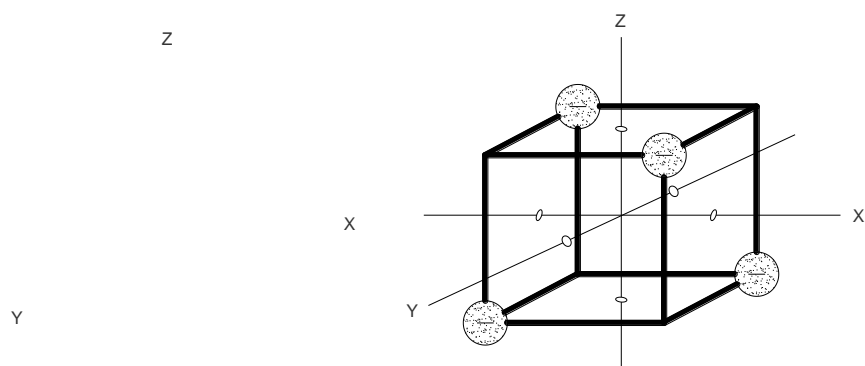


Figura 1.7 Representación de campo tetraédrico. [3].

CAMPO OCTAEDRICO

CAMPO TETRAEDRICO

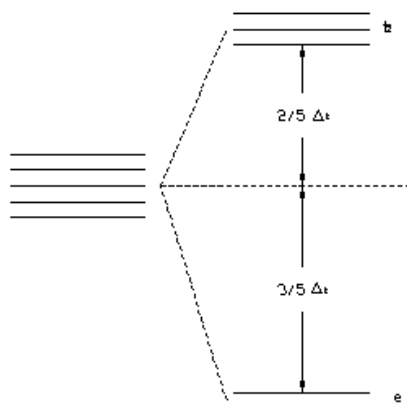


Figura 1.8 Desdoblamiento de los orbitales d en un campo tetraédrico [3].

1.3.4 Complejos cuadrados planos.

Si dos ligandos que ocupan posiciones opuestas entre sí (trans) en un complejo octaédrico ML_6 (por ejemplo, los que se encuentran sobre el eje z) se desplazan para acercarse al ión metálico o alejarse de él, se dice que el complejo resultante experimenta distorsión tetragonal. En general, estas distorsiones no son favorables, ya que producen una pérdida neta de energía de enlace. Un complejo de fórmula general trans- MA_2B_4 también tendrá simetría tetragonal. Se considera el caso limitante de elongación tetragonal, un complejo cuadrado plano.

En la figura 1.9 se ilustra el efecto de la elongación del eje z sobre los orbitales e_g y t_{2g} en un complejo octaédrico. Los orbitales que tienen una componente z ($d_{x^2-y^2}$, d_{xz} y d_{yz}) experimentarán una reducción electrostática de los ligandos y, por tanto, se estabilizarán. De manera simultánea, los orbitales que “no son z” aumentarán su energía y el baricentro permanecerá constante. El resultado total es que el nivel e_g se divide en dos niveles, el superior b_{1g} ($d_{x^2-y^2}$) y el inferior a_{1g} (d_{z^2}), y el conjunto t_{2g} se divide en un nivel b_{2g} (d_{xy}) y un nivel de doble degeneración e_g (d_{xz} , d_{yz}).

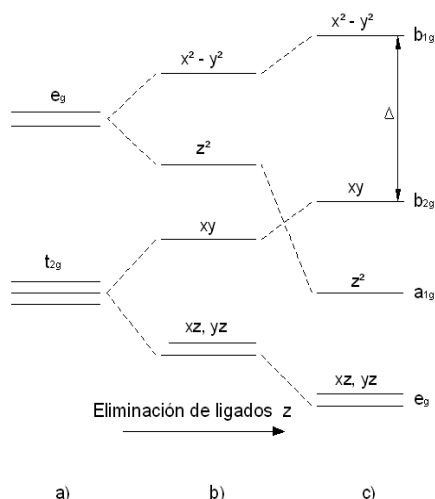


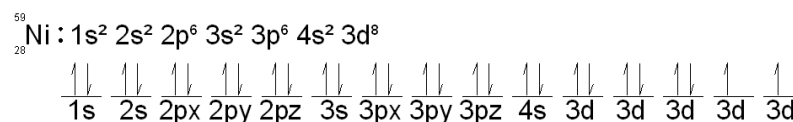
Figura 1.9 Complejo octaédrico: a) Experimentando la elongación del eje z, de manera que se vuelve tetragonal distorsionado. b) Finalmente llega al límite cuadrado plano. c) El orbital a_{1g} (d_{z^2}) puede encontrarse por debajo de los orbitales e_g (d_{xz} , d_{yz}) en el complejo cuadrado plano [3].

La geometría cuadrada plana es favorable en iones metálicos que tienen configuración d^8 en presencia de un campo fuerte. Esta combinación produce complejos de espín bajo con los

Capítulo 1

ocho electrones d ocupando los orbitales de baja energía d_{xz} , d_{yz} , d_z^2 y d_{xy} , mientras que el orbital de alta energía $d_{x^2-y^2}$ permanece desocupado. A medida que el campo circundante es más fuerte, aumenta la energía del orbital $d_{x^2-y^2}$. Siempre que este nivel no esté ocupado, el efecto total sobre el complejo será de estabilización, porque los orbitales más bajos ocupados disminuyen su energía por una cantidad correspondiente. Algunos complejos cuadrados planos de espín bajo representativos son $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ y $[\text{AuCl}_4]^-$, todos ellos son especies d^8 . [3]

En los compuestos sintetizados en este trabajo, $(\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ $0 \leq x \leq 1$ y $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$ $0 \leq x \leq 2$, aparecen los cationes Ni^{2+} y Fe^{3+} los cuales presentan las siguientes configuraciones electrónicas:



En este trabajo de tesis se sintetizaron dos series de soluciones sólidas, por lo que es conveniente mencionar el concepto y los tipos de soluciones sólidas.

1.4 Soluciones sólidas

Las soluciones sólidas se presentan exclusivamente en compuestos que presentan estructuras cristalinas. Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener composición variable y se basan en la sustitución o incorporación de un catión dentro de la celda unitaria. Con este procedimiento se generan propiedades nuevas.

Las soluciones sólidas pueden ser sustitucionales o intersticiales.

Capítulo 1

Los átomos o iones pueden incorporarse dentro de la estructura cristalina huésped mediante sustitución, reemplazando átomos o iones de la estructura huésped, o incorporándose en sitios vacantes. Ambos tipos de solución sólida afectan a las propiedades del material ya que distorsionan la estructura, y perturban la homogeneidad física y de carga de la estructura huésped.

1.4.1 Soluciones sólidas sustitucionales.

En las soluciones sólidas sustitucionales (figura 1.10), los átomos de los cationes sustituyen, en términos de posición, a los átomos de la estructura huésped. Para este tipo de sustitución los dos átomos deben ser similares en radio atómico, estructura cristalina, electronegatividad y valencia.

Un ejemplo de soluciones sólidas sustitucionales son los óxidos que se forman al reaccionar los compuestos Al_2O_3 y Cr_2O_3 a altas temperaturas. Ambos óxidos presentan la misma estructura cristalina del corundum (hexagonal) es una estructura de empaquetamiento compacto en donde los cationes Al^{3+} y Cr^{3+} ocupan dos terceras partes de los sitios octaédricos disponibles y la solución sólida se puede escribir como $(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$: $0 \leq x \leq 2$. Esta solución sólida se conoce como el rubí. Cuando la estructura se considera como un todo y la ocupación de todos los sitios se promedian, es útil pensar que cada sitio debe ser ocupado por un “catión promedio”, cuyas propiedades, número atómico, radios iónicos, etc, son intermedios entre los de Al^{3+} y Cr^{3+} [2].

En la vecindad de los cationes incorporados, siempre los átomos próximos a la estructura huésped serán afectados, y habrá una distorsión local de la red. Si esta distorsión fuese muy grande, entonces la sustitución podría no ser posible.

También podría ocurrir que se pudiese sustituir sólo una cantidad limitada o muy bajas concentraciones y a este proceso se le llama compuestos dopados.

Capítulo 1

La fracción de cationes que puede sustituirse en un cristal puede variar desde una fracción de porcentaje pequeño hasta el 100%. Las siguientes condiciones favorecen una gran sustitución de un catión por otro en soluciones sólidas sustitucionales:

1. Los diámetros de los cationes no deben diferir en mucho más de un 15%, aproximadamente.
2. Las estructuras cristalinas de las dos estructuras por separado tienen que ser las mismas. (Condición necesaria para que haya solubilidad total, al 100%)
3. No debe haber diferencias apreciables en electronegatividades de los dos elementos, para evitar que se formen otros compuestos.
4. Los dos elementos deben tener el mismo estado de oxidación.

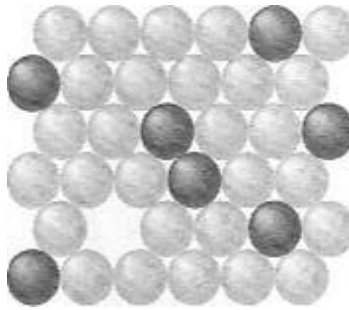


Figura. 1.10 Solución sólida de sustitución [4].

1.4.2 Soluciones sólidas intersticiales.

En las soluciones sólidas intersticiales (figura 1.11), los cationes se sitúan en los intersticios (espacios) que hay entre los átomos de la estructura huésped. Se pueden formar soluciones sólidas intersticiales solo cuando el átomo de la estructura huésped es mucho mayor que el otro, de modo que los intersticios de la estructura huésped sean suficientemente grandes para el tamaño del catión.

Ejemplos de átomos que, debido a su pequeño tamaño, pueden disolverse intersticialmente en cristales metálicos, son: H, B, C, N y O. Nótese que todos estos elementos son no metales. Cuando ellos se mezclan en un cristal metálico, siempre lo hacen en una concentración baja, por lo que el material sigue siendo preponderantemente de enlace metálico [2].

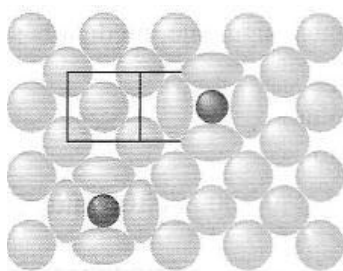


Figura. 1.11 Solución sólida intersticial [4].

Las soluciones sólidas estudiadas en este trabajo son de tipo sustitucional porque los radios iónicos y los estados de oxidación son similares como se muestran en la tabla 1.6.

Tabla 1.6. Datos de interés de cationes

Elemento	Radio iónico [Å]	Configuración	Estado de Oxidación
Níquel	0.78	[Ar]3d ⁸ 4s ²	+2
Zinc	0.74	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	+2
Aluminio	0.5	[Ne]3s ² 3p ¹	+3
Hierro	0.64	[Ar]3d ⁶ 4s ²	+3

1.5 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas que presentan las soluciones sólidas preparadas en este trabajo a partir del polvo ZnAl₂O₄, se deben a la presencia de cationes de metales de transición que en este caso son Ni²⁺ y Fe³⁺. El color desarrollado se debe a la absorción de luz visible debido a transiciones electrónicas en los cationes de transición.

La luz visible, relacionada con el atributo del color, es sólo una pequeña porción del espectro electromagnético (figura 1.12), y comprende longitudes de onda entre 400 y 700 nm [5].

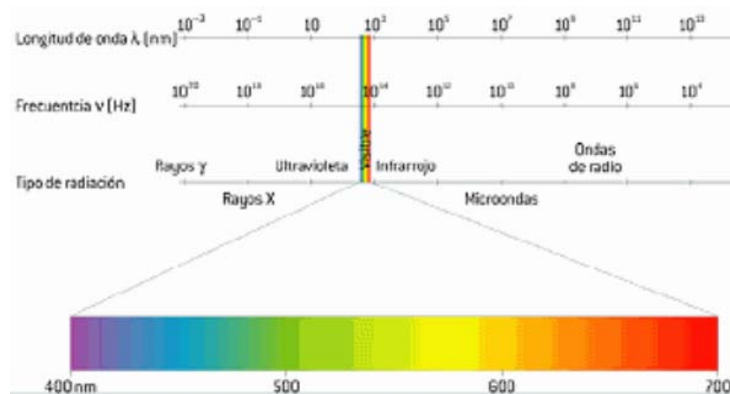


Figura 1.12 Espectro electromagnético [5].

Capítulo 1

Los colores principales del espectro electromagnético y sus complementarios se muestran en la tabla 1.7.

Tabla 1.7 Intervalos de longitud de onda para los distintos colores [6].

Longitud de onda (nm)	Frecuencia 10^{-14} (Hz)	Color absorbido	Color complementario
400-450	4.61	Violeta	Amarillo
450-520	5.00	Azul	Anaranjado
520-580	5.17	Verde	Rojo
580-600	5.77	Amarillo	Violeta
600-650	6.66	Anaranjado	Azul
650-700	7.50	Rojo	Verde

1.5.1 Los objetos y su capacidad de modificar la luz

Una vez conocido que es posible identificar de una forma cuantitativa las fuentes de luz a través del análisis de sus energías espectrales, se comprende mejor el procedimiento mediante el cual los objetos modifican la luz. Todos los objetos modifican y redistribuyen las características espectrales de la luz que interactúan con ellos. El estudio de los aspectos relacionados con esta interacción se conoce como atributos cromáticos y geométricos.

Los atributos geométricos se relacionan con el brillo y textura de un objeto, mientras que los cromáticos están relacionados con el color de un objeto. Este tipo de interacción es fundamental para comprender la sensación en el color y la apariencia de los materiales, permitiendo su medida y control. En el mundo del color aplicado a la cerámica hay dos tipos de interacción de la luz: la reflexión especular y la reflexión difusa, la primera es típica de las superficies brillantes, mientras que la reflexión difusa depende de las características de la superficie y su opacidad.

En la figura 1.13 se esquematizan los diferentes fenómenos que tienen lugar cuando la luz incide sobre una superficie. Según sea la diferencia entre los índices de refracción de las interfaces que atraviesa (aire-material de la superficie) y la curvatura de las mismas, los fenómenos de reflexión, refracción y dispersión se producen en proporción distinta y complementaria.

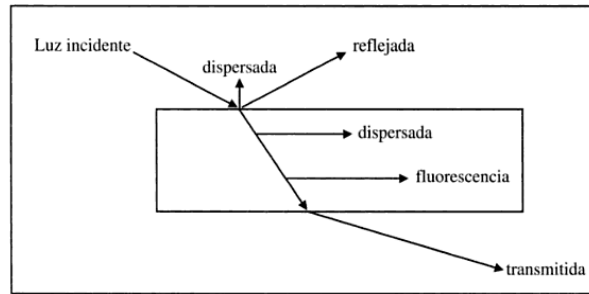


Figura 1.13 Fenómenos que tienen lugar cuando la luz incide sobre una superficie [7].

La reflexión puede ser regular o especular, difusa y mixta: en el primer caso la superficie presenta brillo (curva polar de reflexión uniaxial de la figura 1.14 a), en el segundo caso la superficie es mate (curva polar de reflexión esférica mostrada en la figura 1.14 b), cuando la curva polar de las direcciones de reflexión es intermedia, la superficie refleja los objetos de forma más nebulosa cuanto menos axial es la curva polar de reflexión. En cada caso, la longitud de la recta trazada desde el punto de incidencia del rayo luminoso hasta cualquier punto de la superficie de la curva polar, es proporcional a la intensidad reflejada bajo dicho ángulo.

Un cuerpo mate difunde casi perfectamente la radiación, uno brillante la refleja casi toda difundiendo muy poca. Los lustres presentan junto a áreas brillantes otras mate produciendo una sensación de contraste peculiar.

Otros fenómenos indicados en la figura 1.13 tienen menos importancia en el campo de las superficies cerámicas coloreadas.

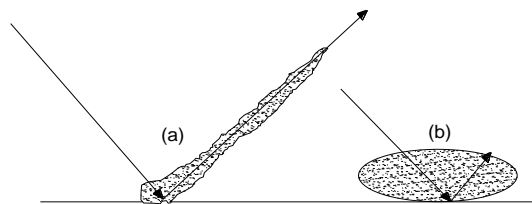


Figura 1.14 Curvas polares de dispersión de una superficie brillante (a) y un mate (b) [7].

La absorción de la luz puede ser completa o selectiva apareciendo negros o coloreados al ojo en función de ello. Por otro lado, en función del grado de luz transmitida los cuerpos son transparentes, traslúcidos u opacos.

Capítulo 1

La absorción selectiva de bandas hace que sólo se reflejen las longitudes de onda no absorbidas: la combinación de las radiaciones reflejadas en el cerebro genera el color del objeto. La absorción de un fotón λ implica la excitación de un electrón desde un nivel de energía E_0 a otro E_1 que cumpla:

$$E_1 - E_0 = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Ec. 1.2})$$

Donde h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz. La naturaleza de los niveles energéticos entre los que se produce la transición electrónica controla el tipo e intensidad de las absorciones. Las reglas de selección establecen la probabilidad de que se produzca cada tipo de transición y por lo tanto la intensidad de los colores a los que dan origen [7].

Un método, que es especialmente útil en el propósito de relacionar el color de un pigmento con su espectro UV-visible, es definir el color en términos de los siguientes tres atributos: matiz (o tono), fuerza (o intensidad) y brillo. Esencialmente, el matiz de un pigmento viene determinado por las longitudes de onda de la luz absorbida, y por ello puede ser caracterizado con una aproximación aceptable, por lo menos en los casos en que hay una única banda de absorción (λ) en el visible, por el valor de λ_{max} obtenido del espectro UV-visible. Un desplazamiento de la banda de absorción hacia longitudes de onda más largas, (esto es, un cambio de matiz de los colores complementarios en la dirección amarillo \rightarrow naranja \rightarrow rojo \rightarrow violeta \rightarrow azul \rightarrow verde), por ejemplo a consecuencia de un cambio estructural en la molécula del pigmento, es denominado desplazamiento *batocrómico*. El efecto opuesto, un desplazamiento hacia longitudes de onda absorbidas más cortas, se conoce como desplazamiento *hipocrómico*.

Una medida útil de la fuerza o intensidad del color de un pigmento viene dada por el valor del *coeficiente de extinción molar* (ϵ), a su valor de λ_{max} . Esta cantidad se puede determinar a partir del espectro de absorción UV-visible del pigmento, por medio de la ley de Beer-Lambert, es decir:

$$A = \epsilon cl \quad (\text{Ec. 1.3})$$

Capítulo 1

Donde A es la absorbancia del pigmento a una longitud de onda concreta, ϵ es el coeficiente de extinción molar a esa longitud de onda, c es la concentración del pigmento y l es el camino óptico (normalmente 1 cm) del recipiente utilizado para la medida del espectro. Puesto que la intensidad del color de un pigmento está más exactamente relacionado 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 la curva de absorción.

El tercer atributo, brillo 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 UV-visible, por la forma de la banda de absorción. Los pigmentos 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.

1.5.2 El observador

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 1.17 (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

Capítulo 1

acromáticos, el blanco y el negro, se encuentran en uno y otro extremo de la escala de luminosidad. Hoy en día, las aproximaciones matemáticas que hacen uso de este concepto de espacio del color para la especificación y medida del color son perfectamente conocidas. Una de las aproximaciones más importantes, la ecuación CIELAB (CIE= *Commission Internationale d'Eclairage* y LAB= abreviación informal de dos espacios de color diferente) para la medida de diferencias de color, hace uso del espacio visualmente uniforme LAB, que se ilustra en la figura 1.15 (b). La luminosidad, L , y el croma, C , se cuantifican como se ilustra en el diagrama. El matiz se describe por el ángulo de matiz, h° [5].

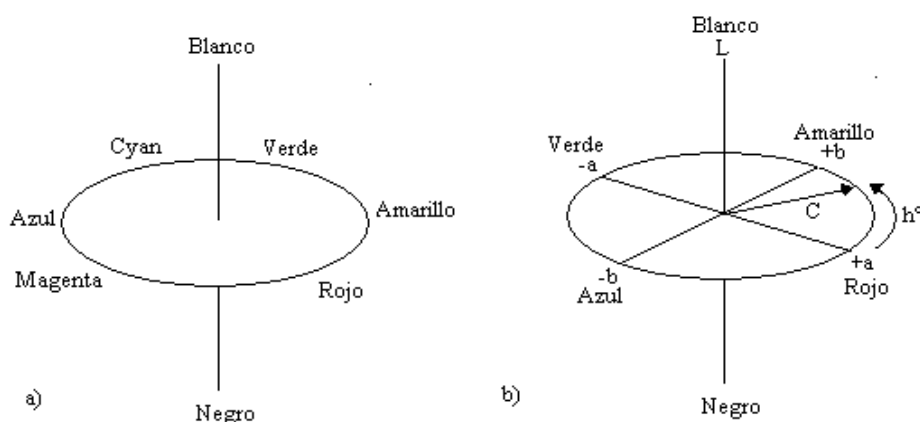


Figura 1.15 Coordenadas cilíndricas (a) El concepto del color; (b) el espacio del color LAB [5].

1.5.3 Compuestos coloreados

Debido a su estructura, los metales de transición forman muchos iones y complejos coloreados. Los colores pueden cambiar entre diferentes iones de un mismo elemento.

La coordinación por ligantes puede jugar su parte en determinar el color en un compuesto de transición debido a cambios en la energía de los orbitales d . Los ligantes eliminan la degeneración de los orbitales y los dividen en grupos de alta y baja energía.

La diferencia de energía entre los orbitales de alta y baja energía determinará el color de la luz que es absorbida, ya que la radiación electromagnética se absorbe si tiene una energía que corresponda con esta diferencia. Cuando un ión con ligantes absorbe luz, algunos

Capítulo 1

electrones son promovidos a un orbital de mayor energía. Si la luz absorbida es de diferente frecuencia, se observan diferentes colores.

El color de un complejo depende de:

- La naturaleza del ión metálico, particularmente el número de electrones en los orbitales d .
- El orden de los ligantes alrededor del ión metálico (por ejemplo, diferentes isómeros geométricos pueden mostrar diferentes colores).
- La naturaleza de los ligantes rodeando al ión metálico. Si los ligantes son más fuertes, es mayor la diferencia de energía entre los grupos $3d$.

El complejo formado por el elemento zinc del bloque d (aunque no es estrictamente un elemento de transición) es incoloro, porque los orbitales $3d$ están completos y los electrones no son capaces de desplazarse al grupo superior **[8]**.

Capítulo II. ANTECEDENTES DE PIGMENTOS CERÁMICOS

2.1 Concepto de pigmento cerámico

Un pigmento cerámico es una sustancia inorgánica en forma de polvos finos, que sirve para impartir color a productos cuyos procesos de manufactura involucran temperaturas elevadas (mayores a 800 °C), tales como vidrio, plástico y porcelanas. Los pigmentos se dispersan en el medio que van a colorear sin disolverse en el mismo. Generalmente se mezclan en proporciones entre el 1-5% en peso con matrices vítreas cuando se aplican en porcelanas.

Los pigmentos cerámicos deben presentar las siguientes características:

- Termoestable

Es decir tiene una estructura cristalina estable a elevadas temperaturas. Según su estabilidad, podemos distinguir entre pigmentos de baja y alta temperatura. Los primeros son utilizables en decoración de vajillería doméstica en segunda o tercera cocción, revestimiento cerámico o incluso pavimento de gres. Los de elevada temperatura se utilizan para cerámica fina, loza, y porcelana así como en monococción, en decoración bajo cubierta.

- Insoluble en la matriz vítrea

El pigmento se añade a un esmalte cerámico de naturaleza básicamente vítrea y debe mantener su entidad estructural en la cocción produciendo la coloración homogénea en la matriz.

- No modificar las propiedades de la matriz

El pigmento debe ser un material con buenas propiedades físicas que no modifiquen las características de resistencia mecánica a la abrasión, al agrietamiento y a los agentes atmosféricos, así como al ataque a ácidos y bases de la matriz.

Capítulo 2

Los pigmentos cerámicos están formados en su mayoría por óxidos inorgánicos, sulfuros y cromatos pero existen también en forma de soluciones sólidas como los que son objeto de estudio de este trabajo.

En los pigmentos basados en soluciones sólidas, existe una red cristalina huésped donde se integran iones cromóforos (normalmente un catión de transición) y son los que definen el desarrollo del color.

Los sistemas cromóforos pueden ser simples o compuestos. Los simples, son los iones de los elementos de transición que introducidos como óxidos en la composición de un vidrio o un esmalte pueden colorearlo. Los sistemas compuestos, en cambio, presentan estos iones colorantes integrados en una estructura cristalina como granate, espinela, circón, piroxeno [7].

2.1.1 Clasificación de los pigmentos cerámicos.

En septiembre de 1977, representantes de los productores americanos de pigmentos cerámicos, reunidos bajo los auspicios de la Dry Colors Manufactures Ass, un grupo de trabajo denominado Metal Oxide and Ceramic Colors Subcommittee of DCMA Ecology Committee, se reunieron para desarrollar una terminología uniforme. La clasificación resultante se conoce como la clasificación DCMA, se presenta una parte en la tabla 2.1, siendo su criterio de clasificación químico-estructural [9].

Tabla 2.1 Clasificación estructural de pigmentos cerámicos de la DCMA [9].

Número DCMA	Nombre y estructura cristalina
	XIII. Espinela
13-26-2	Espinela azul de aluminato de cobalto, CoAl_2O_4
13-27-2	Espinela gris-azul de estannato de cobalto, Co_2SnO_4
13-28-2	Espinela azul de aluminato de cobalto y zinc, $(\text{Co,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$
13-29-2	Espinela verde-azul de cromo-aluminato de cobalto, $\text{Co}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$
13-30-3	Espinela verde de cromato de cobalto, CoCr_2O_4
13-31-3	Espinela verde de titanato de cobalto, Co_2TiO_4
13-32-5	Espinela rosa de cromo de cromo-aluminato de zinc, $\text{Zn}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$
13-33-7	Espinela marrón de hierro-cromo, $\text{Fe}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$
13-34-7	Espinela marrón de titanato de hierro, Fe_2TiO_4
13-35-7	Espinela marrón de ferrita de níquel, NiFe_2O_4
13-36-7	Espinela marrón de ferrita de cinc, $(\text{Zn,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$
13-37-7	Espinela marrón de cromita de cinc-hierro, $(\text{Zn,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$
13-38-9	Espinela negra de cromita de cobre, CuCr_2O_4
13-39-9	Espinela negra de hierro-cobalto, $(\text{Fe,Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$
13-40-9	Espinela negra de cromita de cobalto-hierro, $(\text{Fe,Co})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$
13-41-9	Espinela negra de ferrite de manganeso, $(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_4$
13-48-7	Espinela marrón de manganeso, hierro, cromo, $(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Mn,Cr})_2\text{O}_4$
13-49-2	Espinela azul de aluminio, estaño y cobalto, $(\text{Sn,Co})(\text{Al,Co})_2\text{O}_4$
13-50-9	Espinela negra de níquel, hierro y cromo, $(\text{Ni,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$
13-51-7	Espinela marrón de cinc, cromo y manganeso, $(\text{Zn,Mn})(\text{Mn,Cr})_2\text{O}_4$

2.1.2 Naturaleza química de los pigmentos cerámicos.

De acuerdo con las investigaciones actuales de los pigmentos, estos se pueden clasificar en cuatro grupos:

- *Pigmentos estructurales:* el cromóforo, está integrado en la estructura cristalina como disolución sólida. Son los pigmentos basados en la red granate, como el verde victoria (DCMA 4-07-3), espinela de cobalto aluminio, o el silicato de cobalto con red de willernita. En este tipo de pigmentos el tono viene controlado por el tamaño del catión huésped, así el cromóforo debe de tener un tamaño similar.
- *Disoluciones sólidas de un cromóforo en una red huésped:* en este caso el ión (usualmente de metales de transición) se incorporan en la red substituyendo alguno de los cationes formadores de la red cristalina; es el caso del azul de vanadio-circón, el amarillo de praseodimio-circón, y el rosa de cromo-estaño en la esfena.

Capítulo 2

- *Pigmentos de oclusión o encapsulados*: en este caso los cristales de la sustancia cromófora están encapsulados dentro de un cristal de la red huésped. Son ejemplos las combinaciones de circón-sulfoseleniuro de cadmio (rojo), coral de hierro-circón y circón-oro (coloidal) (violeta).
- *Pigmentos mordientes*: en los que el cromóforo está incorporado superficialmente en la estructura receptora; por ejemplo, es el caso del pigmento amarillo de circonavanadio [7].

2.1.3 Tamaño de partícula.

Uno de los datos físicos más importantes de los pigmentos inorgánicos además de las constantes ópticas son el tamaño de partícula, su distribución y su forma.

El tamaño de partícula es una variable de interés significativo para los pigmentos cerámicos, ya que ésta tiene un impacto directo en la calidad del producto terminado. Propiedades ópticas tales como opacidad, fuerza tintórea, resistencia al tiempo, y propiedades como dispersión son funciones del tamaño de partícula [10].

Para determinar el tamaño de partícula se utiliza la ecuación de Scherrer [29]:

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Ec. 2.1}) \quad \text{donde:} \quad \beta = \frac{1}{2} (2\theta_2 - 2\theta_1) \quad (\text{Ec. 2.2})$$

t es el tamaño medio de partícula, k el factor de Scherrer (tomado usualmente como 0.9), λ la longitud de la onda de los rayos X (en este caso 1.5406), β el ancho medio del pico máximo en radianes, y θ el ángulo en el cual se encuentra la máxima difracción (expresado en grados, donde los subíndices 1 y 2 corresponden a: 1, antes del ancho del pico y 2 después del ancho del pico). Cabe señalar que para dicho cálculo se toman en cuenta los picos correspondientes al difractograma.

No se acostumbra simplificar algebraicamente la ecuación 2.2, debido a la óptica del difractómetro, ya que mide intensidades de haces difractados en función de 2θ .

Capítulo 2

Haciendo un análisis de la ecuación 2.1, se puede predecir el comportamiento en el tamaño de partícula, si el ancho de pico tiende a muy grande t disminuye, en cambio si el ancho de pico es pequeño el valor de t aumenta.

Los pigmentos cerámicos comerciales presentan tamaños de partícula entre 5-30 μm .

2.2 Versatilidad de los pigmentos cerámicos

Las características imprescindibles que debe cumplir un pigmento cerámico son, que sea insoluble en la matriz vítrea sobre la que se introduce, y estable a las temperaturas empleadas en la cocción de las piezas.

Lo importante no es obtener buenas coloraciones en polvo, sino obtenerlas en la matriz a colorear. Un buen pigmento debe ser capaz de colorear con intensidad y sin defectos la mayor parte de las matrices cerámicas.

En la industria cerámica estas matrices se pueden clasificar en tres grandes grupos: bases de bicocción tradicional, monococción y gres porcelánico que se discuten a continuación.

2.2.1 Bases de bicocción cerámica clásica.

Cocidas en ciclos rápidos de 70-120 minutos a 960-1000°C, están basadas en composiciones de borosilicato de plomo de alto brillo, transparencia e intensidad de color pero de alta toxicidad al presentar plomo soluble. Son incapaces de cumplir los requerimientos de baja solubilidad de plomo inferiores al 1%. Este tipo de bases no pueden utilizarse en vajillas y su uso está restringido en otros ámbitos, son bases de utilización limitada en tercer fuego, piezas especiales de revestimiento y cerámica artística.

Las bases de borosilicato de elementos alcalinotérreos (CaO, MgO y también ZnO) permiten evitar la solubilidad del plomo manteniendo, aunque no mejorado, el brillo y la transparencia y con puntos de reblandecimiento más altos, lo que obliga a cocer a temperaturas ligeramente superiores. Por el contrario, estas bases presentan mejores propiedades mecánicas y coeficientes de dilatación inferiores que minimizan el cuarteo y

Capítulo 2

por adición de opacificantes (circón, zircona, casiterita o anatasa) producen bases muy blancas opacas.

2.2.2 Bases de monococción rápida.

La introducción de la monococción en la producción de baldosas vidriadas (soporte y vidriado se hornean a la vez), tanto en hornos túneles inicialmente como en hornos rápidos a rodillos a partir de los años setenta, modificó necesariamente las bases vidriadas. En la cocción de productos esmaltados por encima de 1050°C, en ciclos superiores a 14 horas, como los de la monococción en horno túnel, o por encima de los 1100°C en ciclos rápidos (45-60 min.), no es posible utilizar los esmaltes plúmbicos dada la volatilización del plomo (el mínimo Pb_3O_4 descompone en oxígeno y PbO a 500°C y funde a 888°C, pero en los eutécticos generados en los vidriados, lo hace a temperaturas entre 600-800°C) [7].

2.2.3 Gres porcelánico.

Se trata de un producto vitrificado en toda su masa y muy compacto, que presenta como característica esencial una porosidad extremadamente baja, que le confiere excelentes propiedades mecánicas y químicas, resistentes a la helada, lo que lo hace útil para su uso como pavimento o revestimiento exterior en zonas frías, se consigue cociendo la arcilla a una temperatura de 1,200-1,280 °C.

También presenta una gran resistencia a los agentes químicos y productos de limpieza y además mantiene una muy buena resistencia a la abrasión y con un elevado módulo de rotura, lo que facilita su uso en ambientes de intenso tráfico peatonal o en entornos industriales. A ello hay que añadir la facilidad de su limpieza, lo que le convierte en un material idóneo para la pavimentación de espacios donde la higiene es primordial.

Denominación

Es la denominación generalizada de las baldosas cerámicas de muy baja absorción de agua, prensadas en seco, no esmaltadas y, por tanto, sometidas a una única cocción.

Capítulo 2

Aspecto

El cuerpo de la baldosa es del color resultante de la adición a su masa de colorantes, con distribución uniforme o granular. Es de grano fino y homogéneo, no siendo apreciables a simple vista los elementos no homogéneos (granos, inclusiones, poros). La cara vista, de la misma materia que el cuerpo, puede ser de color liso, moteada, marmoleada o decorada. Las superficies y aristas son regulares y bien acabadas. La forma actualmente predominante es cuadrada, con proporción menor de la rectangular. Las piezas especiales más usuales son los peldaños y los rodapiés.

Uso

Las baldosas de gres porcelánico pueden utilizarse tal como resultan tras la cocción o someterse la cara vista a un proceso de pulido, que le da brillo y lisura. La cara vista puede tener relieves con fines decorativos (similares a los de piedras naturales) o antideslizantes (puntas de diamante, estrías, ángulos, etc.) [11].

2.3 *Métodos de coloración cerámica a lo largo de la historia*

La aplicación del color a la cerámica se ha conseguido desde tiempos de la prehistoria. Hace 60,000 años, en la Edad de Hielo se usó el ocre natural, como un material colorante. Las pinturas en la caverna en el Pleistoceno del sur de Francia, norte de España y África fueron hechas con carbón, ocre, magnesio y arcillas hace 30,000 años.

En el año 2,000 a.C. el ocre natural era quemado, algunas veces en mezclas con minerales de magnesio para producir pigmentos. El ultramarino de Egipto (espinela de cobalto aluminio) fue el primer pigmento azul. Para barnizar y colorear los ladrillos, los pigmentos cerámicos fueron muy utilizados por los chaldeans (tribu egipcia). Calcita y algunas fases de sulfato de calcio fueron los pigmentos blancos usados en ese tiempo.

En México entre los siglos VII y VIII, las culturas azteca y maya obtuvieron un pigmento color azul conocido como “azul maya”, mediante la quema de una mezcla de incienso copal, paligorskita (un tipo de arcilla natural) y las hojas de la planta del índigo. El azul maya está ligado desde su redescubrimiento a muchas incógnitas, tanto desde el punto de

Capítulo 2

vista químico, como histórico-arqueológico, origen, fabricación, fechado y causas de su extinción.

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

La industria del pigmento comenzó en el siglo XVIII con productos como el azul cobalto en 1777, para el cual se requiere temperaturas superiores a 1000°C, y el verde cromo en 1778 (Los pigmentos de óxido de cromo Cr_2O_3 dan un tono de color verde oliva bastante oscuro. Químicamente son en gran parte inertes, y por tanto extremadamente resistentes. Los pigmentos de óxido de cromo se utilizan en muy diversos ámbitos para la coloración).

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

En el siglo XX los pigmentos se transformaron en objeto de la investigación científica. En las décadas pasadas, los pigmentos sintéticos como el rojo cadmio, azul manganeso, rojo molibdeno y óxidos con bismuto llegaron al mercado aplicándose en una amplia variedad de productos comerciales [12].

2.4 Colorimetría en los pigmentos cerámicos

Los pigmentos producen sus colores debido a que selectivamente reflejan y absorben ciertas ondas luminosas. La luz blanca es aproximadamente igual a una mezcla de todo el espectro visible de luz. Cuando esta luz se encuentra con un pigmento, algunas ondas son absorbidas por los enlaces químicos y sustituyentes del pigmento, mientras otras son reflejadas. Este nuevo espectro de luz reflejado crea la apariencia del color.

La apariencia de los pigmentos está íntimamente ligada al color de la luz que reciben. La luz solar tiene un espectro relativamente uniforme, y es considerada un estándar para la luz

blanca. La luz artificial, por su parte, tiende a tener grandes variaciones en algunas partes de su espectro. Vistos bajo estas condiciones, los pigmentos lucen de diferentes colores.

Otras propiedades de un color, tales como su saturación o su luminosidad, pueden ser determinadas a partir de las otras sustancias que acompañan a los pigmentos. Los adhesivos y rellenos añadidos a químicos pigmentadores puros también tienen sus propios patrones de reflexión y absorción, los cuales pueden afectar el espectro final. De la misma forma, en mezclas de pigmento y adhesivo, algunos rayos de luz pueden no encontrarse con moléculas pigmentadoras, y pueden ser reflejados tal cual. Este tipo de rayos contribuyen a la saturación del color. Un pigmento puro permite que muy poca luz blanca escape, produciendo un color altamente saturado. Una pequeña cantidad de pigmento mezclado con mucho adhesivo, no obstante, tiene un aspecto insaturado y opaco, debido a la gran cantidad de luz blanca que escapa [7].

2.5 Pigmentos en la industria cerámica

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

La mayoría de los pigmentos de cerámica son óxidos, carbonatos y aluminatos y son preparados con mezclas de óxidos y silicatos en materias primas. Las arcillas utilizadas para producir la cerámica presentan distintos colores antes y después de la cocción, unas son blancas, otras rosas y algunas moteadas en tanto que las arcillas utilizadas para hacer loza generalmente dan tonos anaranjados y marrón oscuro al cocerse, aunque algunas dan amarillo. Gran parte de la coloración de las arcillas que se encuentran en la naturaleza se

Capítulo 2

debe a la presencia de hierro que les da tonalidades marrones y naranjas según la proporción en que se encuentre; a mayor cantidad de hierro el color será más oscuro. La presencia de cal en la pasta produce coloración amarilla [7, 35].

2.6 Aplicaciones de los pigmentos cerámicos

Los pigmentos son empleados principalmente en pinturas, barnices, plásticos, tintas de impresión para papel y textiles, decoración de pieles, materiales de construcción (cemento, ladrillos de concreto y azulejo en su mayor parte en base a pigmentos de óxidos de acero y óxidos de cromo), caucho, papel, cosméticos, esmaltes, etc. Pero su principal aplicación es en productos cerámicos (cerámica estructural: vajillas, pisos y recubrimientos) [12].

Capítulo III. NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA

Los materiales nanoestructurados son sistemas en donde al menos una de sus tres dimensiones se encuentra en el intervalo de 1 a 100 nm (1 nanómetro, nm, equivale a 10^{-9} metros, alrededor de 10 átomos de hidrógeno). Estos adoptan formas diferentes a las que presentarían en tamaños mayores a este intervalo.

En estos sistemas los efectos de confinamiento que experimentan los electrones más externos, generan que las propiedades físicas y químicas se modifiquen. Propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas que presentan estos sistemas los hace aplicables en áreas como la catálisis, la conversión de energía solar, la biomedicina, el almacenamiento de información y en nanoelectrónica, por mencionar solo algunas.

El efecto de disminución de tamaño se refleja en:

- Una gran relación superficie / volumen.
- El desplazamiento de las bandas en los espectros de absorción y emisión hacia las regiones de mayor energía.
- La disminución de los puntos de fusión.
- Incremento de la solubilidad.

En la actualidad los conceptos de nanociencia y nanotecnología están directamente relacionados con la creación de materiales útiles, dispositivos y sistemas a través de un control de sus componentes a escala nanométrica con el objetivo de encontrar nuevas propiedades y fenómenos que emergen en el régimen de nanoescala.

El desarrollo y la producción de dispositivos en cuyo funcionamiento resulta crucial una dimensión de menos de 100 nanómetros, permitirá obtener materiales con una enorme precisión en su composición y propiedades. Estos nuevos materiales podrían proporcionar estructuras con una resistencia sin precedentes y computadoras extraordinariamente compactas y potentes [13].

3.1 Definición de Nanociencia

La nanociencia es el estudio del control de sistemas cuyo tamaño es de unos pocos (1-100) nanómetros. La nanociencia trata de comprender qué pasa a estas escalas, y la nanotecnología busca manipularlo y controlarlo.

La palabra nanociencia está compuesta de dos palabras: la palabra en latín "nanus" que quiere decir enano, y la palabra ciencia.

La nanociencia es multidisciplinaria, diferente a las otras ciencias porque aquellas propiedades que no se pueden ver a escala macroscópica adquieren importancia, como por ejemplo propiedades de mecánica cuántica y termodinámicas. En vez de estudiar materiales en su conjunto, los científicos investigan conglomerados. Al aprender más sobre las propiedades de una molécula, es posible unirlos de forma muy bien definida para crear nuevos materiales con nuevas propiedades novedosas.

3.2 Definición de Nanotecnología

La nanotecnología es el campo de las ciencias aplicadas dedicados al control y manipulación de la materia a una escala menor que un micrómetro, es decir, a nivel de átomos y moléculas (nanomateriales). Lo más habitual es que tal manipulación se produzca en un intervalo de entre uno y cien nanómetros.

La nanotecnología promete soluciones vanguardistas y más eficientes para los problemas ambientales, así como muchos otros enfrentados por la humanidad. La nanotecnología promete 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.

La mejor definición de nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, dispositivos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia en este régimen [14, 15].

3.3 Historia de la Nanociencia y la Nanotecnología

La nanociencia está unida en gran medida desde la década de los 80 con Eric Drexler, desde entonces, se le considera uno de los mayores visionarios sobre este tema. En 1986, en su libro "Engines of creation" introdujo las promesas y peligros de la manipulación molecular. Y sus aportaciones a la "nanotecnología molecular", esto es, la construcción de nanomáquinas hechas de átomos y que son capaces de construir ellas mismas otros componentes moleculares. Actualmente preside el Foresight Institute.

Richard Feynman es considerado el padre de la "nanociencia", premio Nobel de Física, quién en 1959 propuso fabricar productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas. En 1959, el gran físico escribió un artículo que analizaba cómo las computadoras trabajando con átomos individuales podrían consumir muy poca energía y conseguir velocidades asombrosas [15].

Los orígenes de la nanotecnología se remontan al 29 de diciembre de 1959, cuando el físico estadounidense Richard Feynman dio una conferencia ante la American Physical Society titulada "Hay mucho sitio en el fondo". En aquella conferencia, Feynman trató sobre los beneficios que supondría para la sociedad el que fuéramos capaces de manipular la sustancia y fabricar artefactos con una precisión de unos pocos átomos, lo que corresponde a una dimensión de 1 nm, aproximadamente. Sin embargo fue en 1974 cuando el especialista japonés Nomo Taniguchi acuñó el término "nanotecnología" en relación con la fabricación de productos mediante métodos de mecanizado. Taniguchi mostró cómo la tendencia a aumentar la precisión de fabricación estaba llevando inexorablemente al punto en que, en el año 2000, las piezas fabricadas con un mecanizado "normal" tendrían una precisión de 1 mm, mientras que el mecanizado "de precisión" supondría una precisión de 10 nm y el "ultrapreciso" de hasta 1 nm (figura 3.1).

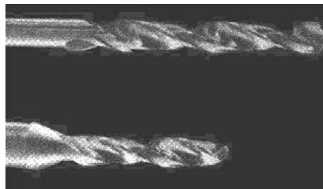


Figura 3.1 Fabricación de brocas a partir de materiales nanocompuestos (arriba) en comparación con la fabricación usando materiales convencionales y técnicas convencionales (abajo) [14].

Capítulo 3

Existe un gran consenso en que la nanotecnología nos llevará a una segunda revolución industrial en el siglo XXI tal como anunció hace unos años, Charles Vest (ex-presidente del Instituto Tecnológico de Massachusetts).

Con todos estos avances han surgido también nuevas ciencias. Entre estas ciencias se encuentra la nanotecnología, a la cual se le puede definir como aquella que se dedica a la fabricación de la tecnología en miniatura.

La nanotecnología, avanza rápidamente, en la actualidad se tienen registradas más de 300 patentes y las repercusiones que acarreará en el futuro son inmensas [14].

A nivel internacional, el tema de la ciencia y la tecnología de las nanoestructuras es algo que ha venido creciendo cada día más. Muchos países de Norteamérica, Europa, Asia y América Latina, están llevando a cabo planes nacionales con el fin de desarrollar ampliamente esta área de la ciencia y la tecnología en los próximos años. Ha quedado expuesto por muchos autores que las mayores aplicaciones de la Nanotecnología se dirigen hacia la microelectrónica, la informática, las comunicaciones, la logística militar, la salud humana y animal y el medio ambiente. Debido a que la Nanotecnología está en todo lo que nos rodea y sus efectos pueden apreciarse en productos de uso cotidiano como las computadoras, los cosméticos, los móviles, los refrigeradores o los automóviles, esta rama de la Ciencia y la Tecnología generarán codificaciones trascendentales en los comportamientos económicos y sociales a escala mundial [13].

Supondrá numerosos avances para muchas industrias y nuevos materiales con propiedades extraordinarias. Podemos decir que muchos progresos de la nanociencia estarán entre los grandes avances tecnológicos que cambiarán el mundo.

3.4 Importancia de la Nanociencia

Hay varias razones por las que la nanociencia se considera como uno de los desarrollos científicos actuales más importantes, por lo que se ha convertido en un campo científico con entidad propia. Una es la disponibilidad de nuevos instrumentos capaces de "ver" y

"tocar" las cosas a nano escala (escala dimensional). A principios de los ochenta fue inventado en Suiza (IBM-Zurich) uno de los microscopios de efecto túnel, capaz de "ver" átomos. Unos pocos años más tarde el microscopio de fuerza atómica (*Atomic Force Microscope*) fue inventado incrementando las capacidades microscópicas y los tipos de materiales que podían ser investigados hasta llegar a la escala de nanómetros. También se ha mejorado la capacidad de microscopios electrónicos que hoy en día pueden mostrar imágenes captados desde el ámbito nano. En la actualidad hay un gran número de instrumentos que ayudan a los científicos a estudiar el reino de lo nano.

3.5 Importancia de la Nanotecnología

Durante la evolución y desarrollo de la nanotecnología se ha podido evidenciar las respuestas al por qué esta nueva tecnología es importante. Estas respuestas se encuentran en las siguientes razones:

- Una de las primeras razones está dada en que creando estructuras a escala nanométrica es posible controlar propiedades fundamentales de los materiales; utilizando este potencial tendremos productos y tecnologías con atributos nunca antes alcanzados.
- Otra razón está dada en el hecho de que los sistemas nanoestructurados tales como nanopartículas y nanocapas tienen una altísima razón superficie/volumen (figura 3.2), siendo esta razón ideal para el uso en materiales compuestos, reacciones químicas, liberación controlada de drogas y almacenamiento de energía.

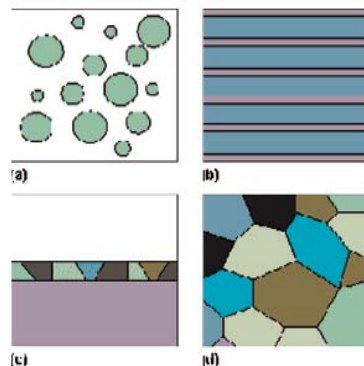


Figura 3.2 Estructuras nanométricas: a) nanopartículas, b) multicapas, c) nanofases de intercaras, d) nanofases en volumen [15].

Capítulo 3

Por último debe destacarse que las nanoestructuras son sistemas tan pequeños que ellos pueden ser usados para construir dispositivos que contengan una mayor densidad de componentes en comparación con los dispositivos micrométricos; controlando las interacciones y la complejidad de las nanoestructuras pueden lograrse nuevos conceptos de dispositivos electrónicos, circuitos más pequeños y más rápidos, funciones más sofisticadas y una gran reducción de la potencia consumida [15].

3.6 Nanotecnología Avanzada

La nanotecnología avanzada, a veces también llamada fabricación molecular, es un término dado al concepto de ingeniería de nanosistemas (máquinas a escala nanométrica) operando a escala molecular. Se basa en que los productos manufacturados se realizan a partir de átomos. Las propiedades de estos productos dependen de cómo estén esos átomos dispuestos. Así por ejemplo, si reubicamos los átomos del grafito de la mina del lápiz podemos hacer diamantes, contemplando las condiciones necesarias para su obtención. Si reubicamos los átomos de la arena (compuesta básicamente por sílice) y agregamos algunos elementos extras se hacen los chips de una computadora [14].

3.7 Métodos Generales de la Nanotecnología

Desde su surgimiento la nanotecnología se caracterizó por ser desarrollada a través de dos métodos generales tanto experimental como teórico. Estos métodos generales están caracterizados por la forma en que se producen, se caracterizan y se modelan los nanomateriales. Estos métodos generales se conocen hoy en día como nanotecnología de Arriba a Abajo y nanotecnología de Abajo a Arriba. Veamos a continuación una breve descripción de estos métodos.

3.7.1 Nanotecnología de arriba abajo.

A través de este método se puede acercar a la precisión necesaria gradualmente, sobre todo mediante refinamientos de diferentes tecnologías de fabricación. La capacidad de controlar la precisión de fabricación hasta esos extremos está proporcionando muchos beneficios –a veces inesperados– que van más allá de la capacidad de producir un objeto con una forma

muy bien definida. Los procedimientos técnicos más utilizados para proceder de Arriba Abajo son: el mecanizado ultrapreciso, técnicas litográficas tales como: fotolitografía, litografía por haces de electrones, etc. Como elemento a destacar en este proceder está lo siguiente: en 1964, Gordon Moore, de la empresa estadounidense Fair-child Semiconductor Corporation, predijo que el número de transistores que se podrían fabricar en un chip se duplicaría cada 18 meses. Haciendo uso del procedimiento nanotecnológico de arriba abajo la última tecnología en chips comerciales, como el Pentium de Intel, ha logrado una anchura de línea de unos 300 nm, con aproximadamente 1.5 millones de transistores en cada chip. Algunos dispositivos especializados, como los chips de memoria dinámica de acceso aleatorio (DRAM), que pueden almacenar hasta 64 millones de bits de información, tienen más de 64 millones de transistores.

Para la generación de materiales nanométricos, se realiza la fragmentación de materiales macroscópicos por métodos físicos para obtener sistemas nanoestructurados.

3.7.2 Nanotecnología de abajo a arriba.

El concepto de construir un artefacto manipulando materia a escala nanométrica y ensamblando objetos átomo a átomo o molécula a molécula (el llamado enfoque de abajo a arriba de la nanotecnología) se planteó por primera vez en la ya citada conferencia de Feynman en 1959. A lo largo de los últimos 10 años, este método general ha sido popularizado por Eric Drexler, director del Foresight Institute de Palo Alto, California. Drexler ha descrito estructuras moleculares de escala nanométrica movilizadas en gran número –miles de millones– como robots programables para montar cualquier cosa. De esta forma se han sugerido múltiples aplicaciones para estas “nanomáquinas”, que incluso podrían introducirse en el cuerpo humano para detectar y reparar daños en las células.

Es altamente conocido que la tecnología de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés) se emplea para obtener imágenes a escala atómica de variadas estructuras materiales. Sin embargo esta tecnología también puede emplearse para recoger y reemplazar átomos en una superficie, o empujarlos de un lado a otro, aplicando impulsos eléctricos.

Capítulo 3

Otra área de trabajo de esta tecnología de abajo a arriba es la fabricación de materiales en los que algunos componentes se estructuran deliberadamente para que estén en la zona nanométrica. Estos materiales se denominan materiales de nanofase.

En las heteroestructuras semiconductoras la diferencia de la banda prohibida (“gap”) permite el confinamiento espacial de portadores inyectados por dopamiento; por otra parte la diferencia del índice de refracción entre las distintas regiones de la heteroestructura puede ser usada para formar guías de ondas ópticas. Los espesores de las capas semiconductoras que provocan nuevos y trascendentes efectos son de entre algunas decenas de nanómetros hasta cientos de ellos.

El campo de los materiales de nanofase se ha ampliado hasta incluir el estudio de las propiedades electrónicas y ópticas de los polvos ultrafinos. Se sabe que desde la época de los romanos se podían obtener vidrios con un profundo color rubí dispersando en él partículas ultrafinas de oro. Estas partículas pueden alcanzar un tamaño de hasta unos 100 nm.

En la actualidad, científicos y tecnólogos estudian las propiedades ópticas de una amplia gama de materiales, especialmente semiconductores, en forma de polvos ultrafinos con fines bioinformáticos, de salud y en cosmetología [13].

Los materiales mesoporosos también ocupan un lugar primordial en esta nueva visión de la tecnología moderna, ya que como se ha reportado en los últimos años, estos tienen múltiples aplicaciones, como adsorbentes, mallas moleculares, membranas, soportes o catalizadores heterogéneos.

El principio esencial para la formación de poros a cualquier escala, es acomodar una red inorgánica y continuar alrededor de bloques orgánicos ensamblados por surfactantes o polímeros definidos como plantillas y que son los ordenadores de la estructura final.

Capítulo 3

A fines de 1992 investigadores de la compañía petroquímica Mobil Co. sintetizaron sólidos mesoporosos ordenados y simétricos al usar cristales coloidales como ordenadores estructurales y a condiciones alcalinas. A partir de ahí se desató una euforia inusitada por fabricar diversos tipos de materiales mesoporosos. Los métodos empleados para el desarrollo de estos materiales, que son principalmente silicatos (silicalita) y aluminosilicatos, se han extendido a la fabricación de ceria, titania y alúmina mesoporosas e inclusive a combinaciones de otros óxidos como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. Algo muy notable ha sido el empleo del método sol-gel para sintetizar estas estructuras pero de una manera más rápida y a temperatura ambiente lo que permite moldear el material mesoporoso en formas variadas como membranas, películas y fibras. Estos materiales pueden exhibir tres tipos de estructuras (figura 3.3): Un arreglo hexagonal de cilindros o un sistema bi-continuo de poros o un sistema de laminillas intercaladas. Algunos de estos arreglos presentan áreas superficiales tan grandes que rebasan los $1,200 \text{ m}^2/\text{gr}$.

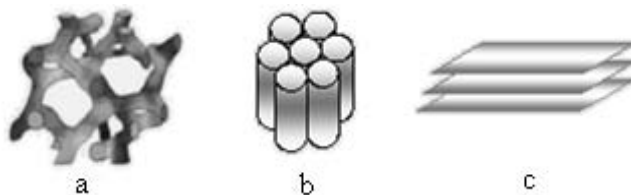


Figura 3.3 Estructuras mesoporosas: a) cúbica, b) hexagonal, c) laminar. La abertura de los huecos puede estar entre los 2 y 10 nm [38].

3.8 Aplicaciones de la Nanotecnología

La nanotecnología ya tiene hoy una aplicación en toda una gama de productos como nuevos alimentos, dispositivos médicos, recubrimientos químicos, maletines de control médico personal, sensores de sistemas de seguridad, aparatos de purificación del agua para viajes espaciales, pantallas para ordenadores de mano y para cine de alta resolución.

Algunos ejemplos más específicos se describen a continuación:

- Farmacia. Biomoléculas de nanopartículas, para la lucha contra el cáncer. Productos químicos para enfermedades.

Capítulo 3

- **Marcado del ADN y los chips de ADN.** El ensayo de nanopartículas de ADN ha sido posible por nanopartículas de oro con recubrimiento de ADN.
- **Colorante de partículas ultra finas.** Rendimiento a menudo de mayor calidad en cuanto a las tintas de color. Además, los "nanoboligrafos" pueden escribir letras con características tan pequeñas de 5nm.
- **Almacenamiento de Información.** Las nanopartículas ya han encontrado su lugar en modernos audios, cintas de vídeo y discos, que dependen de las propiedades magnéticas y ópticas de partículas finas.
- **Refrigeración.** La promesa de nanopartículas magnéticas en refrigeradores, sin necesidad de refrigeración con líquidos.
- **Mejora de la Cerámica y Aisladores.** La compresión de las partículas de nanoescala cerámica son los rendimientos más flexibles para objetos sólidos.
- **Auto-limpieza en las pinturas para colorear inusuales.** Se ha demostrado que cuando las pinturas son dopadas con nanopartículas que absorben la luz, como TiO_2 , las pinturas serán de auto-limpieza. El mecanismo por el cual esto ocurre está relacionado con la foto oxidación de contaminantes en el agua por TiO_2 .

3.9 Impacto Económico y Social de la Nanotecnología

Los nuevos conceptos de la nanotecnología son tan amplios y penetrantes que se espera que influyan en todas las áreas de la ciencia y la tecnología en formas que hoy aun son impredecibles. Hoy en día sólo se conoce una pequeña parte de todas las posibilidades que esta nueva tecnología puede aportar, y es por ello que tanto esfuerzo hay que llevar adelante en la Investigación, el desarrollo y las futuras innovaciones.

Capítulo 3

Desde el punto de vista económico se ve como hoy en día los materiales reforzados con nanopartículas están influyendo considerablemente en la Industria Automotriz y Aeronáutica; la fabricación de pozos cuánticos, superredes, alambres cuánticos y puntos cuánticos, así como nuevos dispositivos producidos a partir de estos objetos, están revolucionando la Electrónica y las Comunicaciones; la obtención de nuevas drogas nanoestructuradas, nuevos estudios genéticos y sistemas de liberación controlada de drogas dan lugar a nuevas concepciones en la obtención de productos farmacéuticos, en la salud humana y animal y en general en las ciencias de la vida. La confección de membranas selectivas, en forma de trampas nanométricas para eliminar contaminantes permitirá realizar una contribución, muy favorable, al cuidado y protección del Medio Ambiente. Y también nuevos detectores de agentes químicos y biológicos, recubrimientos nanoestructurados fuertes, y materiales de camuflaje obtenidos a partir de nanomateriales darán un vuelco a las concepciones de la defensa.

Las metas de las investigaciones en nanotecnología son tan fundamentales, tan interdisciplinarias y de tan alto riesgo para lograr un liderazgo industrial que ha conllevado a un marcado interés de industriales y empresarios a nivel internacional [13].

CAPITULO IV. MÉTODO DE SÍNTESIS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

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

4.1 Método de sol-gel

La técnica sol-gel es una herramienta experimental utilizada por la ciencia de materiales, para el desarrollo de nuevos materiales con aplicaciones tecnológicas importantes. Este procedimiento químico consiste en transformar una solución que contiene un ión metálico en un gel o un precipitado, mediante reacciones químicas en condiciones sencillas (presión y temperatura ambiente).

La particularidad de este proceso consiste en producir materiales muy puros sin un gasto elevado de energía. Otra de las ventajas del proceso sol-gel, es que los materiales se pueden diseñar desde el principio, basándose en las características deseadas del material final.

El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada. El proceso sol-gel se esquematiza en la figura 4.1 [16].

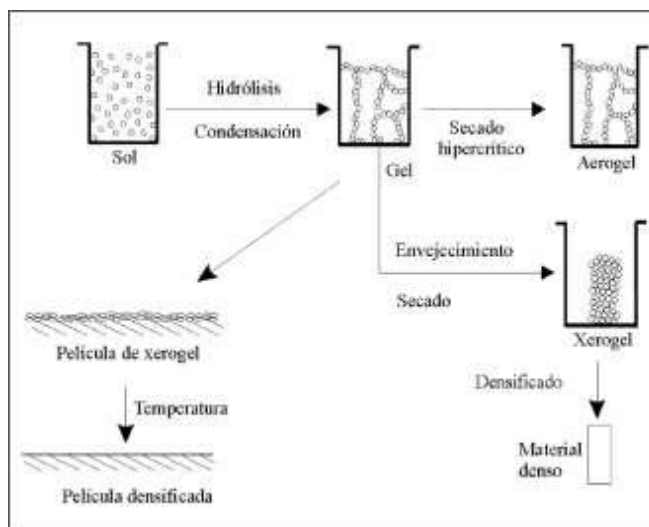


Figura 4.1. Proceso sol-gel [16].

TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

4.2 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. De acuerdo con la longitud de onda, los rayos X se pueden clasificar en el intervalo de aproximadamente 10^{-5} a 100 \AA [17].

La difracción de rayos-X es la técnica por excelencia para el estudio de materiales sólidos que presentan estado cristalino. Permite determinar las especies presentes en la muestra, así como la caracterización de los cristales y, en el caso de la difracción de polvo, determinar los tamaños de partícula. La identificación de las fases presentes en las muestras se realiza utilizando las bases de datos del Joint Committee for Powder Diffraction Sources (JCPDS), y el tamaño de partícula se determina mediante la ecuación de Scherrer (ver tema 2.1.3), que relaciona el diámetro de la partícula cristalina con la anchura de pico del espectro de difracción de rayos X.

4.2.1 Método de polvos

Capítulo 4

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

En materiales cristalinos, para una longitud de onda dada y una dirección incidente del haz, se observan intensos picos de radiación dispersada. Los picos en la intensidad de la radiación dispersada ocurren, según L. Bragg, debido a que:

1. Los rayos X son reflejados especularmente por los átomos ubicados en planos dentro del cristal.
2. Los rayos reflejados en planos paralelos sucesivos interfieren constructivamente.

La diferencia de camino entre dos de esos rayos es $2d\sin\theta$, donde θ es el ángulo de incidencia (figura 4.2). Para que los rayos interfieran constructivamente la diferencia de camino debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda (λ), ley de Bragg [18]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Ec. 4.1})$$

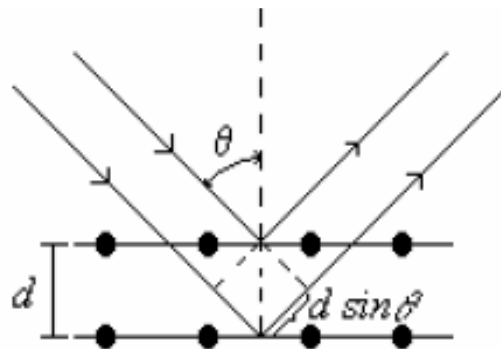


Figura 4.2. Haces difractados

4.2.2 Difractómetro de polvos

El difractómetro de polvos está constituido por un goniómetro para medir los ángulos de difracción que está acoplado a un sistema de conteo para determinar la intensidad de la difracción

Capítulo 4

a cualquier ángulo. La radiación difractada recibida en el contador se transforma a pulsos electrónicos que son amplificados para su medición (cuentas por segundo o en una gráfica de intensidad contra ángulo de difracción). Todos los rayos difractados en el ángulo de Bragg (por los cristalitos de la muestra) con la orientación adecuada convergen en una rejilla receptora en el conjunto de placas paralelas, en la rejilla de dispersión y en el detector.

Las características del difractómetro se muestran en la figura 4.3. Una muestra S , en forma de una placa se coloca de manera que la rotación se lleve a cabo en el eje O . Este eje es perpendicular al plano de la página. El haz de rayos X monocromático es generado en el punto T , y las intensidades de los haces difractados son detectadas por un contador C . La muestra, la fuente de rayos X y el contador son todos coplanares.

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

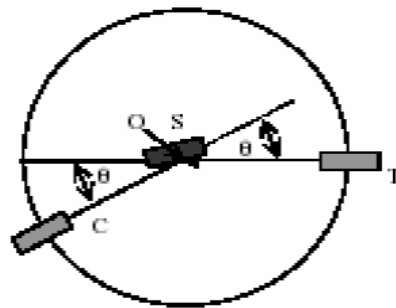


Figura 4.3 Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos-X; T= fuente de rayos-X, S= muestra, C = detector y O= eje de rotación alrededor del cual rota el detector y la muestra [19].

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

Capítulo 4

El registro gráfico o difractograma (figura 4.4) consiste de picos distribuidos en función de los valores angulares, 2θ , y que corresponden a las de las reflexiones que representan. Las posiciones de los picos, están determinadas por la simetría y las dimensiones de la celda cristalina unitaria. El ancho de los picos depende tanto de la muestra como del instrumental y la intensidad de los picos está determinada por el arreglo de átomos o iones dentro de los planos de la celda y por factores instrumentales [19].

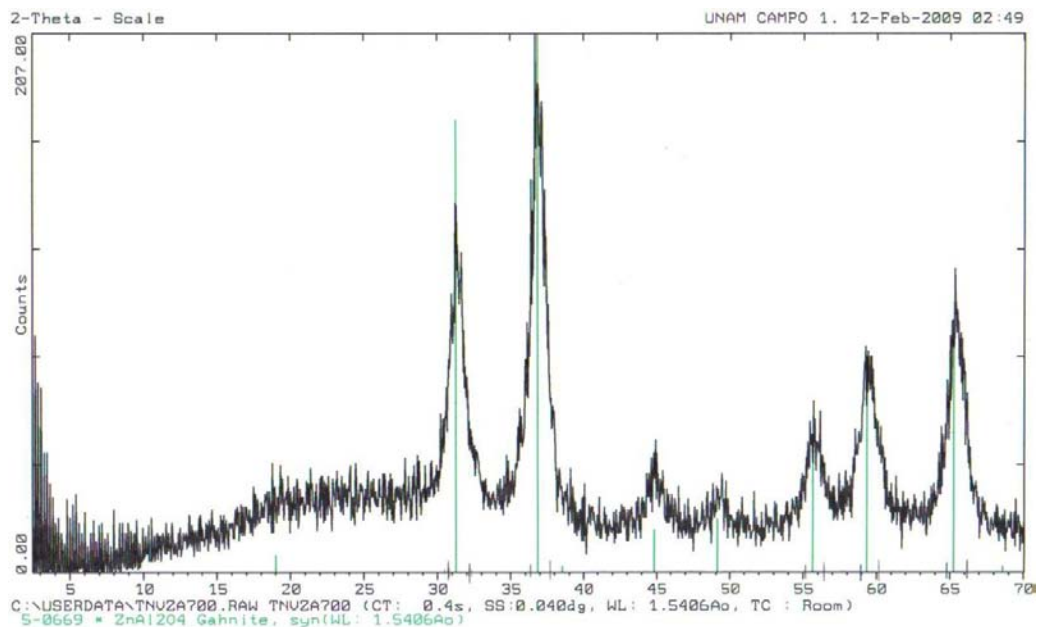


Figura 4.4 Ejemplo de difractograma de rayos X (ZnAl_2O_4 a temperatura de síntesis de 700°C).

4.3 Espectroscopia de UV- visible

La espectrometría UV-Vis implica la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en el rango visible y adyacente. En esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas.

La espectrometría UV-Vis se utiliza habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados.

Las soluciones de iones metálicos de transición pueden ser coloreadas (es decir, absorben la luz visible) debido a que los electrones en los átomos de metal se pueden excitar desde un estado

Capítulo 4

electrónico a otro. El color de las soluciones de iones metálicos se ve muy afectado por la presencia de otras especies, como algunos aniones o ligantes [20].

Las transiciones de electrones entre los niveles de energía más alejados están asociadas con los cambios de energía en una zona de $\sim 10^4$ a 10^5 cm^{-1} o 10^2 a 10^3 KJ mol^{-1} . Estas distancias energéticas están en la zona cerca del infrarrojo entre el visible y el ultravioleta y muchas veces están asociadas al color. Varios tipos de transiciones electrónicas ocurren y pueden detectarse espectroscópicamente, se muestran algunos en el esquema de la figura 4.5.

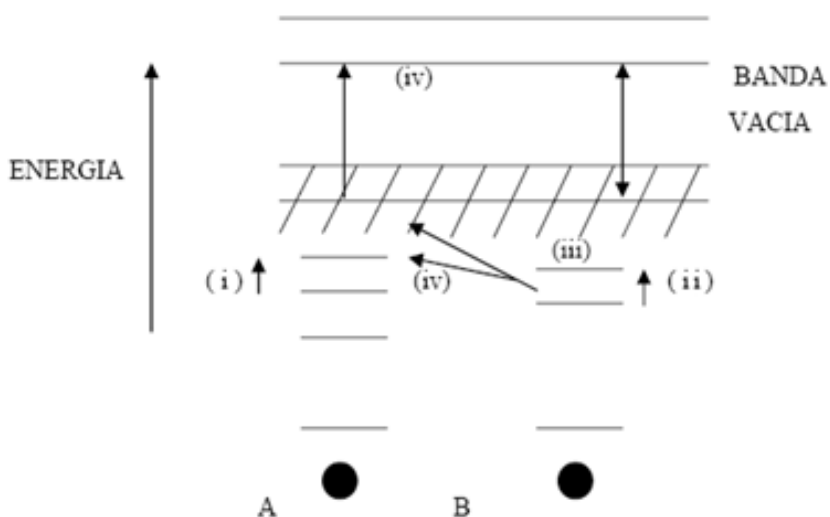


Figura 4.5 Posible transición electrónica en un sólido.

Nota: Los números romanos están referidos al texto [21].

Los átomos A y B son átomos vecinos de algún tipo de estructura sólida; pueden ser, por ejemplo un anión y un catión de un cristal iónico. En las capas interiores el electrón está localizado en átomos individuales en tanto que las capas externas pueden traslaparse desde bandas deslocalizadas de niveles de energía. Generando diversos tipos de transiciones las cuales se indican a continuación:

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

Las transiciones de esta categoría incluyen:

Capítulo 4

- (a) transiciones entre orbitales d-d y orbitales f-f en compuestos de metales de transición.
 - (b) transiciones en niveles externos en compuestos de metales pesados.
 - (c) transiciones asociadas con defectos cristalinos tales como electrones atrapados o centros de color de haluros alcalinos.
-
- (ii) La promoción de un electrón de un orbital localizado en un átomo de alta energía a un orbital localizado en un átomo adyacente. Las bandas de absorción asociadas se conocen como espectros de transferencia de carga. Las transiciones son usualmente “transiciones permitidas” según las reglas de selección espectroscópicas y por lo tanto las bandas de absorción son intensas.
 - (iii) La promoción de un electrón desde un orbital localizado en un átomo a una banda de energía deslocalizada, banda de conducción, la cual es una característica del estado sólido.
 - (iv) La promoción de un electrón desde una banda de energía (banda de valencia) a otra banda de mayor energía (banda de conducción). La magnitud de la banda vacía en semiconductores puede ser determinada espectroscópicamente; un semiconductor típico tiene una banda vacía de 1 eV, 96 KJ mol⁻¹ cuya posición está en la región UV- visible [21].

Un espectro UV-visible (figura 4.6) es esencialmente un gráfico de absorbancia de luz frente a una longitud de onda en el rango del ultravioleta o la luz visible. La longitud de onda se representa con el símbolo λ . Del mismo modo, para una determinada sustancia, puede hacerse un gráfico estándar del coeficiente de extinción (ϵ) frente a la longitud de onda (λ). Este gráfico estándar sería efectivamente "la concentración corregida" y, por tanto, independiente de la concentración. Para una sustancia determinada, la longitud de onda en la cual se produce el máximo de absorbancia en el espectro se llama λ_{\max} , y se pronuncia "lambda-max".

Las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlace en una determinada molécula, y son valiosos para determinar los grupos funcionales dentro de la molécula.

Capítulo 4

En este trabajo de tesis se utilizó la técnica de UV-visible, el método empleado fue el de reflectancia difusa de polvos.

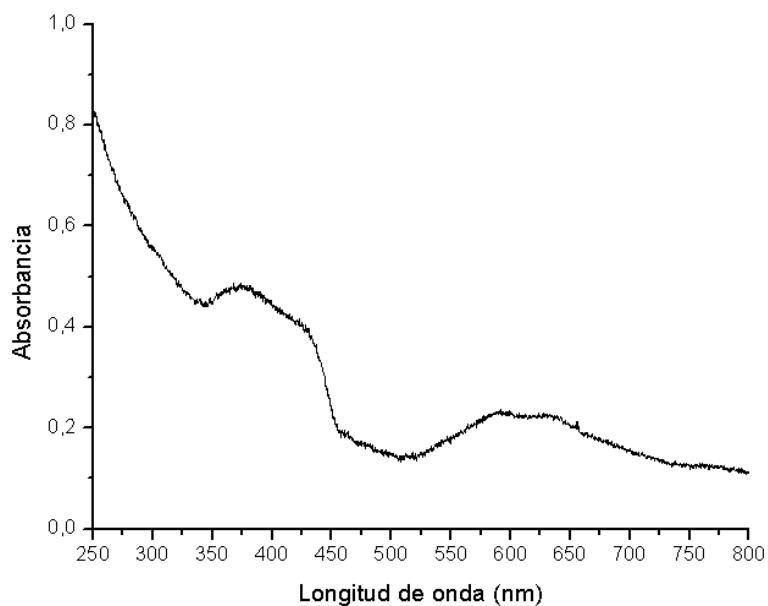


Figura 4.6 Ejemplo de espectro de UV-visible. (Solución sólida de $(Zn_{0.2}Ni_{0.8})Al_2O_4$).

4.3.1 Reflectancia difusa

La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión (figura 4.7) y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débilmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda.

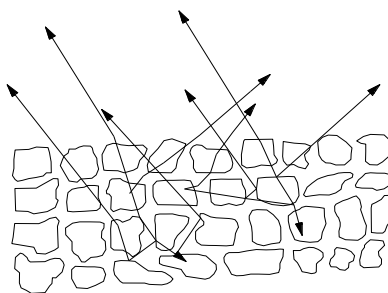


Figura 4.7 Reflectancia difusa [22].

La reflectancia difusa se explica por la teoría de Kubelka-Munk. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión [22].

1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 400 nm. La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de 0.05 nm.

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos. Disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Por último, todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones [23].

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM, High Resolution Transmission Electron Microscopy), es un modo de imagen del microscopio electrónico de transmisión (TEM); esta es una de las técnicas que más ha contribuido en la nanociencia y la nanotecnología en los últimos años. El desarrollo de materiales nanoestructurados ha tenido gran auge, por lo que el uso de esta técnica avanzada de análisis es cada vez mayor [24].

Esta técnica permite la observación de muestra en cortes ultrafinos. Un TEM dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. Para utilizar un TEM debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de angstroms. Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para

registrar la imagen aumentada. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

4.5 *Microscopía Electrónica de Barrido*

Un microscopio electrónico de barrido (SEM, scanning electron microscope) crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un SEM, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el TEM, que examina una gran parte de la muestra cada vez. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200,000 veces o más [23].

La calidad de un microscopio electrónico de barrido depende de ciertos parámetros: profundidad de foco (depende del aparato) que es la distancia a lo largo del eje óptico del microscopio, en el cual la muestra se puede mover sin que la imagen sea borrosa, se representa como F y la borrosidad se mide a partir del círculo de mínima confusión o sea la sección transversal mínima de un haz de luz enfocado d , α es el ángulo de incidencia de la luz, esto se representa por la ecuación 4.2:

$$F = \frac{d}{\alpha} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

El ruido de la imagen (la muestra influye en este parámetro) y la resolución (la muestra influye grandemente) son otros parámetros que influyen en la calidad del microscopio electrónico de barrido.

Capítulo 4

El microscopio electrónico de barrido forma la imagen con los detalles más profundos de la superficie de la muestra, por lo tanto el microscopio de barrido puede ser muy útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de la muestra, y puede adaptarse a otras técnicas analíticas (fluorescencia de rayos X, por ejemplo) su uso es muy importante, ya que también se puede determinar la textura, topografía y características de la superficie de polvos y piezas sólidas [25].

A continuación se muestra la figura un microscopio electrónico de barrido.

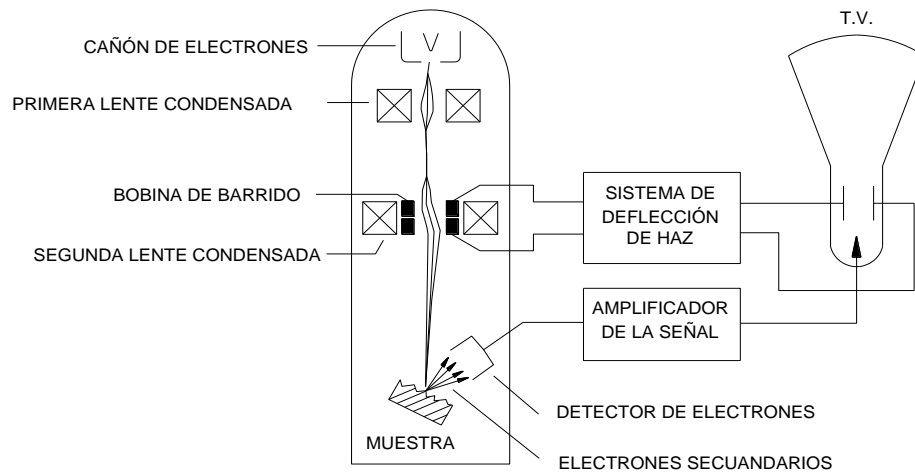


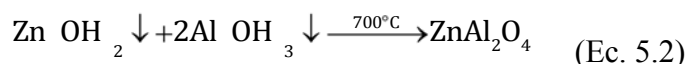
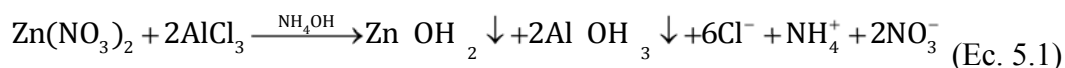
Figura 4.9 Esquema de un SEM [25].

Capítulo V. TRABAJO EXPERIMENTAL

5.1 Preparación de nanopartículas

5.1.1 Síntesis de ZnAl₂O₄

Se preparó mediante el método de sol-gel la espinela ZnAl₂O₄, de acuerdo a la siguiente reacción química [37]:



Al mezclar Zn(NO₃)₂ y AlCl₃ con NH₄OH, se obtienen precipitados de hidróxido; pero a su vez también se obtienen otras especies que pueden interferir en la reacción principal, para evitar esto es deseable imponer un pH alto en la solución que evite en gran parte la aparición de las especies no deseadas. Es necesario destacar que en este trabajo solo nos interesa obtener los precipitados de Zn(OH)₂↓ y Al(OH)₃↓ (ecuación 5.1), por lo que solo se tomarán en consideración éstos, sin olvidar que existen otras especies presentes, aunque en menor proporción.

En general el método de síntesis utilizado se describe en el diagrama de bloques que se muestra en la figura 5.1 y se describe a continuación:

Se utilizaron como reactivos¹ nitrato de zinc y cloruro de aluminio, además de hidróxido de amonio. Se pesaron² 1.6227 g de nitrato de zinc y se disolvieron en 5 ml de agua destilada, en otro vaso se pesaron 2.6341 g de cloruro de aluminio y se disolvieron en 5 ml de agua destilada. Se mezclaron las soluciones (figura 5.2), obteniendo un pH ≈ 3 y se agregaron 2.5 ml de NH₄OH hasta obtener un gel blanco (figura 5.3) a un pH ≈ 8. Posteriormente se secó el gel (figura 5.4) a temperatura ambiente por una semana, se aplicó el método de raspado y se trituro el sólido, obteniendo un polvo fino de color blanco (figura 5.5), al que se le aplicaron tratamientos térmicos

¹ Las propiedades de los reactivos utilizados se encuentran en el apéndice A

² La memoria de cálculo para la preparación de la solución gel de ZnAl₂O₄ se encuentra en el apéndice B

Capítulo 5

de 400, 500, 550, 600 y 700°C por 2 hr a cada temperatura, lo anterior se hizo con el objetivo de determinar la temperatura de síntesis de la tipo espinela $ZnAl_2O_4$ [26-33].

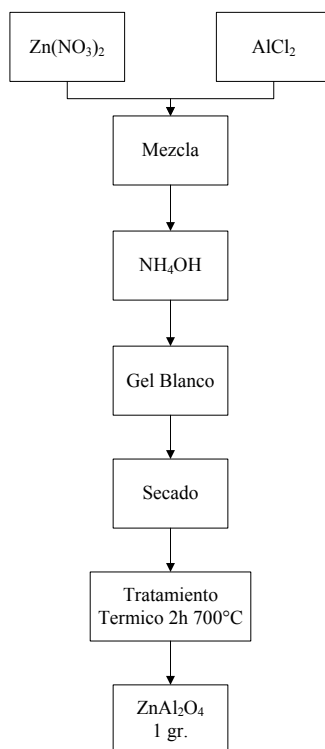


Figura 5.1 Diagrama de bloques de método de obtención de la espinela $ZnAl_2O_4$

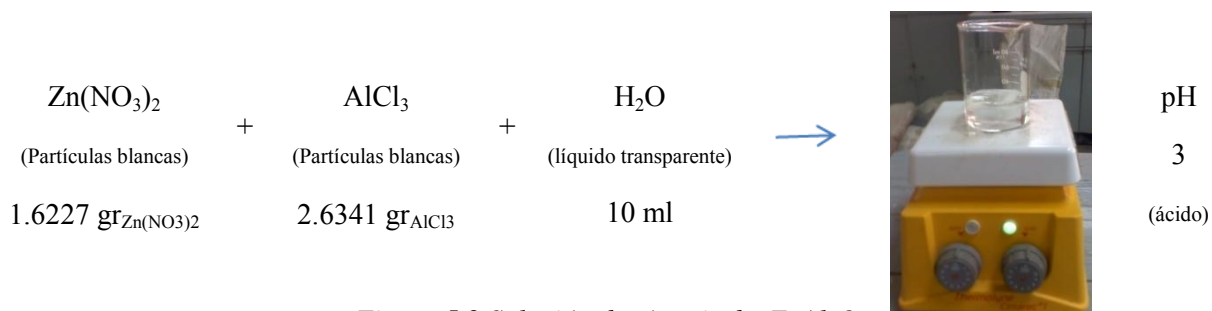


Figura 5.2 Solución de síntesis de $ZnAl_2O_4$

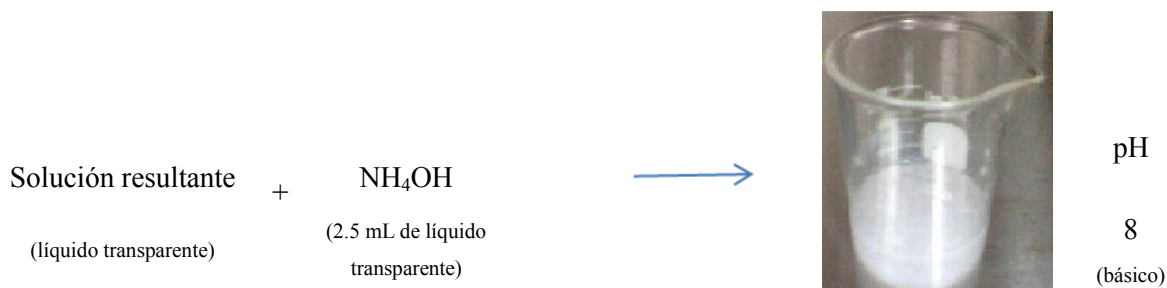


Figura 5.3 Gel $ZnAl_2O_4$

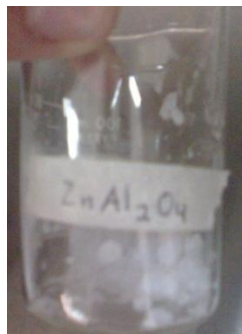


Figura 5.4 Gel ZnAl₂O₄



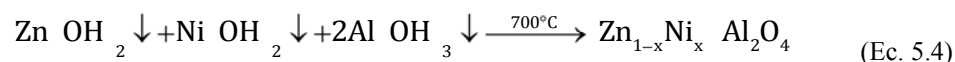
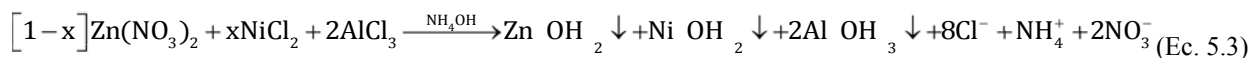
Figura 5.5 Polvo ZnAl₂O₄

5.1.2 Pruebas de estabilidad térmica

Se hicieron pruebas de estabilidad térmica llevando los polvos de ZnAl₂O₄ a 800, 900, 1000 y 1100°C por 2hr cada temperatura, obteniendo para cada temperatura el difractograma de rayos X correspondiente.

5.1.3 Preparación de la solución sólida (Zn_{1-x}Ni_x)Al₂O₄, 0 ≤ x ≤ 1.

La reacción química para la obtención de la solución sólida (Zn_{1-x}Ni_x)Al₂O₄ a las diferentes concentraciones de Ni²⁺ 0 ≤ x ≤ 1 es [34]:



Mediante el método de sol-gel utilizando como reactivos nitrato de zinc, cloruro de aluminio, cloruro de níquel e hidróxido de amonio se obtuvieron los hidróxidos metálicos. Se secó el gel a temperatura ambiente por una semana, se le aplicó el método de raspado y triturado hasta obtener un polvo fino, posteriormente se le aplicaron tratamientos térmicos de 500, 600 y 700°C por 2 hr a cada temperatura. [27, 31]

El método utilizado se describe en el diagrama de bloques que se muestra en la figura 5.6

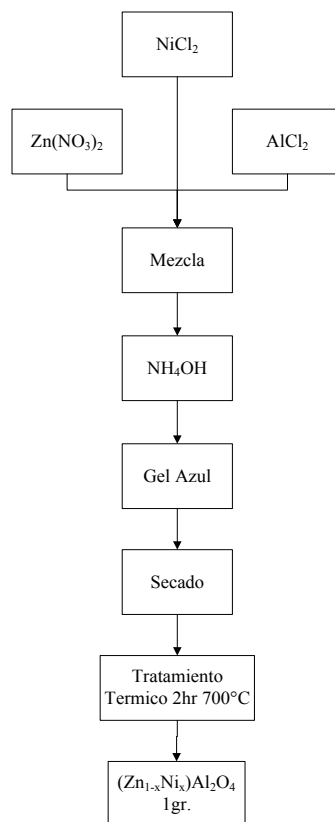


Figura 5.6 Diagrama de bloques de método de obtención de la espinela $(Zn_{1-x}Ni_x)Al_2O_4$











Los sistemas de Ni^{2+} utilizando como precursor el $NiCl_2$ se muestran en la tabla 5.1

Tabla 5.1 Sistemas de Ni^{2+} .

CONCENTRACIÓN (x)	SISTEMAS $(Zn_{1-x}Ni_x)Al_2O_4$				
	1	2	3	4	5
x_{Zn}^{2+}	0.8	0.6	0.4	0.2	0
x_{Ni}^{2+}	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0

La tabla 5.2 muestra las reacciones químicas y las concentraciones requeridas para la obtención de la solución sólida $(Zn_{1-x}Ni_x)Al_2O_4$. Cabe mencionar que los pH's son variables (entre 9 y 11) debido a que no se tuvo un control adecuado, ya que no contamos con la precisión de un pH-metro y estos solo se midieron con tiras de papel pH.

Tabla 5.2 Preparación de sistemas de $(Zn_{1-x}Ni_x)Al_2O_4$

SISTEMA	CONCENTRACIÓN		REACCIÓN											
	C_{Zn}^{2+}	C_{Ni}^{2+}	$(Zn(NO_3)_2$	+	$NiCl_2)$	+	$2AlCl_3$	\longrightarrow	$(Zn_{1-x}Ni_x)Al_2O_4$	pH	+	NH_4OH	pH	
1	$(Zn_{0.8}Ni_{0.2})Al_2O_4$	0.8	0.2	1.2981 gr $_{Zn(NO_3)_2}$	+	0.3246 gr $_{NiCl_2}$	+	2.6341 gr $_{AlCl_3}$	\longrightarrow		2	+		10
2	$(Zn_{0.6}Ni_{0.4})Al_2O_4$	0.6	0.4	0.9736 gr $_{Zn(NO_3)_2}$	+	0.6491 gr $_{NiCl_2}$	+	2.6341 gr $_{AlCl_3}$	\longrightarrow		3	+		9
3	$(Zn_{0.4}Ni_{0.6})Al_2O_4$	0.4	0.6	0.6490 gr $_{Zn(NO_3)_2}$	+	0.9737 gr $_{NiCl_2}$	+	2.6341 gr $_{AlCl_3}$	\longrightarrow		3	+		11
4	$(Zn_{0.2}Ni_{0.8})Al_2O_4$	0.2	0.8	0.3245 gr $_{Zn(NO_3)_2}$	+	1.2982 gr $_{NiCl_2}$	+	2.6341 gr $_{AlCl_3}$	\longrightarrow		3	+		9
5	$NiAl_2O_4$	0	1.0	0 gr $_{Zn(NO_3)_2}$	+	1.6227 gr $_{NiCl_2}$	+	2.6341 gr $_{AlCl_3}$	\longrightarrow		3	+		9

La figura 5.7 muestra las soluciones acuosas, cuando solo se había mezclado el $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, NiCl_2 y AlCl_3 de los diversos sistemas: a) sistema $(\text{Zn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})\text{Al}_2\text{O}_4$, b) sistema $(\text{Zn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Al}_2\text{O}_4$, c) sistema $(\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6})\text{Al}_2\text{O}_4$, d) sistema $(\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8})\text{Al}_2\text{O}_4$, y e) sistema NiAl_2O_4 . Presentado una coloración verde translúcida.

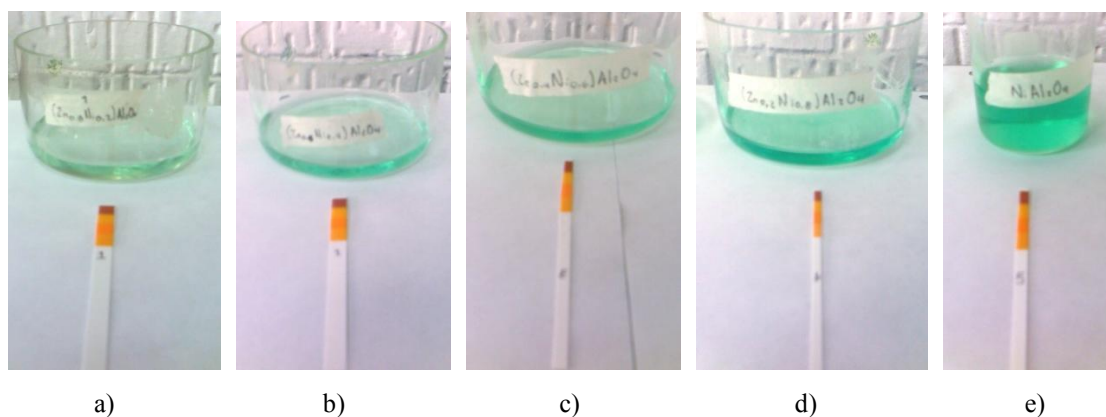


Figura 5.7 (a, b, c, d, e). Soluciones acuosas de los diversos sistemas para la formación de la solución sólida $(\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$.

En la figura 5.8 se puede observar la formación del gel, agregando a la solución acuosa el NH_4OH en cada sistema (el orden de los sistemas es el mismo que en la figura 5.7). Pasando de un medio ácido a un medio básico, el color torno a azul cielo.

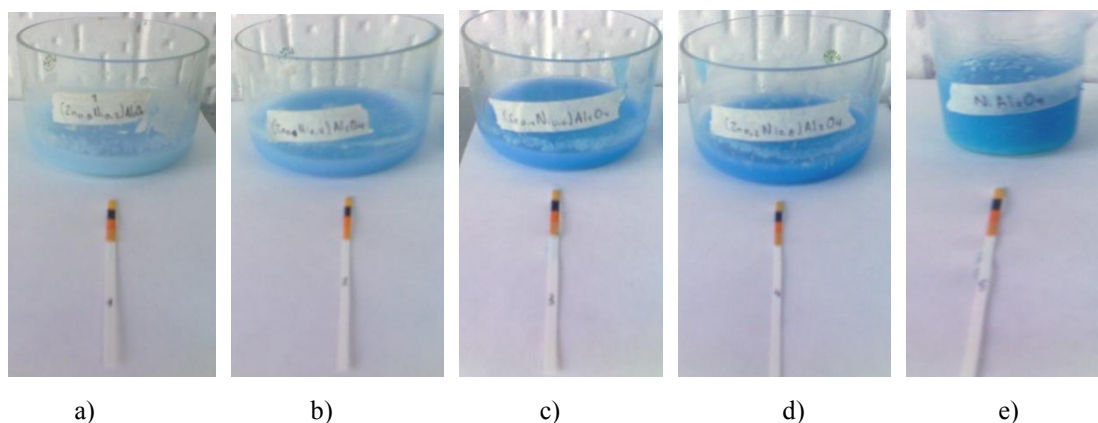


Figura 5.8 (a, b, c, d, e). Obtención de los geles agregando 2.5 ml de NH_4OH a los diversos sistemas para la formación de la solución sólida $(\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ a las diversas concentraciones de Ni^{2+} .

La figura 5.9 representa el polvo fino ahora de color verde-azul, para cada sistema, que se obtuvo al dejar secar las soluciones a temperatura ambiente durante una semana, posterior raspado y triturado.

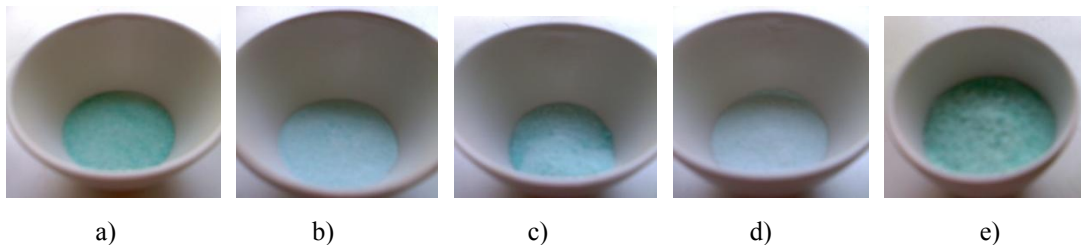
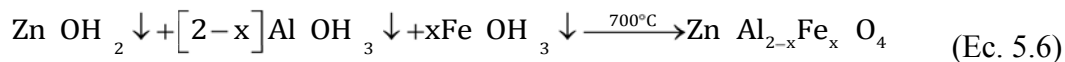
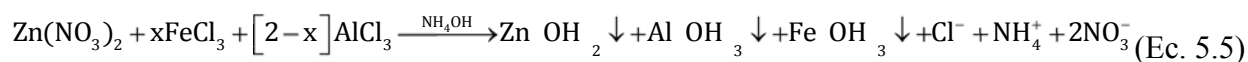


Figura 5.9 (a, b, c, d, e) Polvos finos de los diversos sistemas a temperatura ambiente.

5.1.4 Preparación de la solución sólida $Zn(Al_{2-x}Fe_x)O_4$, $0 \leq x \leq 2$.

La reacción química para la obtención de la solución sólida de $Zn(Al_{2-x}Fe_x)O_4$ a las diferentes concentraciones de Fe^{3+} $0 \leq x \leq 2$ es:



Al igual que en los sistemas anteriores de Níquel, para la obtención³ de la solución sólida $ZnAl_2O_4$ con Hierro se utilizó el método de sol-gel. Usando como reactivos nitrato de zinc, cloruro de aluminio, cloruro de hierro e hidróxido de amonio para la obtención de los hidróxidos metálicos. Se secó el gel (siguiendo el mismo procedimiento que en la solución sólida de níquel $(Zn_{1-x}Ni_x)Al_2O_4$) y se le aplicaron tratamientos térmicos de 500, 600 y 700°C por 2 hr a cada temperatura.

El método utilizado se describe en el diagrama de bloques que se muestra en la figura 5.10

³ Los cálculos para la obtención de la espinela $Zn(Al_{2-x}Fe_x)O_4$ se muestran en el apéndice D

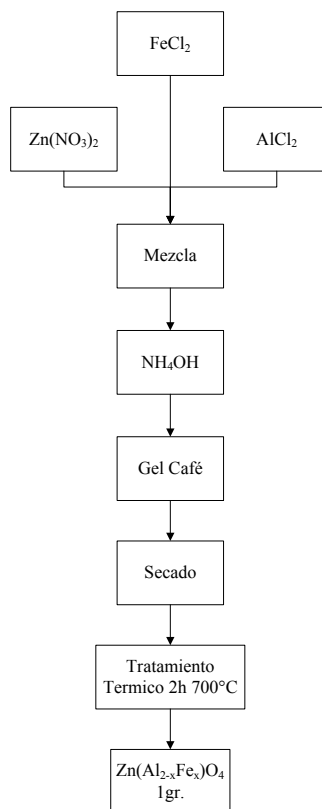


Figura 5.10 Diagrama de bloques de método de obtención de la espinela $Zn(Al_{2-x}Fe_x)O_4$

Los sistemas de Fe^{3+} utilizando como precursor el $FeCl_3$ se muestran en la tabla 5.3

Tabla 5.3 Sistemas de Fe^{3+}

CONCENTRACIÓN (x)	SISTEMAS $Zn(Al_{2-x}Fe_x)O_4$				
	1	2	3	4	5
$x_{Al^{3+}}$	1.6	1.2	0.8	0.4	0
$x_{Fe^{3+}}$	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0

La tabla 5.3 muestra las reacciones químicas y las concentraciones requeridas para la obtención de la solución sólida $Zn(Al_{2-x}Fe_x)O_4$. Como se mencionó anteriormente en los sistemas de Níquel el pH es variable (9-11) debido a que no hubo un control adecuado del pH.

La figura 5.11 muestra las soluciones acuosas, cuando solo se había mezclado el $Zn(NO_3)_2$, $FeCl_3$ y $AlCl_3$ de los diversos sistemas: a) $Zn(Al_{1.6}Fe_{0.4})O_4$, b) $Zn(Al_{1.2}Fe_{0.8})O_4$, c) $Zn(Al_{0.8}Fe_{1.2})O_4$, d) $Zn(Al_{0.4}Fe_{1.6})O_4$, y e) $ZnFe_2O_4$. Presentado una coloración anaranjado translucido.

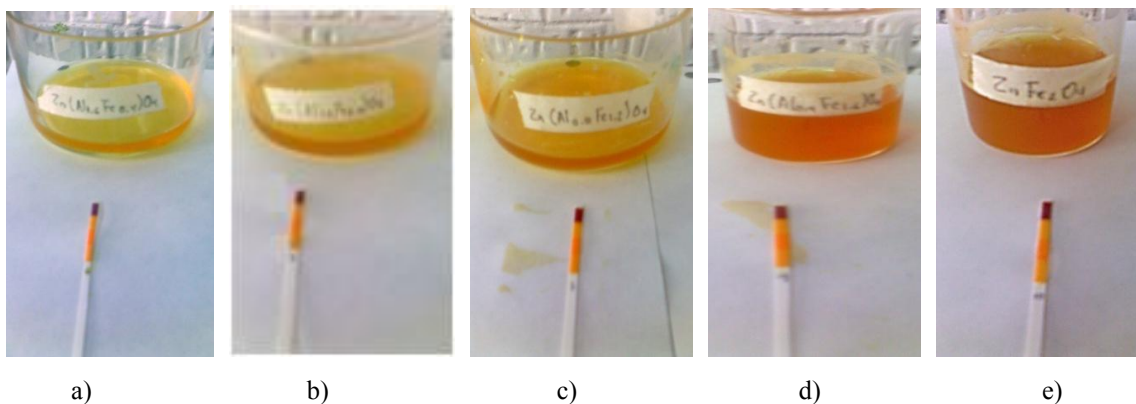


Figura 5.11 (a, b, c, d, e). Soluciones acuosas de los sistemas para la formación de la solución sólida $Zn(Al_{2-x}Fe_x)O_4$.

Después de preparar estos 5 sistemas, se les agregó 2.5 ml de NH_4OH obteniendo geles de color café mostrados en la figura 5.12 a un $pH \approx 9-11$.

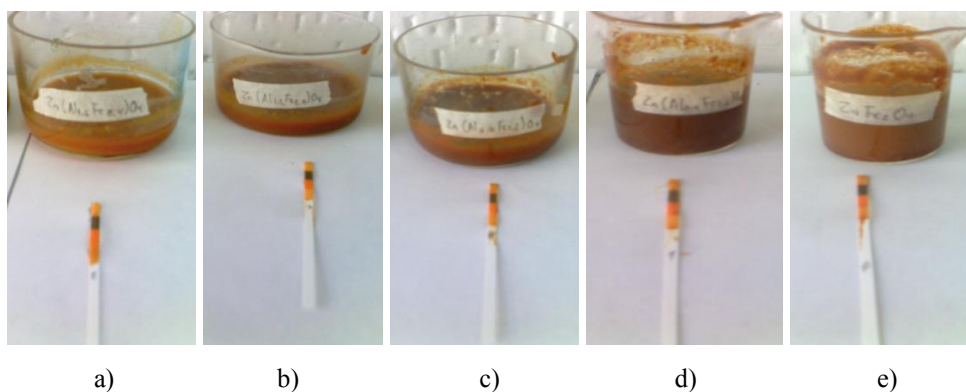


Figura 5.12 (a, b, c, d, e). Obtención del gel agregando 2.5 ml de NH_4OH a los diversos sistemas para la formación de la solución sólida $Zn(Al_{2-x}Fe_x)O_4$.

Posteriormente se secaron a temperatura ambiente por una semana, haciendo raspado y triturado hasta obtener polvos finos de color café (figura 5.13) que se llevaron a 500, 600 y 700°C por 2h.

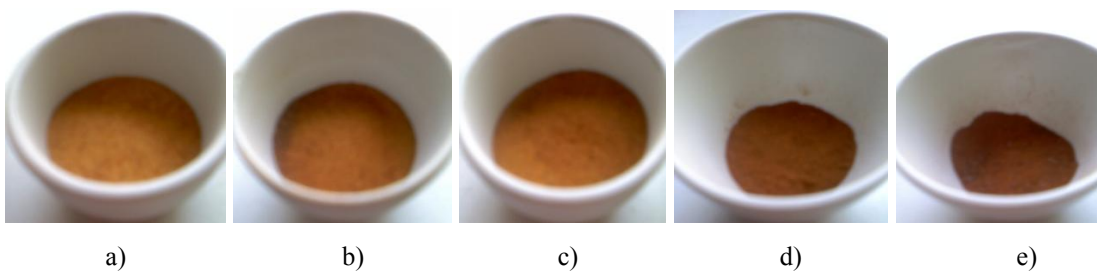












Figura 5.13 (a, b, c, d, e) Polvos finos de los diversos sistemas a temperatura ambiente.

Tabla 5.4 Preparación de sistemas de $Zn(Al_{2-x}Fe_x)O_4$

SISTEMA	CONCENTRACIÓN		REACCIÓN										
	$C_{Al^{3+}}$	$C_{Fe^{3+}}$	$Zn(NO_3)_2$	+	$(2-x) AlCl_3$	+	$xFeCl_3$	→	$Zn(Al_{2-x}Fe_x)O_4$	pH	+	NH_4OH	
1	$Zn(Al_{1.6}Fe_{0.4})O_4$	1.6	0.4	1.6227 gr $_{Zn(NO_3)_2}$	+	2.1072 gr $_{AlCl_3}$	+	0.5269 gr $_{FeCl_3}$	→		2	+	
2	$Zn(Al_{1.2}Fe_{0.8})O_4$	1.2	0.8	1.6227 gr $_{Zn(NO_3)_2}$	+	1.5804 gr $_{AlCl_3}$	+	1.0537 gr $_{FeCl_3}$	→		2	+	
3	$Zn(Al_{0.8}Fe_{1.2})O_4$	0.8	1.2	1.6227 gr $_{Zn(NO_3)_2}$	+	1.0536 gr $_{AlCl_3}$	+	1.5805 gr $_{FeCl_3}$	→		2	+	
4	$Zn(Al_{0.4}Fe_{1.6})O_4$	0.4	1.6	1.6227 gr $_{Zn(NO_3)_2}$	+	0.5268 gr $_{AlCl_3}$	+	2.1073 gr $_{FeCl_3}$	→		1	+	
5	$ZnFe_2O_4$	0	2.0	1.6227 gr $_{Zn(NO_3)_2}$	+	0 gr $_{AlCl_3}$	+	2.6341 gr $_{FeCl_3}$	→		1	+	

5.2 Equipos⁴.

5.2.1 Espectroscopia de Rayos X.

Una vez obtenidos los polvos de las dos series, se procedió a obtener sus difractogramas de un Difractómetro D5000 marca Siemens ubicado en la FES Cuautitlán Campo 1, con radiación de Cu K_α de 1.5406 Å, y a una velocidad de 0.040 grados en 0.4 segundos y condiciones de operación de 30 kV y 20 mA.

5.2.2 Espectroscopia de Absorción Electrónica UV-visible.

Los espectros UV-Vis se obtuvieron de un espectrómetro HR4000 de Ocean Optics con fibra óptica; ubicado en la FES Cuautitlán Campo 1.

5.2.3 Microscopia Electrónica de transmisión.

Las imágenes de microscopía se obtuvieron de un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución de marca JEOL modelo FASTEN 2210; ubicado en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM.

5.2.4 Microscopia Electrónica de barrido.

Las imágenes de microscopía de barrido se obtuvieron de un microscopio JEOL. Modelo JEN 5600 LB. Operado a 20 kV; ubicado en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM.

⁴ Las imágenes de algunos equipos se encuentran en el anexo.

Capítulo VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 *Análisis de preparación de nanopartículas*

6.1.1 Caracterización de $ZnAl_2O_4$.

La figura 6.1 muestra el avance térmico del polvo fino obtenido de la reacción química, recordando que el polvo está formado de hidróxidos de zinc y aluminio como aparecen en la reacciones químicas 5.1 y 5.2 del capítulo 5.

Al polvo se le aplicaron tratamientos térmicos de 400, 500, 550, 600 y 700°C por 2 hr a cada temperatura, lo anterior se hizo con el objetivo de determinar la temperatura de síntesis de la espinela $ZnAl_2O_4$, obteniendo el difractograma para cada una de dichas temperaturas, nos pudimos percatar que el producto deseado se comenzó a formar a los 500°C y fue hasta 700°C que se definió bien la espinela de $ZnAl_2O_4$.

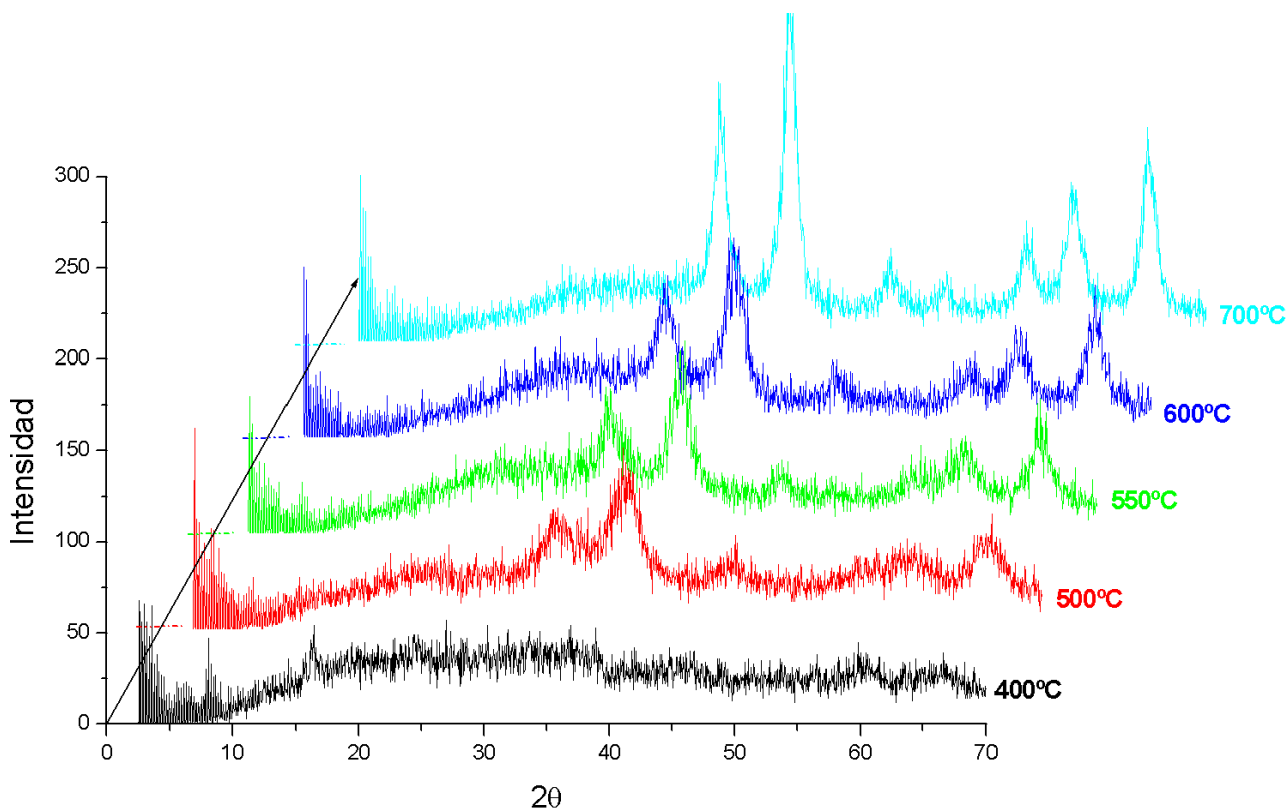


Figura 6.1 Avance térmico de la solución sólida en la síntesis de la espinela de ($ZnAl_2O_4$).

Capítulo 6

Se puede observar que a 400°C el producto es amorfo al no presentar picos de difracción ya que estos se forman cuando aparece la fase cristalina, a los 500°C se empiezan a formar los picos y se identifica la espinela de Aluminato de Zinc ($ZnAl_2O_4$), pero aún existe fase amorfa; al hacer la comparación con el difractograma anterior con la temperatura de 550°C se observa el escaso avance de los picos, por lo que aun no estaba completa la reacción; a temperatura de 600 °C se fueron definiendo más los picos de la espinela ($ZnAl_2O_4$), y a la temperatura de 700 °C se formó totalmente. Aunque puede que exista todavía una fase amorfa que no es posible detectar con este equipo.

Tabla 6.2 Cuadro de observaciones de los difractograma para la síntesis de la espinela Aluminato de Zinc a sus diferentes temperaturas.

TEMPERATURA (°C)	OBSERVACIONES DE LOS DIFRACTOGRAMAS
400	En este difractograma no se ha formado la espinela de Aluminato de Zinc ($ZnAl_2O_4$), ya que está completamente amorfo.
500	En este difractograma se van apenas formando unos picos que identifican al compuesto que es la espinela de Aluminato de Zinc ($ZnAl_2O_4$), y se dice esto ya que al identificarlo con la tarjeta de Rx rectifica que es la espinela deseada, por lo que a esta temperatura se comenzó a formar, pero aun se encuentra un poco amorfa.
550	El difractograma solo presenta un aumento en el tamaño de picos, ya que los reactivos siguen reaccionando, al mostrar que aún esta amorfo.
600	Los picos de este difractograma están mucho más definidos y lo amorfo ya casi va desapareciendo, por lo que la síntesis de la espinela de Aluminato de Zinc ($ZnAl_2O_4$) ya casi se completa.
700	A esta temperatura en el difractograma aparece la fase cristalina, por lo que la reacción ya se completo, obteniendo así la espinela de Aluminato de Zinc ($ZnAl_2O_4$).

La espinela de $ZnAl_2O_4$, que obtuvimos es de color blanco. Como se muestra en la figura 6.3.



Figura 6.3 Imagen obtenida de la espinela $ZnAl_2O_4$

La figura 6.2 muestra la identificación de $ZnAl_2O_4$ a $700^\circ C$.

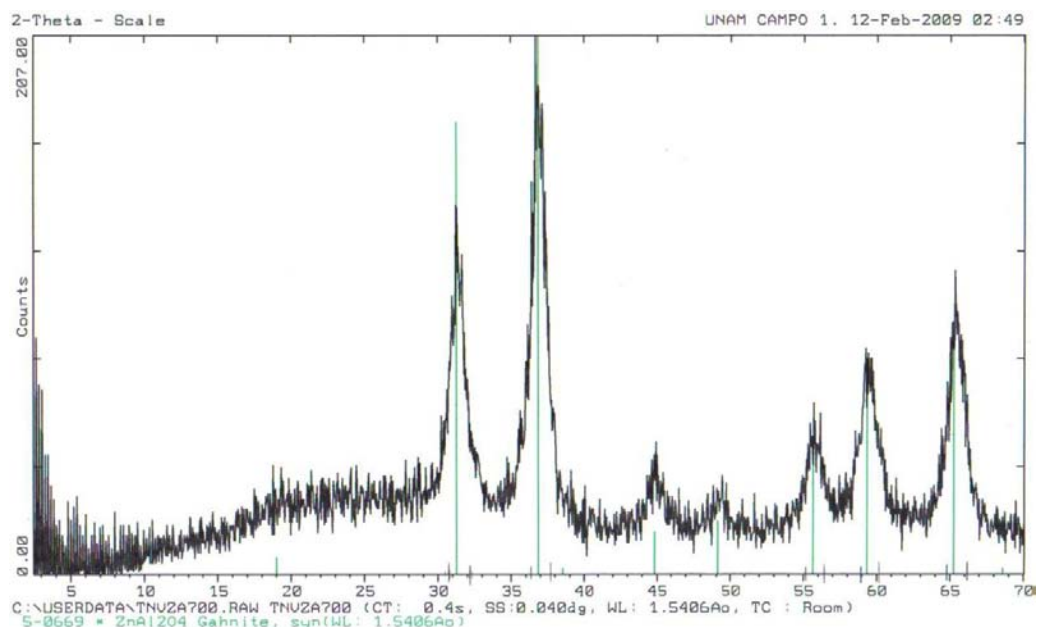


Figura 6.2 Difractograma de Aluminato de Zinc ($ZnAl_2O_4$) a temperatura de $700^\circ C$.

En el difractograma se identifica una sola fase cristalina que es la espinela ($ZnAl_2O_4$), con número de tarjeta 5-0669¹ del JCPDS [28], representada en la figura 6.2 con líneas verdes e indicada en la parte inferior, la cual describe un sistema cúbico centrado en caras, con grupo espacial $Fd\bar{3}m$ y parámetro de celda $a = 8.0848 \text{ \AA}$. La tarjeta contiene mucha información cristalográfica, sin embargo, en este trabajo se utilizó solo para identificar la fases, la estructura cristalina, el grupo espacial y el parámetro de celda.

En la tarjeta 5-0669 se indica que la temperatura de síntesis para $ZnAl_2O_4$ es de $1600^\circ C$, esto es porque se utilizó el método de reacción en estado sólido: $ZnO_{(s)} + Al_2O_{3(s)} \xrightarrow{1600^\circ C} ZnAl_2O_4$ y el que se utilizó en este trabajo fue el método de sol-gel el cual permite sintetizar a una menor temperatura.

Con estos datos de difracción y con la ecuación de Scherrer (Ec. 2.1 y 2.2) se determinó el tamaño de partícula² que presenta este compuesto y que fue de $13.74 \pm 2.5 \text{ nm}$.

¹ Las tarjetas de identificación de los compuestos obtenidos de los difractogramas de Rx se encuentran en el apéndice E.

² Cálculos de tamaño de partículas de la espinela $ZnAl_2O_4$ a diferentes temperaturas se encuentran en el apéndice F.

Al comparar con el artículo “Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel by sol-gel technique” publicado por Xiuhua Wei nos damos cuenta que la temperatura de síntesis para obtener la espinela $ZnAl_2O_4$ es de $700^\circ C$ y el tamaño de partícula es de 15-20 nm, lo cual nos indica que es igual a lo que nosotros obtuvimos. Por lo tanto, nuestra síntesis de $ZnAl_2O_4$ está dentro del intervalo de temperatura y tamaño reportados [26].

6.1.2 Pruebas de estabilidad térmica de $ZnAl_2O_4$.

Una de las aplicaciones de este compuesto es como pigmentos cerámicos, y entre las características más importantes que debe presentar un pigmento es alta estabilidad térmica, con base en esto se le hicieron pruebas de estabilidad térmica al compuesto $ZnAl_2O_4$ obtenido en este trabajo. Para ello se le aplicaron temperaturas de 800 , 900 , 1000 y $1100^\circ C$, con un intervalo de 2 hr para cada temperatura.

La figura 6.4, muestra la estabilidad térmica de la espinela preparada en este trabajo.

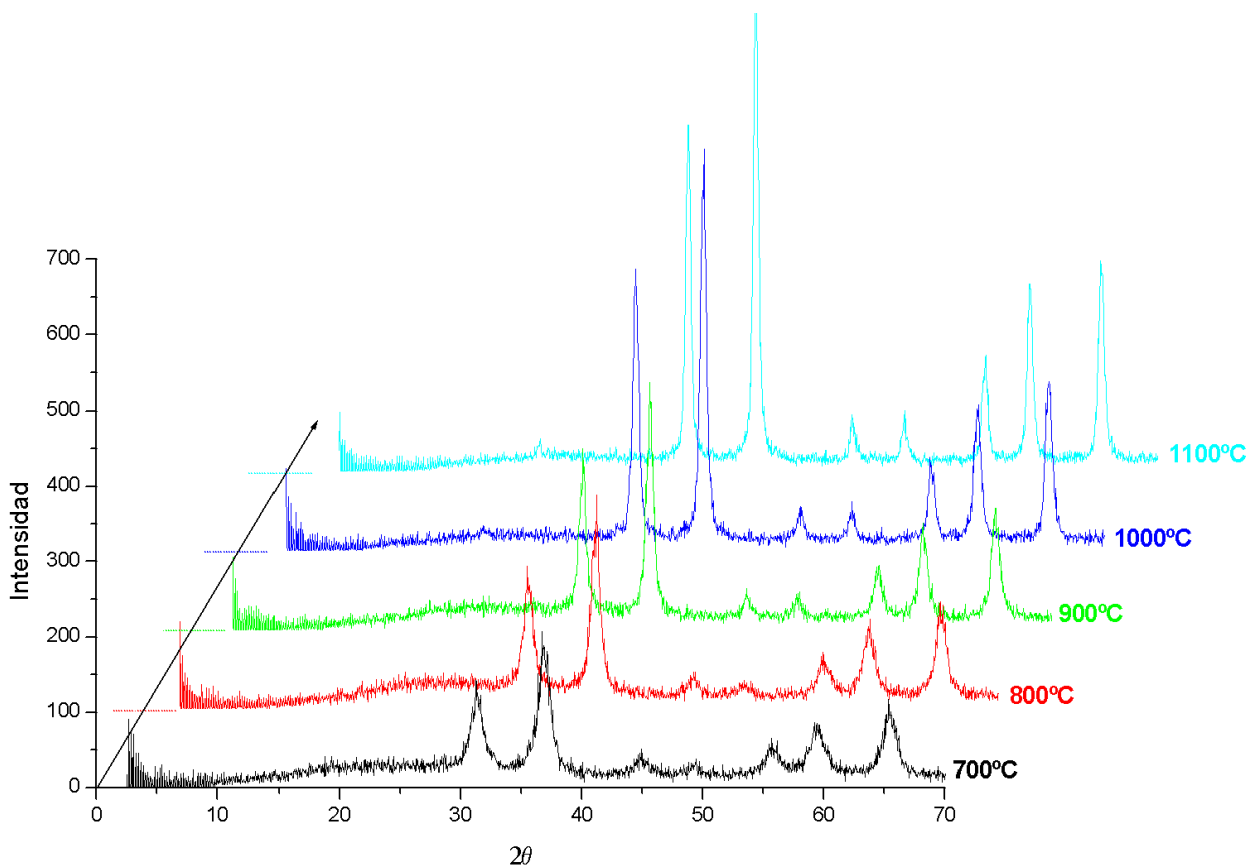


Figura 6.4 Estabilidad Térmica de $ZnAl_2O_4$.

Capítulo 6

En esta figura se puede observar que el compuesto se mantiene estable hasta 1100°C, no cambia su estructura cristalina, sin embargo, se van adelgazando los picos y haciéndose más altos, lo cual indica que el tamaño de partícula se va haciendo más grande. Esto último se puede corroborar al obtener el tamaño de partícula para cada temperatura, ocupando la ecuación de Scherrer.

Al realizar los cálculos de cada una de las temperaturas para la estabilidad térmica de la espinela de Aluminato de Zinc ($ZnAl_2O_4$) se determinaron los tamaños de partículas que se muestran en la tabla 6.3.

Tabla 6.3. Tamaños de partículas de la espinela $ZnAl_2O_4$ a diferentes temperaturas.

TEMPERATURA (°C)	t (nm)
700	13.74
800	14.75
900	20.03
1000	22.44
1100	31.36

Se puede observar que el tamaño de partícula va aumentando conforme aumenta la temperatura.

En la identificación para cada diagrama se obtuvo una sola fase que es la espinela ($ZnAl_2O_4$), con número de tarjeta 5-0669 del JCPDS, en la cual se describe un sistema cúbico centrado en caras, con grupo espacial $Fd\bar{3}m$, parámetro de red $a=8.0848 \text{ \AA}$.

6.1.3 Caracterización de la solución sólida $(Zn_{1-x}Ni_x)Al_2O_4$, $0 \leq x \leq 1$.

Estas síntesis se hicieron en base a las reacciones químicas que aparecen en la tabla 5.2 del capítulo 5. Los polvos finos se llevaron a 700°C por 2 hr.

- Para $x = 0.2$

En la figura 6.5 se observa que no se forma la fase cristalina de $(Zn_{0.8}Ni_{0.2})Al_2O_4$, ya que sólo se identifica una sola fase que es el óxido de níquel (NiO).

La E.E.C.C para el catión Ni^{2+} es mayor en el campo octaédrico que en el tetraédrico (ver tabla 1.5), esto significa que tiene preferencia por ocupar sitios octaédricos. Recordando que lo que queremos sustituir en estos cinco sistemas es el Zn^{2+} , que se encuentra en sitios tetraédricos, por

Capítulo 6

cationes de Ni^{2+} que prefieren ocupar sitios octaédricos, que actualmente están ocupados por el Al^{3+} , el resultado es la formación del óxido de níquel, ya que este es más fácil de formar.

La fase cristalina NiO tiene un número de tarjeta 44-1159 del JCPDS, en la cual se describe un sistema cúbico centrado en caras, con grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (225) y parámetro de red $a=4.1769\text{Å}$.

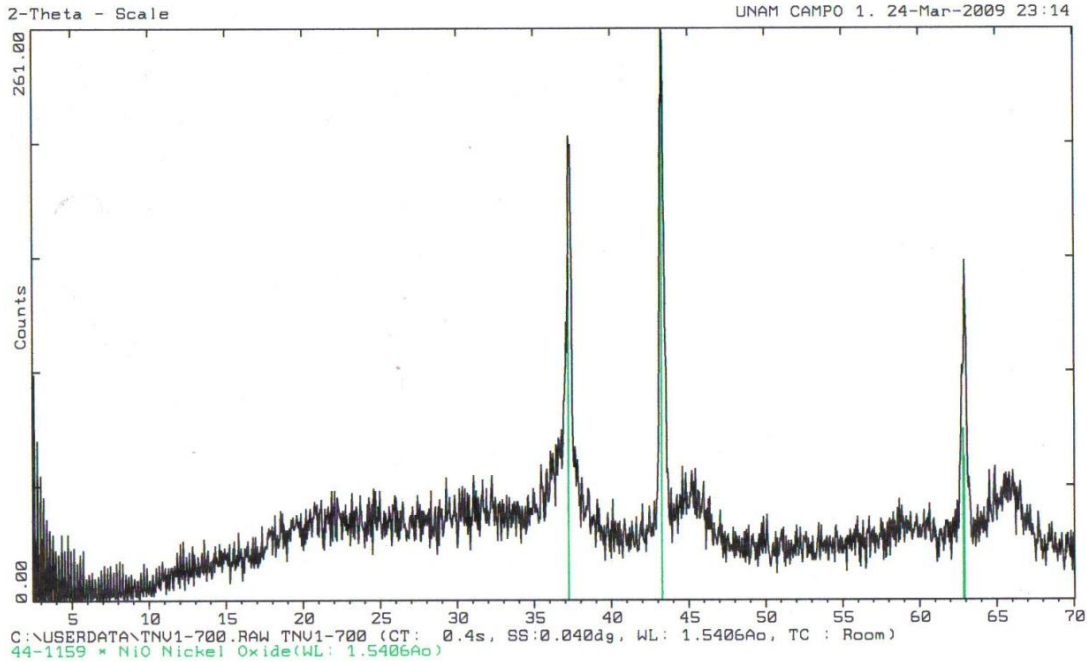


Figura 6.5 Difractograma del sistema $(\text{Zn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})\text{Al}_2\text{O}_4$ a temperatura de 700°C .

- Para $x = 0.4$

En la figura 6.6 se identifica una sola fase cristalina que corresponde a la espinela de Zinc Aluminato (ZnAl_2O_4), con número de tarjeta 5-0669 del JCPDS, que describe un sistema cúbico centrado en caras, con grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, parámetro de red $a=8.0848\text{Å}$. Esta solución sólida presenta un tamaño de partícula de $10.27 \pm 2.5\text{ nm}$.

Con este difractograma, suponemos que ya se ha llevado a cabo la sustitución de los cationes Ni^{2+} en sitios tetraédricos y que por lo tanto ya obtuvimos la solución sólida $(\text{Zn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Al}_2\text{O}_4$.

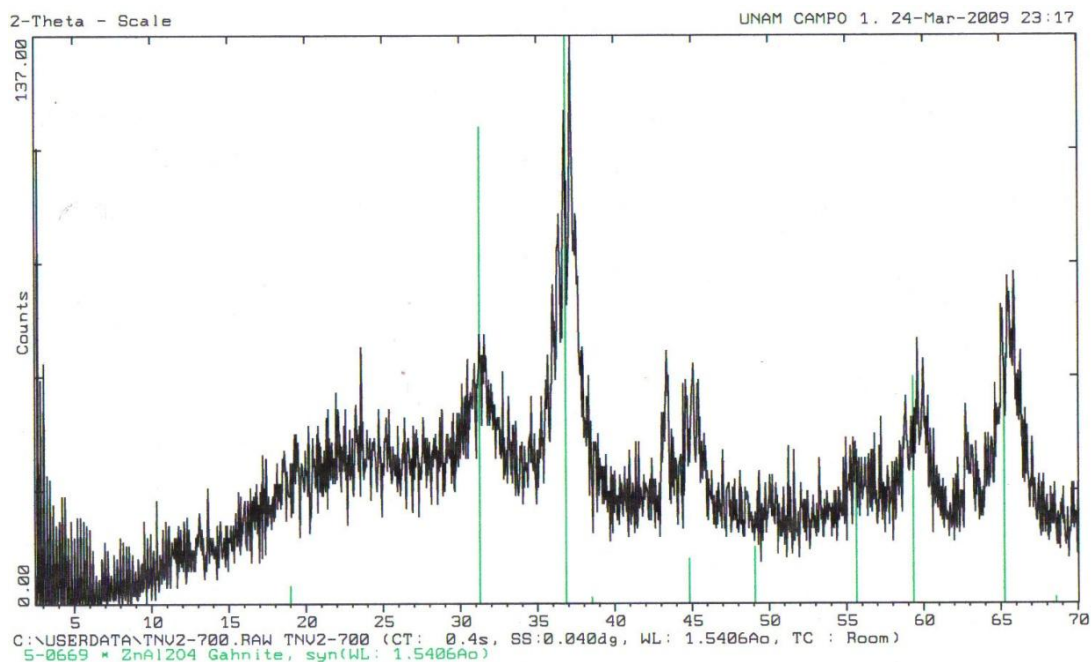


Figura 6.6 Difractograma del sistema $(Zn_{0.6}Ni_{0.4})Al_2O_4$ a temperatura de $700^\circ C$.

- **Para $x = 0.6$**

La figura 6.7 muestra el difractograma de la solución sólida $(Zn_{0.4}Ni_{0.6})Al_2O_4$.

En esta figura se identifican dos fases cristalinas, la espinela de Zinc Aluminato ($ZnAl_2O_4$), con número de tarjeta 5-0669 del JCPDS, en la que se describe un sistema cúbico centrado en caras, con grupo espacial $Fd\bar{3}m$, parámetro de red $a=8.0848 \text{ \AA}$ y el óxido de níquel (NiO), con número de tarjeta 44-1159 del JCPDS, en la que se describe un sistema cúbico centrado en caras, con grupo espacial $Fm\bar{3}m (225)$, parámetro de red $a=4.1769 \text{ \AA}$.

La identificación de dos fases cristalinas nos indica que ya se ha formado la solución sólida $(Zn_{0.4}Ni_{0.6})Al_2O_4$ y que además también una parte de los cationes Ni^{2+} prefirieron formar el NiO.

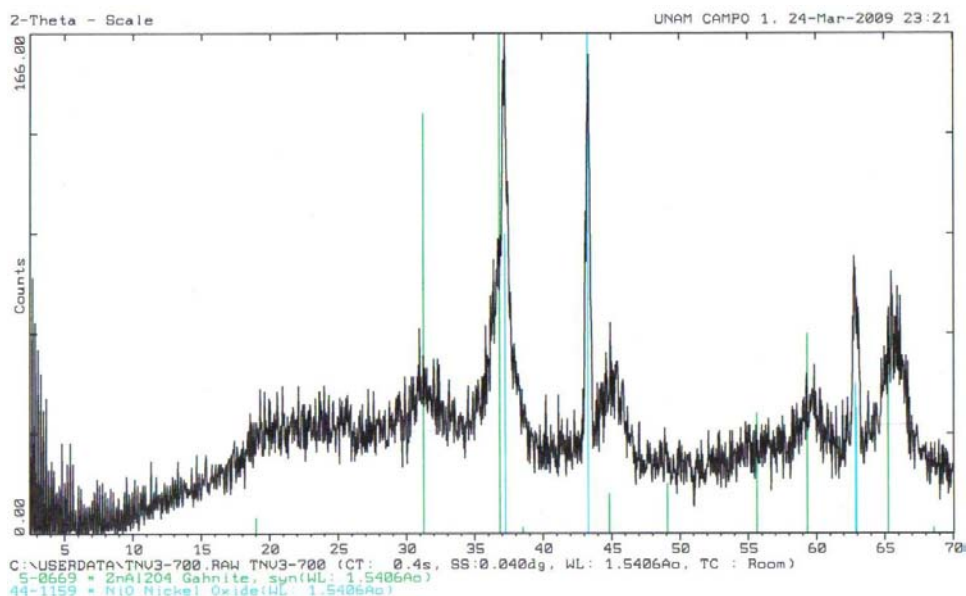


Figura 6.7 Difractograma del sistema $(Zn_{0.4}Ni_{0.6})Al_2O_4$ a temperatura de $700^\circ C$.

- Para $x = 0.8$

En la figura 6.8 se identifica una sola fase cristalina que es la espinela de Zinc Aluminato ($ZnAl_2O_4$), con número de tarjeta 5-0669 del JCPDS, en la que se describe un sistema cúbico centrado en caras, con grupo espacial $Fd3m$, parámetro de red $a=8.0848 \text{ \AA}$. Esta solución sólida presenta un tamaño de partícula de $12.41 \pm 2.5 \text{ nm}$.

El difractograma muestra que se forma la solución sólida $(Zn_{0.2}Ni_{0.8})Al_2O_4$.

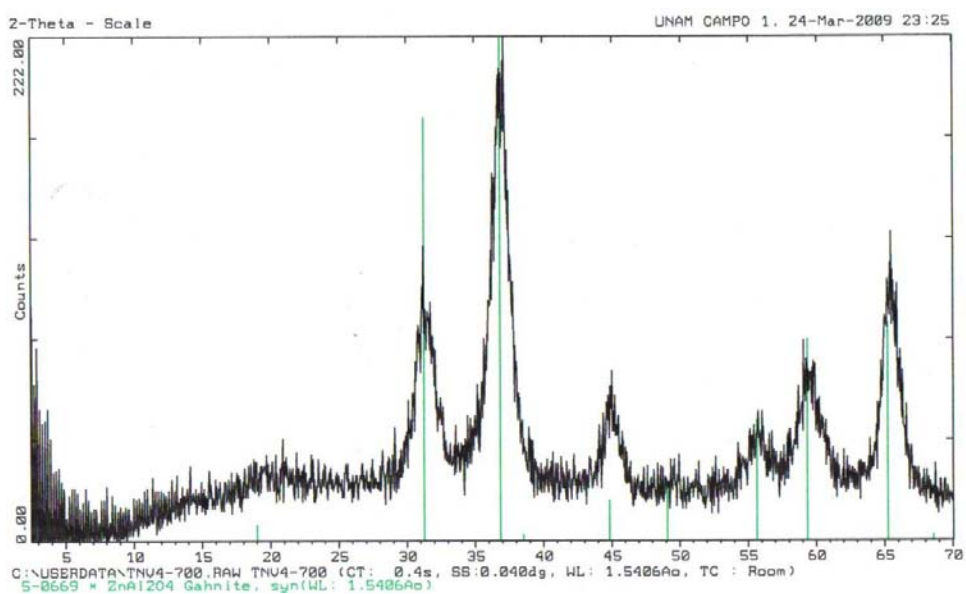


Figura 6.8 Difractograma del sistema $(Zn_{0.2}Ni_{0.8})Al_2O_4$ a temperatura de $700^\circ C$.

Capítulo 6

- Para $x = 1$

En la figura 6.9 se observa que no se formó la espinela de NiAl_2O_4 , ya que se identifica una sola fase cristalina que corresponde al óxido de níquel (NiO), con número de tarjeta 44-1159 del JCPDS, en la que se describe un sistema cúbico centrada en caras, con grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (225), parámetro de red $a=4.1769 \text{ \AA}$.

La formación del NiO se debe quizá a que ahora tenemos un exceso de cationes Ni^{2+} .

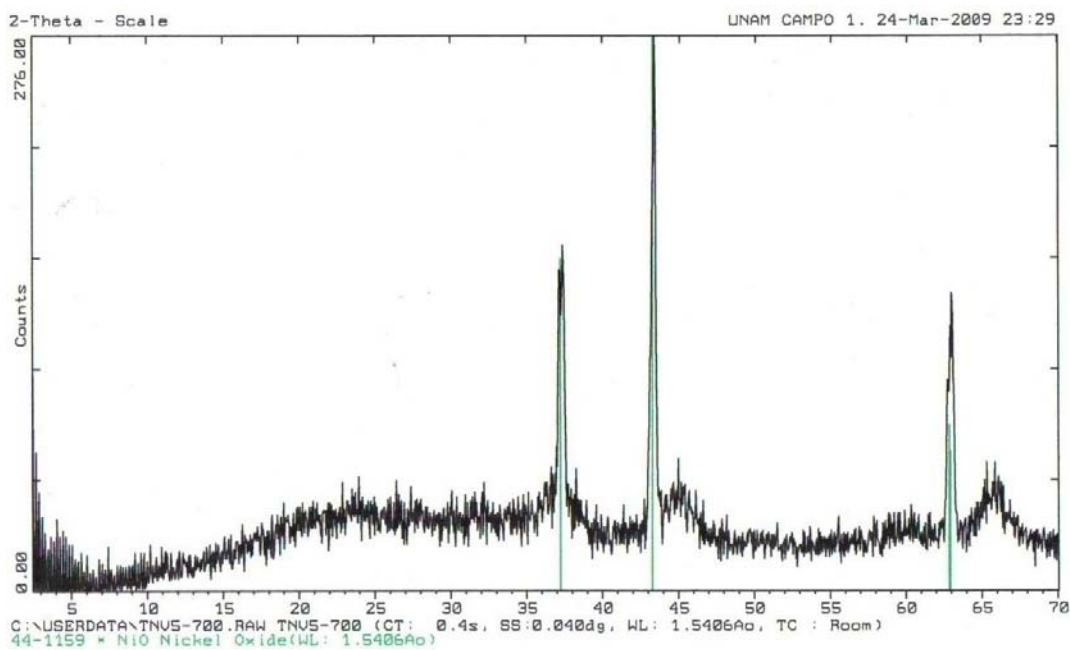


Figura 6.9 Difractograma del sistema NiAl_2O_4 a temperatura de 700°C .

6.1.4 Caracterización de la solución sólida $Zn(Al_{2-x}Fe_x)O_4$, $0 \leq x \leq 2$.

-Para $x=0.4$

En la figura 6.10 se identifica una sola fase cristalina que es la espinela de Aluminato de Zinc ($ZnAl_2O_4$), con número de tarjeta 5-0669 del JCPDS, en la que se describe un sistema cúbico centrado en caras, con grupo espacial $Fd\bar{3}m$, parámetro de red $a=8.0848 \text{ \AA}$.

Esta solución sólida presenta un tamaño de partícula de $13.37 \pm 2.5 \text{ nm}$.

La solución sólida $Zn(Al_{1.6}Fe_{0.4})O_4$ ya se ha formado, aunque la concentración de cationes de Fe^{3+} aún es muy baja.

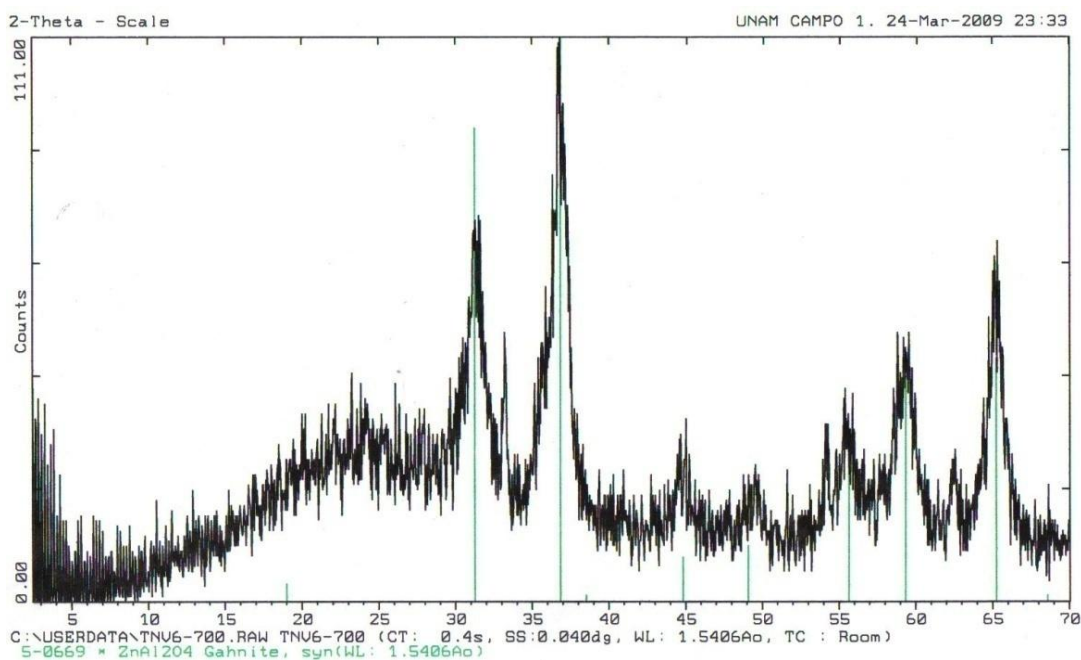


Figura 6.10 Difractograma del sistema $Zn(Al_{1.6}Fe_{0.4})O_4$ a temperatura de $700^\circ C$.

-Para $x=0.8$

La figura 6.11 muestra el difractograma de la solución sólida $Zn(Al_{1.2}Fe_{0.8})O_4$. Se identifican dos fases cristalinas, la espinela de Zinc Aluminato ($ZnAl_2O_4$), con número de tarjeta 5-0669 del JCPDS, en la que se describe un sistema cúbico centrado en caras, con grupo espacial $Fd\bar{3}m$, parámetro de red $a=8.0848 \text{ \AA}$ y la Hematita (Fe_2O_3), con número de tarjeta 24-0072 del JCPDS, en

Capítulo 6

la que se describe un sistema romboédrico (Hex), con grupo espacial R-3, parámetro de red $a=5.038 \text{ \AA}$ y $c=13.772 \text{ \AA}$.

El Fe_2O_3 es muy fácil de formar, por tal motivo también se presenta esta fase.

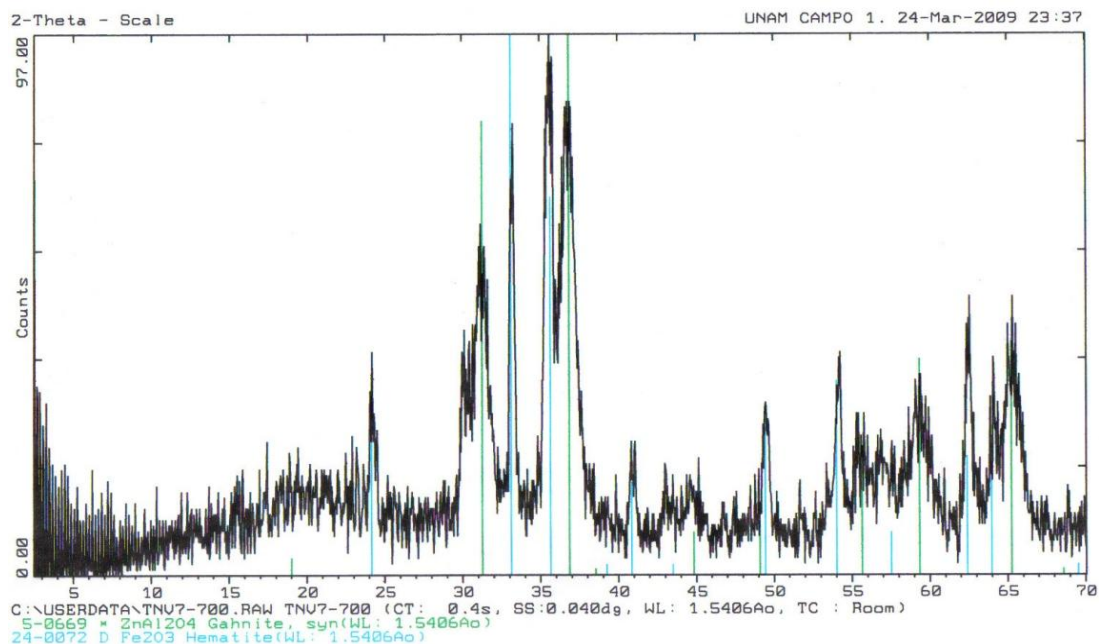


Figura 6.11 Difractograma del sistema $\text{Zn}(\text{Al}_{1.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_4$ a temperatura de 700°C .

-Para $x=1.2$

La figura 6.12 muestra el difractograma de la solución sólida $\text{Zn}(\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{1.2})\text{O}_4$. En esta figura se identifican dos fases cristalinas, la espinela de Zinc Aluminato (ZnAl_2O_4), con número de tarjeta 5-0669 del JCPDS, en la que se describe un sistema cúbico centrado en caras, con grupo espacial Fd_3m , parámetro de red $a=8.0848 \text{ \AA}$ y la Hematita (Fe_2O_3), con número de tarjeta 33-0664 del JCPDS, en la que se describe un sistema romboédrico (Hex), con grupo espacial R-3, parámetro de red $a=5.038 \text{ \AA}$ y $c=13.772 \text{ \AA}$.

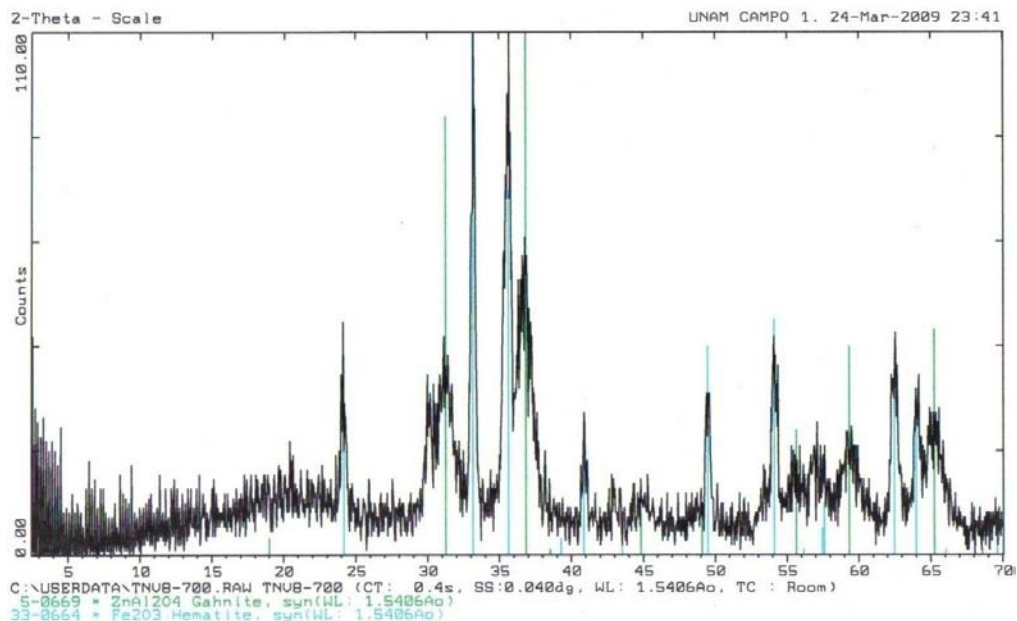


Figura 6.12 Difractograma del sistema $Zn(Al_{0.8}Fe_{1.2})O_4$ a temperatura de $700^\circ C$.

-Para $x=1.6$

En la figura 6.13 se observa que no se formó la espinela de $Zn(Al_{0.4}Fe_{1.6})O_4$, ya que solo se identifica una fase cristalina que corresponde a la Hematita (Fe_2O_3), con número de tarjeta 33-0664 del JCPDS, en la que se describe un sistema romboédrico (Hex), con grupo espacial R-3, parámetro de red $a=5.038 \text{ \AA}$ y $c=13.772 \text{ \AA}$. Esta solución solida presenta un tamaño de partícula de $33.48 \pm 2.5 \text{ nm}$.

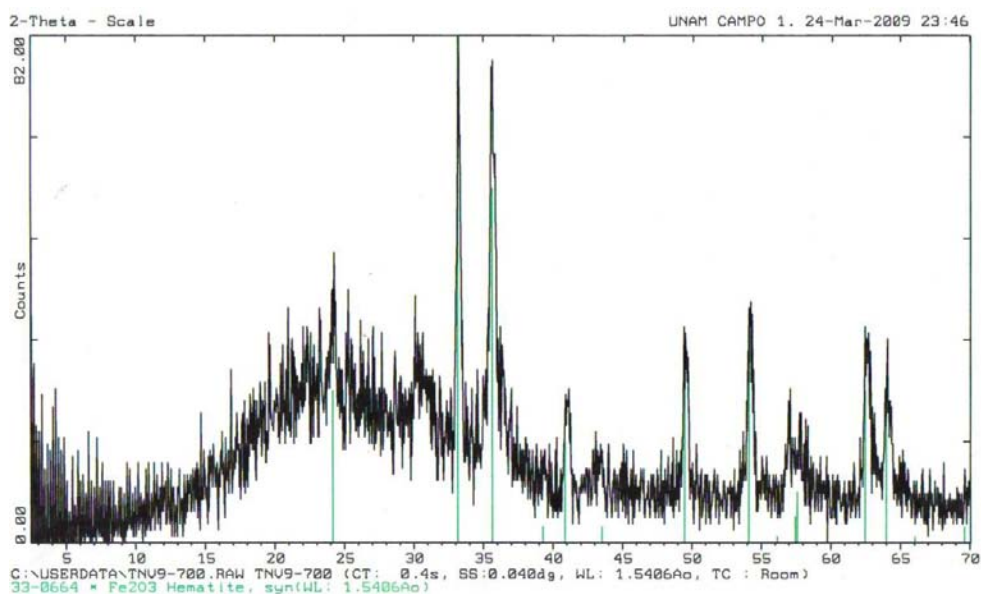


Figura 6.13 Difractograma del sistema $Zn(Al_{0.4}Fe_{1.6})O_4$ a temperatura de $700^\circ C$.

-Para x=2

En el difractograma de la figura 6.14 se observa que no se formó la espinela de $ZnFe_2O_4$, ya que se identifica una sola fase cristalina que corresponde a la Hematita (Fe_2O_3), con número de tarjeta 33-0664 del JCPDS, en la que se describe un sistema romboédrico (Hex), con grupo espacial R-3, parámetro de red $a=5.038 \text{ \AA}$ y $c=13.772 \text{ \AA}$.

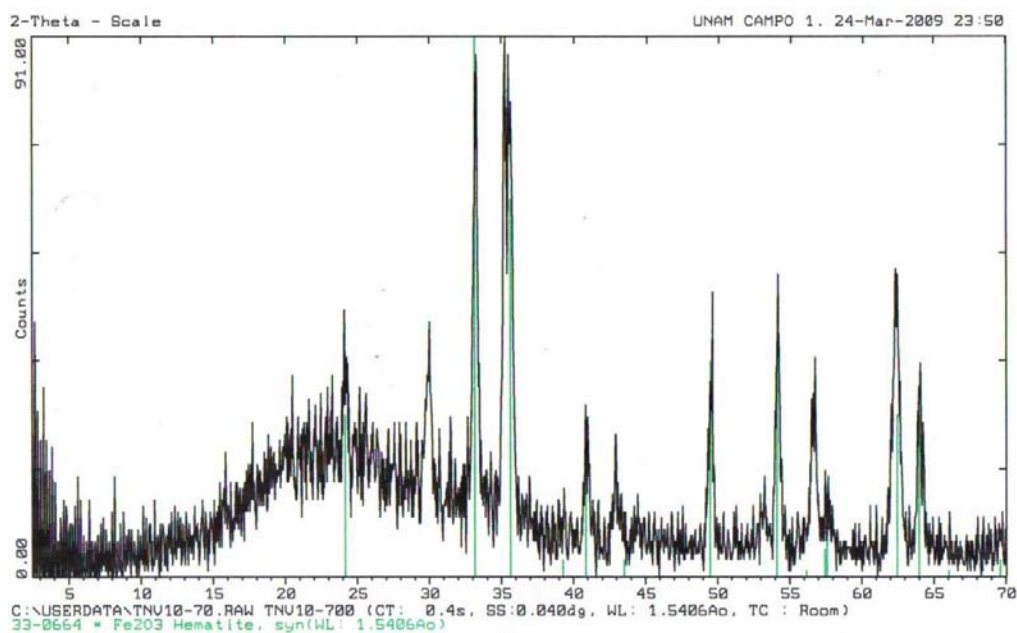


Figura 6.14 Difractograma del sistema $ZnFe_2O_4$ a temperatura de 700°C .

En ambos sistemas de soluciones sólidas, $(Zn_{1-x}Ni_x)Al_2O_4$ $0 \leq x \leq 1$ y $Zn(Al_{2-x}Fe_x)O_4$ $0 \leq x \leq 2$, no es posible identificarlas tal cual, se identifica la fase cristalina $ZnAl_2O_4$ la cual se comporta como una estructura cristalina anfitriona que puede alojar dentro de ella cationes de metales de transición, que le imparten color, como en este caso los cationes Ni^{2+} y Fe^{3+} .

El catión Ni^{2+} presenta un radio iónico de 0.78 \AA el cual es muy similar al radio iónico que presenta el Zn^{2+} que es de 0.74 \AA ; el catión Fe^{3+} presenta un radio iónico de 0.64 \AA el cual es muy similar al radio iónico que presenta el Al^{3+} que es de 0.50 \AA , en base a esto suponemos que se forman soluciones sólidas sustitucionales.

La presencia de los cationes Ni^{2+} y Fe^{3+} dentro de la estructura de $ZnAl_2O_4$ no es posible detectarla con la técnica de difracción de rayos X debido a que está detecta solo fases únicas, entonces se

hace necesario introducir otra técnica de análisis que es la espectroscopía de UV-Vis para muestras sólidas.

6.1.5 Espectroscopia UV-visible

La región del espectro electromagnético que corresponde a las transiciones que involucran a electrones de la capa de valencia en la región visible se extiende por longitudes de onda de 400 a 700 nm aproximadamente. Todos los compuestos coloreados absorben selectivamente en esta región.

Los espectros de reflectancia difusa se obtuvieron dentro de la región visible, estos presentan máximos que dependen del metal de transición, así como de los ligantes. La manera en que se originan estos espectros se debe a transiciones de electrones entre orbitales d que se encuentran desocupados y se les llama transiciones $d \rightarrow d$

La diferencia de energía entre un orbital d ocupado y un orbital d vacío debe ser la energía correspondiente a la absorción de la luz a una cierta λ .

A continuación se muestra la figura 6.15 que es el gráfico de la estructura $ZnAl_2O_4$, que es una solución sólida de color blanco, y por lo tanto se observa que toda la luz es reflejada.

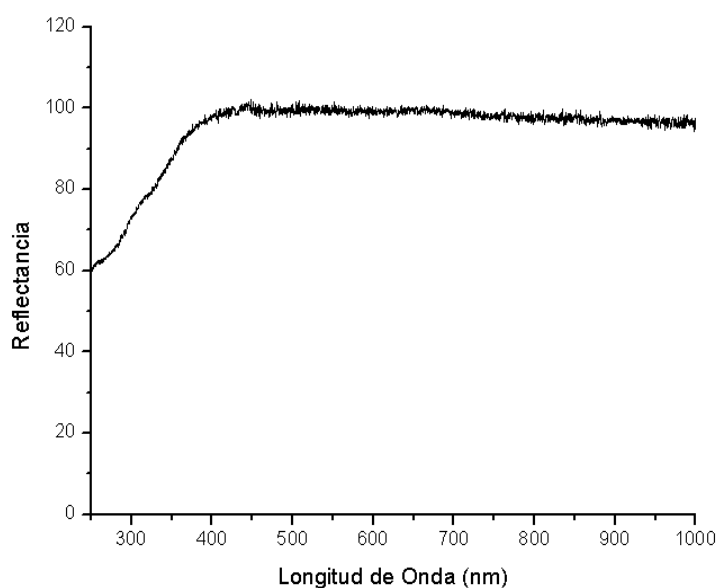
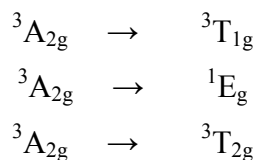


Figura 6.15 Espectro de UV-visible del sistema $ZnAl_2O_4$.

Capítulo 6

El complejo formado por el elemento zinc del bloque *d* (aunque no es estrictamente un elemento de transición) es incoloro, porque los orbitales *3d* están completos y los electrones no son capaces de desplazarse al grupo superior.

Las transiciones electrónicas que presenta el Ni^{2+} en coordinación tetraédrica son [30]:



La figura 6.16 muestra el espectro UV-Vis de la solución sólida $(\text{Zn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})\text{Al}_2\text{O}_4$. Este polvo obtenido refleja un color verde con tonalidad olivo [39].

En este espectro se observa dos bandas de absorción en la región visible del espectro electromagnético, una ubicada en 428 nm y otra en 640nm. Las cuales se atribuyen a las transiciones electrónicas del Ni^{2+} en coordinación tetraédrica y corresponden a ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ y ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$, respectivamente.

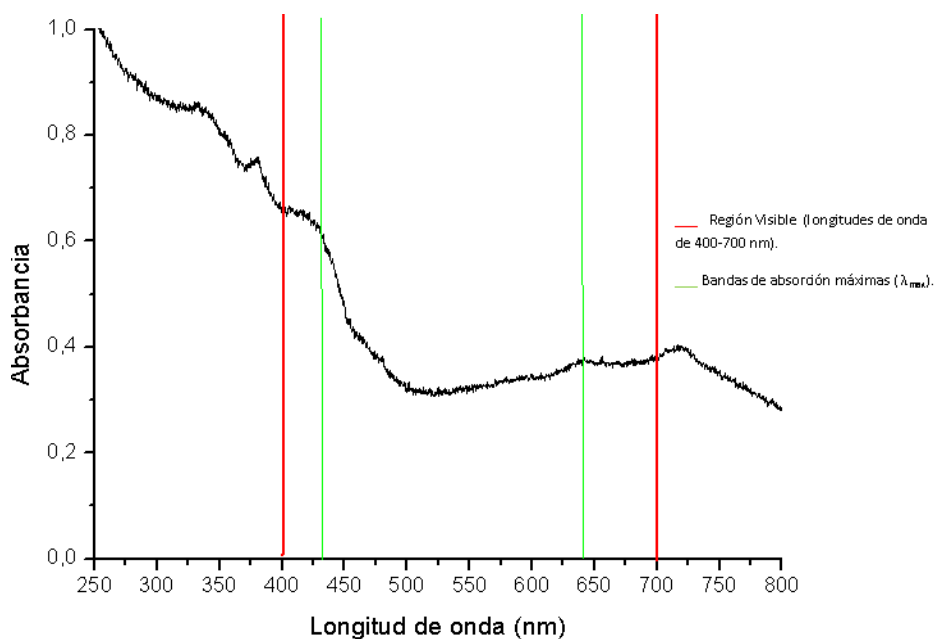


Figura 6.16 Espectro de UV-visible del sistema $(\text{Zn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})\text{Al}_2\text{O}_4$

Capítulo 6

La figura 6.17 muestra el espectro UV-Vis de la solución sólida $(Zn_{0.6}Ni_{0.4})Al_2O_4$. Este polvo obtenido refleja un color verde con tonalidad nefrita [39].

En este espectro se muestran tres bandas de absorción en la región visible del espectro electromagnético, que presentan las transiciones electrónicas del Ni^{2+} en coordinación tetraédrica, la primera ubicada en 426 nm, la segunda en 590 nm y la tercera 637 nm. Las cuales se atribuyen a las transiciones ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ y ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, respectivamente.

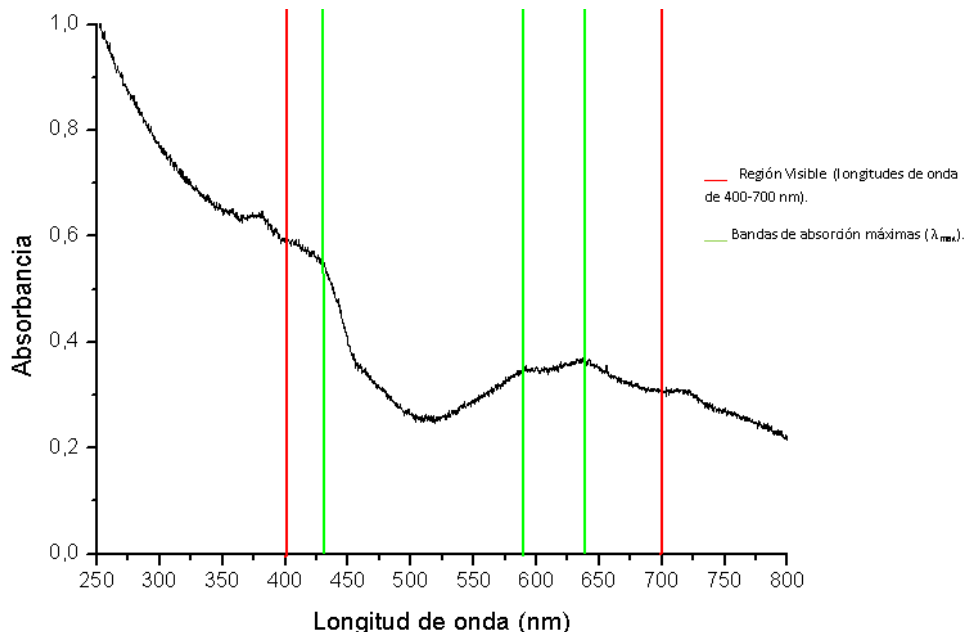


Figura 6.17 Espectro de UV-visible del sistema $(Zn_{0.6}Ni_{0.4})Al_2O_4$

La figura 6.18 muestra el espectro UV-Vis de la solución sólida $(Zn_{0.4}Ni_{0.6})Al_2O_4$. Este polvo obtenido refleja un color verde con tonalidad calamina [39].

En la región visible del espectro electromagnético se observan las transiciones electrónicas que presenta el Ni^{2+} en coordinación tetraédrica para la banda de absorción máxima en 425 nm corresponde a ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$, la segunda banda de absorción en 585 nm corresponde a ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ y para la tercera banda de absorción de 645 nm corresponde a ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$.

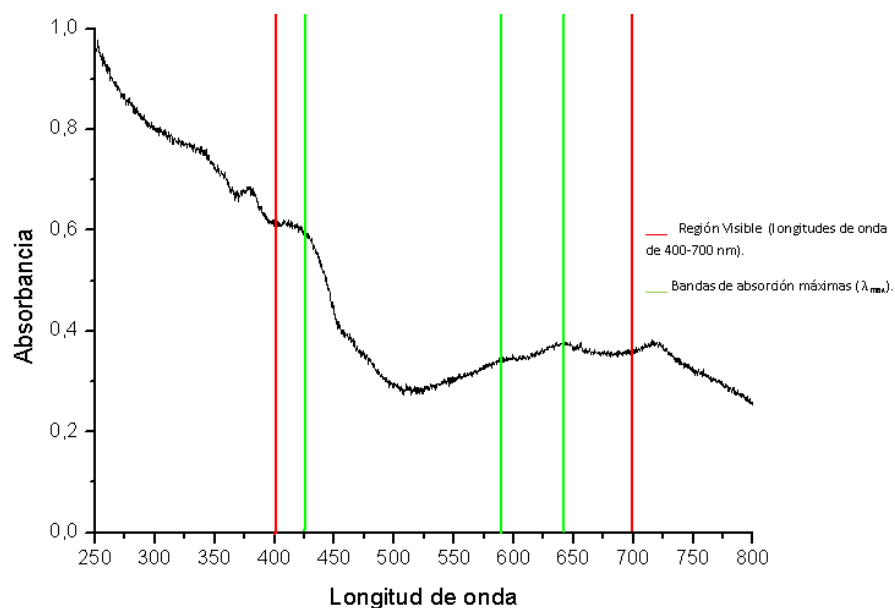


Figura 6.18 Espectro de UV-visible del sistema $(Zn_{0.4}Ni_{0.6})Al_2O_4$

La figura 6.19 muestra el espectro UV-Vis de la solución sólida $(Zn_{0.2}Ni_{0.8})Al_2O_4$. Este polvo obtenido refleja un color verde con tonalidad alcaparra [39].

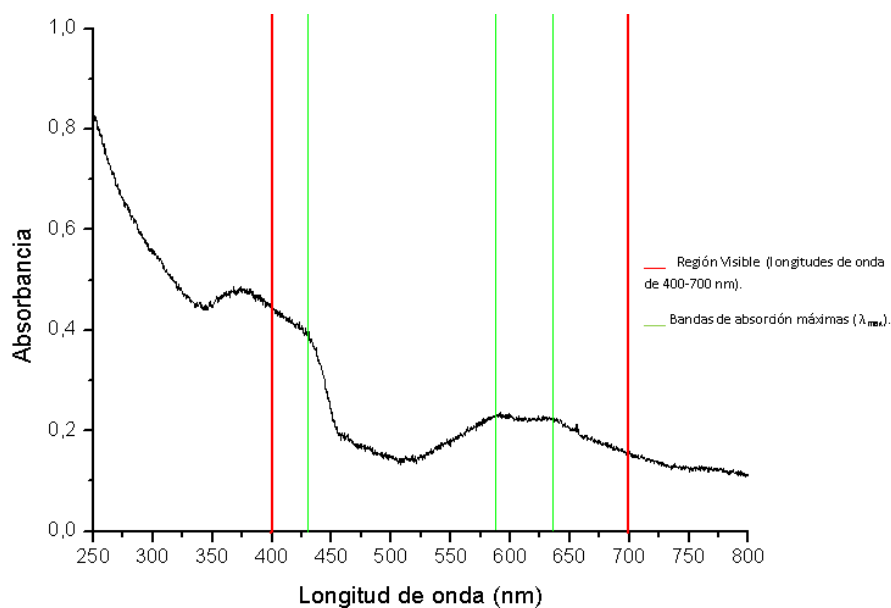


Figura 6.19 Espectro de UV-visible del sistema $(Zn_{0.2}Ni_{0.8})Al_2O_4$

En este espectro se observan tres bandas de absorción en la región visible del espectro electromagnético, la primera ubicada en 427 nm, la segunda en 587nm y la tercera en 638. Las cuales se atribuyen a las transiciones electrónicas del Ni^{2+} en coordinación tetraédrica y corresponden a ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ y ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, respectivamente.

Capítulo 6

La figura 6.20 muestra el espectro UV-Vis de la solución sólida NiAl_2O_4 . Este polvo obtenido refleja un color verde con tonalidad naranja [39].

En este espectro se muestran tres bandas de absorción en la región visible del espectro electromagnético, que presentan las transiciones electrónicas del Ni^{2+} en coordinación tetraédrica, la primera ubicada en 423 nm, la segunda en 595 nm y la tercera 645 nm. Las cuales se atribuyen a las transiciones ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$ y ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$, respectivamente.

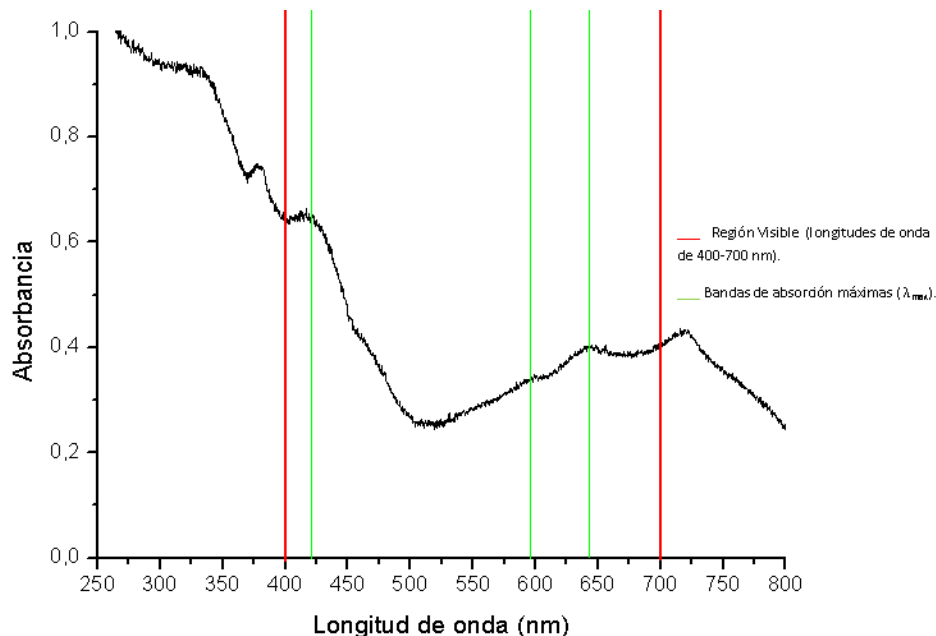
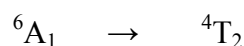
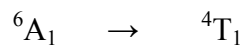
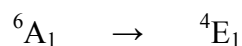


Figura 6.20 Espectro de UV-visible del sistema NiAl_2O_4

Las transiciones electrónicas que presenta el Fe^{3+} en coordinación octaédrica son [30]:



Para los sistemas en donde los cationes de Al^{3+} se sustituyeron con Fe^{3+} se obtuvieron los siguientes espectros.

-Para $x=0.4$

La figura 6.21 muestra el espectro UV-Vis de la solución sólida $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}_4$. Este polvo obtenido refleja un color café con tonalidad ocre de fustat [39].

Capítulo 6

En la región visible del espectro electromagnético se observa una sola banda de absorción máxima en 478 nm, que presenta el Fe^{3+} en coordinación octaédrica y la transición electrónica que le corresponde es ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}_1$.

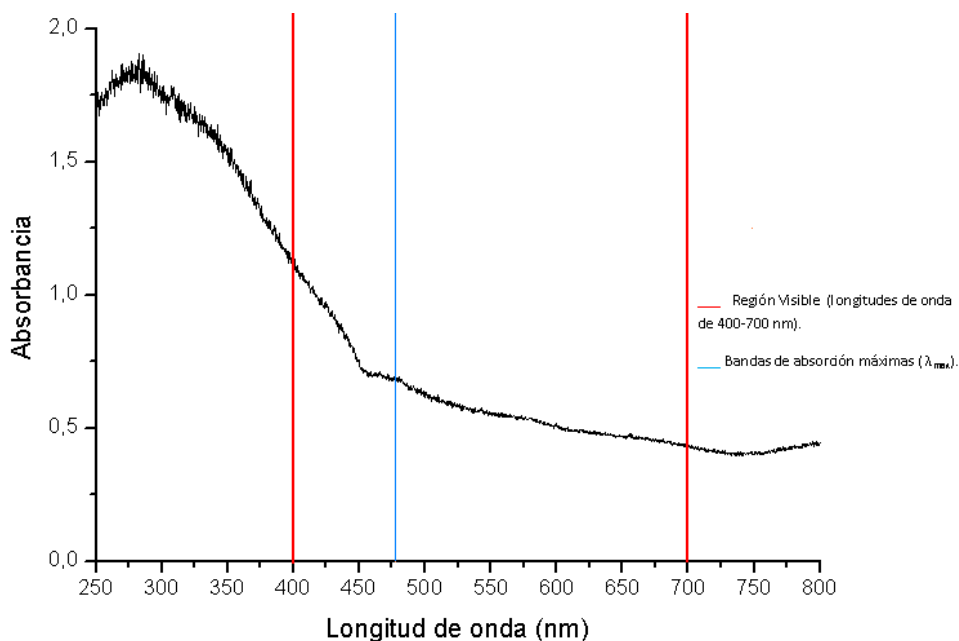


Figura 6.21 Espectro de UV-visible del sistema $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}_4$.

-Para $x=0.8$

La figura 6.22 muestra el espectro UV-Vis de la solución sólida $\text{Zn}(\text{Al}_{1.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_4$. Este polvo obtenido refleja un color café con tonalidad sambar [39].

En la región visible del espectro electromagnético se observan la transición electrónica que presenta el Fe^{3+} en coordinación octaédrica para la banda de absorción máxima en 562 que corresponde a ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}_1$.

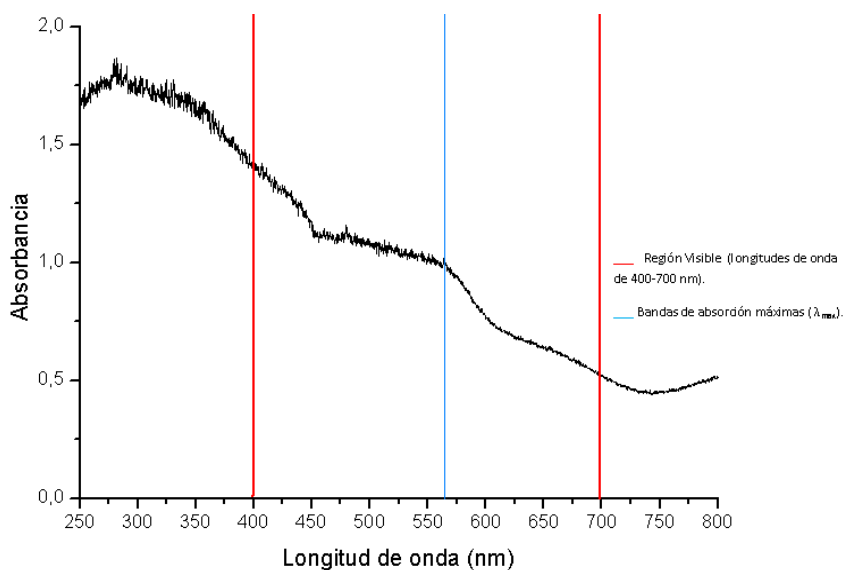


Figura 6.22 Espectro de UV-visible del sistema $Zn(Al_{1.2}Fe_{0.8})O_4$

-Para x=1.2

La figura 6.23 muestra el espectro UV-Vis de la solución sólida $Zn(Al_{0.8}Fe_{1.2})O_4$. Este polvo obtenido refleja un color café con tonalidad chufa [39].

En la región visible del espectro electromagnético se observa la transición electrónica que presenta el Fe^{3+} en coordinación octaédrica para la banda de absorción máxima en 560 nm corresponde a ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_1$.

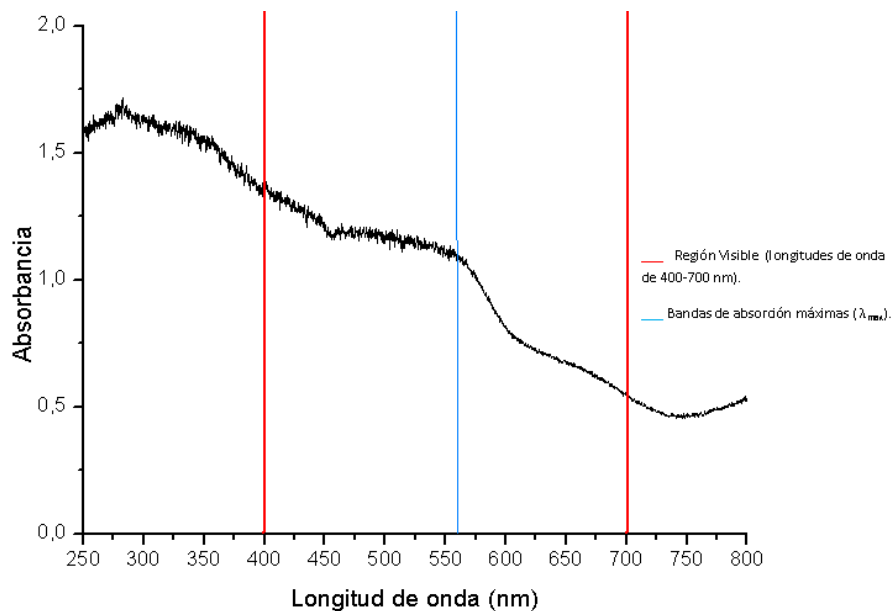


Figura 6.23 Espectro de UV-visible del sistema $Zn(Al_{0.8}Fe_{1.2})O_4$

-Para x=1.6

La figura 6.24 muestra el espectro UV-Vis de la solución sólida $Zn(Al_{0.4}Fe_{1.6})O_4$. Este polvo obtenido refleja un color rojo con tonalidad ladrillo [39].

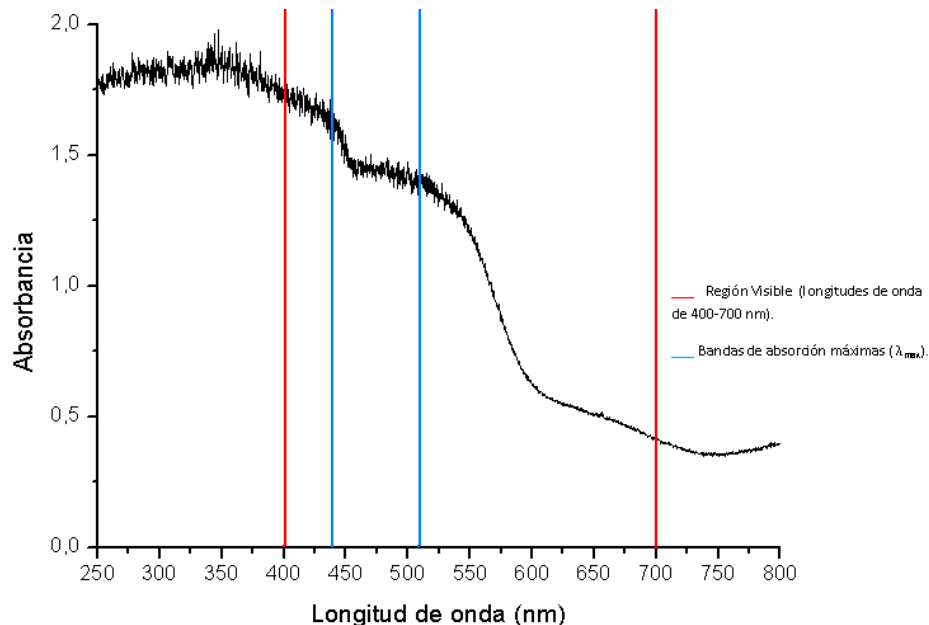


Figura 6.24 Espectro de UV-visible del sistema $Zn(Al_{0.4}Fe_{1.6})O_4$

En este espectro se observa dos bandas de absorción en la región visible del espectro electromagnético, una ubicada en 447 nm y otra en 510nm. Las cuales se atribuyen a las transiciones electrónicas del Fe^{3+} en coordinación octaédrica y corresponden a ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_1$ y ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$, respectivamente.

-Para x=1.6

La figura 6.25 muestra el espectro UV-Vis de la solución sólida $ZnFeO_4$. Este polvo obtenido es de color rojo con tonalidad arcilla roja [39].

En la región visible del espectro electromagnético se observan las transiciones electrónicas que presenta el Fe^{3+} en coordinación octaédrica para la banda de absorción máxima en 440 nm corresponde a ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_1$ y la segunda banda de absorción en 526 nm corresponde a ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$.

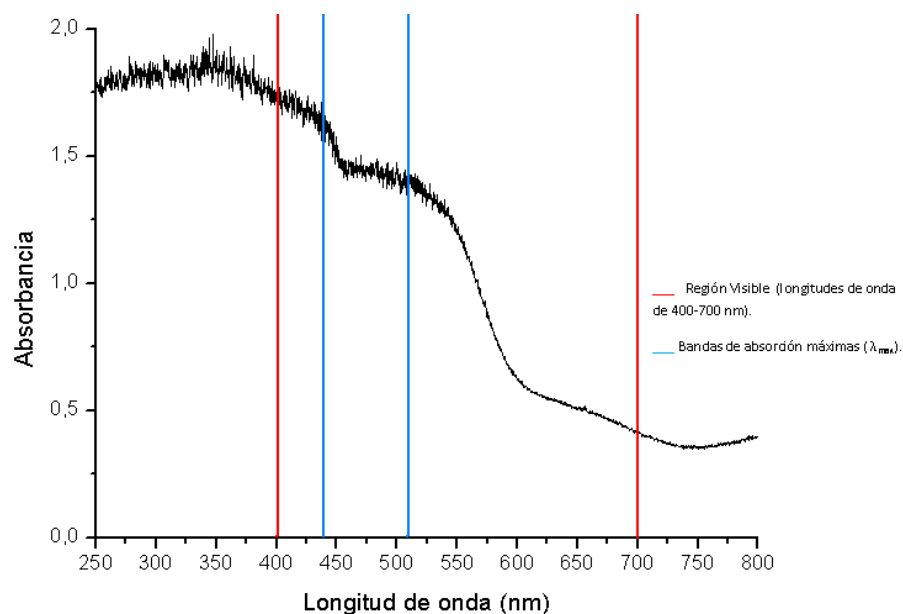


Figura 6.25 Espectro de UV-visible del sistema $ZnFeO_4$

6.1.6 Imágenes de Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

La figura 6.26 muestra dos imágenes obtenidas por el microscopio electrónico de transmisión (HR-TEM) de las muestras $(Zn_{0.8}Ni_{0.2})Al_2O_4$ y $Zn(Al_{1.6}Fe_{0.4})O_4$.

En las imágenes se observan unas regiones más oscuras, estas son nanopartículas de forma esférica, las cuales poseen longitudes que van de 10 a 15 nm. Esto corrobora los tamaños de partícula que obtuvimos con los difractogramas.

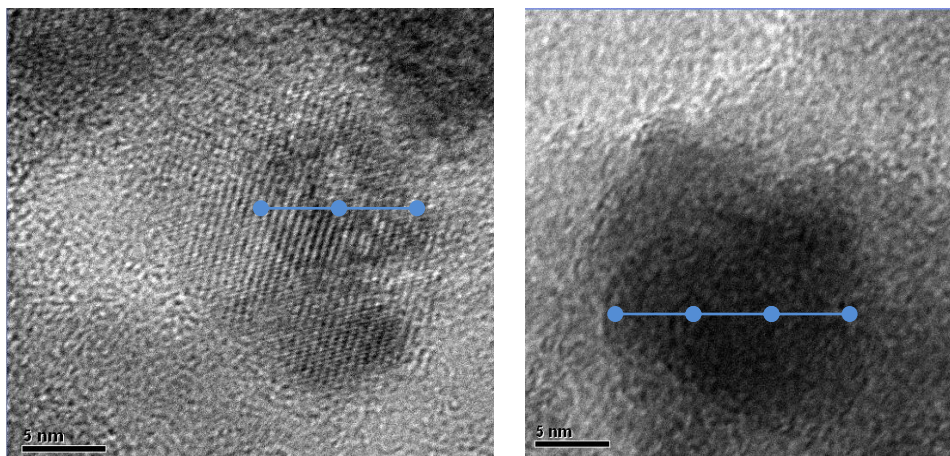


Figura 6.26 Imágenes obtenidas del HR-TEM. A la izquierda $(Zn_{0.8}Ni_{0.2})Al_2O_4$ y a la derecha $Zn(Al_{1.6}Fe_{0.4})O_4$. Nota: Las barras azules sirven para indicar el tamaño de las partículas.

6.1.7 Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido.

La figura 6.27 muestra dos imágenes obtenidas por el microscopio electrónico de barrido (MEB) de la muestra $(Zn_{0.8}Ni_{0.2})Al_2O_4$.

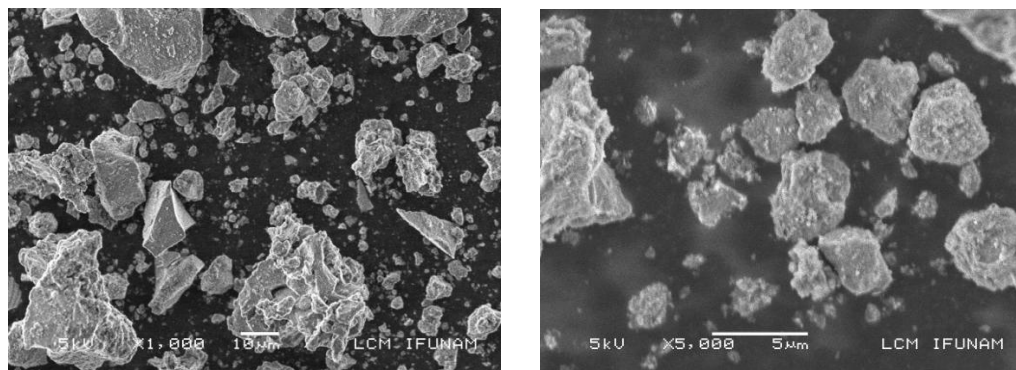


Figura 6.27 Imágenes obtenidas del MEB de la muestra de $(Zn_{0.8}Ni_{0.2})Al_2O_4$

Se pueden observar partículas grandes y pequeñas de formas irregulares que no presentan aglomeración.

6.2 Pigmentos obtenidos

En la tabla 6.4 se muestran los resultados finales de los sistemas nanocrystalinos de la solución sólida $(Zn_{1-x}Ni_x)Al_2O_4$, y en la figura 6.28 se muestran las imágenes de fotografía convencional.

Tabla 6.4 Sistemas nanocrystalinos de $(Zn_{1-x}Ni_x)Al_2O_4$

SISTEMA	FASES	COLOR REFLEJADO	a (Å)	$\lambda_{\max-1}$	$\lambda_{\max-2}$	$\lambda_{\max-3}$	t (nm)
1 $(Zn_{0.8}Ni_{0.2})Al_2O_4$	NiO	Verde olivo	4.1769	428	-	640	-
2 $(Zn_{0.6}Ni_{0.4})Al_2O_4$	ZnAl ₂ O ₄	Verde nefrita	8.0848	426	590	637	10.27
3 $(Zn_{0.4}Ni_{0.6})Al_2O_4$	ZnAl ₂ O ₄ +NiO	Verde calamina	8.0848 y 4.1769	425	585	645	-
4 $(Zn_{0.2}Ni_{0.8})Al_2O_4$	ZnAl ₂ O ₄	Verde alcaparra	8.0848	427	587	638	12.41
5 $NiAl_2O_4$	NiO	Verde naranja	4.1769	423	595	645	-



Figura 6.28 Nanopigmentos de la solución sólida $(Zn_{1-x}Ni_x)Al_2O_4$.

Capítulo 6

En la tabla 6.5 se muestran los resultados finales de los sistemas nanocristalinos de la solución sólida $Zn(Al_{2-x}Fe_x)Al_2O_4$, y en la figura 6.29 se muestran imágenes de fotografía convencional.

Tabla 6.5 Sistemas nanocristalinos de $Zn(Al_{2-x}Fe_x)Al_2O_4$

SISTEMA	FASES	COLOR REFLEJADO	a (Å)	$\lambda_{\max-1}$	$\lambda_{\max-2}$	$\lambda_{\max-3}$	t (nm)
1 $Zn(Al_{1.6}Fe_{0.4})O_4$	$ZnAl_2O_4$	Café ocre de fustat	8.0848	478	-	-	13.37
2 $Zn(Al_{1.2}Fe_{0.8})O_4$	$ZnAl_2O_4 + Fe_2O_3$	Café sambar	8.0848 y 5.038	-	-	562	-
3 $Zn(Al_{0.8}Fe_{1.2})O_4$	$ZnAl_2O_4 + Fe_2O_3$	Café chufa	8.0848 y 5.038	-	-	560	-
4 $Zn(Al_{0.4}Fe_{1.6})O_4$	Fe_2O_3	Rojo ladrillo	5.038	447	510	-	33.48
5 $ZnFe_2O_4$	Fe_2O_3	Rojo arcilla roja	5.038	446	510	-	-



Figura 6.29 Nanopigmentos de la solución sólida $Zn(Al_{2-x}Fe_x)Al_2O_4$.

CONCLUSIONES

Para obtener pigmentos cerámicos a base de las soluciones sólidas sustitucionales se debe considerar que los cationes de transición a sustituir en la estructura huésped, como las de este trabajo $(Zn_{1-x}Ni_x)Al_2O_4$ y $Zn(Al_{2-x}Fe_x)O_4$, deben presentar el mismo estado de oxidación y radios iónicos similares al que van a sustituir. El color desarrollado en ambas soluciones sólidas depende de la concentración de los iones Ni^{2+} y Fe^{3+} .

El método de sol-gel resultó ser un buen método en la síntesis de estas soluciones sólidas. La temperatura de síntesis fue de $700^\circ C$ y se obtuvieron tamaños de partículas entre $10-13 \pm 2.5$ nm para las soluciones sólidas sustitucionales $(Zn_{1-x}Ni_x)Al_2O_4$ y para $Zn(Al_{2-x}Fe_x)O_4$ y se obtuvieron tamaños de partículas entre 13.34 ± 2.5 nm. Las cuales se encuentran dentro del régimen de nanoescala.

Con este método de síntesis se lograron obtener fases únicas de $ZnAl_2O_4$ en: $(Zn_{0.6}Ni_{0.4})Al_2O_4$, $(Zn_{0.2}Ni_{0.8})Al_2O_4$, $Zn(Al_{1.6}Fe_{0.4})O_4$ y $Zn(Al_{0.4}Fe_{1.6})O_4$;

La fase cristalina de NiO se obtuvo en los sistemas: $(Zn_{0.8}Ni_{0.2})Al_2O_4$ y $NiAl_2O_4$; la fase cristalina de Fe_2O_3 en $Zn(Al_{0.4}Fe_{1.6})O_4$ y $ZnFe_2O_4$.

Se obtuvieron dos fases ($ZnAl_2O_4 + NiO$) para $(Zn_{0.4}Ni_{0.6})Al_2O_4$ y ($ZnAl_2O_4 + Fe_2O_3$) para $Zn(Al_{1.2}Fe_{0.8})O_4$, $Zn(Al_{0.8}Fe_{1.2})O_4$.

Los espectros de UV-visible nos permitieron comprobar la presencia de los cationes Ni^{2+} y Fe^{3+} dentro de la estructura huésped ($ZnAl_2O_4$) al observar bandas de absorción características de Ni^{2+} en coordinación tetraédrica y Fe^{3+} en coordinación octaédrica.

Con el microscopio de barrido se pudieron observar las formas y el aglomerado de las nanopartículas de ambas soluciones sólidas. Y la microscopía de transmisión de alta resolución nos permitió hacer cálculos de tamaños de tamaño de nanopartículas.

La solución sólida de $(\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$, presento colores verdes de diferentes tonalidades, la solución sólida de $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$, presento colores que van del café al rojo.

Los pigmentos preparados en este trabajo presentan estabilidad térmica arriba de 1100°C y conservan sus colores lo que los hace potencialmente aplicables como pigmentos cerámicos de alta temperatura.

Estos nanopigmentos no han sido reportados en la literatura, el trabajo que falta por hacer es su desempeño en porcelanas y en tintas impresoras.

Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en el simposium titulado “Nanostructured Materials” del XVIII International Materials Research Congress que se llevó a cabo del 16-21 de agosto de 2009.¹

¹ Se presenta el póster y la carta de participación del congreso en el Apéndice G.

APÉNDICES

APÉNDICE A.
PROPIEDADES DE LOS REACTIVOS UTILIZADOS PARA LA EXPERIMENTACIÓN.

Compuesto	Marca	Fórmula	Características	PM (g/mol)	δ (gr/cm ³)	Pureza (%)	P _f (°C)	Precauciones
Cloruro de Aluminio	Siemens-Aldrich	AlCl ₃ ·6H ₂ O	Compuesto en estado sólido. Partículas de color blancas.	241.43	2.398	99	100	Es corrosivo: provoca quemaduras.
Nitrato de Zinc	Siemens-Aldrich	Zn (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Compuesto en estado sólido. Partículas de color blancas.	297.47	2.065	98	36	Es oxidante nocivo: en contacto con producto combustible puede provocar un incendio. Perjudicial en caso de ingestión. Irrita los ojos.
Hidróxido de Amonio	Baker-Analyzed	NH ₄ OH	Compuesto en estado líquido incoloro.	35.048	-	683.062	-	Peligro es veneno: causa graves quemaduras. Vapor extremadamente irritable, puede ser fatal si se ingiere.
Cloruro de Níquel	J.T. Baker	NiCl ₂ ·6H ₂ O	Compuesto en estado sólido. Partículas de color verde limón.	237.71	-	97.7	-	
Cloruro Férrico	Baker-Analyzed	FeCl ₃ ·6H ₂ O	Compuesto en estado sólido. Trozos de partículas de color amarillo mostaza.	270.317	-	99.7	-	

APÉNDICE B.

MEMORIA DE CÁLCULO PARA LA PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN GEL DE LA ESPINELA $ZnAl_2O_4$.

De los reactivos que se utilizaron en el laboratorio, se obtuvieron los pesos moleculares siguientes:

$$PM_{Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = 297.49 \text{ g/mol}$$

$$PM_{AlCl_3 \cdot 6H_2O} = 241.43 \text{ g/mol}$$

Pero como se tienen 2 moléculas de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ en la reacción, entonces:

$$2PM_{AlCl_3 \cdot 6H_2O} = 2(241.43) = 482.86 \text{ g/mol}$$

Y para obtener el peso molecular que se requiere para la espinela que se desea obtener ($ZnAl_2O_4$) se recurrió a la tabla periódica obteniendo lo siguiente, tomando en cuenta la estequiometría de la molécula:

$$ZnAl_2O_4$$

$$Zn = 1(65.39) = 65.39 \text{ g/mol}$$

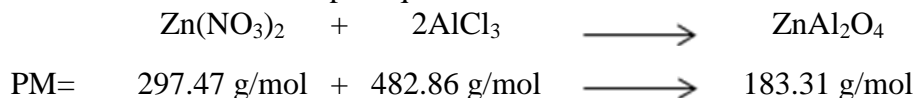
$$Al = 2(26.98) = 53.96 \text{ g/mol}$$

$$O = 4(15.99) = 63.96 \text{ g/mol}$$

$$TOTAL = 183.31 \text{ g/mol}$$

$$PM_{ZnAl_2O_4} = 183.31 \text{ g/mol}$$

Teniendo así la cantidad de reactivo para que se lleve a cabo la reacción:



Como en la experimentación solo se desea obtener 1 gramo de la espinela $ZnAl_2O_4$, se aplica la regla de tres para calcular cuánto se va agregar de cada reactivo:

Para $Zn(NO_3)_2$	\longrightarrow	$183.31 \text{ gr}_{ZnAl_2O_4}$
$297.47 \text{ gr}_{Zn(NO_3)_2}$	\longrightarrow	$1 \text{ gr}_{ZnAl_2O_4}$
X		
$x = 1.6227 \text{ gr}_{Zn(NO_3)_2}$		

Para $AlCl_3$	\longrightarrow	$183.31 \text{ gr}_{ZnAl_2O_4}$
$482.86 \text{ gr}_{AlCl_3}$	\longrightarrow	$1 \text{ gr}_{ZnAl_2O_4}$
X		
$x = 2.6341 \text{ gr}_{AlCl_3}$		

APÉNDICE C.

CÁLCULOS DE CONCENTRACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE LA ESPINELA (Zn_{1-x}Ni_x)Al₂O₄).

Como previamente se calculo la cantidad de Zn(NO₃)₂=1.6227 gr, que es para obtener 1 mol, ahora se harán los cálculos para determinar los gramos de NiCl₂ que se van a requerir para las diferentes concentraciones establecidas en los sistemas:

CONCENTRACIÓN (x)	SISTEMAS (Zn _{1-x} Ni _x)Al ₂ O ₄					
	0	1	2	3	4	5
x _{Zn} ²⁺	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0
x _{Ni} ²⁺	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0

Se aplica la regla de tres para obtener los gramos para los cálculos de concentración de los diversos sistemas:

SISTEMA 0 **ZnAl₂O₄**

$$C_{Zn}^{2+} = 1.0$$

$$C_{Ni}^{2+} = 0$$

1.6227 gr _{Zn(NO3)2}	→	1.0 mol _{Zn(NO3)2}		1.6227 gr _{Zn(NO3)2}
x	→	1.0 mol _{Zn(NO3)2}	-	1.6227 gr _{Zn(NO3)2}
				0 gr _{NiCl2}

x = 1.6227 gr_{Zn(NO3)2}

SISTEMA 1 **(Zn_{0.8} Ni_{0.2})Al₂O₄**

$$C_{Zn}^{2+} = 0.8$$

$$C_{Ni}^{2+} = 0.2$$

1.6227 gr _{Zn(NO3)2}	→	1.0 mol _{Zn(NO3)2}		1.6227 gr _{Zn(NO3)2}
x	→	0.8 mol _{Zn(NO3)2}	-	1.2981 gr _{Zn(NO3)2}
				0.3246 gr _{NiCl2}

x = 1.2981 gr_{Zn(NO3)2}

SISTEMA 2 **(Zn_{0.6} Ni_{0.4})Al₂O₄**

$$C_{Zn}^{2+} = 0.6$$

$$C_{Ni}^{2+} = 0.4$$

1.6227 gr _{Zn(NO3)2}	→	1.0 mol _{Zn(NO3)2}		1.6227 gr _{Zn(NO3)2}
x	→	0.6 mol _{Zn(NO3)2}	-	0.9736 gr _{Zn(NO3)2}
				0.6491 gr _{NiCl2}

x = 0.9736 gr_{Zn(NO3)2}

SISTEMA 3 $(\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6})\text{Al}_2\text{O}_4$

$$\begin{array}{rcl}
 C_{\text{Zn}^{2+}} = 0.4 & & C_{\text{Ni}^{2+}} = 0.6 \\
 1.6227 \text{ gr}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} & \longrightarrow & 1.0 \text{ mol}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} \\
 x & & 0.4 \text{ mol}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} \\
 & & \hline
 & & 0.6490 \text{ gr}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} \\
 & & 0.9737 \text{ gr}_{\text{NiCl}_2}
 \end{array}$$

$x = 0.6490 \text{ gr}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}$

SISTEMA 4 $(\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8})\text{Al}_2\text{O}_4$

$$\begin{array}{rcl}
 C_{\text{Zn}^{2+}} = 0.2 & & C_{\text{Ni}^{2+}} = 0.8 \\
 1.6227 \text{ gr}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} & \longrightarrow & 1.0 \text{ mol}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} \\
 x & \longrightarrow & 0.2 \text{ mol}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} \\
 & & \hline
 & & 0.3245 \text{ gr}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} \\
 & & 1.2982 \text{ gr}_{\text{NiCl}_2}
 \end{array}$$

$x = 0.3245 \text{ gr}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}$

SISTEMA 5 NiAl_2O_4

$$\begin{array}{rcl}
 C_{\text{Zn}^{2+}} = 0 & & C_{\text{Ni}^{2+}} = 1.0 \\
 1.6227 \text{ gr}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} & \longrightarrow & 1.0 \text{ mol}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} \\
 x & \longrightarrow & 0 \text{ mol}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} \\
 & & \hline
 & & 0 \text{ gr}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} \\
 & & 1.6227 \text{ gr}_{\text{NiCl}_2}
 \end{array}$$

$x = 0 \text{ gr}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}$

De los cálculos anteriores se obtuvo la siguiente tabla:

SISTEMA	CONCENTRACIÓN		REACCIÓN	
	$C_{\text{Zn}^{2+}}$	$C_{\text{Ni}^{2+}}$	$(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NiCl}_2) + 2\text{AlCl}_3 \longrightarrow (\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$	
0	1.0	0	$1.6227 \text{ gr}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} + 0 \text{ gr}_{\text{NiCl}_2} + 2.6341 \text{ gr}_{\text{AlCl}_3} \longrightarrow$	$1 \text{ gr}_{\text{ZnAl}_2\text{O}_4}$
1	0.8	0.2	$1.2981 \text{ gr}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} + 0.3246 \text{ gr}_{\text{NiCl}_2} + 2.6341 \text{ gr}_{\text{AlCl}_3} \longrightarrow$	$1 \text{ gr}_{(\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}_2\text{O}_4}$
2	0.6	0.4	$0.9736 \text{ gr}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} + 0.6491 \text{ gr}_{\text{NiCl}_2} + 2.6341 \text{ gr}_{\text{AlCl}_3} \longrightarrow$	$1 \text{ gr}_{(\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}_2\text{O}_4}$
3	0.4	0.6	$0.6490 \text{ gr}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} + 0.9737 \text{ gr}_{\text{NiCl}_2} + 2.6341 \text{ gr}_{\text{AlCl}_3} \longrightarrow$	$1 \text{ gr}_{(\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}_2\text{O}_4}$
4	0.2	0.8	$0.3245 \text{ gr}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} + 1.2982 \text{ gr}_{\text{NiCl}_2} + 2.6341 \text{ gr}_{\text{AlCl}_3} \longrightarrow$	$1 \text{ gr}_{(\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}_2\text{O}_4}$
5	0	1.0	$0 \text{ gr}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} + 1.6227 \text{ gr}_{\text{NiCl}_2} + 2.6341 \text{ gr}_{\text{AlCl}_3} \longrightarrow$	$1 \text{ gr}_{(\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}_2\text{O}_4}$

SISTEMA 3 **Zn(Al_{0.8} Fe_{1.2})O₄**

$$C_{Al}^{3+} = 0.8$$

$$C_{Fe}^{3+} = 1.2$$



$$2.6341 \text{ gr}_{AlCl_3}$$

$$1.0536 \text{ gr}_{AlCl_3}$$

$$\hline 1.5805 \text{ gr}_{FeCl_3}$$

$$x = 1.0536 \text{ gr}_{AlCl_3}$$

SISTEMA 4 **Zn(Al_{0.4} Fe_{1.6})O₄**

$$C_{Al}^{3+} = 0.4$$

$$C_{Fe}^{3+} = 1.6$$



$$2.6341 \text{ gr}_{AlCl_3}$$

$$0.5268 \text{ gr}_{AlCl_3}$$

$$\hline 2.1073 \text{ gr}_{FeCl_3}$$

$$x = 0.5268 \text{ gr}_{AlCl_3}$$

SISTEMA 5 **ZnFe₂O₄**

$$C_{Al}^{3+} = 0$$

$$C_{Fe}^{3+} = 2.0$$



$$2.6341 \text{ gr}_{AlCl_3}$$

$$0 \text{ gr}_{AlCl_3}$$

$$\hline 2.6341 \text{ gr}_{FeCl_3}$$

$$x = 0 \text{ gr}_{AlCl_3}$$

De los cálculos anteriores se obtuvo la siguiente tabla:

SISTEMA	CONCENTRACIÓN		REACCIÓN		
			Zn(NO ₃) ₂	(AlCl ₃ + FeCl ₃)	Zn(Al _{2-x} Fe _x)O ₄
	C _{Al} ³⁺	C _{Fe} ³⁺			
0	2.0	0	1.6227 gr _{Zn(NO₃)₂} + 2.6341 gr _{AlCl₃} + 0 gr _{FeCl₃}	→	1 gr _{ZnAl₂O₄}
1	1.6	0.4	1.6227 gr _{Zn(NO₃)₂} + 2.1072 gr _{AlCl₃} + 0.5269 gr _{FeCl₃}	→	1 gr _{Zn(Al_{2-x}Fe_x)O₄}
2	1.2	0.8	1.6227 gr _{Zn(NO₃)₂} + 1.5804 gr _{AlCl₃} + 1.0537 gr _{FeCl₃}	→	1 gr _{Zn(Al_{2-x}Fe_x)O₄}
3	0.8	1.2	1.6227 gr _{Zn(NO₃)₂} + 1.0536 gr _{AlCl₃} + 1.5805 gr _{FeCl₃}	→	1 gr _{Zn(Al_{2-x}Fe_x)O₄}
4	0.4	1.6	1.6227 gr _{Zn(NO₃)₂} + 0.5268 gr _{AlCl₃} + 2.1073 gr _{FeCl₃}	→	1 gr _{Zn(Al_{2-x}Fe_x)O₄}
5	0	2.0	1.6227 gr _{Zn(NO₃)₂} + 0 gr _{AlCl₃} + 2.6341 gr _{FeCl₃}	→	1 gr _{Zn(Al_{2-x}Fe_x)O₄}

APENDICE E.

TARJETAS DE IDENTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS DE LOS DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X.

5-0669 Aluminato de Zinc (ZnAl₂O₄).

5- 669 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1989 Quality: *

ZnAl ₂ O ₄ 2 4		ZnO:Al ₂ O ₃ 2 3		d Å	Int.	h k l
Zinc Aluminum Oxide				4.67	3	1 1 1
Gahnite, syn				2.861	84	2 2 0
				2.438	100	3 1 1
				2.335	1	2 2 2
				2.021	8	4 0 0
Rad: CuKα1		Lambda: 1.5405		Filter: Ni		d-sp:
Cutoff:		Int: Diffractometer		I/Icor:		1.855
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 2 38 (1953)						1.650
						1.556
						1.429
						1.367
Sys: Cubic		S.G.: Fd3m (227)				1.278
a: 8.0848		b:		c:		A:
A:		B:		C:		Z: 8
Ref: Ibid.						C: mp:
						1.233
						1.219
Dx: 4.61		Dm: 4.62		SS/POM: F28=67(.013,31)		1.167
						1.1322
ea:		nwB: 1.790(2),		ey:		Sign: -
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1 690						2V:
						1.0803
						1.0525
						1.0104
Color: Dark blue-green sometimes yellow or brown						0.9875
X-ray pattern at 26 C. Prepared at 1600 C by RCA Laboratory. Spectroscopic						0.9527
analysis: <1% Si; <0.1% As, B, Fe, Mg, Ni; <0.01% Ca, Cu, Ge, In, Pt, Ti;						0.9334
<0.001% Mn, Pb, Sn. Spinel group, spinel subgroup. PSC: cF56. To replace						0.9273
12-267. Mwt: 183.34. Volume[CD]: 528.45.						0.9039
						<1
						<1
						2

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
-----	------	-------	-----	------	-------	-----	------	-------

44-1159 Oxido de Niquel.

4- 835 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1989 Quality: i

				d Å	Int.	h	k	l
NiO								
Nickel Oxide				2.41	91	1	1	1
Bunsenite, syn				2.088	100	2	0	0
				1.476	57	2	2	0
				1.259	16	3	1	1
				1.206	13	2	2	2
Rad: CuKα1	Lambda: 1.5405	Filter: Ni	d-sp:	1.0441	8	4	0	0
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/ICOR: 3.30		0.9582	7	3	3	1
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 1 47 (1953)				0.9338	21	4	2	0
				0.8527	17	4	2	2
				0.8040	7	5	1	1
Sys: Cubic S.G.: Fm3m (225)								
a: 4.1769	b:	c:	A:					
A:	B:	C:	Z: 4					
Ref: Ibid.			mp:					
Dx: 6.81	Dm: 6.90	SS/FOM: F10=37(.027,10)						
ea:	nwB: 2.73	ey:	Sign: 2V:					
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 500								
Color: Green								
Sample obtained from Johnson, Matthey Company. Spectroscopic analysis shows faint traces of Mg, Si and Ca. Merck Index, 8th Ed., p. 728. Known to be distorted to a rhombohedral cell. Halite group, periclase subgroup. PSC: cF8. To replace 1-1239, 2-1216 and 3-1287. Mwt: 74.70. Volume[CD]: 72.87.								

Strong lines: 2.09/X 2.41/9 1.48/6 0.93/2 0.85/2 1.26/2 1.21/1 1.04/1

24-0072 Hematita.

24-72 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1989 Quality: DELETED

		d A	Int.	h k l		
Fe O	2 3	3.69	33	0	1	2
Iron Oxide		2.70	100	1	0	4
		2.52	70	1	1	0
Hematite		2.30	2	0	0	6
		2.21	17	1	1	3

Rad: CuK α 1	Lambda: 1.54050	Filter:	d-sp: Calculated			
Cutoff:	Int: Calculated	I/Icor:				
Ref: Smith et al., JCPDS Grant-in-Aid Report, (1973); Blake et al., Am. Mineral., 51						
123 (1966)						

Sys: Rhombohedral (Hex)	S.G.: R-3					
a: 5.038	b:	c: 13.772	A:	C:		
A:	B:	C:	Z: 6	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 5.26	Dm:	SS/FOM:				

ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:		
Ref:						

Integrated intensities. Deleted by 33-664. Mwt: 159.69. Volume[CD]: 0.00.						
		1.229	2	3	0	6
		1.191	3	1	2	8, 3 1 2
		1.164	3	0	2	10
		1.142	4	1	3	4
		1.104	4	2	2	6
		1.057	4	2	1	10
		0.961	3	3	2	4
		0.960	3	0	1	14
		0.952	2	4	1	0
		0.9090	2	1	3	10

| d A | Int. | h k l | | d A | Int. | h k l | | d A | Int. | h k l |

APÉNDICE F.

CÁLCULOS DE TAMAÑOS DE PARTICULAS PARA LOS DIFRACTOGRAMAS DE LA ESPINELA ZINC ALUMINATO Y DOPACIÓN DE LA MISMA CON Ni²⁺ Y Fe³⁺.

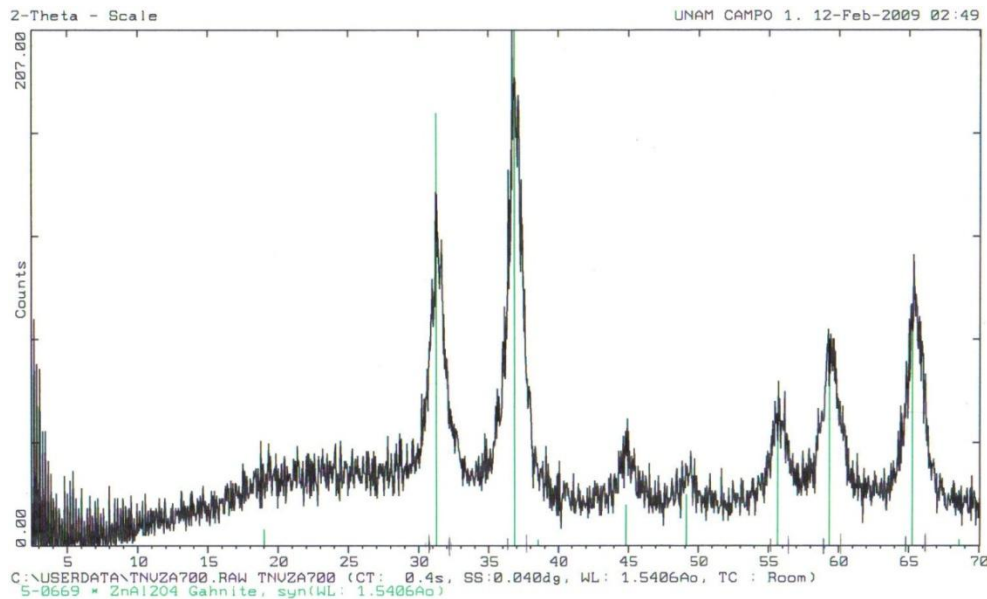
Para determinar el tamaño de partícula se uso la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{donde:} \quad \beta = \frac{1}{2} (2\theta_2 - 2\theta_1)$$

$$k=0.9$$

$$\lambda=1.5406$$

Para obtener el tamaño de partícula del difractograma a 700°C de la síntesis de la espinela ZnAl₂O₄. Se toman los picos más altos y definidos del difractograma.



En este difractograma tiene 5 picos definidos. A los cuales se les va a medir el ancho de pico y se van a obtener los valores de 2θ , $2\theta_1$, $2\theta_2$ respectivamente a cada pico.

Obteniendo así:

Ángulo	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5
2θ	31.25	36.75	55.5	59.25	65.25
$2\theta_1$	30.75	36.25	55.13	59	64.75
$2\theta_2$	32.13	37.7	56.3	60.13	66.13

Teniendo los valores de 2θ , se obtiene θ . Para:

Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5
$2\theta = 31.25^\circ$	$2\theta = 36.75^\circ$	$2\theta = 55.5^\circ$	$2\theta = 59.25^\circ$	$2\theta = 65.25^\circ$
$\theta = \frac{31.25}{2}$	$\theta = \frac{36.75}{2}$	$\theta = \frac{55.5}{2}$	$\theta = \frac{59.25}{2}$	$\theta = \frac{65.25}{2}$
$\theta = 15.62^\circ$	$\theta = 18.37^\circ$	$\theta = 27.75^\circ$	$\theta = 29.62^\circ$	$\theta = 32.62^\circ$

Para obtener los grados en radianes se uso la conversión: 1 rad=57.3°

Aplicándola se tiene:

Pico 1

$$\theta = 15.62^\circ \left(\frac{1\text{rad}}{57.3^\circ} \right) = 0.2726\text{rad}$$

Pico 2

$$\theta = 18.37^\circ \left(\frac{1\text{rad}}{57.3^\circ} \right) = 0.3205\text{rad}$$

Pico 3

$$\theta = 27.75^\circ \left(\frac{1\text{rad}}{57.3^\circ} \right) = 0.4842\text{rad}$$

Pico 4

$$\theta = 29.62^\circ \left(\frac{1\text{rad}}{57.3^\circ} \right) = 0.5169\text{rad}$$

Pico 5

$$\theta = 32.62^\circ \left(\frac{1\text{rad}}{57.3^\circ} \right) = 0.5692\text{rad}$$

Se obtiene β con la siguiente ecuación.

$$\beta = \frac{1}{2} 2\theta_2 - 2\theta_1$$

Sustituyendo valores para:

Pico 1

$$\beta = \frac{1}{2} 32.13 - 30.75 = 0.69^\circ$$

$$\beta = 0.69^\circ \left(\frac{1\text{rad}}{57.3^\circ} \right) = 0.012\text{rad}$$

Pico 2

$$\beta = \frac{1}{2} 37.7 - 36.25 = 0.725^\circ$$

$$\beta = 0.725^\circ \left(\frac{1\text{rad}}{57.3^\circ} \right) = 0.0127\text{rad}$$

Pico 3

$$\beta = \frac{1}{2} 56.3 - 55.13 = 0.585^\circ$$

$$\beta = 0.585^\circ \left(\frac{1\text{rad}}{57.3^\circ} \right) = 0.0102\text{rad}$$

Pico 4

$$\beta = \frac{1}{2} 60.13 - 59 = 0.565^\circ$$

$$\beta = 0.565^\circ \left(\frac{1\text{rad}}{57.3^\circ} \right) = 0.0099\text{rad}$$

Pico 5

$$\beta = \frac{1}{2} 66.13 - 64.75 = 0.69^\circ$$

$$\beta = 0.69^\circ \left(\frac{1\text{rad}}{57.3^\circ} \right) = 0.012\text{rad}$$

Los valores obtenidos anteriormente se sustituyen en la ecuación de Scherrer para calcular el tamaño de partícula:

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

Pico 1

$$t = \frac{0.9 \cdot 1.5406\text{Å}}{0.012\text{rad} \cos 0.2726\text{rad}} \quad t = 119.6\text{Å}$$

Pico 2

$$t = \frac{0.9 \cdot 1.5406\text{Å}}{0.0127\text{rad} \cos 0.3205\text{rad}} \quad t = 115.5\text{Å}$$

Pico 3

$$t = \frac{0.9 \cdot 1.5406\text{Å}}{0.0102\text{rad} \cos 0.4842\text{rad}} \quad t = 153.5\text{Å}$$

Pico 4

$$t = \frac{0.9 \cdot 1.5406\text{Å}}{0.0099\text{rad} \cos 0.5169\text{rad}} \quad t = 161.8\text{Å}$$

Pico 5

$$t = \frac{0.9 \cdot 1.5406\text{Å}}{0.012\text{rad} \cos 0.5692\text{rad}} \quad t = 136.7\text{Å}$$

Para obtener los Å en nm se uso la conversión:

$$1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}$$

Aplicando la conversión se tiene:

Pico 1

$$119.6 \left(\frac{1 \text{ nm}}{10 \text{ \AA}} \right) = 11.96 \text{ nm}$$

Pico 2

$$115.5 \left(\frac{1 \text{ nm}}{10 \text{ \AA}} \right) = 11.5 \text{ nm}$$

Pico 3

$$153.5 \left(\frac{1 \text{ nm}}{10 \text{ \AA}} \right) = 15.35 \text{ nm}$$

Pico 4

$$161.8 \left(\frac{1 \text{ nm}}{10 \text{ \AA}} \right) = 16.18 \text{ nm}$$

Pico 5

$$136.7 \left(\frac{1 \text{ nm}}{10 \text{ \AA}} \right) = 13.67 \text{ nm}$$

Posteriormente se saca un promedio de los tamaños de partículas obtenidos y se obtiene el valor promedio del tamaño de partícula.

Ecuación de tamaño de partícula promedio.

$$t = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{n}$$

Sustituyendo valores se obtiene:

$$t = \frac{11.96 + 11.5 + 15.35 + 16.18 + 13.67}{5}$$

$$t = 13.74 \text{ nm}$$

Se realiza el mismo procedimiento para todos los difractogramas, y así obtener el tamaño de partícula para cada uno de ellos.

Se realizó también una hoja de Excel para facilitar la obtención de tamaño de partícula y obtener con mayor precisión los valores.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	
1	Tamaño de partícula													
2														
3	$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \beta = \frac{1}{2}(2\theta_2 - 2\theta_1)$													
4														
5	K= 0,9		1rad= 57,3											
6	$\lambda = 1,5406$													
7														
8												θ	β	t(nm)
9	Ángulo	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6	Pico 7	700					
10									Pico1	0,2726876	0,0120	11,96		
11	700°C								Pico2	0,3206806	0,0127	11,55		
12	2 θ	31,25	36,75	55,5	59,25	65,25			Pico3	0,4842932	0,0102	15,35		
13	2 θ 1	30,75	36,25	55,13	59	64,75			Pico4	0,5170157	0,0099	16,18		
14	2 θ 2	32,13	37,7	56,3	60,13	66,13			Pico5	0,5693717	0,0120	13,67		
15												PROMEDIO	13,74	
16									800					
17									Pico1	0,2713787	0,0087	16,49		
18	800°C								Pico2	0,3219895	0,0087	16,75		
19	2 θ	31,1	36,9	44,9	55,6	59,4	65		Pico3	0,3917976	0,0131	11,46		
20	2 θ 1	30,9	36,5	44	55	58,8	64,8		Pico4	0,4851658	0,0122	12,83		
21	2 θ 2	31,9	37,5	45,5	56,4	60	66		Pico5	0,5183246	0,0105	15,24		
22									Pico6	0,5671902	0,0105	15,70		
23												PROMEDIO	14,75	
24									900					
25	900°C								Pico1	0,2722513	0,0070	20,62		
26	2 θ	31,2	36,9	44,9	49	55,8	59,3	65,2	Pico2	0,3219895	0,0061	23,93		
27	2 θ 1	31	36,5	44,5	48,8	55,1	59	64,9	Pico3	0,3917976	0,0087	17,19		
28	2 θ 2	31,8	37,2	45,5	49,5	56,2	60	65,9	Pico4	0,4275742	0,0061	24,95		
29									Pico5	0,486911	0,0096	16,34		
30									Pico6	0,517452	0,0087	18,28		
31									Pico7	0,5689354	0,0087	18,86		
32	1000°C											PROMEDIO	20,03	
33	2 θ	31,2	36,9	44,9	49	55,8	59,2	65,2						
34	2 θ 1	31	36,5	44,5	48,9	55,5	59	65						
35	2 θ 2	31,8	37,3	45,5	49,5	56,1	60	65,9						
36									1000					
37									Pico1	0,2722513	0,0070	20,62		
38									Pico2	0,3219895	0,0070	20,94		
39									Pico3	0,3917976	0,0087	17,19		
40	1100°C								Pico4	0,4275742	0,0052	29,10		
41	2 θ	31,3	36,9	44,9	49,1	55,6	59,4	65,2	Pico5	0,486911	0,0052	29,97		
42	2 θ 1	31	36,5	44,6	48,7	55,3	59	65	Pico6	0,5165794	0,0087	18,27		
43	2 θ 2	31,5	37,2	45,1	49,4	55,9	59,7	65,4	Pico7	0,5689354	0,0079	20,96		
44												PROMEDIO	22,44	
45									1100					
46									Pico1	0,2731239	0,0044	33,00		
47									Pico2	0,3219895	0,0061	23,93		
48									Pico3	0,3917976	0,0044	34,39		
49									Pico4	0,4284468	0,0061	24,96		
50									Pico5	0,4851658	0,0052	29,94		
51									Pico6	0,5183246	0,0061	26,13		
52									Pico7	0,5689354	0,0035	47,15		
53												PROMEDIO	31,36	

A continuación se presenta una tabla de tamaño de partícula para la síntesis de la espinela Aluminato de Zinc ($ZnAl_2O_4$), obtenidas a partir de los diversos difractogramas a las diferentes temperaturas a las que se llevo el tratamiento térmico de 700°C a 1100°C.

Espinela Aluminato de Zinc ($ZnAl_2O_4$).

Temperatura (°C)	t (nm)
700	13,74
800	14,75
900	20,03
1000	22,44
1100	31,36

APÉNDICE G.

POSTER Y CARTA DE PARTICIPACIÓN DEL SIMPOSIUM TITULADO:
NANOSTRUCTURED MATERIALS OF XVIII INTERNATIONAL MATERIALS
RESEARCH CONGRESS, QUE SE LLEVÓ A CABO DEL 16-21 DE AGOSTO DE 2009



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

SOCIEDAD MEXICANA DE MATERIALES, A.C.

August 2009

MESA DIRECTIVA

DR. LUIS ENRIQUE SANSORES CUEVAS
PRESIDENTE

DR. GONZALO GONZÁLEZ
VICEPRESIDENTE

DR. LUIS FUENTES
SECRETARIO

DR. MARIA ELENA VILLAFUERTE
TESORERO

DR. CÉSAR DÍAZ
VOCAL REGIÓN NORTE

DR. ROMEO DE COSS
VOCAL REGIÓN SUR

DRA. MARÍA EUGENIA CONTRERAS
VOCAL REGIÓN OCCIDENTE

DR. GERARDO MARTÍNEZ
VOCAL REGIÓN CENTRO

DRA. OLIVIA GRAEVE
VOCAL ESTADOS UNIDOS

TO WHOM IT MAY CONCERN

Present

This is to state that *Ana Leticia Fernández Osorio, Nayeli Márquez Cuandón, Violeta Romero Salgado* presented the contribution:

OPTICAL PROPERTIES OF $(Zn_xNi_{1-x})Al_2O_4$ NANOPARTICLES

In the *Nanostructured Materials and Nanotechnology* Symposium at the XVIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 16th to 20th, 2009.

Sincerely,

Luis Enrique Sansores Cuevas
President

OPTICAL PROPERTIES OF $(Zn_{1-x}Ni_x)Al_2O_4$ NANOPARTICLES.



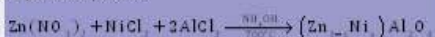
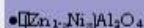
A. Fernández-Osorio*, N. Márquez-Cuadón, A.V. Romero-Salgado

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México. Av. 1 de Mayo s/n Cuautitlán Izcoatl Estado de México. C.P. 54740 México. Telephone (52-55) 5623 20 07 E-mail: ana8485@servidor.unam.mx

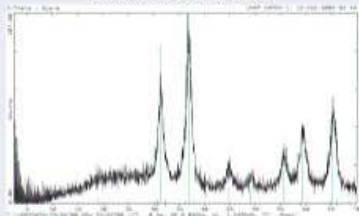
ABSTRACT

Oxide spinels have long been a topic of interest because of their usefulness as magnetic materials, pigments, catalysts and refractory materials. Aluminate spinels have high thermal stability, high mechanical resistance, hydrophobicity and low surface acidity. Nano-sized solid solutions of Ni-doped zinc aluminate has been obtained by the sol-gel method using ammonium hydroxide as a chelating agent. Stirring an solution of zinc nitrate and aluminium chloride yields a gel precursor, followed by calcinations at 700°C. The results of XRD indicate that the products are nanostructured spinels. Their crystalline structures and their average diameter of 10 nm, were determined from XRD patterns and by HR-TEM images. Particle sizes were controlled through the concentration of starting materials and heating temperature. Their UV-Vis spectra are presented. The application as a ceramic pigment on tiles of these systems is in progress.

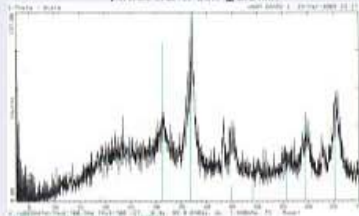
Synthesis of spinels by the sol-gel method



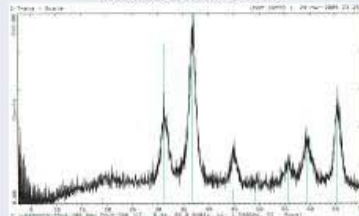
RXD characterization



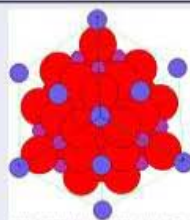
Diffractogram of $ZnAl_2O_4$ obtained at 700°C, with a particle size of 13.7 ± 2.1 nm.



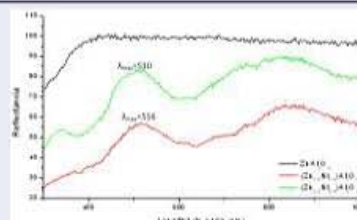
Diffractogram of $(Zn_{0.9}Ni_{0.1})Al_2O_4$ obtained at 700°C, with a particle size of 10.8 ± 2.1 nm.



Diffractogram of $(Zn_{0.8}Ni_{0.2})Al_2O_4$ obtained at 700°C, with a particle size of 12.4 ± 2.1 nm.



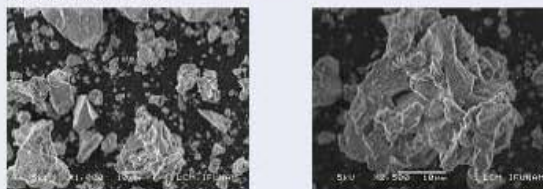
Spinel unitary cell



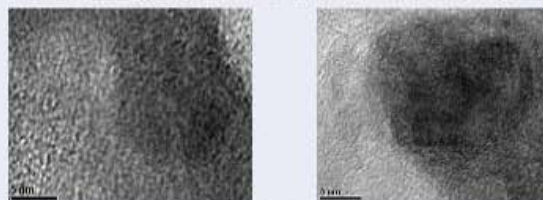
UV-vis spectra



Images of the solid solution of $ZnAl_2O_4$, $(Zn_{0.9}Ni_{0.1})Al_2O_4$ and $(Zn_{0.8}Ni_{0.2})Al_2O_4$, respectively, synthesized by the sol-gel method.



Scanning microscopy images (SEM) of $(Zn_{0.9}Ni_{0.1})Al_2O_4$ (left) and $(Zn_{0.8}Ni_{0.2})Al_2O_4$ (right)



HR-TEM images of $(Zn_{0.9}Ni_{0.1})Al_2O_4$ (left) and $(Zn_{0.8}Ni_{0.2})Al_2O_4$ (right)

The sol-gel method is appropriate for the synthesis of the $(Zn_{1-x}Ni_x)Al_2O_4$ nanocrystalline solid solution producing single phases.

Referencia: Sánchez, W., Domínguez, Ch., *Metals Letters*, Volume 40, Issue 6, March 2004, Page 323-327.

ANEXOS

VIDRERIA

Vasos de precipitados.
Vidrio de reloj.
Probeta.
Pipeta.
Cristalizadores.



MATERIAL DE LABORATORIO

Papel pH.
Agitador magnético.
Balanza analítica.
Espátula.
Crisoles.
Mortero de cuarzo.
Piseta.
Propipeta.
Barra magnética.



REACTIVOS QUÍMICOS DE ALTA PUREZA

Nitrato de Zinc.
Cloruro de Aluminio.
Cloruro de Níquel.
Cloruro de Hierro.
Hidróxido de Amonio.



EQUIPOS

Mufla eléctrica.

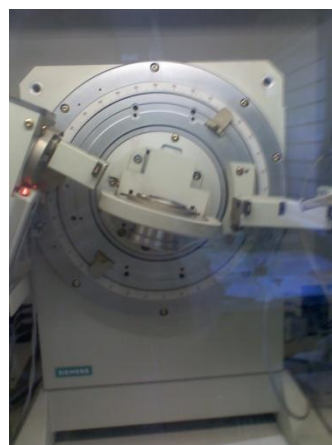
6000 FURNACE
BI Barnstead Thermolyne



Difractómetro de rayos X

Condiciones de operación para el Difractómetro D5000 (Diffraktometer D5000):

MARCA= Siemens
Volts= 30.0 Kv
Amperaje= 20.0 mA
Radiación: $K_{\alpha}Cu$ de 1.5406 Å



Espectrofotómetro UV-Visible para sólidos

Espectrofotómetro= HR4000
Ocean Optics con fibra óptica.



BIBLIOGRAFÍA

- [1] Valenzuela, Cristóbal. “Introducción a la Química Inorgánica”. Mc Graw Hill. Madrid, España. 1999. Págs. 706.
- [2] West, Anthony R. “Basic Solid State Chemistry”. 2ª ed. John Wiley & Sons Ltd. Estados Unidos. 1988. Págs. 415.
- [3] Huheey, James E. “Química Inorgánica. Principios de Estructura y reactividad”. 2ª ed. Harper & Row Latinoamericana. México. 1981. Págs. 950.
- [4] <https://www.u-cursos.cl/ingenieria/2009/1/ME32A/1/223972> “Soluciones Sólidas”
- [5] Christie R. M. “La Química del Color”, Arribia, S.A. España. 2003. Págs. 211
- [6] Alonso M., Finn E., “Campos y ondas”, Fondo Educativo Interamericana, 1970.
- [7] G.T. Monrós, “El color de la cerámica: Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica”, Universidad Jaume I, Madrid, 2003.
- [8] Matsumoto, Paul S. Trends in Ionization Energy of Transition-Metal Elements *J. Chem. Educ.* 2005 82, 1660.
- [9] DCMA, Classification and Chemical description of the Mixed Metal Oxide Inorganic Coloured Pigments, Metal Oxides and Ceramics Colors Subcommittee, 2ª ed. Dry Color Manufacturer’s Ass, Washington, DC, 1982.
- [10] <http://www.uv.es/uimcv/.../ModuloMatCericos/Unidad%209.pdf>
“Pigmentos cerámicos”
- [11] <http://www.spaintiles.info/esp/disenogres.asp> “Gres porcelánico”

- [12] Gunter B., "Industrial Inorganic Pigments", Wiley, Alemania, 1998.
- [13] <http://fisica.ciens.ucv.ve/svf/Feiasofi/nanociencia.pdf>. Revista: FISICA PARA TODOS/ FISICA NO MUNDO. RUISF ENERO 2005. Pág. 19-22.
- [14] Waldner, Jean-Baptiste (2008). "Nanocomputers and Swarm Intelligence". ISTE John Wiley & Sons, pp. p172. ISBN 1847040020.
- [15] http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/recursos_docentes/recursos.htm "Nanotecnología"
- [16] C. J. Brinker, G.W. Scherer, "Sol-Gel Science". Academic Press, USA. (1990)
- [17] <http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/DRXP.htm> "Difracción de rayos x"
- [18] Klug H. P., "X-ray Difracción Procedures". Ed. WILEY&SONS, 1974.
- [19] Castellanos Román María Asunción, Difracción de rayos X: método de polvos Cuadernos de posgrado 9, Química inorgánica VI, Ed. UNAM, (1990).
- [20] http://www.espectrometria.com/espectrometra_ultravioleta-visible "Espectroscopía de UV-vis"
- [21] Dun T., "The Visible and Ultra-violet Spectra of Complex Compounds", DCMA, Estados Unidos, 2000.
- [22] Kubelka P., Munk F., Z Tech. Physic, Vol. 12 p.p. 593-598.
- [23] <http://www.biologia.edu.ar/microscopia/meb.htm#inicio> "Microscopía electrónica: Barrido y Transmisión"

- [24] Spence, John C. H. (1988) [1980]. "Experimental high-resolution electron microscopy". New York: Oxford U. Press. ISBN 0195054059.
- [25] Huanosta Tera Alfonso, Para entender cómo se forma una imagen de electrones, Ciencia Nicolaita 27 (2001) 107-118.
- [26] Xiuhua Wei, Donghua Chen. "Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel by sol-gel technique". Material Letters 60 (2006) 823-827.
- [27] Xiulan duan, Dourong Yuan, Zhihong Sun, Caina Luan, Dongyingf Pan, ong Xu, Mengkai Lv. "Preparation of Co^{2+} -doped ZnAl_2O_4 nanoparticles by citrate sol-gel method". Journal of Alloys and Compounds 386 (2005) 311-314
- [28] ICDD. The International Centre for Diffraction Data. PDF-2 PDF Data Base. 2007-2008
- [29] West, Anthony R. "Solid State Chemistry and its Applications". John Wiley & Sons Ltd. Estados Unidos. 1984.
- [30] A.B.P Lever Elsevier . "Inorganic electronic spectroscopy". 1989
- [31] Xiulan duan, Dourong Yuan, Xiufeng Cheng, Zhihong Sun, Haiqing Sun, Dong Xu, Mengkai Lv. "Spectroscopic properties of Co^{2+} : ZnAl_2O_4 nanocrystals in sol-gel derived glass-ceramics". Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 1021-1025.
- [32] Ravindra Pandey, Julian D. Gale, Suresh K. Sampath and Jose M. Recio. "Atomistic Simulation Study of Spinel Oxides: Zinc Aluminate and Zinc Gallate". Journal Am. Ceramic Soc., 82 [12] 3337-41 (1999).

- [33] Sanjay Mathur, Michael Veith, Michael Haas, Hao Shen, Nicolas Lecerf, and Volker Huch, et al. "Single-Source Sol-Gel Synthesis of nanocrystalline ZnAl_2O_4 : Structural and Optical Properties". *Journal Am. Ceramic Soc.*, 84 [9] 1921-28 (2001).
- [34] Zhizhan Chen, Erwei Shi, Yanqing Zheng, Wenjun Li, Nanchun Wu, Weizhuo Zhong. "Synthesis of mono-dispersed ZnAl_2O_4 powders under hydrothermal conditions". *Elsevier Materials Letters* 56 (27 January 2002) 601– 605.
- [35] Jitendra, Kumar Kar, Ron Stevens, Christopher R. Bowen. "Processing and Characterisation of various mixed oxide and perovskite-based pigments for high temperature ceramic colouring application". *Journal of Alloys and compounds*. No. 461. (20 July, 2007) pp. 77-84.
- [36] Xiang Ying Chen, Chao Ma, Zhong Jie Zhang, Bai NianWang. "Ultrafine gahnite (ZnAl_2O_4) nanocrystals: Hydrothermal synthesis and photoluminescent properties". *Journal Materials Science and Engineering B* 151 (2008) 224–230.
- [37] Zushu Li, Shaowei Zhang, William Edward Lee. "Molten salt synthesis of zinc aluminate powder". *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 3407–3412.
- [38] Medina Valtierra Jorge, "Materiales inorgánicos con poros ordenados". Artículo de divulgación científica.
- [39] Gallego Rosa, "Guía de coloraciones" Ed. Tursen, S.A./ H. Blume. Madrid, España. 2005