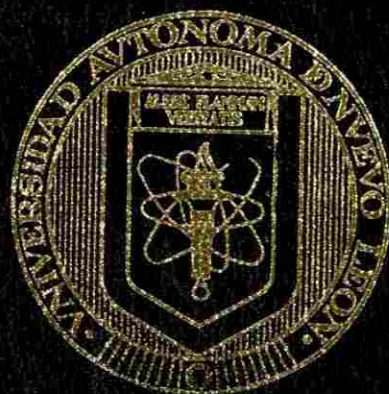


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



ESTUDIO DE LOS PIGMENTOS CERAMICOS
POR EL METODO SOL-GEL: AMARILLO DE
INDIALITA-V Y AZUL DE INDIALITA-Ni

TESIS PRESENTADA POR

CLAUDIA LILIANA ESTRADA MONTAÑEZ

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL
GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIAS CON
ESPECIALIDAD EN INGENIERIA CERAMICA

MONTERREY, N. L.

FEBRERO 1998

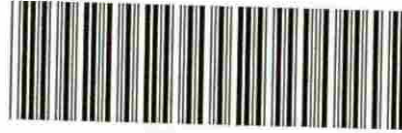
TM

Z5521

FCQ

1998

E8



1020120852



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

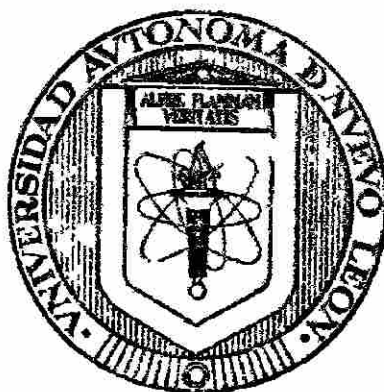
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



**FONDO
TESIS**

®

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



**ESTUDIO DE LOS PIGMENTOS CERAMICOS
POR EL METODO SOL-GEL: AMARILLO DE
INDIALITA-V Y AZUL DE INDIALITA-Ni**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

TESIS PRESENTADA POR

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CLAUDIA LILIANA ESTRADA MONTANEZ

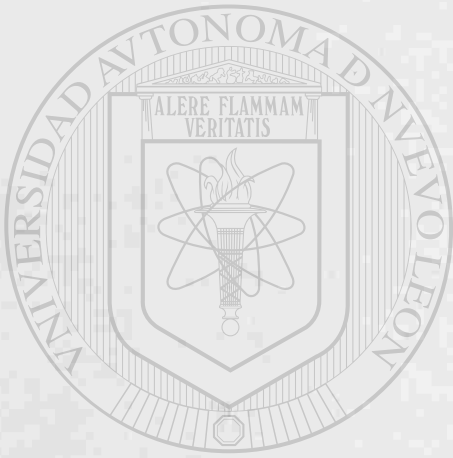
**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL
GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIAS CON
ESPECIALIDAD EN INGENIERIA CERAMICA**

MONTERREY, N. L.

FEBRERO 1998

0125-41960

TM
Z5521
FCQ
1998
E8



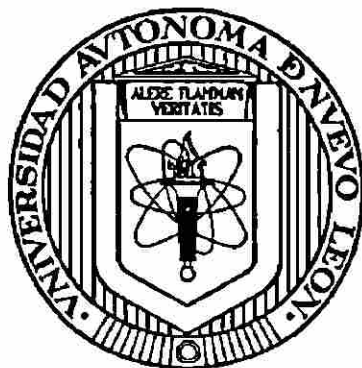
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**ESTUDIO DE LOS PIGMENTOS CERÁMICOS
POR EL MÉTODO SOL-GEL: AMARILLO DE
INDIALITA-V Y AZUL DE INDIALITA-Ni**

TESIS PRESENTADA POR

CLAUDIA LILIANA ESTRADA MONTAÑEZ

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL
GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS CON
ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA CERÁMICA**



MONTERREY, N.L.

FEBRERO DE 1998



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS SUPERIORES

**ESTUDIO DE LOS PIGMENTOS CERÁMICOS POR EL
MÉTODO SOL-GEL: AMARILLO DE INDIALITA-V
Y AZUL DE INDIALITA-Ni**

APROBACIÓN DE TESIS :



DR. LUIS CARLOS TORRES GONZÁLEZ
Director de Tesis, Asesor y Presidente

DRA. PATRICIA QUINTANA OWEN
Co-asesor y Secretario

DR. LETICIA M. TORRES GUERRA
Revisor y Vocal

DR. ANTONIO FERNÁNDEZ F.
Revisor y Suplente

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

M.C. MARTHA A. SUAREZ HERRERA
Coordinadora en Ciencias de la Escuela de Graduados

Monterrey, N.L., Febrero de 1998

DEDICATORIA

A quien en todo momento y desde un principio me brindó todo su apoyo y su tolerancia con paciencia y con amor... mi esposo a quien tanto amo

Ing. Víctor Flores Breceda

A quienes me dieron la vida, me brindaron su confianza y me dejaron volar desde pequeña; a quienes le debo todo lo que ahora soy... mis queridos padres

*Ing. José Eloín Estrada Carbajal
Rosa María Montañez de Estrada*

A quien ha dado alegría a mi vida y porque llenó el vacío que alguna vez hubo, ya que sin ella nada de esto sería igual... mi hermana

Mónica Lénika ®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

A quien desde pequeña y hasta el último momento me enseñó lo bello de la vida con su inagotable ternura y su inigualable cariño, por su apoyo, sus ánimos, su comprensión y su presencia... mi abuelito

Enrique Montañez Nieto

AGRADECIMIENTOS

Gratitud:

A la Dra. Leticia M. Torres Guerra y al Dr. Antonio Fernández Fuentes por aceptarme en el grupo de investigación de CIDEMAC y haberme brindado todo su apoyo y su confianza desde un principio.

Gratitud:

Al Dr. Luis Carlos Torres González que pacientemente me asesoró y me guió en cada paso de mi tesis.

Agradecimiento de manera especial:

A la Dra. Patricia Quintana Owen primeramente por su *amistad*; por su inmejorable y desinteresada ayuda en su asesoría al compartir sus conocimientos conmigo, que fueron de gran utilidad en la elaboración de mi tesis y porque desde tan lejos, su interés por mí nunca decayó.

Gracias:

A todos y cada uno de los integrantes *sin excepción* del grupo de investigación de CIDEMAC por la amistad que me han brindado, por los buenos momentos que pasamos y por haberme ayudado de una u otra forma a seguir adelante con mi trabajo. Gracias a todos....

Gracias a mis amigas:

Bertha Alicia Vázquez y Elvira Zarazúa con quienes he pasado momentos muy divertidos a quienes agradezco su inolvidable amistad, la cual deseo que perdure para siempre. Por todos sus consejos...*Gracias.*

Gratitud:

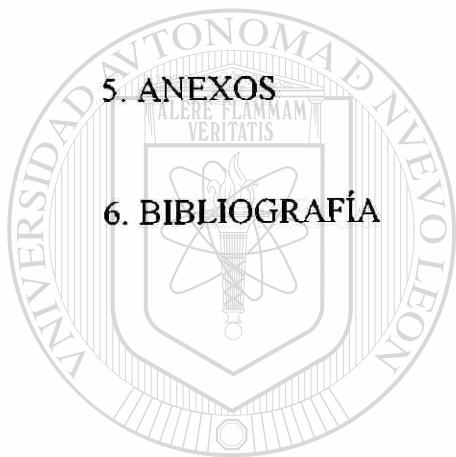
Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haber apoyado a este trabajo ya que sin este apoyo, difícilmente se hubiera logrado la elaboración de esta tesis. El proyecto fué el no. 3862P-A9607.

ÍNDICE GENERAL

Índice de Tablas	i
Índice de Figuras	iii
Resumen	1
1. INTRODUCCIÓN	
1.1 Generalidades	2
1.2 El proceso sol-gel	3
1.2.1 Antecedentes	3
1.2.2 El proceso sol-gel	4
1.2.3 Conceptos generales del proceso sol-gel	5
1.2.4 Las rutas de síntesis del proceso sol-gel	8
1.2.4.1 A partir de derivados metalorgánicos	8
1.2.4.2 A partir de coloides inorgánicos	9
1.2.5 Ventajas y desventajas del proceso sol-gel	13
1.3 Pigmentos cerámicos	13
1.3.1 Características	13
1.3.2 Clasificación	15
1.4 Color	16
1.4.1 Conceptos básicos	16
1.4.2 Fundamento electrónico del color	16
1.4.3 Medición del color	19
1.5 Características físicas y estructurales de la fase matriz	20
1.5.1 Diagrama de fases	20
1.5.2 Soluciones sólidas	21

1.5.3 Polimorfos de la cordierita	23
1.5.3.1 μ -cordierita (de baja temperatura)	23
1.5.3.2 α -cordierita. Indialita (de alta temperatura)	25
1.6 Objetivos del proyecto	27
1.6.1 Objetivo general	27
1.6.2 Objetivos particulares	27
2. EXPERIMENTAL	
2.1 Método de síntesis	28
2.1.1 Reactivos	28
2.1.2 Proceso sol-gel	28
2.2 Caracterización de los materiales	32
2.2.1 Difracción de rayos x en polvos	32
2.2.2 Análisis térmico	34
2.2.2.1 Análisis termogravimétrico	35
2.2.2.2 Análisis térmico diferencial	35
2.2.3 Espectroscopía de infrarrojo	36
2.2.4 Espectrometría de emisión atómica en plasma	37
2.2.5 Espectrofotometría visible (colorimetría)	37
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1 Síntesis de pigmentos	40
3.2 Difracción de rayos x en polvos	42
3.2.1 Fase matriz	42
3.2.2 Pigmentos indialita- V_2O_5	44
3.2.2.1 Solución sólida indialita- V_2O_5	48
i) Temperatura de formación y estabilidad de la solución sólida	51
ii) Parámetros de celda	53

iii) Tamaño de cristalito	56
3.2.3 Pigmentos indialita-NiO	57
3.3 Análisis por espectrometría de emisión atómica en plasma	62
3.4 Análisis por espectrofotometría visible (colorimetría)	63
3.5 Análisis térmico	74
3.6 Análisis por espectroscopía de infrarrojo	77
4. CONCLUSIONES	80
5. ANEXOS	82
6. BIBLIOGRAFÍA	88



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

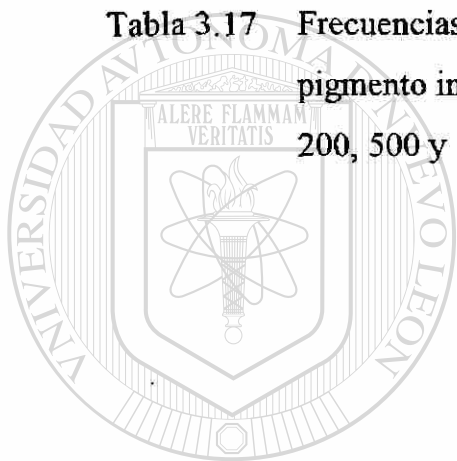
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Tamaño de partículas de diversos sistemas dispersos.	6
Tabla 1.2	Términos espectrales correspondientes a níquel y vanadio.	18
Tabla 3.1	Parámetros de celda de la indialita.	43
Tabla 3.2	Fases presentes en los pigmentos indialita-V ₂ O ₅ .	45
Tabla 3.3	Nomenclatura de las fases presentes en los pigmentos indialita-V ₂ O ₅ .	45
Tabla 3.4	Nomenclatura de los subíndices de las fases presentes en los pigmentos indialita-V ₂ O ₅ .	46
Tabla 3.5	Desplazamiento de las posiciones en los difractogramas de los pigmentos indialita-V ₂ O ₅ para la distancia interplanar 224.	49
Tabla 3.6	Parámetros de celda de las fases indialita-V ₂ O ₅ contenidas dentro de la solución sólida.	54
Tabla 3.7	Tamaño de cristalito de las fases comprendidas dentro de la solución sólida con $hkl_{FASE} = 212 (33.939 2\theta)$ y $hkl_{NaCl} = 200$.	56
Tabla 3.8	Tamaño de cristalito de las fases comprendidas dentro de la solución sólida con $hkl_{FASE} = 211 (29.484 2\theta)$ y $hkl_{NaCl} = 200$.	57
Tabla 3.9	fases presentes en los pigmentos indialita-NiO.	58
Tabla 3.10	Contenido de V ₂ O ₅ en los pigmentos indialita-V ₂ O ₅ comprendidos dentro de la solución sólida.	62
Tabla 3.11	Comportamiento de L*, a*, b* con respecto al % en peso de V ₂ O ₅ de los pigmentos calcinados a 900°C.	63
Tabla 3.12	Comportamiento de L*, a*, b* con respecto al % en peso de V ₂ O ₅ de los pigmentos calcinados a 1000°C.	64
Tabla 3.13	Comportamiento de L*, a*, b* con respecto al % en peso	

	de V_2O_5 de los pigmentos calcinados a 1100°C .	64
Tabla 3.14	Comportamiento de L^* , a^* , b^* con respecto al % en peso de NiO de los pigmentos calcinados a 1200°C .	67
Tabla 3.15	Identificación de las curvas % de reflectancia con respecto a la longitud de onda generadas para los pigmentos indialita- V_2O_5 .	69
Tabla 3.16	Identificación de las curvas % de reflectancia con respecto a la longitud de onda generadas para los pigmentos indialita- NiO .	72
Tabla 3.17	Frecuencias generadas del análisis de infrarrojo para el pigmento indialita- V_2O_5 con 5% de V_2O_5 , calcinado a 200, 500 y 1000°C .	78



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



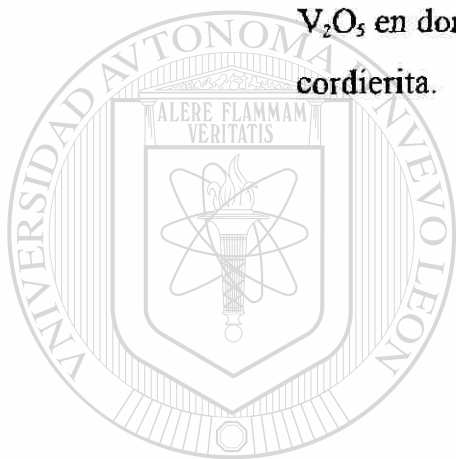
ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1	esquema general del proceso sol-gel.	7
Fig. 1.2	Posición de la luz visible en el espectro electromagnético.	18
Fig. 1.3	Diagrama de fases del sistema $MgO-Al_2O_3-SiO_2$.	22
Fig. 1.4	Estructura cristalina de la cordierita de baja temperatura vista a lo largo del eje z.	24
Fig. 1.5	Esquema idealizado de la cordierita de baja temperatura.	24
Fig. 1.6	Esquema idealizado de la estructura tetraédrica del $Al_4Si_5O_{18}$ en la cordierita de baja temperatura.	25
Fig. 1.7	Estructura de la indialita comparada con un esquema idealizado de la cordierita de baja temperatura.	26
Fig. 2.1	Esquema de síntesis de los pigmentos cerámicos.	31
Fig. 2.2	Generación de rayos x.	33
Fig. 2.3	Derivación de la ley de Bragg para difracción de rayos x.	34
Fig. 2.4	Sistema de tres coordenadas para la representación de los colores.	39
Fig. 2.5	Curvas de reflectancia espectral para colores seleccionados.	39
Fig. 3.1	Segundo esquema de síntesis y caracterización de pigmentos cerámicos.	41
Fig. 3.2	Difractograma de la indialita (fase matriz). El patrón de difracción corresponde a la indialita, la espinela de magnesio está marcada como (S) y el (*) es el NaCl utilizado para la indexación.	44
Fig. 3.3	Difractograma de los pigmentos indialita- V_2O_5 con 28 y 30% en peso de V_2O_5 , en donde se observa la formación de la cordierita.	47

- Fig. 3.4 Gráfico de temperatura de formación de los pigmentos indialita- V_2O_5 comprendidos en el rango de 1 a 40% en peso de V_2O_5 con un tiempo de calcinación de muestras de 5 horas. 48
- Fig. 3.5 Desfasamiento de las posiciones de la reflexión 224 de las fases comprendidas dentro de la solución sólida de los pigmentos indialita- V_2O_5 . 50
- Fig. 3.6 Gráfico de temperatura de formación de los pigmentos comprendidos dentro de la solución sólida con un tiempo de calcinación de muestras de 5 horas. 51
- Fig. 3.7 Difractograma de las fases con 1, 2.5, 4 y 5 % en peso de V_2O_5 . El patrón de difracción corresponde a la indialita y los (*) indican el NaCl utilizado como estándar interno. 53
- Fig. 3.8 Comportamiento de los parámetros de celda a,c con respecto al % en peso de V_2O_5 . 54
- Fig. 3.9 Comportamiento del volumen de la celda con respecto al aumento del % en peso de V_2O_5 . 55
- Fig. 3.10 Difractograma del pigmento indialita-NiO con 5% en peso de NiO, calcinado a 1250°C por 3 horas. 59
- Fig. 3.11 Difractograma del pigmento indialita-NiO con 10% en peso de NiO, calcinado a 1250°C por 3 horas. La fase F pertenece a forsterita, Mg_2SiO_4 . 59
- Fig. 3.12 Difractograma del pigmento indialita-NiO con 15% en peso de NiO, calcinado a 1250°C por 3 horas. 60
- Fig. 3.13 Difractograma del pigmento indialita-NiO con 20% en peso de NiO, calcinado a 1250°C por 3 horas. La fase R pertenece a la cristobalita, SiO_2 . 60
- Fig. 3.14 Gráfico de la variación de a^* , b^* con el aumento del % en peso de V_2O_5 de los pigmentos calcinados a 900°C. 65

- Fig. 3.15 Gráfico de la variación de a^* , b^* con el aumento del % en peso de V_2O_5 de los pigmentos calcinados a $1000^\circ C$. 65
- Fig. 3.16 Gráfico de la variación de a^* , b^* con el aumento del % en peso de V_2O_5 de los pigmentos calcinados a $1100^\circ C$. 66
- Fig. 3.17 Gráfico de la variación de a^* , b^* con el aumento del % en peso de NiO de los pigmentos calcinados a $1200^\circ C$. 68
- Fig. 3.18 Gráfico de % de reflectancia con respecto a la longitud de onda medidos para los pigmentos indialita- V_2O_5 calcinados a $900^\circ C$. 69
- Fig. 3.19 Gráfico de % de reflectancia con respecto a la longitud de onda medidos para los pigmentos indialita- V_2O_5 calcinados a $1000^\circ C$. 70
- Fig. 3.20 Gráfico de % de reflectancia con respecto a la longitud de onda medidos para los pigmentos indialita- V_2O_5 calcinados a $1100^\circ C$. 70
- Fig. 3.21 Gráfico de % de reflectancia con respecto a la longitud de onda medidos para los pigmentos indialita- NiO calcinados a $1200^\circ C$. 71
- Fig. 3.22 Diagrama tridimensional L^* , a^* , b^* de los pigmentos indialita- V_2O_5 (cuadros rojos son pigmentos calcinados a $900^\circ C$, cuadros verdes son los calcinados a $1000^\circ C$ y círculos azules son los calcinados a $1100^\circ C$). También se muestran los pigmentos indialita- NiO (cuadros amarillos son los pigmentos calcinados a $1200^\circ C$). 73
- Fig. 3.23 Termograma de la indialita representando el a) DTA y b) TGA. 74
- Fig. 3.24 Termograma de la indialita representando el a) DTA y b) TGA del pigmento indialita- V_2O_5 con 5% en peso de V_2O_5 . 75
- Fig. 3.25 Termograma de la indialita representando el a) DTA y b) TGA

	del pigmento indialita-NiO con 10% en peso de NiO.	76
Fig. 3.28	Espectro infrarrojo del pigmento indialita-V ₂ O ₅ con 5% en peso de V ₂ O ₅ con tratamiento térmico a 200, 500 y 1000°C.	79
Fig. A.1	Diagrama que muestra condiciones estables, inestables y metaestables de equilibrio.	83
Fig. C.1	Difractograma del pigmento indialita-V ₂ O ₅ con 28% de V ₂ O ₅ en donde se muestra la presencia de indialita y cordierita.	86
Fig. C.2	Difractograma del pigmento indialita-V ₂ O ₅ con 30% de V ₂ O ₅ en donde se muestra la presencia de indialita y cordierita.	87

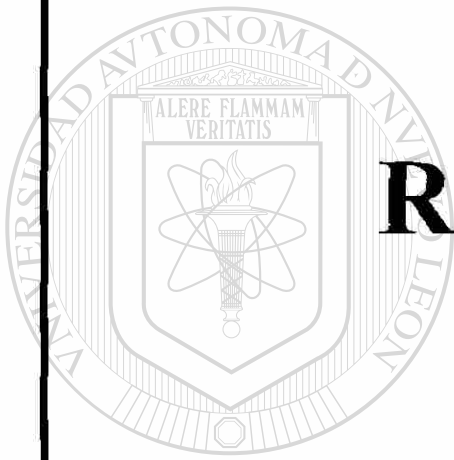


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



RESUMEN

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

RESUMEN

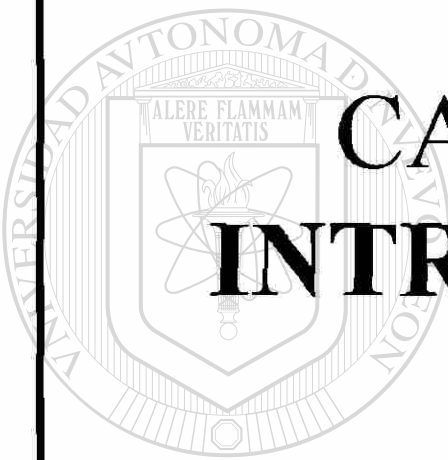
En el campo de la industria de los pigmentos cerámicos, el estudio de la síntesis por métodos no convencionales es escasa. Es por ello, que se llevan a cabo cada vez más investigaciones acerca de su obtención, utilizando diversas rutas como la química suave.

En este trabajo se sintetizaron por el método sol-gel coloidal, los pigmentos cerámicos amarillos indialita- V_2O_5 y azules indialita-NiO. La fase matriz indialita (polimorfo de la cordierita) es un excelente refractario de bajo coeficiente de expansión térmico, capaz de aceptar iones cromóforos como el níquel y el vanadio, entre otros metales de transición.

Se determinó la formación de un intervalo de solución sólida de los pigmentos indialita- V_2O_5 hasta un 5% en peso de V_2O_5 , que fueron estables hasta 1100°C . Estos materiales se estudiaron hasta 40% en peso de V_2O_5 a 900, 1000 y 1100°C . Los pigmentos indialita-NiO se estudiaron con un contenido hasta 20% en peso de NiO a temperaturas de 1200 y 1250°C .

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Se caracterizaron por difracción de rayos x en polvos, análisis térmico y espectroscopía de infrarrojo. Por espectroscopía de emisión de plasma se midió el material cromóforo en la composición de los pigmentos. Se realizaron mediciones de color, con variaciones de temperatura y composición, de los pigmentos utilizando la fórmula CIELAB.



CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

1.1 GENERALIDADES

Las cerámicas han alcanzado en las últimas décadas campos de aplicación tecnológica insospechados. Al mismo tiempo, las cerámicas tradicionales se han enriquecido con las aportaciones de nuevas técnicas de procesamiento, es ahí donde radica la importancia de desarrollar una investigación más amplia en el campo de las ciencias de estos materiales.

El avance de las llamadas cerámicas avanzadas, se ha producido por la fuerte demanda de materiales que presentan interesantes propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y/o mecánicas. En este sentido, la tecnología cerámica ha sido capaz de desarrollar gran cantidad de materiales con propiedades específicas que dependen de su aplicabilidad.

Si se toma en cuenta que los recursos renovables son finitos cuando no son administrados adecuadamente, es necesario buscar nuevos procesos en donde se aprovechen los materiales eficientemente y se minimice el consumo energético. Por ello, ha surgido una nueva línea de investigación capaz de lograr procesamientos en los que el consumo de energía sea menor, denominada como *química suave*, la cual fue introducido en la década de los setenta por Rouxel y Livage⁽¹⁾ al referirse a una serie de métodos de síntesis de baja energía.

Esta nueva línea no sólo hace posible la síntesis de sólidos de alta pureza, alta homogeneidad y a menores temperaturas, comparadas con las utilizadas en el método tradicional cerámico, sino que permite también la obtención de productos metaestables⁽²⁾ cuyas estructuras poco usuales presentan propiedades interesantes (ver Anexo A).

Por consiguiente, se tiene interés en desarrollar nuevos pigmentos utilizando el método sol-gel a partir de un material refractario como el silicato de aluminio y magnesio, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$, al que se le incorporará níquel o vanadio como iones cromóforos, para dar lugar a la formación de pigmentos cerámicos.

1.2 EL PROCESO SOL-GEL

1.2.1 ANTECEDENTES

Geles inorgánicos provenientes de sales en solución acuosa han sido estudiados a partir de 1864. Graham⁽³⁾ observó, que el agua en el gel de sílice podía ser intercambiada por solventes orgánicos, y la estructura del gel era sólida y porosa. Las teorías relacionadas con el gel establecían que cada una de las partículas del sol estaban rodeadas de una capa de agua, o formaban una dispersión.

La estructura del gel de sílice fue ampliamente aceptada en la década de los treinta, cuando Hurd⁽⁴⁾ demostró que ésta podría consistir de un esqueleto polimérico de ácido silícico, atrapado en una fase líquida continua. El proceso del secado supercrítico para la producción de aerogeles fue desarrollado por Kistler⁽⁵⁾ en 1932, quien comprobó la existencia del esqueleto sólido del gel a partir de sílice con agua y ácido clorhídrico, para la producción del óxido de silicio.

Casi al mismo tiempo, Roy^(6,7) describió un método general para preparar mezclas altamente homogéneas (del orden de la celda unitaria), de óxidos de alto punto de fusión, mediante un proceso de mezclado químico a baja temperatura. Estas mezclas fueron utilizadas principalmente para el estudio de equilibrio de fases, en los que la aproximación al equilibrio estaba muchas veces limitada por

las velocidades de difusión, claramente aceleradas por la homogeneidad a escalas ínfimas que estos métodos permiten.

En la década de los sesentas y setentas, la industria cerámica se interesó en utilizar geles, cuando Levene, Thomas⁽⁸⁾ y Dislich⁽⁹⁾ lograron la hidrólisis controlada y la condensación de alcóxidos para la preparación de diversos vidrios, y las fibras cerámicas comenzaron a ser desarrolladas por varias compañías a partir de precursores metalorgánicos. El avance del desarrollo tecnológico se adelantó al desarrollo de los conceptos básicos del proceso sol-gel; sin embargo, se han conseguido grandes logros en años recientes para entender los aspectos fundamentales en la preparación de cerámicos multicomponentes homogéneos a partir de procesos de la química suave ⁽¹⁰⁾.

1.2.2 EL PROCESO SOL-GEL EN LOS PIGMENTOS CERÁMICOS

Si el desarrollo tecnológico, en el campo de la síntesis de materiales por el proceso sol-gel, es claramente perceptible en la cerámica industrial de nuestro entorno, no lo es tanto en el campo de los pigmentos cerámicos, donde en la actualidad los procesos utilizados siguen siendo los tradicionales.

Aunque en las últimas décadas se han descubierto nuevos pigmentos, la frecuencia con la que se descubre uno completamente nuevo es alrededor de cada veinte años, teniendo en cuenta los avances en otros campos y la repercusión que puedan tener éstos en el nuevo descubrimiento.

Considerando las necesidades de desarrollar nuevos pigmentos, que se han planteado en respuesta a los cambios económicos y/o a los sociales respecto a los ya conocidos y utilizados, actualmente se han establecido las bases que permiten conseguir un avance en el desarrollo de los sistemas pigmentantes.

Las líneas que destacan en el desarrollo de los pigmentos cerámicos, como consecuencia de lo anteriormente comentado, se concretan en los siguientes puntos:

1. Profundizar en el conocimiento de pigmentos ya conocidos, para mejorar la estabilidad del color e intensificar la fuerza pigmentante.
2. Desarrollar pigmentos encapsulados.
3. Descubrir pigmentos no-óxidos.
4. Buscar nuevos pigmentos que sustituyan a otros ya conocidos en respuesta a motivaciones socioeconómicas, sanitarias y ecológicas⁽¹¹⁾.

Es por estas razones, que en este trabajo se ha propuesto como objetivo sintetizar nuevos pigmentos cerámicos por rutas no tradicionales, utilizando el proceso sol-gel.

1.2.3 CONCEPTOS GENERALES DEL PROCESO SOL-GEL

La metodología sol-gel, aunque no es la única vía alternativa al procesado cerámico tradicional (ya que se están desarrollando otras como la hidrotérmal, plasma, láser, deposición química en fase vapor, etc.) es sin embargo, tras el desarrollo alcanzado en los años sesentas, la ruta de síntesis más utilizada después de la tradicional⁽¹²⁾.

Para entender los conceptos que se manejan en este trabajo definiremos los siguientes términos:

- Un *precursor* es el material inicial que consiste de un metal o no metálico rodeado por varios ligandos.
- Un *sol* es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido.

- Un *coloide* es una suspensión en la cual la fase dispersa es tan pequeña (~1-100 nm) que las fuerzas gravitacionales son despreciables, y las interacciones son dominadas por fuerzas de corto alcance como las atracciones de van der Waals y de cargas superficiales.
- Un *gel* es el que se forma cuando una molécula alcanza dimensiones macroscópicas y se extiende a través de la solución que contiene un esqueleto sólido atrapado en una fase líquida continua.
- El *punto de gelación* es el tiempo (o grado de reacción) en el cual se ha formado el último enlace que forma la molécula de dimensiones macroscópicas⁽¹⁰⁾.

Los fases dispersas coloidales presentan ciertos intervalos de tamaño de partícula, los cuales se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Tamaño de partículas de diversos sistemas dispersos.

FASE DISPERSA	TAMAÑO	TIPO DE DISPERSIÓN
Molecular	< 1 nm	Disolución
Coloidal	2- 200 nm*	Sol
Grosera	> 100 nm	Suspensión

* C. Jeffrey Brinker⁽¹⁰⁾ trabaja con tamaños de 1 a 1000 nm y D. J. Shaw⁽¹³⁾ con tamaños de 2 a 200 nm.

En general, el proceso sol-gel presenta muchas variaciones, pero básicamente supone las siguientes etapas, como se muestra en la Fig. 1.1⁽¹²⁾.

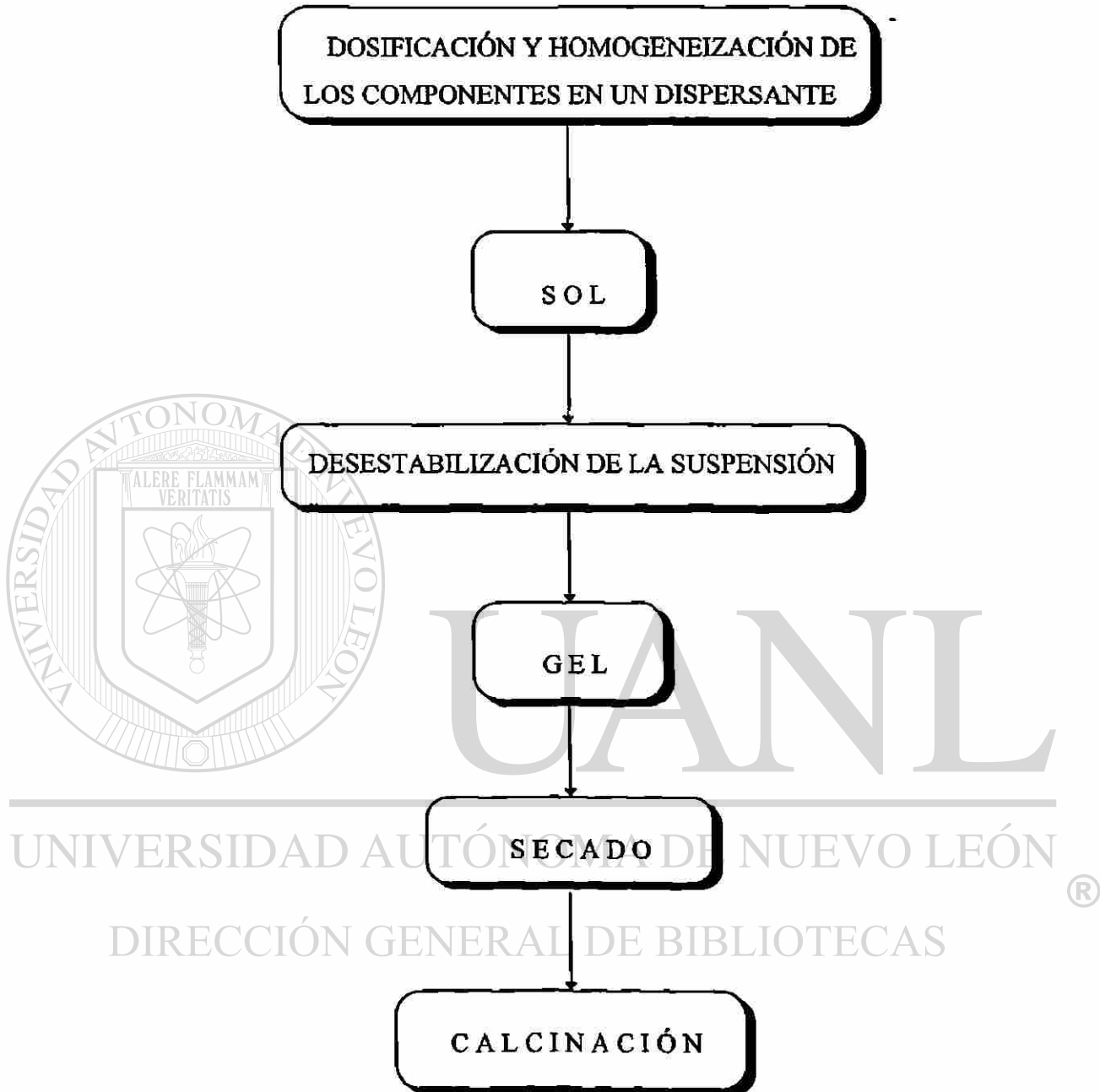


Fig. 1.1 Esquema general del proceso sol-gel.

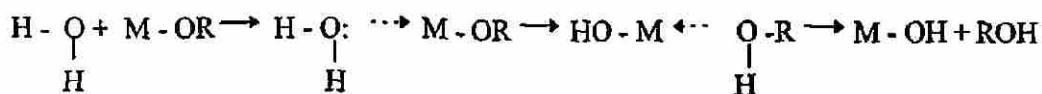
1.2.4 LAS RUTAS DE SÍNTESIS DEL PROCESO SOL-GEL

Las dos diferentes rutas de síntesis del proceso sol-gel son las siguientes:

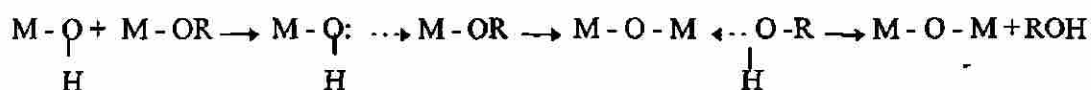
1.2.4.1 A PARTIR DE DERIVADOS METALORGÁNICOS

El producto de esta vía de síntesis son macromoléculas gigantes en equilibrio con un sol, obtenidas por un proceso de polimerización de unidades elementales. Los geles obtenidos son llamados *geles químicos* y son totalmente irreversibles. Los más habituales son los que se obtienen por un proceso de hidrólisis-condensación de los alcóxidos. Los alcóxidos son compuestos $M(OR)_n$ (donde M^{+n} = ion metálico y OR = ion alcoholato) altamente reactivos debido a su carácter básico, haciéndose más “orgánicos” en sus propiedades físicas a medida que aumenta el tamaño del radical R. Los alcóxidos de este tipo son generalmente polímeros, que poseen números de coordinación mayores que los indicados por fórmula estequiométrica, ya que contienen grupos OR que actúan como puentes, como se describe a continuación.

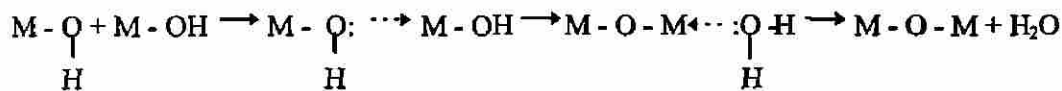
Los procesos de la hidrólisis y la condensación en metales coordinadamente saturados, se realiza por sustitución nucleofílica seguida de una transferencia de protones del ataque de la molécula hacia el ligando hidroxilo con remoción del alcohol o del agua⁽¹⁰⁾:



HIDRÓLISIS



ALCOXOLACIÓN



OXOLACIÓN

1.2.4.2 A PARTIR DE COLOIDES INORGÁNICOS

La ruta de síntesis seleccionada para desarrollar el presente trabajo, es a partir de coloides inorgánicos, ya que ofrece ventajas sobre el método de síntesis a partir de derivados metalorgánicos, tales como reducción en el costo de reactivos y el evitar el uso de solventes, ya que el medio líquido utilizado es el agua.

Los factores que más contribuyen a la naturaleza de un sistema coloidal son los siguientes:

- Tamaño de partícula.
- Forma de la partícula.
- Propiedades superficiales (incluyendo las eléctricas).
- Interacciones partícula-partícula.
- Interacciones partícula-solvente.

Las dispersiones coloidales están formados por una *fase dispersa* (la fase que constituyen las partículas) y el *medio de dispersión* (el medio en el cual están dispersas las partículas). Cuando el medio de dispersión es acuoso, generalmente se utiliza el nombre de *hidrosol*, aunque hoy en día se le llama simplemente *sol*.

Las propiedades superficiales de la interfase, entre la fase dispersa y el medio de dispersión, desempeñan un papel muy importante como la adsorción y efectos de doble capa eléctrica que influyen en las propiedades físicas del sistema.

Las partículas coloidales que tienen superficies liofílicas (afines al agua), normalmente están solvatadas hasta el punto de estar cubiertas por una capa del espesor de una molécula de solvente, que debe tratarse como parte de la partícula. En las disoluciones de moléculas lineales largas, las moléculas poliméricas pueden unirse entre sí química o físicamente y quedar mecánicamente entrelazadas, hasta el punto de formar un retículo tridimensional continuo. Si todo el solvente queda atrapado mecánicamente e inmobilizado dentro de este enrejado, todo el sistema toma el aspecto de un sólido al que se le llama *gel*⁽¹³⁾.

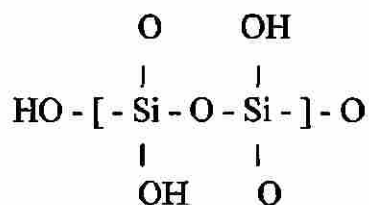
La dispersión de partículas en el disolvente en este proceso son de tamaño medio entre 1 μm y 1 nm, debido a su propia naturaleza, al método de preparación o al medio de dispersión que generan dispersiones coloidales, dando como resultado los llamados *geles físicos* que pueden ser reversibles. Los coloides pueden ser:

- **Hidrófilos**, que son coloides muy estables que flocculan en un gel tixotrópico reversible, que es el caso de las dextrinas, bentonitas y celulosas sintéticas.
- **Hidrófobos**, son coloides de baja estabilidad que no presentan la capa difusa de disolvente a su alrededor, y por lo tanto, son necesarias altas energías superficiales. Los coloides metálicos y los de sales inorgánicas entran en esta categoría⁽¹²⁾.

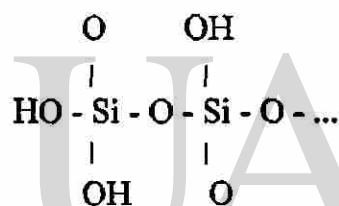
Las reacciones propuestas que se llevan a cabo durante la hidrólisis y la gelación de cada uno de los elementos que constituyen a los pigmentos con vanadio y níquel, son las siguientes:

a) Para el silicio, Si^{+4} .

A partir del ácido silícico, $\text{Si}(\text{OH})_4$ el cual se polimeriza y forma partículas coloidales que se unen entre sí; la reacción de polimerización es la siguiente:



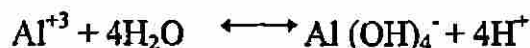
Posteriormente se lleva a cabo la condensación para obtener:



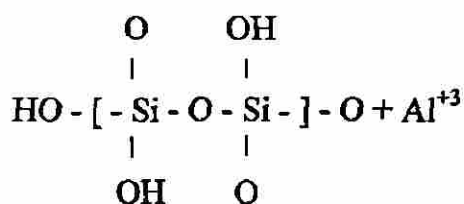
que forma un retículo tridimensional contenido en el gel de sílice⁽¹⁴⁾.

b) Para el aluminio, Al^{+3} .

La reacción propuesta para la hidrólisis del aluminio promueve la formación del hidróxido y es consistente en soluciones no ácidas. La relación de cuatro iones OH^- por ion de Al^{+3} en solución fué confirmada por Brosset⁽¹⁵⁾, Mesmer y Baes⁽¹⁶⁾ como se muestra a continuación:



dando como resultado una reacción de tipo :



La espectroscopía de infrarrojo de estas especies indican que el Al^{+3} es un ion tetraédrico, determinado por Moolenaar⁽¹⁷⁾.

c) Para el magnesio, Mg^{+2} .

Lewis⁽¹⁸⁾ mostró que el $\text{Mg}_4(\text{OH})_4^{+4}$ probablemente es el producto principal de la hidrólisis de soluciones de sales concentradas, según la siguiente reacción:



d) Para el níquel, Ni^{+2} .

La reacción de hidrólisis propuesta por Arnek⁽¹⁹⁾ para el Ni^{+2} es:



e) Para el vanadio, V^{+5} .

Los metavanadatos $(\text{VO}_3)_x^{-x}$, se forman a pH ligeramente menores al neutral. Los datos se interpretan en términos de conversión de $\text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_{24}^-$ y $\text{V}_{10}\text{O}_{27}(\text{OH})_5^{-5}$ a $\text{V}_3\text{O}_9^{-3}$, $\text{V}_4\text{O}_{12}^{-4}$, según Brito⁽²⁰⁾.

1.2.5 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL PROCESO SOL-GEL

En general, las ventajas del uso de este proceso de síntesis son:

- ❑ La posibilidad de proporcionar polvos finos de gran área superficial, alta energía intrínseca y como consecuencia, un alto grado de sinterización.
- ❑ Ofrecer gran homogeneidad en el sistema de trabajo, alta pureza en el producto terminado y sencillez en la preparación de las fases.
- ❑ Aportar gran rendimiento y ahorro en los tiempos y/o en las temperaturas de calcinación.
- ❑ Facilitar la formación de fases en condiciones de no equilibrio.

Las desventajas que proporciona esta ruta de síntesis son:

- ❑ Elevado costo de materias primas (para el caso de síntesis vía alcóxidos).
- ❑ Lentitud en el proceso de gelación.
- ❑ Formación de grietas en recubrimientos por el desprendimiento de material volátil en el formado de piezas⁽¹⁴⁾.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

1.3 PIGMENTOS CERÁMICOS

1.3.1 CARACTERÍSTICAS

Estructuralmente un *pigmento cerámico* está formado por una red huésped, donde se integra el componente colorante o cromóforo (normalmente un catión de transición) y los posibles componentes modificadores, que estabilizan o confieren las propiedades pigmentantes como son el poder pigmentante y el tono del color.

La estructura cristalina donde se va a alojar el elemento cromóforo (que está presente como óxidos de metales de transición y tierras raras tales como

Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , CoO , etc.) puede ser simple, o bien pueden ser muy complicadas mostrando una amplia variedad.

En general, un pigmento cerámico es un material cuya naturaleza física y química, dependiendo de sus propiedades colorantes, puede ser:

- ❖ Una estructura inorgánica definida integrada por un ion cromóforo.
- ❖ Una solución sólida de un ion cromóforo en una red cristalina huésped.
- ❖ Una deposición de una capa coloidal de material cromóforo sobre una partícula portadora.
- ❖ Un encapsulamiento o confinamiento por oclusión del material cromóforo en el seno de una partícula cristalina protectora.

Para que los materiales puedan ser considerados como pigmentos, requieren cumplir con las siguientes características técnicas:

- Ser térmicamente estables.
- Ser insolubles en los esmaltes.
- Ser resistentes a los ataques de álcalis o ácidos.
- Presentar una granulometría adecuada.
- No desarrollar emanaciones de gases en el seno del vidriado en el que se encuentran mezclados.

Además, el desarrollo de un pigmento cerámico necesita en general, cumplir con dos condiciones:

1. Elegir una matriz huésped que debe ser un refractario de gran estabilidad térmica y química, para que la matriz huésped no sufra alteraciones estructurales, debido a diferencias importantes en los coeficientes de expansión entre el cuerpo cerámico-pigmento ó esmalte-pigmento.

2. Conocer la propiedades ópticas intrínsecas de los iones que constituyen el pigmento, como luminosidad y tonalidad del color⁽¹¹⁾.

La industria cerámica fabricante de pigmentos cerámicos, ha tenido especial interés en los metales de transición, que son los elementos por excelencia y al combinarlos con una matriz adecuada, dan como resultado pigmentos de calidad aceptable. El vanadio y el níquel son elementos de transición que aportan colores importantes para la industria, motivo por el cual existe interés en profundizar en la incorporación de estos elementos en matrices, que den características aceptables para la obtención de un pigmento cerámico.

1.3.2 CLASIFICACIÓN

La clasificación de los pigmentos cerámicos se ha convertido en una necesidad actual debido a los requerimientos del Acta de Control de Sustancias Tóxicas (TSCA, *Toxic Substances Control Act*), ley norteamericana 94-469, que incluye a todas las sustancias químicas, sean tóxicas o no, manufacturadas o importadas a Estados Unidos de América. Esta ley se estableció, debido al problema básico para nombrar e identificar los productos de la industria de pigmentos cerámicos, que cumplieran con las exigencias del inventario de la TSCA. Por ello, en septiembre de 1977 los representantes de pigmentos cerámicos, reunieron todos los colores cerámicos fabricados desarrollando una terminología uniforme. La clasificación resultante conocida como Asociación de Productores de Colores Secos, (DCMA, *Dry Colour Manufacturers Association*), considera como criterio de clasificación las características químico-estructurales⁽¹¹⁾.

1.4 COLOR

1.4.1 CONCEPTOS BÁSICOS

El color es una percepción visual. El espectro visible forma parte del espectro electromagnético que puede ser detectado por el ojo humano. Es un rango de longitudes de onda (λ), en donde cada color se puede asociar con una banda de longitud de onda diferente. Si el ojo humano recibe todas las longitudes de ondas unidas como en el caso de la luz solar, la sensación se denomina *luz blanca*.

Un objeto presenta coloración cuando al ser iluminado con luz blanca, parte de las radiaciones son absorbidas por el cuerpo y otra parte reflejadas; cuando estas radiaciones impresionan al ojo humano percibimos los colores. Si el objeto absorbe completamente la luz que recibe, no llega ninguna radiación al ojo y el color obtenido es el negro, y si por el contrario no hay absorción, la sustancia es incolora por transmisión y blanca por reflexión⁽²¹⁾.

Si observamos el espectro electromagnético en la Fig. 1.2, podemos apreciar que la luz visible está comprendida entre el infrarrojo y el ultravioleta. A partir de esta figura, podemos ver en la parte inferior, que el arcoiris de colores está ubicado entre los 400 y 700 nm⁽²²⁾.

1.4.2 FUNDAMENTO ELECTRONICO DEL COLOR

La absorción de la luz por un objeto, depende estrechamente de la estructura electrónica de los átomos que lo componen. El átomo está constituido por un núcleo pequeño, pesado y cargado positivamente, rodeado por una nube de electrones ligeros y cargados negativamente. Estos últimos se distribuyen en una

serie de niveles energéticos, y por absorción de energía pueden desplazarse de un nivel inferior de energía a uno superior que se encuentre vacante, presentando dicho cuerpo, un color que será el complementario de la radiación absorbida.

La energía luminosa existe en forma de cuantos, que son el producto de la constante de Planck, h y la frecuencia, ν . Para cambiar de nivel energético un electrón absorbe la totalidad de un cuanto. Como la diferencia de energía entre niveles es fija para cualquier átomo, la longitud de onda del cuanto de luz absorbido está determinada.

La mayoría de estas transiciones electrónicas requieren una gran cantidad de energía y pueden lograrse solamente con las ondas de alta frecuencia de la región ultravioleta. Por lo tanto, tales sustancias aparecen blancas o incoloras. Pero cuando los niveles de energía están próximos entre sí, la absorción tiene lugar en la región visible.

Un átomo forma un enlace con otro átomo cercano, mediante movimientos a niveles de energía de sus electrones hacia una disposición mutua más estable. Esto altera la diferencia entre ciertos niveles y por consiguiente, cambia con frecuencia el color. Por lo tanto, *el color de un átomo depende de sus alrededores.*

En general, los elementos de transición poseen esta característica de absorción de luz, pues tienen sus electrones de valencia situados en niveles electrónicos d , los cuales dan lugar a distintos términos espectrales, cuyas diferencias energéticas están dentro del intervalo visible. Los términos espectrales para cada configuración han sido definidos por los espectroscopistas, y en la Tabla 1.2 se indican los correspondientes al vanadio y níquel, con niveles d ocupados parcialmente⁽²¹⁾.

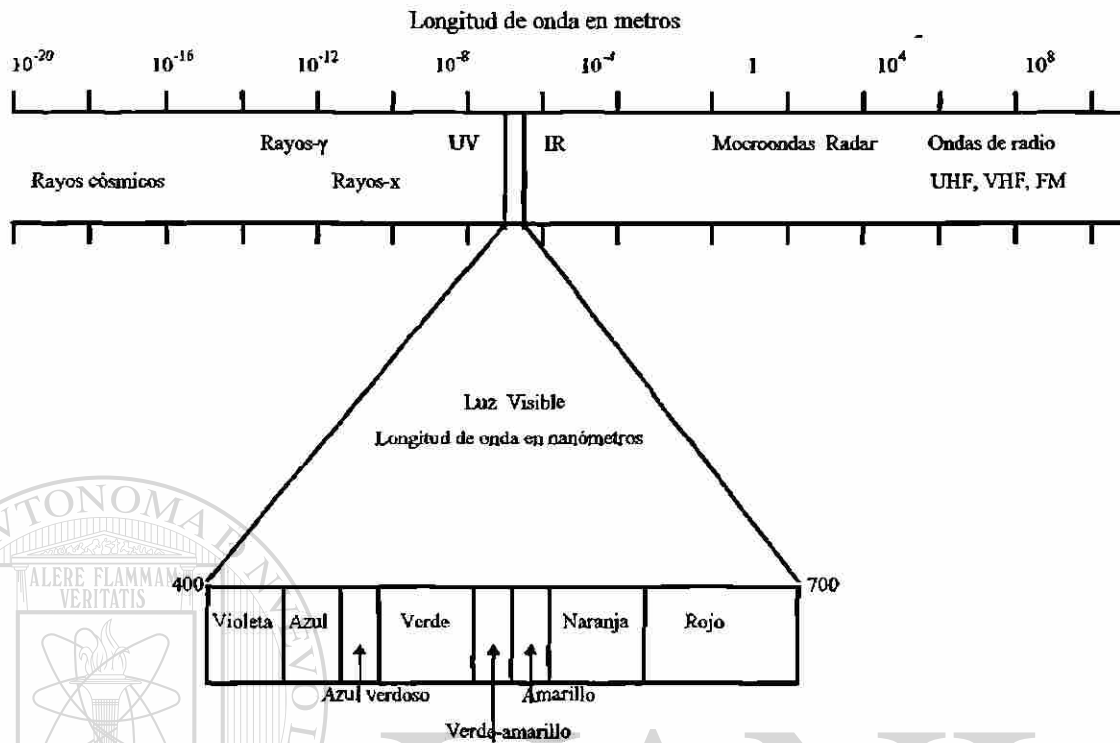


Fig. 1.2 Posición de la luz visible en el espectro electromagnético.

Tabla 1.2 Términos espectrales correspondientes a níquel y vanadio.

CONFIGURACION	TERMINOS ESPECTRALES	VALENCIA DE IONES QUE LA PRESENTAN DICHA CONFIGURACION
d^1, d^9	$2D$	V^{+4}
d^2, d^8	$3F, 3P$ $1G, 1D, 1S$	Ni, Ni^{+2}, V^{+3}
d^3, d^7	$4F, 4P$ $2H, 2G, 2F, 2D, 2D, 2P$	V

1.4.3 MEDICIÓN DEL COLOR

En 1931, la Comisión Internacional del Color (CIE) estableció sistemas para la descripción objetiva del color a través de la combinación de la muestra a medir, de la luz incidente sobre la muestra y del observador. La CIE también propuso el método para obtener valores del color de una muestra medida bajo ciertas condiciones estandarizados en relación a la fuente de iluminación y al observador. Estos números son llamados *valores triestímulo X, Y y Z*.

En 1931, la CIE recomendó el uso de *iluminantes estandarizados* y de un *observador estandarizado*, a las cuales se les midió su poder espectral. En 1965, estableció al iluminante D65 como un iluminante que representa el poder espectral típico de la luz de día, el cual ha sido adoptado por la mayoría de los fabricantes del color.

En 1976, La CIE decidió recomendar el uso de la fórmula CIE L^* , a^* , b^* , que se le conoce como la formulación CIELAB y el diagrama generado es una transformación no lineal de los valores CIE XYZ (ver Anexo B). La definición y medida real del color implica tres magnitudes:

1. **LUMINOSIDAD**. Es una comparación con una serie completa de grises que abarca del negro al blanco. Esta variable se determina por la cantidad de luz recibida por el ojo humano.

2. **TONALIDAD O HUE**. Este factor dice si un color es rojo, azul, amarillo, verde, etc. El ojo humano puede detectar 150 tonalidades en el espectro y una veintena de tonos se pueden obtener mezclando dos extremos, es decir, el rojo y el azul, por ejemplo. Este factor se determina por la longitud de onda o sus combinaciones.

3. SATURACIÓN O TINTE. Es la proporción en que la tonalidad está diluida con el blanco. Entre más desviación exista con respecto al gris, mayor saturación habrá ⁽²³⁾.

1.5 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y ESTRUCTURALES DE LA FASE MATRIZ

La cordierita de estequiometría $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ es un material importante por su gran variedad de aplicaciones, debido a que cuenta con un bajo coeficiente de expansión térmico y una alta resistencia al choque térmico. Algunas de sus aplicaciones se encuentran en el campo de la electrónica, que por su baja constante dieléctrica hacen a la cordierita un sustituto de la alúmina; además se espera que pueda ser utilizado en intercambiadores de calor para turbinas de gas, para hornos industriales y substratos de circuitos integrados^(24,25). Actualmente, se llevan a cabo estudios de éste material como fase matriz capaz de aceptar iones cromóforos para dar lugar a pigmentos cerámicos⁽²⁶⁾.

1.5.1 DIAGRAMA DE FASES

La cordierita, $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ es un compuesto ternario que se encuentra fuera de la región de fase primaria cuya área está representada en el diagrama de fases ternario de la Fig. 1.3. Los sistemas binarios que constituyen el ternario son: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ que incluye refractarios como la sílice, alúmina y mullita; la unión $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ con la fase espinela, que es también un refractario y MgO-SiO_2 que contiene a la periclasa como material refractario, a la forsterita ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) y a la enstatita ($\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$). Entre los compuestos ternarios se encuentra la cordierita, $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, con un coeficiente de expansión muy bajo y como consecuencia excelente resistencia al choque térmico, que le permite ser utilizado como refractario⁽²⁷⁾.

1.5.2 SOLUCIONES SOLIDAS

Las soluciones sólidas son básicamente fases cristalinas que pueden tener una composición variable. Ciertas propiedades de los materiales, como la conductividad y el ferromagnetismo, son modificadas por un cambio en la composición de las soluciones sólidas, formando nuevos materiales con propiedades específicas.

Una solución sólida simple puede ser sustitucional o intersticial; los átomos o iones del soluto pueden disolver a los del solvente u ocupar posiciones intersticiales entre ellos. Generalmente, se forman soluciones sólidas sustitucionales entre dos tipos de átomos cuya diferencia de tamaños son similares, mientras que las soluciones sólidas intersticiales se forman si esta diferencia es mayor.

Las soluciones sólidas complejas se derivan cuando su mecanismo de formación ocurre de manera sustitucional e intersticial al mismo tiempo, por la introducción de iones de diferente carga en la estructura.

Si dos componentes son mutuamente solubles en estado sólido, para todas las proporciones, solamente podrán formarse soluciones sólidas sustitucionales. Para que se formen soluciones de este tipo deben satisfacerse ciertas condiciones conocidas como reglas de Hume-Rothery, por lo que los dos átomos que interactúan deben tener:

1. Una diferencia de tamaño menor a un 15%.
2. La misma estructura cristalina.
3. Igual electronegatividad o una diferencia ligeramente apreciable.
4. La misma valencia.

Si se cumplen las cuatro reglas, es muy probable que se forme una solución sólida con miscibilidad total.

El examen por rayos x de las redes de las soluciones sólidas, muestra que un constituyente entra a la red del otro y se distribuye uniformemente en toda su estructura^(28,29).

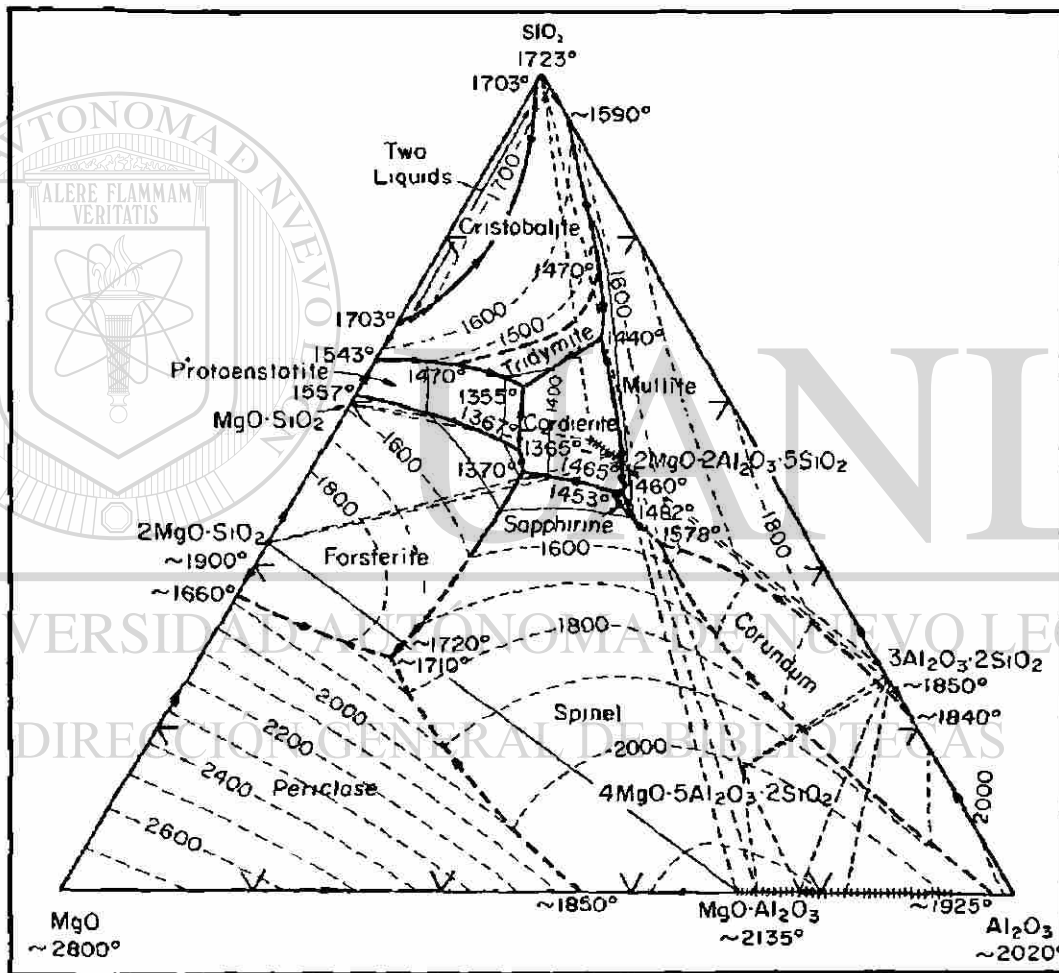


Fig. 1.3 Diagrama de fases del sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

1.5.3 POLIMORFOS DE LA CORDIERITA

1.5.3.1 μ - CORDIERITA (DE BAJA TEMPERATURA)

La cordierita, de baja temperatura μ , presenta una estructura cristalina ortorrómbica cuyos parámetros de celda son: $a = 17.06 \text{ \AA}$, $b = 9.69 \text{ \AA}$, $c = 9.37 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. El peso molecular es de 584.95 gr/mol , el volumen de la celda es $U = 1549 \text{ \AA}^3$, la densidad de la celda es de $D_m = 2.60 \text{ gr/cm}^3$ y $Z = 4$. Pertenece al grupo espacial $Cccm$.

Es isoestructural al beryl, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Considerando a los átomos de Al y los de Si, contiene un claro arreglo ordenado. En la Fig. 1.4 se representa la estructura de la cordierita vista en el eje z . En ésta figura, los grupos TO_4 (donde $T = \text{Al}$ ó Si), pueden ser divididos en pequeños y en grandes tetraedros en base a su longitud de enlace. Los tetraedros grandes tienen al centro un átomo de Al mientras que los pequeños tienen al centro un átomo de Si. Éstas distancias son, para los tetraedros formados por SiO_4 (pequeños) y para los formados de AlO_4 (grandes), de 1.614 \AA y 1.748 \AA , respectivamente. El metal ($\text{Me} = \text{Mg}$) se encuentra localizado en los sitios octaédricos.

Considerando la estructura de los silicatos, existen 16 átomos de Al por celda unitaria. La naturaleza del arreglo entre tetraedros está representada en la Fig. 1.5 donde los tetraedros sombreados son los de Si y los punteados pertenecen a los de Al. En ésta figura, se observan las cadenas de anillos de cuatro y nueve miembros, que forman canales en donde están acomodados los iones metálicos en posiciones octaédricas. La estructura consiste de cadenas de cuatro anillos, enlazados lateralmente, con seis miembros cada uno de ellos como se muestra en la Fig. 1.6⁽³⁰⁾.

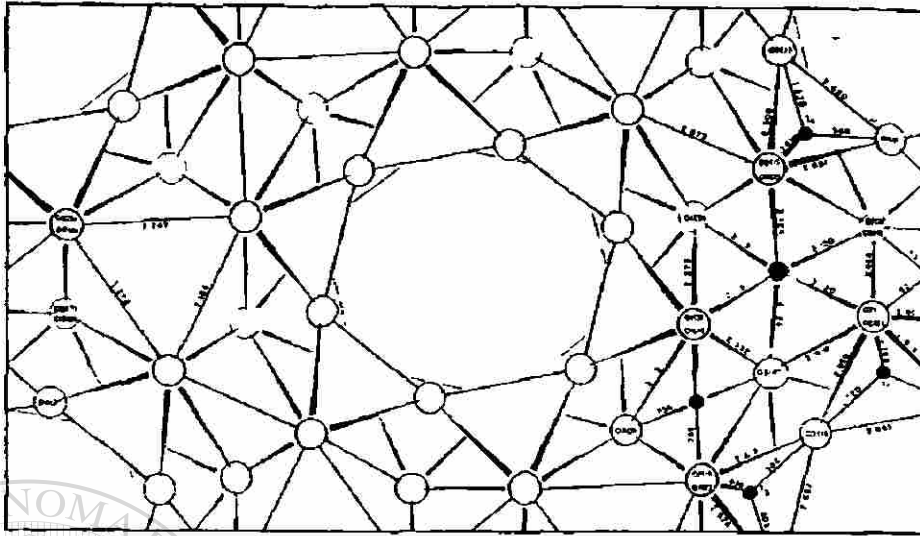


Fig. 1.4 Estructura cristalina de la cordierita de baja temperatura vista a lo largo del eje z . Los círculos abiertos grandes representan a los oxígenos; los círculos sólidos grandes al centro de los octaedros representan a los átomos metálicos, Mg; los círculos sólidos pequeños al centro de los tetraedros T_1 y T_2 representan al Al y los T_3 y T_4 representan al Si.

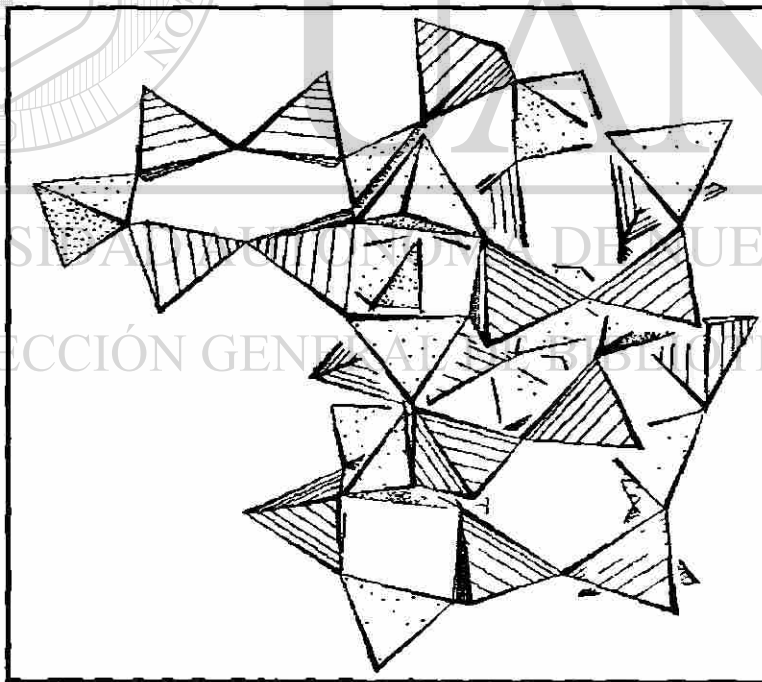


Fig. 1.5 Esquema idealizado de la cordierita de baja temperatura en donde los tetraedros a rayas son los de Si y los punteados son de Al. Se muestran los canales en donde van situados los átomos Mg en coordinación octaédrica.

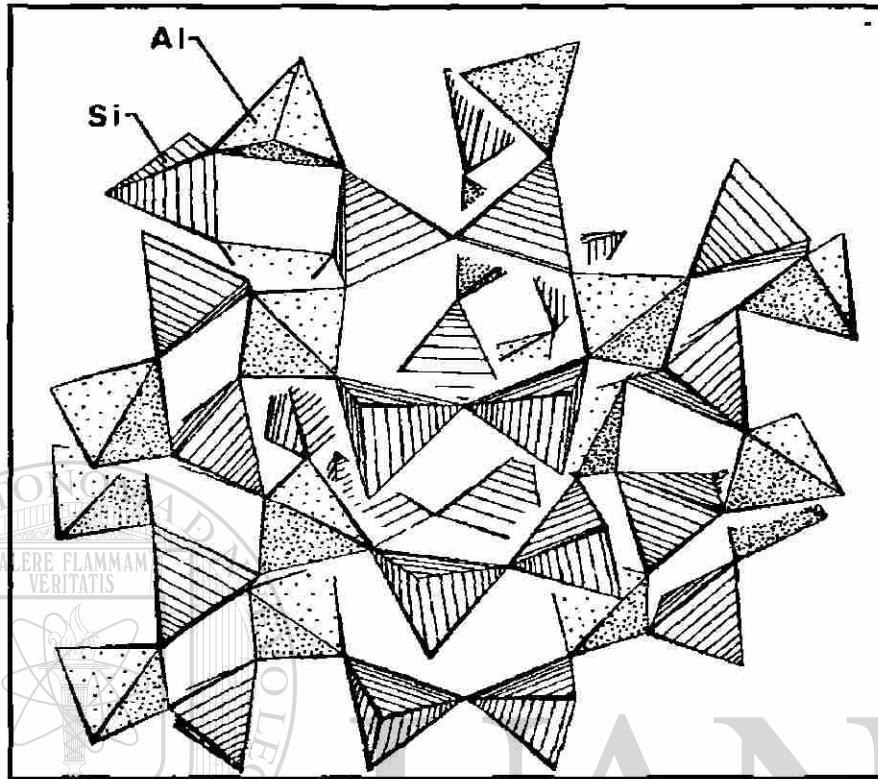


Fig. 1.6 Esquema idealizado de la estructura tetraédrica del $\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ en la cordierita de baja temperatura.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

1.5.3.2 α - CORDIERITA: INDIALITA

La indialita (α - cordierita), también llamada de alta temperatura, tiene una estructura cristalina hexagonal, cuyos parámetros de celda son: $a = b = 9.8 \text{ \AA}$, $c = 9.345 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. El peso molecular es de 584.95 gr/mol , el volumen de la celda es de 773.08 \AA^3 , la densidad de la celda es de $D_m = 2.50 \text{ gr/cm}^3$ y $Z = 2$. Pertenece al grupo espacial $P6 \text{ mmc}$.

Al igual que μ -cordierita, la indialita es isoestructural al beryl y su estructura está formada de silicatos. La Fig. 1.7(a) muestra que la estructura de la indialita consiste de un tetraedro T_1 enlazado vertical y lateralmente con anillos de seis miembros de tetraedros T_2 . El tetraedro T_1 comparte dos aristas con el octaedro que posee el átomo metálico en su centro, mientras que el tetraedro T_2 carece de aristas compartidas⁽³¹⁾.

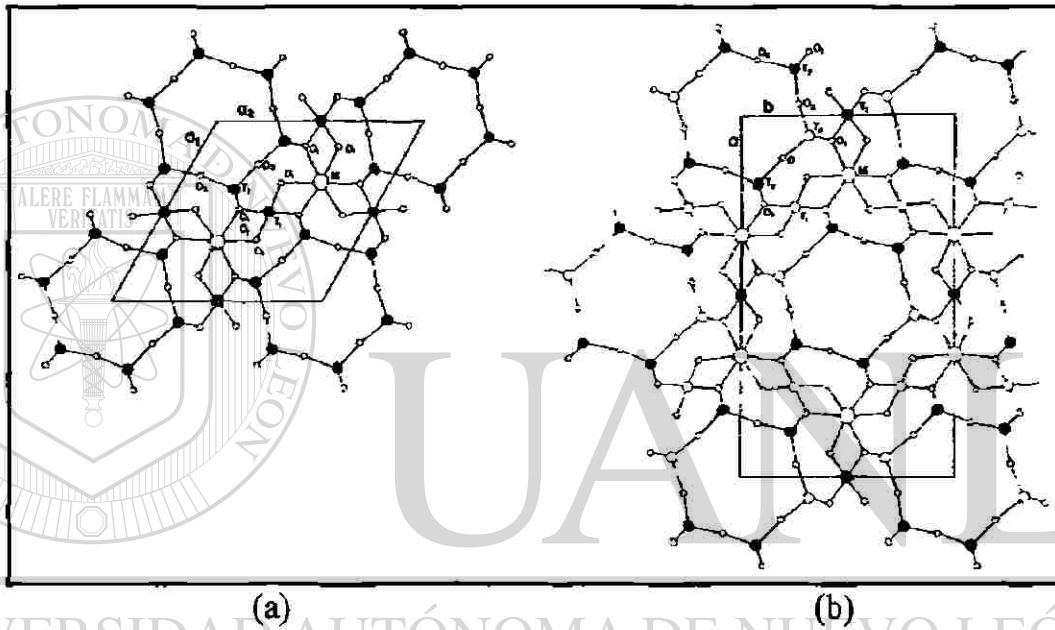


Fig. 1.7 Estructura de la indialita (a), comparada con un esquema idealizado de la cordierita de baja temperatura (b). En la indialita, proyectada a lo largo del eje c , los sitios T_1 son los Si y los T_2 son Al. En la cordierita de baja temperatura proyectada a lo largo del eje c , los círculos sólidos T_1 y T_2 son Si y círculos abiertos T_1 y T_2 son Al.

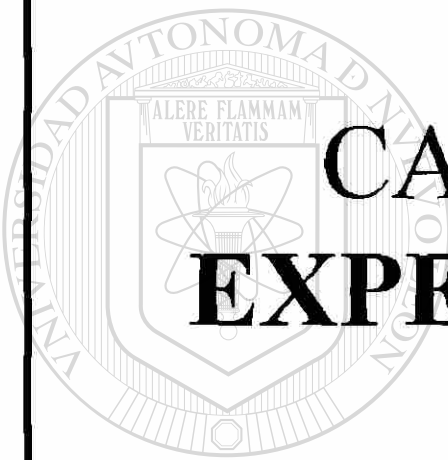
1.6. OBJETIVOS DEL PROYECTO

1.6.1. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar por el método sol-gel, pigmentos a partir de una fase matriz cerámica incorporando los iones cromóforos de transición vanadio y níquel y caracterizar los pigmentos cerámicos cordierita- V_2O_5 y cordierita-NiO.

1.6.2. OBJETIVOS PARTICULARES

1. Sintetizar por sol-gel la fase matriz $2MgO - 2Al_2O_3 - 5SiO_2$ (cordierita), los pigmentos cerámicos cordierita- V_2O_5 y cordierita-NiO con diferentes concentraciones de vanadio y níquel.
2. Caracterizar la fase matriz y los pigmentos obtenidos por difracción de rayos x en polvos y análisis termogravimétrico para dar seguimiento al avance de las reacciones que se lleven a cabo; por espectrometría de emisión en plasma, para cuantificar el níquel ó el vanadio presente en las fases y por espectroscopía de infrarrojo para dar seguimiento a la pérdida de material volátil en las distintas etapas de calentamiento.
3. Realizar mediciones de color de los pigmentos mediante espectrofotometría visible, para realizar un estudio comparativo en el comportamiento del color en relación a su composición y al tratamiento térmico.



CAPÍTULO 2

EXPERIMENTAL

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

2.1 MÉTODO DE SÍNTESIS

2.1.1 REACTIVOS

Los reactivos utilizados para desarrollar este trabajo fueron los siguientes:

- $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99% de pureza, de Baker Analyzed.
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98% de pureza, de Analytika.
- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98% de pureza, de Productos Químicos Monterrey, S.A.
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97% de pureza, de C.T.R.
- NH_4VO_3 , 99% de pureza, de Alfa.
- Resina catiónica de intercambio Amberlite IR-120.
- Agua desmineralizada con conductividad de 6×10^{-6} ohms.

2.1.2. PROCESO SOL-GEL

La reacción principal para la obtención de la indialita (fase matriz) es la que se muestra a continuación:



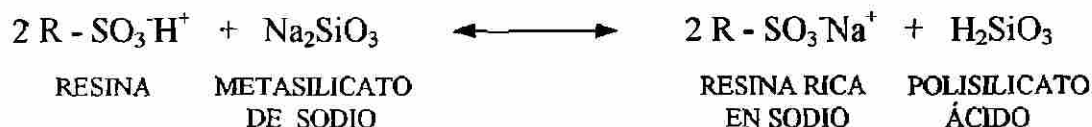
La síntesis de la fase matriz y de los pigmentos, se fundamentó en el método descrito por Cirjakovic, Milonjic y Kostic⁽²⁴⁾, el cual se describe a continuación:

SÍLICE COLOIDAL

La sílice coloidal se preparó por el método de intercambio catiónico. Para ello, una solución de metasilicato de sodio se pasó a través de una columna rellena de resina donadora de protones, H^+ . Durante este tratamiento, los iones Na^+ del metasilicato de sodio fueron intercambiados por H^+ , dando como afluente una solución de polisilicato ácido. Esta solución se ajustó a un pH ligeramente básico con NaOH . Parte de esta solución se llevó a ebullición y se mantuvo así

durante varias horas para promover el crecimiento de los núcleos de partículas de SiO_2 ; la solución restante se agregó gota a gota a la primera, para favorecer aún más el crecimiento de los núcleos. La ebullición se interrumpió cuando se pudo apreciar visualmente una ligera turbidez en la solución (sol).

La reacción de intercambio iónico es:



ALÚMINA COLOIDAL

La alúmina coloidal se preparó por el método de peptización hidrotérmal del gel de hidróxido de aluminio. Primero se hizo una solución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en la cual se precipitó $\text{Al}(\text{OH})_3$ con la ayuda de NH_4OH . Debido a la peptización del gel de $\text{Al}(\text{OH})_3$ a la temperatura de ebullición y a una agitación intensa, se favoreció la deshidratación de la reacción para formar la bohemita (AlOOH), según la siguiente reacción:



La ebullición se llevó a cabo hasta que se pudo apreciar visualmente una ligera turbidez en la solución del sol.

SOLUCIÓN DE MAGNESIO

Se preparó una solución de nitrato de magnesio a cierta concentración para evitar la coagulación de la sílice coloidal, al mezclarse la solución de metasilicato de sodio con la solución de nitrato de magnesio.

SOL FINAL

En todos los casos el procedimiento fue el mismo: la solución de magnesio se mezcló con la sílice coloidal y en seguida se agregó la alúmina coloidal. Por último se agregó la sal en solución donadora del ion cromóforo (Ni^{+2} ó V^{+5}). El sol final se calentó a 70°C con agitación constante hasta la gelación, por un tiempo aproximado de 10 horas.

En la Fig. 2.1, se muestra el esquema de la síntesis y caracterización de los pigmentos cerámicos.

Los geles obtenidos secados a 110°C se les aplicó un tratamiento térmico preliminar (desde 300 hasta 600°C) para la eliminación del material no deseable como agua adsorbida, agua de hidratación, materia orgánica y agua químicamente enlazada. Posteriormente, se hicieron pastillas con los polvos de las muestras y se calcinaron desde 800 hasta 1100°C , durante 3 a 5 horas, para obtener los pigmentos deseados. En el caso de la indialita la temperatura de calcinación fue de 1200°C por 3 horas.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

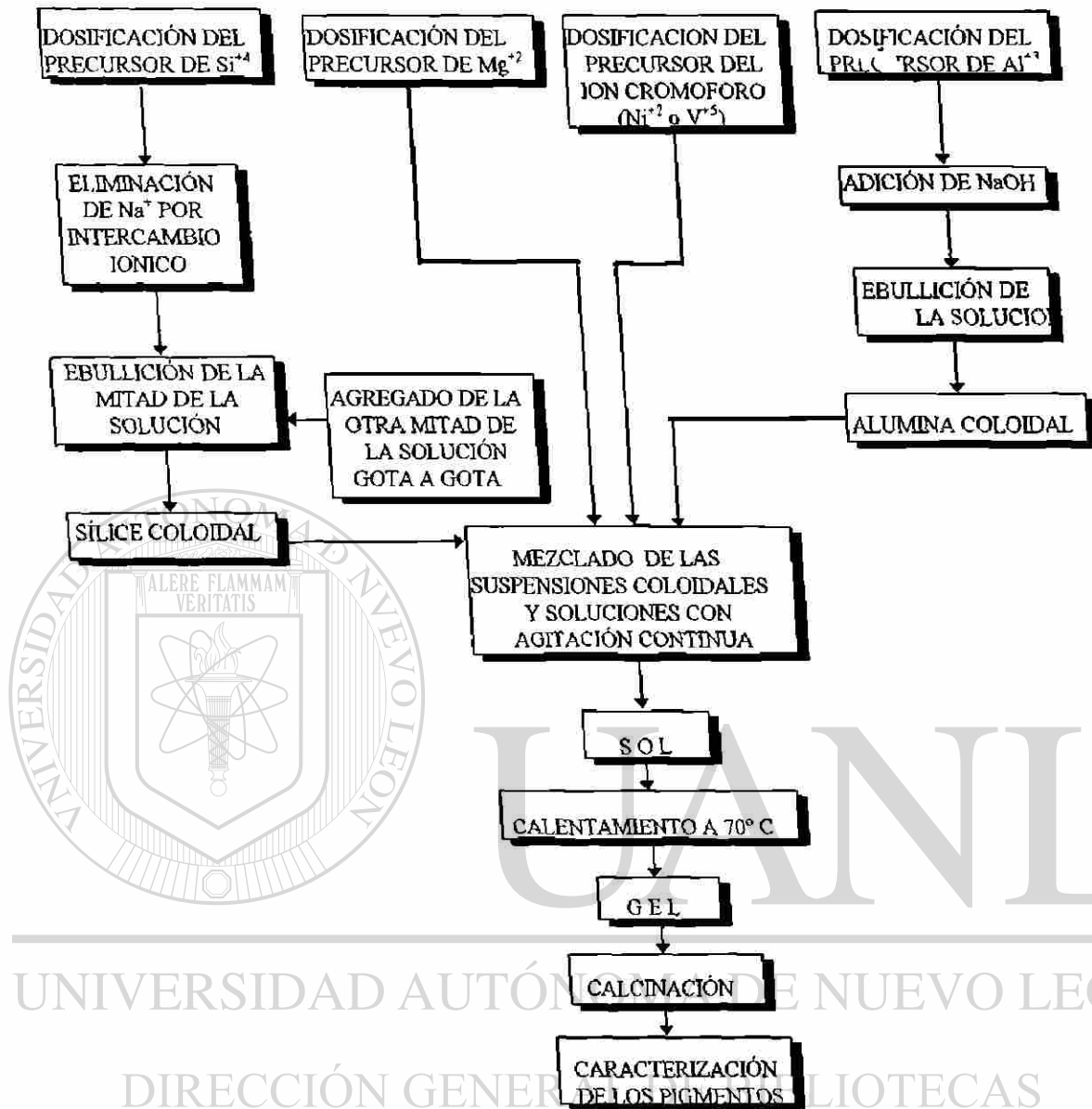


Fig. 2.1 Esquema de síntesis de los pigmentos cerámicos.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS

Para la caracterización de la formación y cristalización de las fases que se forman en las reacciones de síntesis de los diferentes pigmentos, se recurrió a la técnica de difracción de rayos x en polvos, cuyo principio se describe a continuación.

Los rayos x son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda de $\sim 1 \text{ \AA}$ (10^{-10} m), cuyo intervalo se encuentra entre los rayos γ y los rayos ultravioleta en el espectro electromagnético. Los rayos x se generan cuando partículas cargadas de alta energía, como electrones acelerados 30,000 V, colisionan con un material. Los electrones pierden velocidad o se detienen completamente al momento del choque y esta energía perdida se convierte en radiación electromagnética.

Es decir, cuando los electrones acelerados chocan contra un blanco metálico, como el cobre, poseen suficiente energía para ionizar electrones de la capa 1s de este metal (Fig. 2.2) y los electrones de capas externas, como la 2p o 3p “brincan” a la capa 1s para ocupar el sitio vacante, por lo tanto la energía generada en esta transición se desprende en forma de rayos x.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El fenómeno de difracción se produce cuando un haz de energía de longitud de onda, λ , incide en un material a un ángulo θ y es difractado debido a las repulsiones electromagnéticas de los átomos.

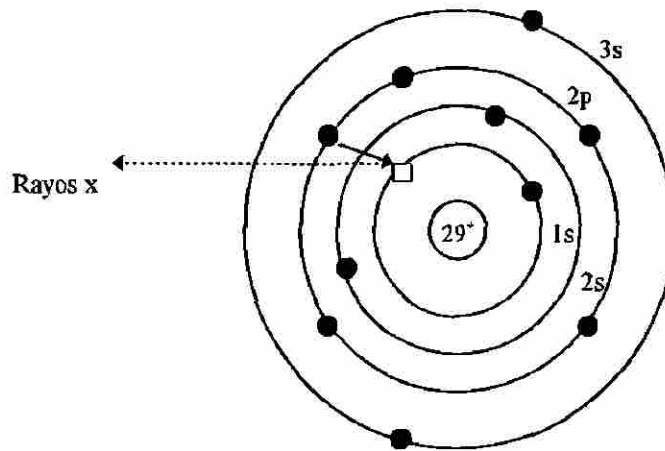


Fig. 2.2 Generación de rayos x. Un electrón de la capa $2p$ “brinca” al espacio vacante generado (□) en el nivel $1s$ y libera energía en forma de rayos x.

Para que se lleve a cabo éste fenómeno, el material a caracterizar debe tener un arreglo atómico cristalino periódico y ordenado, de tal manera que bajo ciertos ángulos de incidencia con respecto al haz de rayos x, los planos de átomos en el sólido produzcan una difracción del haz.

La difracción sólo ocurre cuando, dos trenes de ondas provenientes de dos planos paralelos presentan una diferencia de longitud recorrida exactamente igual a n longitudes de onda, es decir, cuando se cumple la ley de Bragg:

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

la cual se esquematiza en la Fig. 2.3.

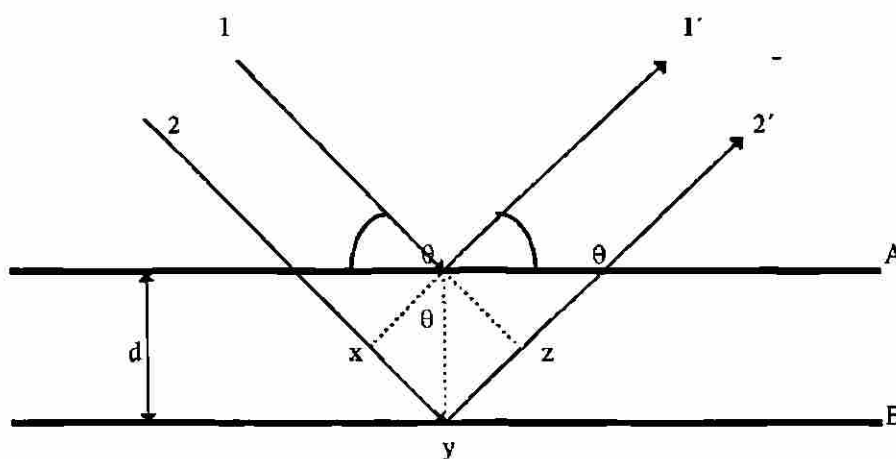


Fig. 2.3 Derivación de la ley de Bragg para difracción de rayos x.

Con la ayuda de la ley de Bragg se puede determinar la distancia interplanar, $d^{(28)}$.

Este método se utilizó para analizar los procesos de las reacciones y para caracterizar e indexar las fases obtenidas. Para ello, se utilizó un difractómetro Siemens D-5000 con radiación monocromática de Cu de $k_{\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ con filtro de Ni y el arreglo de las rejillas de 2.2, 2 y 0.2 mm.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2.2.2 ANÁLISIS TÉRMICO

El análisis térmico permite medir algunas de las propiedades físicas y químicas de los materiales, en función de la temperatura mediante la absorción o liberación de energía en forma de calor. Dichas propiedades pueden ser la pérdida de peso de los materiales, energías de transiciones de fases, entalpía, calor específico, descomposiciones térmicas, fusión etc.

Para este trabajo se utilizó el equipo TA-Instruments modelo SDT-2960, el cual está diseñado para hacer mediciones simultáneas de análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial.

2.2.2.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

La termogravimetría es una técnica para medir el cambio de peso de un material en función de la temperatura y/o del tiempo. Consiste en calentar una muestra del orden de miligramos a una velocidad típica de 1 a 20 °C/min. Las curvas termogravimétricas son características de cada compuesto o sistema, debido a la secuencia de los procesos fisicoquímicos que son función de la estructura y se verifican en determinados intervalos de temperatura. Las variaciones de peso se deben al resultado de la ruptura y/o formación de diversos enlaces físicos y químicos a temperaturas diversas, que producen el desprendimiento de materia volátil o la formación de productos de la reacción más pesados.

2.2.2.2 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA)

Esta es una técnica en la cual la temperatura de la muestra se compara con la temperatura de un material inerte de referencia en función de la temperatura. Cualquier transición de la muestra se observa en un desprendimiento o absorción de energía, presentando una desviación en la curva de temperatura de dicha muestra con respecto a la de referencia. Esta temperatura diferencial (ΔT) graficada en función de la temperatura programada (T), a la que se somete todo el sistema, indica la temperatura en la que ocurre la transición que puede ser de tipo endotérmica o exotérmica⁽³³⁾.

2.2.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR)

La región infrarroja en el espectro electromagnético se extiende desde el extremo rojo, al final del espectro visible, hasta las microondas incluyendo radiaciones de longitudes de onda entre $14,000\text{ cm}^{-1}$ y 20 cm^{-1} . Siendo el intervalo espectral más utilizado la región del infrarrojo medio, que cubre las frecuencias de 200 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

La espectroscopia infrarroja implica movimientos de torsión, flexión, rotación y vibración de los átomos de una molécula. Al interactuar con la radiación infrarroja, algunas porciones de la radiación incidente se absorben a determinadas λ . La multiplicidad de las vibraciones generan un espectro de absorción altamente complejo, que depende de las características de los grupos funcionales que constituyen la molécula y de la configuración total de los átomos.

Esto se puede explicar si imaginamos una molécula formada de esferas, en donde sus enlaces están representados por pequeños resortes. Si el modelo se suspende en el espacio y se golpea, las esferas se moverán en forma aparentemente caótica. En cambio, si el modelo vibratorio se observa con una luz intermitente de frecuencia variable, existirán determinadas frecuencias luminosas con respecto a las cuales las esferas parecen permanecer estacionarias. Este es el principio básico de la espectroscopia infrarroja⁽³²⁾.

Esta técnica se utilizó para saber el grado de pérdida de materiales volátiles como agua, materia orgánica, nitratos y amoníaco. Las mediciones se llevaron a cabo en el equipo Perkin Elmer, FT-IR Spectrometer, Paragon, 1000 PC.

2.2.4 ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA EN PLASMA

En los métodos espectrométricos de emisión atómica en plasma la muestra se introduce en una fuente de plasma, donde se evapora y disocia en iones y átomos libres, y se añade una cantidad de energía adicional para excitar a estos iones y átomos a estados de energía más elevados. Así, la celda de plasma es una fuente de atomización y de excitación. Un plasma es un gas parcialmente ionizado que permanece microscópicamente neutral y es buen conductor de la electricidad. La elevada temperatura del plasma y la disociación de la muestra a analizar en iones y átomos, son producidos por las colisiones con otras partículas, principalmente con electrones libres. El estado excitado es inestable y el ion o átomo pierde su exceso de energía por la colisión con otras partículas. La radiación resultante se denomina emisión espontánea de radiación. La longitud de onda de la línea de emisión, es característico del elemento presente en el plasma de la muestra. La detección de la radiación en particular puede aplicarse al análisis cuantitativo de los elementos que se analizan. Para estas mediciones se utilizó el equipo Plasma ICP, Modelo IRIS, Thermojarrel Ash, Método de emisión de plasma⁽³³⁾.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2.2.5 ESPECTROFOTOMETRÍA VISIBLE (COLORIMETRÍA)

Uno de los métodos para determinar el color en la cerámica, es la espectrofotometría visible. Una de la aplicación más común de la reflectancia difusa es la medición del color. Para propósitos cuantitativos, el color puede representarse en términos de un conjunto de tres números L^* , a^* , b^* .

El espacio del color CIELAB está basado en el concepto descrito en la Fig. 2.4, en donde el eje rojo-verde está designado para a^* ; los valores positivos indican un tono rojo y los negativos indican un tono verde. De la misma manera

el eje amarillo-azul está denominado como b^* ; los valores positivos corresponden a un tono amarillo y los negativos a un tono azul. La escala asignada para L^* , representa el eje blanco-negro⁽²³⁾.

Con estas escalas se pueden representar los colores por su posición, en un sistema de tres coordenadas como se puede observar en la Fig. 2.5. La reflectancia, es el porcentaje de luz reflejada por la muestra con respecto a la reflejada por un patrón estándar. El término L^* mide la blancura y es el eje vertical en un diagrama rectangular, así como a^* y b^* son coordenadas de cromaticidad.

Las curvas de reflectancia de materiales coloridos son similares a las curvas de transmitancia, Fig. 2.5 :

- Una muestra perfectamente blanca refleja toda la luz y su curva sería una línea horizontal al 100%.
- Una muestra que en teoría fuera un negro perfecto, absorbería toda la luz y su curva sería una línea horizontal en cero.
- Un gris neutro daría una línea horizontal con su posición, dependiendo de la intensidad del color⁽³²⁾.

Las mediciones se llevaron a cabo en un equipo de espectrofotometría visible Macbeth Color-Eye 7000-A Spectrophotometer.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

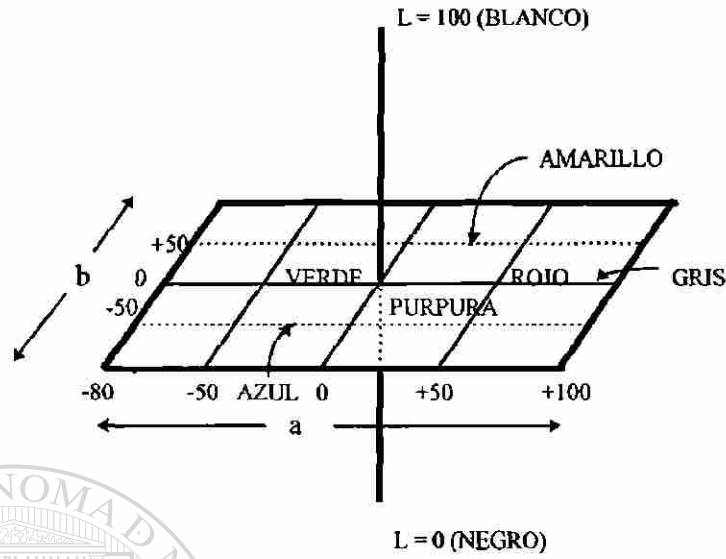


Fig. 2.4 Sistema de tres coordenadas para la representación de los colores.

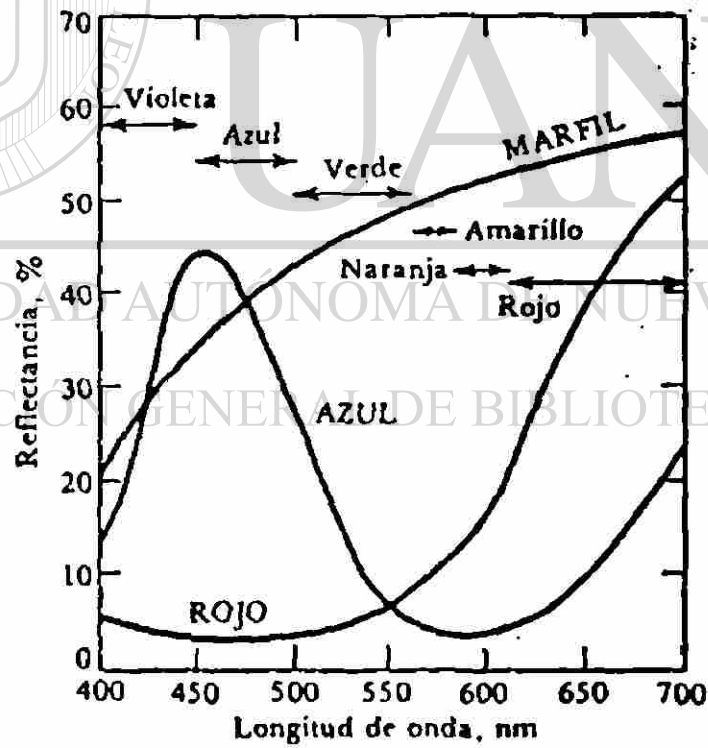
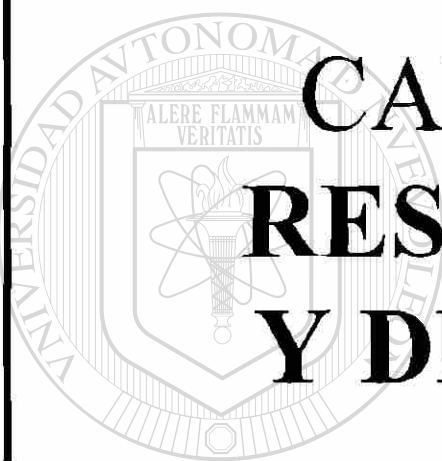


Fig. 2.5 Curvas de reflectancia espectral para colores seleccionados.



CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

3.1 SÍNTESIS DE PIGMENTOS

El método de síntesis de la fase matriz (indialita) por vía sol-gel utilizado fue según Cirjakovic, Milonjic, y Kostic-Gvozdenovic⁽²⁴⁾, aunque las condiciones de la síntesis como es el pH y tiempos de ebullición de los soles no fueron publicadas. Es por lo anterior, que fue necesario probar diversos pH y tiempos de ebullición hasta llegar a las condiciones ideales para obtener los resultados óptimos en lo que se refiere a la pureza, a los tiempos y/o temperaturas de síntesis.

El diagrama para este primer método de síntesis es el que se esquematiza en el capítulo 2, (Fig. 2.1). Debido a los problemas que se presentaron en relación a los tiempos largos para la formación de soles, se probó un segundo método en donde se modificaron ciertas condiciones en esta etapa, para disminuir el tiempo y aumentar pureza en el producto terminado. Estas variaciones consisten en trabajar con sales precursoras en solución utilizando agua como solvente, en vez de utilizar soles de silicio y aluminio, y la solución de magnesio, es decir:

PRIMER MÉTODO SEGUN REFERENCIA⁽²⁴⁾:

Sol de silicio
Sol de aluminio
Sal de magnesio en solución

SEGUNDO MÉTODO MODIFICADO EN
ESTE TRABAJO:

Sal de silicio en solución
Sal de aluminio en solución
Sal de magnesio en solución

Además de las soluciones anteriores, se utilizó la sal precursora del ion cromóforo en solución (para ambos casos de níquel y vanadio) para dar lugar a la formación de la mezcla final.

El diagrama para este segundo método de síntesis es el que se esquematiza en la Fig. 3.1.

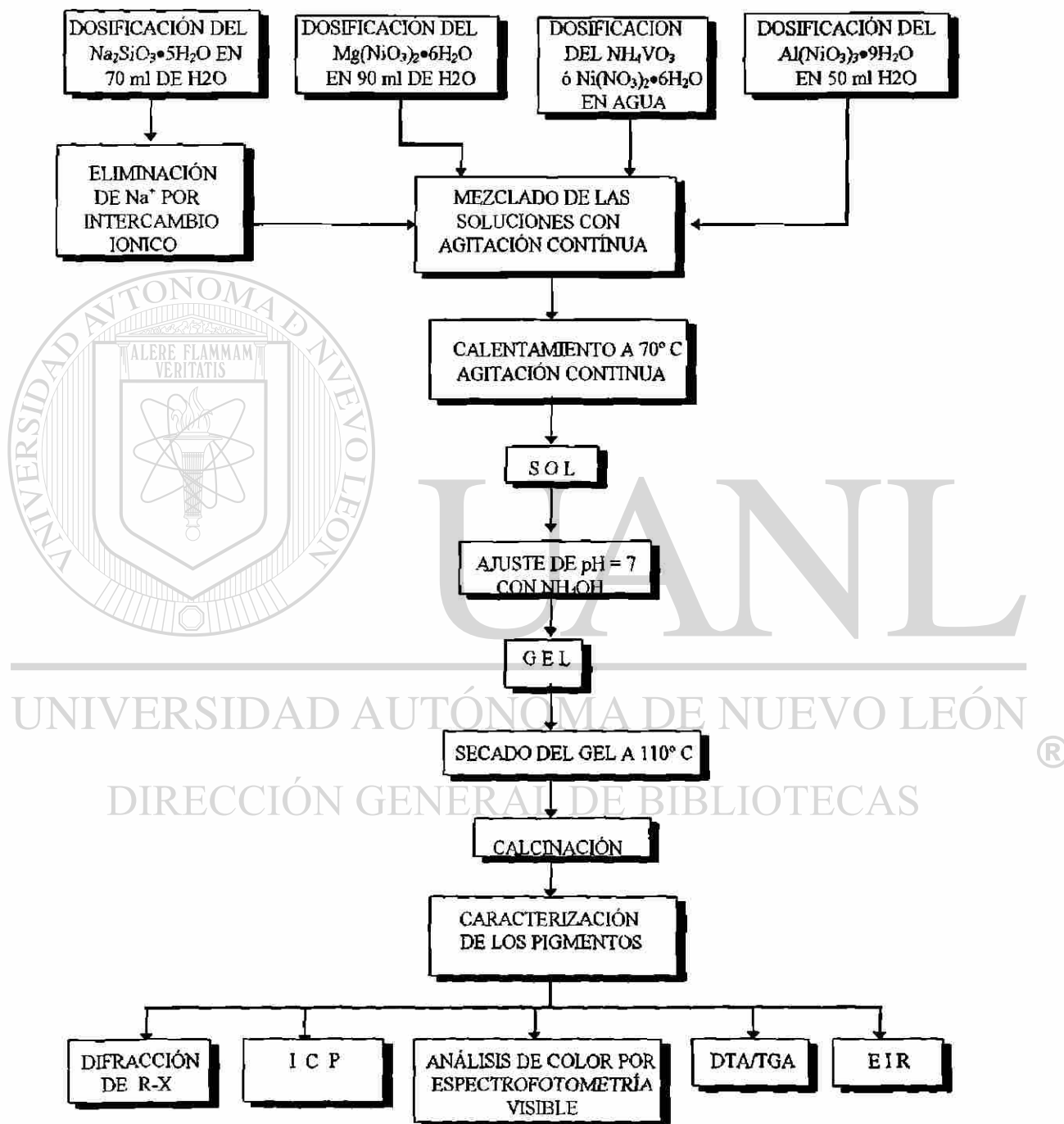


Fig. 3.1 Segundo esquema de síntesis y caracterización de pigmentos cerámicos.

La ventaja de utilizar estos dos métodos de síntesis, es que las sales utilizadas son totalmente solubles en agua a temperatura ambiente y favorecen una interacción más íntima entre los átomos que conforman al pigmento, debido a que el tamaño de las partículas en las soluciones están a nivel iónico. En el caso de la sal precursora de vanadio, la disolución se realizó en agua a 70 °C para su solubilización y posteriormente se agregó a la mezcla final.

Una vez que las sales precursoras estuvieron en solución, se mezclaron siempre en el mismo orden según Cirjakovic, Milonjic, y Kostic-Gvozdencovic⁽²⁴⁾: la solución de magnesio se agrega a la solución de silicio; posteriormente se añade la solución de aluminio y finalmente, la solución de níquel ó vanadio.

A la mezcla final se le sometió a un tratamiento térmico con agitación constante para favorecer la formación del sol, teniendo cuidado de no exceder la temperatura de 70-75 °C y evitar un aumento excesivo en el tamaño de partícula. Durante el calentamiento, el pH inicial de 3 se llevó a pH de 7 con NH₄OH, para provocar la desestabilización del sistema y evitar al mismo tiempo la precipitación de la fase sólida. Posteriormente, y debido al tratamiento térmico, se eliminó el agua en exceso por evaporación, para dar lugar a la gelación.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

3.2 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS

3.2.1 FASE MATRIZ

Para el caso de la fase matriz (fase sin ion cromóforo), los resultados por rayos x (Fig. 3.2), mostraron la presencia de indialita ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) como fase mayoritaria, y pequeñas cantidades de espinela de magnesio, $MgAl_2O_4$, aproximadamente 8.7%. Este valor se obtuvo del análisis semicuantitativo al comparar el pico principal de la indialita con el pico principal de la espinela de los difractogramas registrados. Este porcentaje de la espinela fue el mejor, ya que

en otras síntesis realizadas se obtuvieron síntesis más elevadas (15 a 20%), incluso se detectó la presencia de cristobalita (SiO_2) y/o forsterita (Mg_2SiO_4). La temperatura a la cual se calcinaron los geles de la fase matriz fue inicialmente de 800°C , y las fases eran completamente amorfas. Posteriormente se elevó a 1200°C durante 3 horas, que fueron las condiciones óptimas a los cuales la fase matriz aparece totalmente cristalina y de color blanca.

Los resultados obtenidos en este trabajo superan a los reportados por Cirjakovic, Milonjic, y Kostic-Gvozdencovic⁽²⁴⁾, ya estos investigadores no lograron sintetizar a la indialita en forma pura, sino que obtuvieron fases adicionales como la clinoenstatita, enstatita, espinela de magnesio y cristobalita.

Los parámetros de celda para la indialita se calcularon con el apoyo del programa computacional AFFMA⁽³⁴⁾, utilizando NaCl como estándar interno, a una velocidad de registro de 0.01° , un tiempo de paso de 6 segundos y un intervalo de campo de difracción de 5 a $70 (2\theta)$. Los resultados de la fase matriz sintetizada comparada con la fase matriz reportada⁽³⁵⁾, son los presentados en la

Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Parámetros de celda de la indialita.

FASE MATRIZ (INDIALITA)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)
SEGUN REFERENCIA ⁽³⁵⁾	9.8	9.8	9.345	773.08
SINTETIZADA EN ESTE TRABAJO	9.7859 (0.00122)	9.7859 (0.00122)	9.3463 (0.00157)	775.13 (0.21796)

En la Fig. 3.2, se muestra en la parte superior el difractograma, la fase matriz obtenida y en la parte inferior se presenta el patrón de difracción de la indialita.

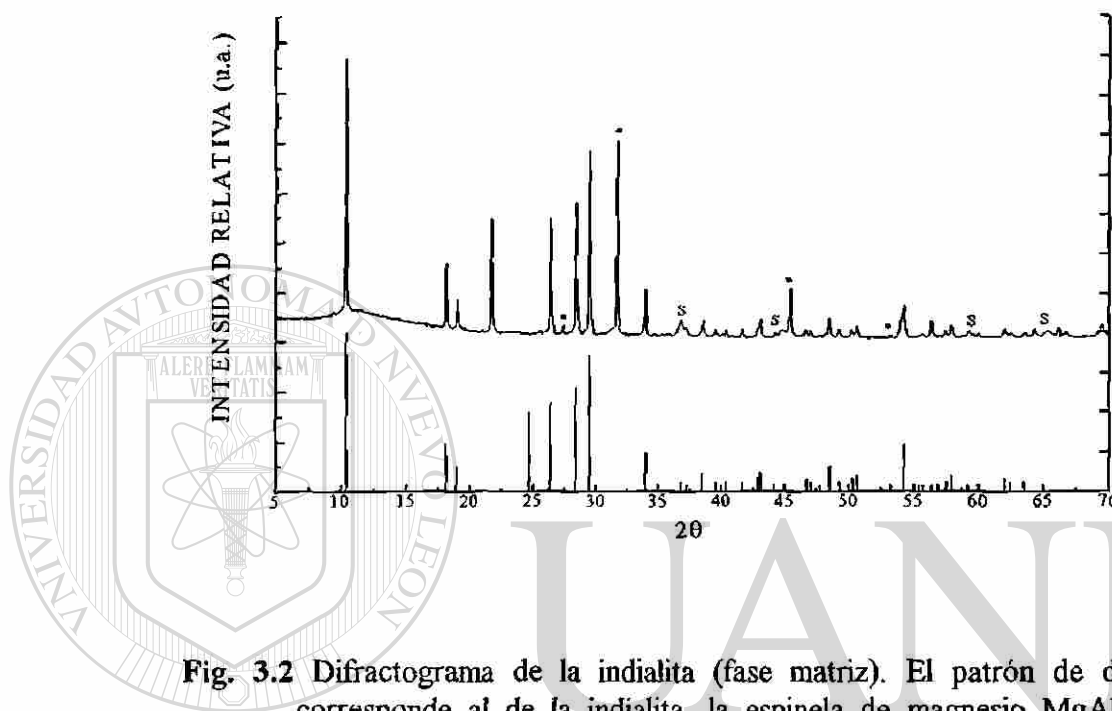


Fig. 3.2 Difractograma de la indialita (fase matriz). El patrón de difracción corresponde al de la indialita, la espinela de magnesio $MgAl_2O_4$ está marcada como (S) y el (*) es el NaCl utilizado para su indexación.

3.2.2 PIGMENTOS INDIALITA- V_2O_5

Los pigmentos indialita- V_2O_5 sintetizados fueron obtenidos de geles previamente secos a $110^\circ C$ y pretratados a $500^\circ C$ para la eliminación de materia volátil como agua, amoníaco, nitratos y materia orgánica; posteriormente se calcinaron desde $800^\circ C$ hasta $1250^\circ C$ durante 5 horas. Las composiciones de los pigmentos variaron desde 1 hasta 40% en peso de V_2O_5 . Los resultados por difracción de rayos x de las fases presentes a 900 , 1000 y $1100^\circ C$ por 5 horas se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Fases presentes en pigmentos indialita-V₂O₅.

% V ₂ O ₅	FASES PRESENTES T = 900 °C	FASES PRESENTES T = 1000 °C	FASES PRESENTES T = 1100 °C
1	L + A	S + F	I _{ss}
2.5	A + M + I _{ss,c}	I _{ss}	I _{ss} + R
4	I _{ss} + A + M	I _{ss}	I _{ss} + R
5	I _{ss}	I _{ss} + R _c	I _{ss} + R
10	I _{ss} + R	I _{ss} + R + C _t	I _{ss} + R + C
15	I _{ss} + R	I _{ss} + R + C _t	I _{ss} + R + C + M _c
20	I _{ss} + R	I _{ss} + R + C + M _c	I _{ss} + R + C + M _t
25	I _{ss} + R	I _{ss} + R + C + M _t	I _{ss} + R + C + M _t
26	I _{ss} + R + C _c	I _{ss} + R + C + M	I _{ss} + R + C + M _t
27	I _{ss} + R + C	I _{ss} + R + C + M	I _{ss} + R + C + M _t
28	I _{ss} + R + C + M	I _{ss} + R + C + M	I _{ss} + R + C + M _t
30	I _{ss} + R + C + M	I _{ss} + R + C + M	I _{ss} + R + C + M _t
40	I _{ss} + R + C + M	I _{ss} + R + C + M + T	I _{ss} + R + C + M _t + T

La nomenclatura utilizada en la Tabla 3.2 se muestra en las siguientes Tablas 3.3 y 3.4.

Tabla 3.3 Nomenclatura de las fases presentes en los pigmentos indialita-V₂O₅.

NOMBRE	FÓRMULA	SÍMBOLO UTILIZADO
Indialita	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	I
Cordierita	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	C
No especificada	MgAl ₂ Si ₄ O ₁₂	A
Cristobalita	SiO ₂	R
Espinela de magnesio	MgAl ₂ O ₄	S
Mullita	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	M
Clinoenstatita	MgSiO ₃	L
Enstatita	MgSiO ₃	T
Espinela de níquel	NiAl ₂ O ₄	N
Forsterita	Mg ₂ SiO ₄	F

Tabla 3.4 Nomenclatura de los subíndices de las fases presentes en los pigmentos indialita- V_2O_5 .

ABREVIATURAS DE SUBINDICES
ss = solución sólida
t = trazas
c = inicia la cristalización

Se encontró en el pigmento indialita- V_2O_5 que conforme aumenta el contenido del ion cromóforo, la temperatura de cristalización de la fase disminuye, lo cual quiere decir que el V_2O_5 actúa como un mineralizador, ya que al añadirlo a la fase matriz favorece la cristalización de la fase final. En otras palabras, el mineralizador, que en este caso es el vanadio, incrementa la solubilidad de los componentes de la indialita. Un mineralizador también se le conoce como fundente⁽²⁸⁾.

A mayor concentración de vanadio se observó la transición polimórfica de la indialita a la cordierita. La presencia de este polimorfo se aprecia desde el 27% en peso de V_2O_5 a 900°C y desde el 10% a 1000 y 1100°C. En la figura 3.3, se observan los difractogramas de 28 y 30% en peso de V_2O_5 en donde se puede apreciar a ángulos mayores de 2θ (50° en adelante), la formación de cordierita (ver Anexo C).

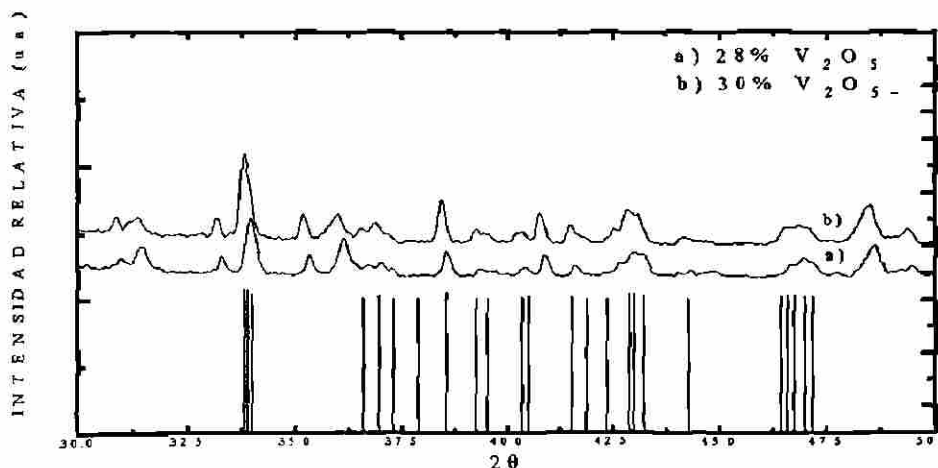


Fig. 3.3 Difractogramas de los pigmentos indialita- V_2O_5 con 28 y 30% en peso de V_2O_5 en donde se observa la formación de la cordierita (patrón de difracción).

En la Fig. 3.4 se muestra la variación de la temperatura con el %peso de V_2O_5 , donde se observa que el comportamiento de la temperatura de cristalización de los pigmentos indialita- V_2O_5 que disminuye hasta 300 y 400°C, dependiendo de la composición del pigmento.

Los pigmentos indialita- V_2O_5 sintetizados presentan un color amarillo cuya intensidad de tono depende de la composición de cada pigmento. Es probable que el vanadio se encuentre en la estructura de la indialita con una valencia (V) que es el color típico del vanadio con este estado de oxidación^(29,36,37). Sin embargo, el contacto con la atmósfera los colores amarillos cambian hacia los tonos verdes. El vanadio con estado de oxidación (IV), presenta una coloración azul, por consiguiente, y es probable que el color verde sea un producto de la mezcla de vanadio (IV) y (V), y que el vanadio contenido en la estructura de la indialita sufre una reducción⁽³⁶⁾. Para comprobarlo, será necesario realizar estudios de espectroscopía de UV y

mediciones de propiedades paramagnéticas para determinar el estado de oxidación del vanadio en la estructura.

El tiempo aproximado en el cual sufre esta transición progresiva del color fué a partir de 8 semanas de haber sintetizado los pigmentos.

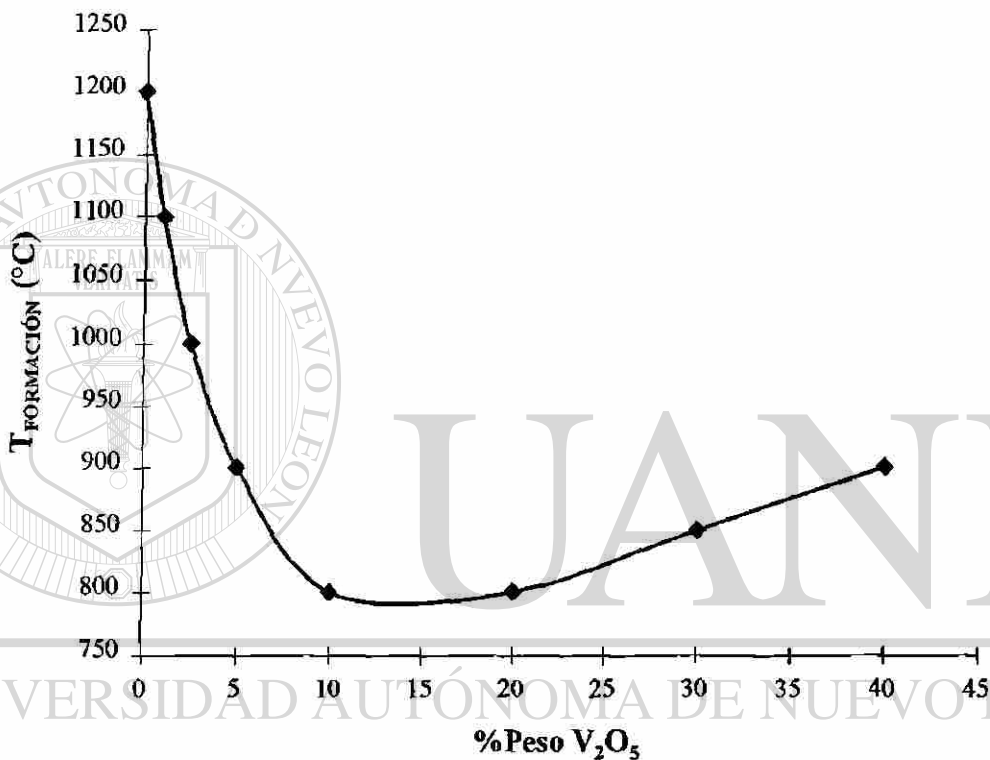


Fig. 3.4 Gráfico de temperatura de formación de los pigmentos indialita- V_2O_5 comprendidos en el rango de 1 a 40% en peso de V_2O_5 , con un tiempo de calcinación de las muestras de 5 horas.

3.2.2.1 SOLUCION SOLIDA INDIALITA- V_2O_5

Se observó la formación de una solución sólida en el sistema indialita- V_2O_5 comprendida en un intervalo de composiciones de 0 a 5% en peso de V_2O_5 ; a mayor cantidad de vanadio se presenta la cristobalita, SiO_2 . La fase

obtenida (Tabla 3.2), es la indialita en solución sólida, ya que no presenta ningún cambio en el tipo de simetría hexagonal, ni existen otras fases adicionales a la indialita. El desfaseamiento de las posiciones en las distancias interplanares de la indialita sintetizada en relación con la indialita reportada, en las diversas composiciones estudiadas, son ligeramente perceptibles y se muestran en la Tabla 3.5. Para realizar estas mediciones se consideró el máximo de la reflexión $hkl = (224)$, que se encuentra a ángulos 2θ elevados, observando una mejor separación entre las líneas del valor teórico y el experimental.

En la Fig. 3.5 se presenta el desfaseamiento de las posiciones de la reflexión (224) para la indialita, 2.5% y 5% en peso de V_2O_5 . La línea vertical corresponde al valor 2θ según el patrón de difracción de la indialita⁽³⁵⁾. Se observa que con el aumento en el contenido del ion cromóforo (V), el máximo se aleja hacia la izquierda del valor teórico.

Tabla 3.5 Desplazamiento de las posiciones en los difractogramas de los pigmentos indialita- V_2O_5 , para la distancia interplanar $hkl = (224)$.

FASE	2θ
INDIALITA REPORTADA ⁽³⁴⁾	54.294
INDIALITA SINTETIZADA	54.259
1% V_2O_5	54.242
2.5% V_2O_5	54.232
4% V_2O_5	54.23
5% V_2O_5	54.223

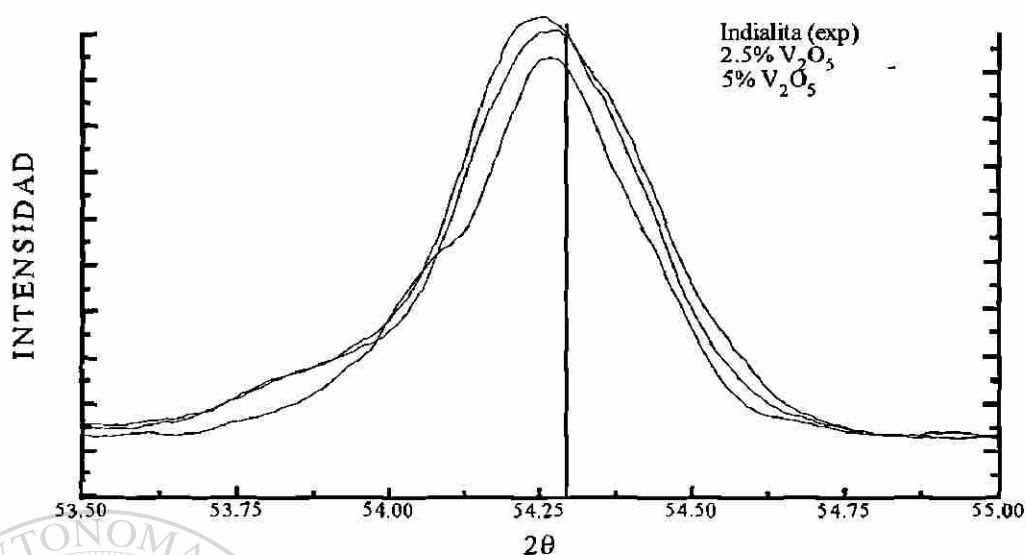


Fig. 3.5 Desfasamiento de las posiciones de la reflexión (224) de las fases comprendidas dentro de la solución sólida de los pigmentos indialita-V₂O₅. En orden ascendente en intensidades : indialita (exp), 2.5 y 5% en peso de V₂O₅.

Los resultados por difracción de rayos x, no muestran la presencia de fases conteniendo vanadio, excepto a altas concentraciones de 30 y 40% en peso de V₂O₅, en donde apenas son perceptibles la presencia de trazas de vanadato de magnesio, Mg₂V₂O₇. Por lo tanto, a bajas concentraciones de vanadio al mezclarlo con la indialita, se forma una solución sólida que probablemente sea intersticial y el V⁺⁵ prefiera entrar en los huecos octaédricos de la estructura de la indialita⁽³⁶⁾. Sin embargo, será necesario realizar otros estudios como espectroscopía UV, rayos x en monocristal ó microscopía electrónica Mossbauer para determinar la presencia y posición del vanadio (V) en la solución sólida.

i) TEMPERATURA DE FORMACION Y ESTABILIDAD DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA

Las temperaturas a las cuales se forman la indialita y los pigmentos comprendidos dentro de la solución sólida, 1, 2.5, 4 y 5% en peso de V_2O_5 , son las que se observan con detalle en la Fig. 3.6. Se puede ver que la temperatura de cristalización de la indialita es de 1200°C , calcinada durante 3 horas, y a pequeñas concentraciones de vanadio (5%), ésta disminuye la cristalización en 300°C . Los pigmentos sintetizados fueron calcinados durante 5 horas, ya que a menor tiempo las fases no alcanzaron la cristalinidad total. Los colores observados en la solución sólida van desde el blanco (el color de la indialita), hasta el amarillo, con un aumento en la tonalidad al aumentar el contenido de V_2O_5 .

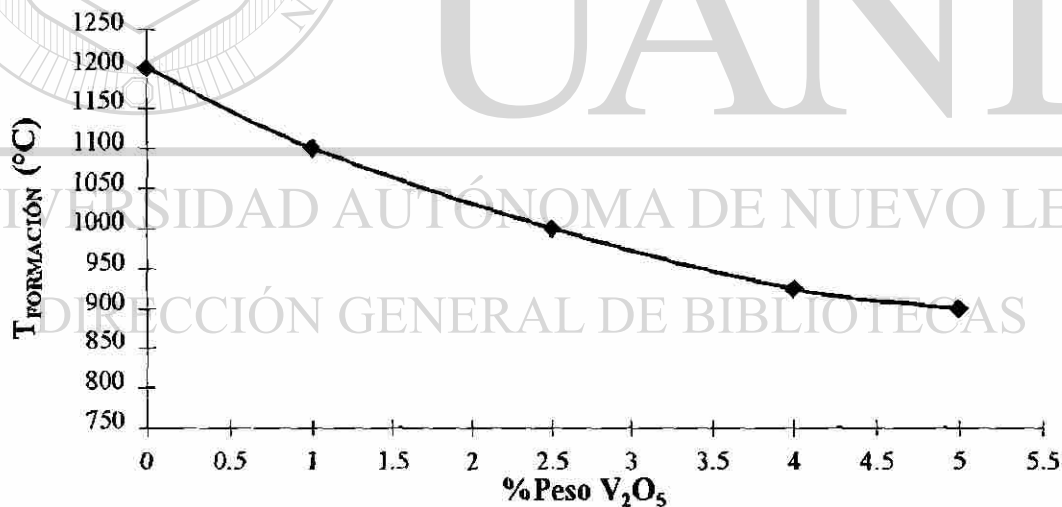


Fig. 3.6 Gráfico de temperatura de formación de los pigmentos comprendidos dentro de la solución sólida, con un tiempo de calcinación de 5 horas.

1020120852

En la Fig. 3.7 se presentan los difractogramas de la indialita y de la solución sólida, para observar la similitud entre los difractogramas y el patrón de difracción reportado de la indialita⁽³⁵⁾.

Para medir la estabilidad de la solución sólida, se hicieron pastillas para lograr un mejor control en el peso de la muestra, se pesaron y se calcinaron a 800°C durante 48 horas a la temperatura de formación de cada composición y, posteriormente, se pesaron nuevamente después del calcinado, para confirmar la posible pérdida en peso y el cambio de color. Las temperaturas de estabilidad de los pigmentos obtenidos dentro de la solución sólida, van desde la temperatura de formación de cada uno de ellos hasta 1150°C por 5 horas, temperatura a la cual el vanadio comienza a volatilizarse obteniéndose una pérdida en el peso de las pastillas. Además después del tratamiento a esta temperatura, se observó la pérdida en la tonalidad amarilla, tornándose casi de color blanco, sobretodo, en los pigmentos de bajas concentraciones de V₂O₅.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



t

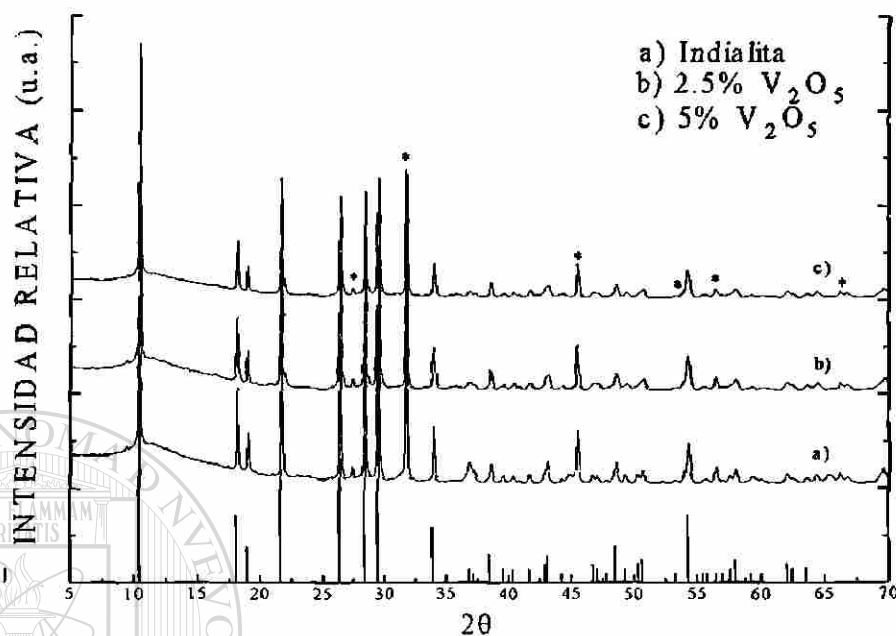


Fig. 3.7 Difractogramas de las fases indialita, 1, 2.5, 4 y 5% en peso de V_2O_5 . El patrón de difracción corresponde al de la indialita y los (*) marcados indican el NaCl utilizado como estándar interno.

ii) PARÁMETROS DE CELDA

Los valores obtenidos de los parámetros de celda de las soluciones sólidas así como el volumen de la celda, están dados en la Tabla 3.6 y en la Fig. 3.8, donde se observa su comportamiento con respecto al aumento en el peso de V_2O_5 . En la Fig. 3.9 se muestra el comportamiento del volumen con el % en peso del V_2O_5 .

Tabla 3.6 Parámetros de celda de las fases indialita- V_2O_5 contenidas dentro de la solución sólida.

FASE	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)
INDIALITA REPORTADA ⁽³⁹⁾	9.8	9.8	9.345	773.08
INDIALITA EXPERIMENTAL	9.7859 (0.00122)	9.7859 (0.00122)	9.3463 (0.00157)	775.130 (0.2178)
1% V_2O_5	9.7743 (0.00147)	9.7743 (0.00147)	9.3513 (0.00185)	775.700 (0.2595)
2.5% V_2O_5	9.7763 (0.00152)	9.7763 (0.00152)	9.3531 (0.00192)	774.107 (0.2689)
4% V_2O_5	9.7754 (0.00114)	9.7754 (0.00114)	9.3567 (0.00132)	774.320 (0.19405)
5% V_2O_5	9.7788 (0.00153)	9.7788 (0.00153)	9.3591 (0.00194)	775.070 (0.27134)

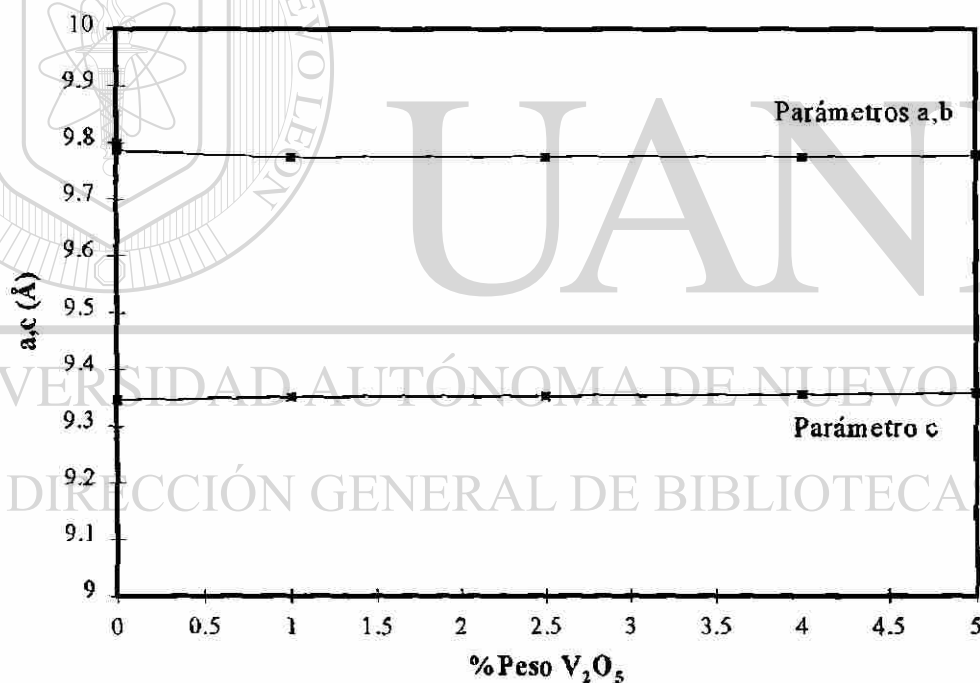


Fig. 3.8 Comportamiento de los parámetros de celda a, c, con respecto al % peso de V_2O_5 .

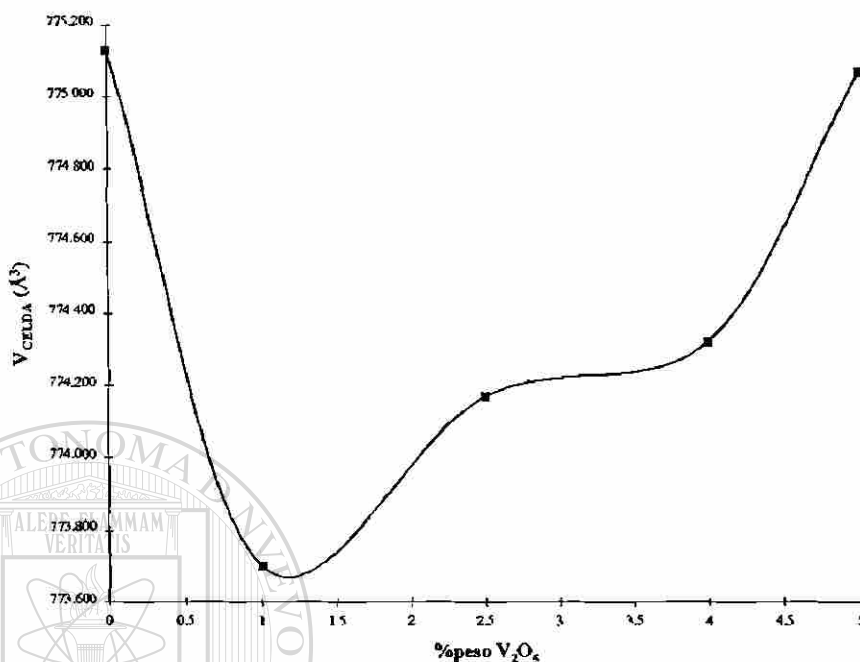


Fig. 3.9 Comportamiento del volumen de la celda con respecto al aumento en el % peso de V_2O_5 .

La variación en los parámetros de la celda unitaria de la solución sólida indialita- V_2O_5 , presenta un pequeño incremento en el eje c mientras que en los ejes a,b, muestra una disminución en relación a la celda de la indialita reportada, aunque los valores se mantienen relativamente constantes. Este efecto se puede apreciar en los valores del volumen de la celda, esto es, al añadir pequeñas concentraciones de ion cromóforo (vanadio) disminuye el volumen y posteriormente muestra un aumento constante hasta alcanzar el valor de la indialita en el límite de la solución sólida, probablemente debido a la formación y/o descomposición de la solución sólida en otras fases.

iii) TAMAÑO DE CRISTALITO

Se calculó el tamaño del cristalito en las fases comprendidas dentro de la solución sólida indialita-V₂O₅, según las fórmulas de Scherrer y Warren, para determinar el tamaño del cristalito de los pigmentos sintetizados. La fórmula de Scherrer para la medición de tamaño de cristalito es la siguiente:

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

donde *t* es el tamaño del cristalito (en Å), λ es la longitud de onda y θ_B es el ángulo de Bragg. La amplitud, *B*, se obtiene midiendo el ancho en la semialtura para el pico de la fase problema, *B_M*, como para el del patrón estándar interno *B_S*, (NaCl), mezclado con la muestra problema, según la fórmula de Warren:

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

donde *B_M*² y *B_S*² se miden en radianes y deben seleccionarse aquellas que se encuentran a distancias interplanares cercanas⁽²⁹⁾.

Los resultados se presentan en las Tablas 3.7 y 3.8 en donde los cálculos se realizaron para los máximos de difracción con un *hkl* (212) y (211); para ambos casos se utilizó la distancia interplanar (200) del NaCl.

Tabla 3.7. Tamaño de cristalito de las fases comprendidas dentro de la solución sólida con *hkl*_{FASE} = (212) (33.939 2θ) y *hkl*_{NaCl} = (200).

FASE	2θ _B	2θ _{NaCl}	θ _B	B _{FASE} (°)	B _{NaCl} (°)	t (Å)	t (nm)
INDIALITA SINTETIZADA	33.926	31.707	16.963	0.1771	0.1534	939.185	93.9185
1% V ₂ O ₅	33.940	31.719	16.970	0.2177	0.1436	508.024	50.8024
2.5% V ₂ O ₅	33.929	31.708	16.965	0.2423	0.1746	432.576	43.2576
4% V ₂ O ₅	33.936	31.693	16.968	0.2182	0.1481	518.734	51.8734
5% V ₂ O ₅	33.920	31.701	16.960	0.2202	0.1474	508.101	50.8101

Tabla 3.8 Tamaño de cristalito de las fases comprendidas dentro de la solución sólida con $hkl_{FASE} = (211)$ ($29.484 \ 2\theta$) y $hkl_{NaCl} = (200)$.

FASE	$2\theta_B$	$2\theta_{NaCl}$	θ_B	$B_{FASE} (\circ)$	$B_{NaCl} (\circ)$	$t (\text{Å})$	$t (\text{nm})$
INDIALITA SINTETIZADA	29.475	31.707	14.738	0.1599	0.1534	1821.730	182.1730
1% V_2O_5	29.496	31.719	14.748	0.2035	0.1536	570.166	57.0166
2.5% V_2O_5	29.492	31.708	14.746	0.2509	0.1476	405.204	40.5204
4% V_2O_5	29.501	31.693	14.751	0.2103	0.1481	550.640	55.0640
5% V_2O_5	29.483	31.701	14.742	0.2200	0.1474	503.374	50.3374

Se puede observar en las tablas 3.7 y 3.8 que la incorporación del vanadio provoca una reducción en el tamaño de cristalito en la indialita manteniendo un valor relativamente constante de 50 nm. La indialita sintetizada es 2-3 veces mayor, 180 nm, en relación a los pigmentos de la solución sólida.

3.2.3 PIGMENTOS INDIALITA-NiO

Los pigmentos indialita-NiO, se obtuvieron a partir de geles secados a una temperatura de 110°C, pretratados térmicamente a 500°C para la eliminación de material volátil como agua, nitratos, amoníaco y materia orgánica, y se calcinaron desde 1100 hasta 1300°C.

Para todos los casos, las fases cristalinas se obtuvieron desde 1200°C. Se observa a partir del análisis por difracción de rayos x que a temperaturas más elevadas, la intensidad de los picos de las fases $MgAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$, indialita, Mg_2SiO_4 o cristobalita aumentan sin la formación de fases adicionales.

Las fases detectadas por difracción de rayos x de los pigmentos de 5, 10, 15 y 20% en peso de NiO a 1200 y 1250°C, se presentan en la Tabla 3.9 y su nomenclatura correspondiente se especificó en la Tabla 3.3.

En estos pigmentos no se encontró la presencia de solución sólida, ya que para cada composición, las fases que se generan son diferentes. La fase mayoritaria a bajas concentraciones de níquel es la fase ternaria indialita; en el caso del pigmento con 5% en peso de NiO, no se observó la formación de la indialita ya que a la temperatura de trabajo ocurrió la fusión de la muestra, indicando que se encuentra en un mínimo de temperatura; por lo tanto, es necesario estudiarlo a temperaturas menores de 1200°C. Los difractogramas de las fases calcinadas a una temperatura de 1250 °C por 3 horas, se presentan en las Fig. 3.10, 3.11, 3.12 y 3.13.

Tabla 3.9 Fases presentes en pigmentos indialita-NiO.

% NiO	FASES PRESENTES T = 1200 °C	FASES PRESENTES T = 1250 °C
2	NO MEDIDAS	(*) I + N + S + R
5	N + S + F	N + S + F
10	I + N + S + F + R	I + N + S + F
15	N + S + F	N + S + F
20	N + S + F + R	N + S + F + R

* Fases presentes a 1270 °C.

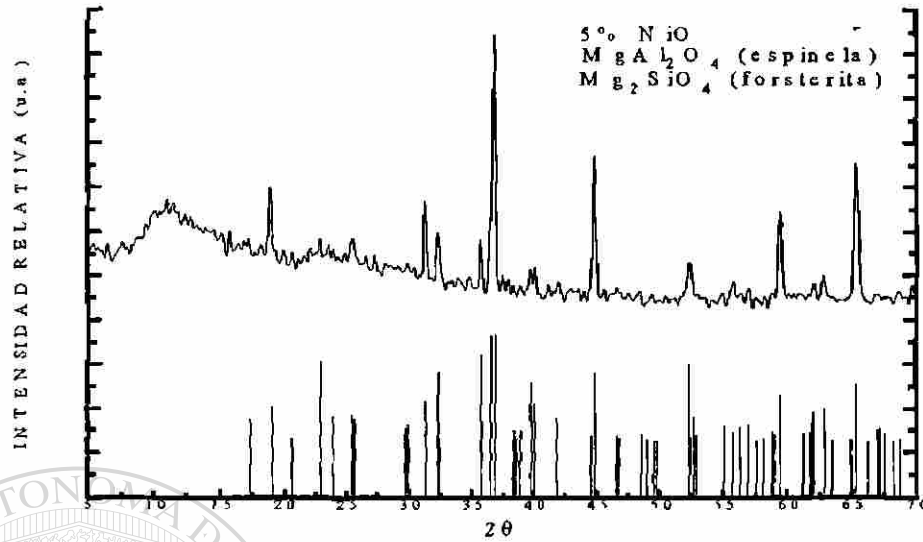


Fig. 3.10 Difractograma del pigmento indialita-NiO con 5% en peso de NiO, calcinado a 1250°C por 3 horas.

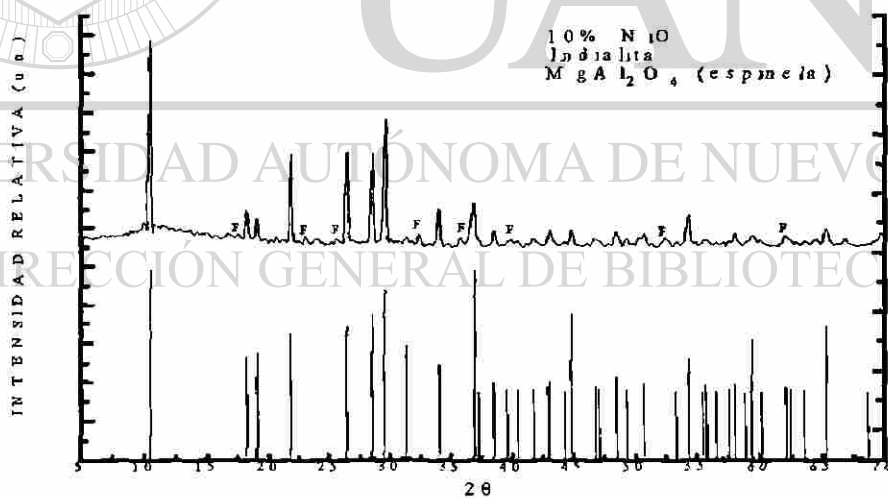


Fig. 3.11 Difractograma del pigmento indialita-NiO con 10% en peso de NiO, calcinado a 1250°C por 3 horas. La fase F pertenece a Mg₂SiO₄ (forsterita).

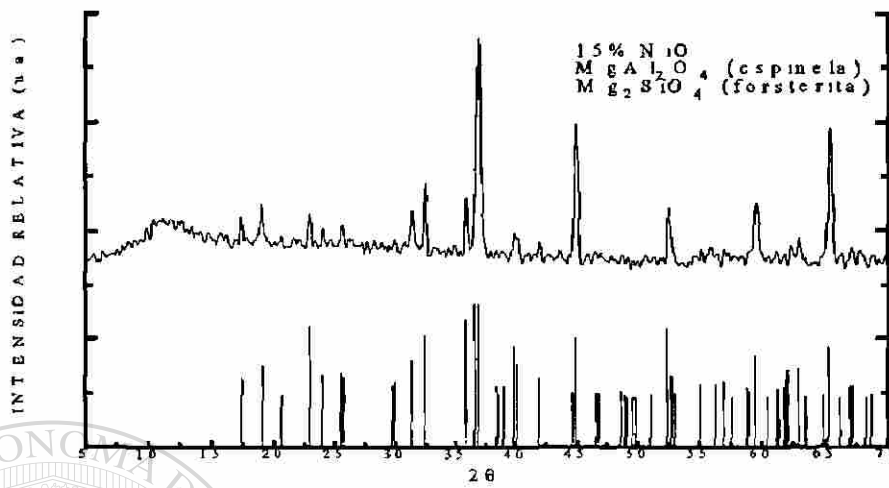


Fig. 3.12 Difractograma del pigmento indialita-NiO con 15% en peso de NiO, calcinado a 1250°C por 3 horas.

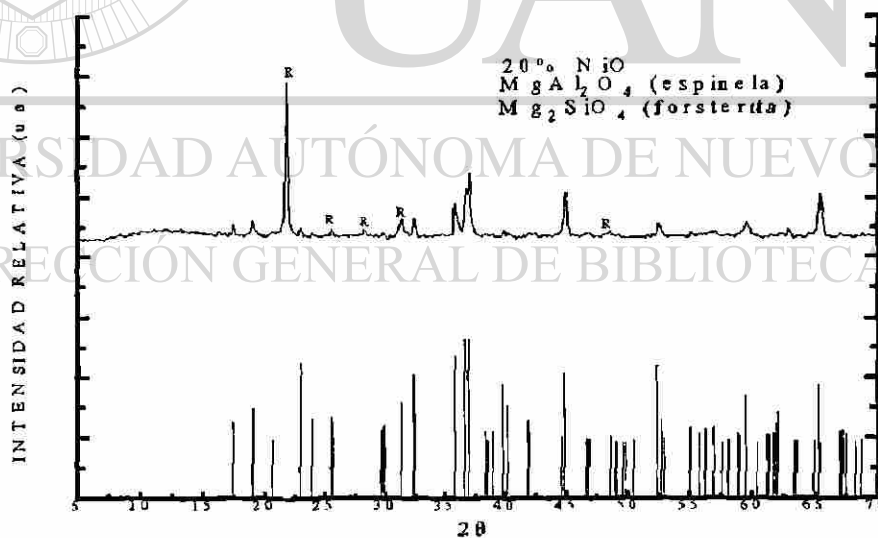


Fig. 3.13 Difractograma del pigmento indialita-NiO con 20% en peso de NiO, calcinado a 1250°C por 3 horas. La fase R pertenece a SiO₂ (cristobalita).

Los pigmentos indialita-NiO originaron colores azul turquesa, debido a la espinela de níquel, con diversas tonalidades de acuerdo a la concentración de NiO. Se puede ver que la proporción de la espinela presente en todas las composiciones estudiadas, aumenta con el contenido del cromóforo. Además, el color es cada vez más intenso con el incremento de níquel.

Por todo lo anterior, se puede decir que estos pigmentos son del tipo incorporación del ion cromóforo en la estructura que favorece la formación de la espinela NiAl_2O_4 .



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

3.3. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA EN PLASMA

Se determinó el contenido de vanadio, como % de V_2O_5 de los pigmentos sintetizados indialita- V_2O_5 comprendidos dentro del rango de la solución sólida y de los pigmentos indialita -NiO, por espectrometría de emisión de plasma. Los pigmentos con níquel no presentaron resultados favorables debido a la difícil disolución de las muestras; por lo tanto estos resultados no se reportan. Los valores para los pigmentos con vanadio se presentan en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Contenido de V_2O_5 en los pigmentos indialita- V_2O_5 comprendidos dentro de la solución sólida.

%peso V_2O_5 TEORICO	%peso V_2O_5 REAL	% ERROR
1	0.709	29.1
2.5	1.84	26.4
4	2.94	26.5
5	4.029	19.42

El error presente en las lecturas de las muestras se atribuye a varios factores: primeramente y como factor principal, pudo haber una volatilización de vanadio durante el calcinado de las muestras, lo que da como resultado, una proporción de este cromóforo menor a la esperada y segundo una disolución incompleta del vanadio en las muestras.

3.4 ANÁLISIS POR ESPECTROFOTOMETRÍA VISIBLE

Se analizaron los pigmentos indialita- V_2O_5 e indialita-NiO por espectrofotometría visible, utilizando el iluminante de referencia D65 (luz de día); los resultados se obtuvieron de acuerdo a la convención CIE generando un diagrama cromático en términos de L^* , a^* , b^* , con respecto al % de reflectancia en el rango del espectro visible de 360 a 750 nanómetros.

En las Tablas 3.11, 3.12 y 3.13, se presentan los resultados del comportamiento de las variables L^* , a^* , b^* conforme aumenta la composición de los pigmentos indialita- V_2O_5 , calcinados a 900, 1000 y 1100°C, respectivamente. En las Figuras 3.14, 3.15 y 3.16, se muestran los gráficos de dicho comportamiento para cada temperatura.

Tabla 3.11 Comportamiento de L^* , a^* , b^* con respecto al % en peso de V_2O_5 de pigmentos indialita- V_2O_5 calcinados a 900°C.

%p V_2O_5	a^*	b^*	L^*
1	-2.282	6.399	91.405
2.5	-3.249	18.089	90.216
4	-2.303	29.527	83.068
5	-0.646	36.261	82.631
10	12.305	41.583	69.814
15	13.454	39.104	66.806
20	13.847	36.579	58.095
30	10.857	27.12	54.451
40	7.118	17.933	49.04

Tabla 3.12 Comportamiento de L^* , a^* , b^* con respecto al % en peso de V_2O_5 de pigmentos indialita- V_2O_5 calcinados a 1000°C .

%p V_2O_5	a^*	b^*	L^*
1	-1.989	3.739	92.877
2.5	-2.098	13.049	90.932
4	1.494	36.05	80.209
5	-0.162	38.236	80.959
10	7.295	46.168	74.857
15	14.298	36.819	63.28
20	12.332	36.732	61.476
30	10.644	25.981	53.708
40	7.36	17.375	48.113

Tabla 3.13 Comportamiento de L^* , a^* , b^* con respecto al % en peso de V_2O_5 de pigmentos indialita- V_2O_5 calcinados a 1100°C .

%p V_2O_5	a^*	b^*	L^*
1	-0.891	3.953	93.434
2.5	-2.203	12.097	87.539
4	1.489	34.609	75.107
5	-2.951	31.76	81.464
10	10.373	38.771	65.663
15	8.477	42.668	67.888
20	13.753	41.936	64.897
30	11.779	36.107	61.269
40	4.51	19.391	51.283

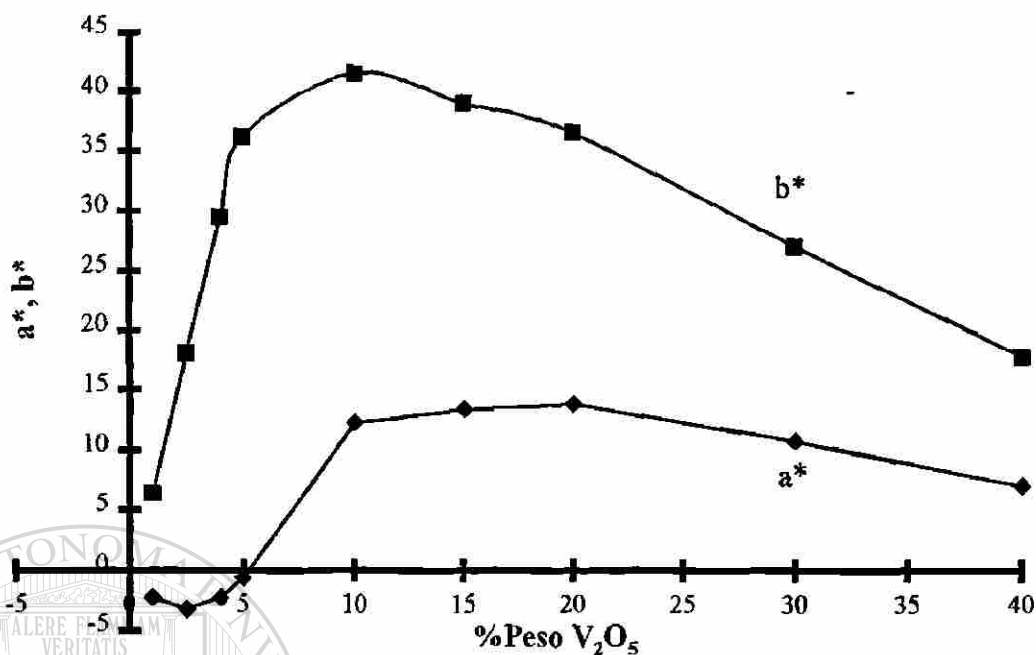


Fig. 3.14 Gráfico de la variación de a^* , b^* con el aumento del % en peso de V_2O_5 de los pigmentos indialita- V_2O_5 , calcinados a 900°C.

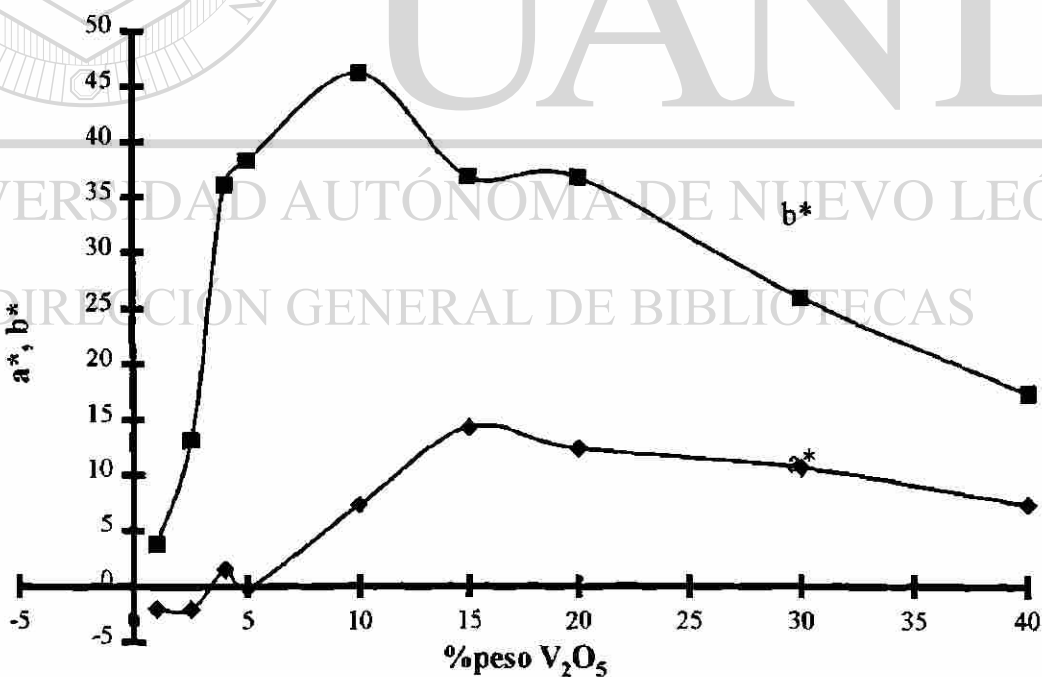


Fig. 3.15 Gráfico de la variación de a^* , b^* con el aumento del % en peso de V_2O_5 de los pigmentos indialita- V_2O_5 , calcinados a 1000°C.

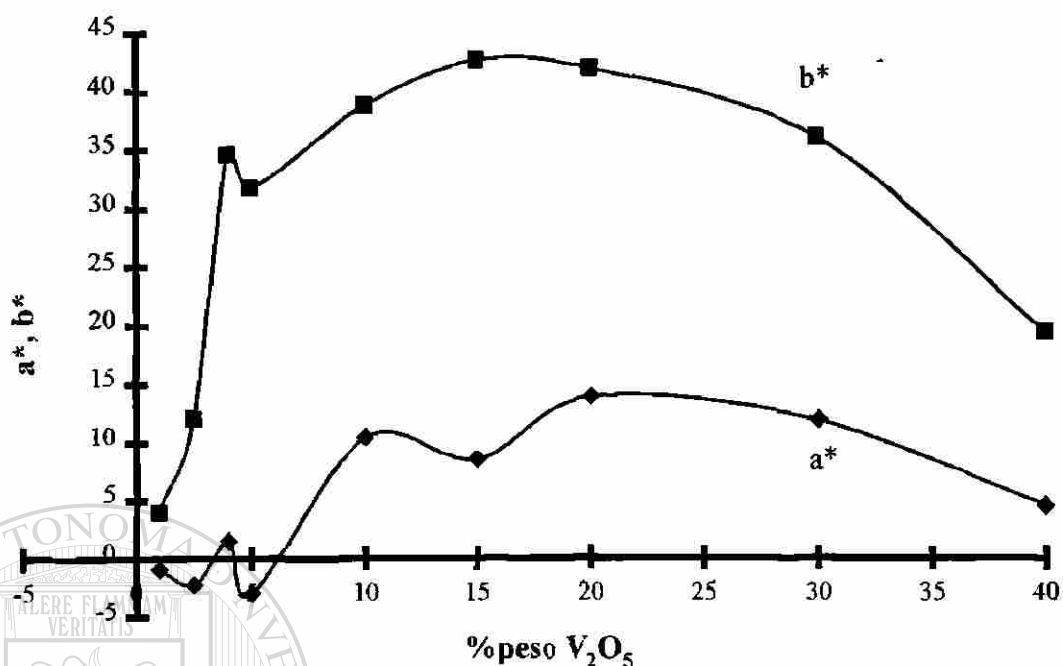


Fig. 3.16 Gráfico de la variación de a^* , b^* con el aumento del % en peso de V_2O_5 de los pigmentos indialita- V_2O_5 , calcinados a 1100°C .

En los pigmentos indialita- V_2O_5 , vemos una tendencia similar en el comportamiento de a^* y b^* con respecto a la composición de V_2O_5 a las temperaturas estudiadas, (figuras 3.14, 3.15 y 3.16); esto es, los valores de b^* aumentan drásticamente a bajas concentraciones de vanadio hasta un 10% en peso de V_2O_5 , y posteriormente muestra una disminución gradualmente con el aumento del mismo; estas tendencias se reflejan en el aumento del color amarillo. En cambio, el comportamiento de a^* , muestra una variación negativa hasta un 5% de V_2O_5 , que corresponde al límite de la solución sólida, después presenta un aumento constante a valores positivos de a^* hasta 15-20% y finalmente disminuye ligeramente a concentraciones mayores del ion cromóforo; en este caso, los pigmentos comienzan con una tonalidad verde, aumentando considerablemente hacia el rojo.

El alejamiento de la luminosidad (L^*) de los pigmentos con respecto al color blanco es igual para los tres casos de temperatura de 900, 1000 y 1100°C, ya que aumenta su tonalidad en el color conforme el % de V_2O_5 aumenta y L^* disminuye.

Para el caso de los pigmentos indialita-NiO, los resultados se tabulan en la Tabla 3.14, donde se muestra el comportamiento de los parámetros L^* , a^* , b^* con el incremento del % en peso de NiO. De la misma manera, se presentan la variación de a^* , b^* para los pigmentos indialita-NiO con el aumento en la concentración de NiO (Fig. 3.17).

De esta figura se puede observar que el comportamiento de a^* está dirigido notablemente hacia el verde mientras que b^* muestra una tendencia hacia el amarillo en 10% de NiO y cambia bruscamente de dirección hacia el azul.

Tabla 3.14 Comportamiento de L^* , a^* , b^* con respecto al % en peso de NiO de pigmentos indialita-NiO calcinados a 1200°C.

% NiO	a^*	b^*	L^*
5	-9.46	-3.689	80.308
10	-13.036	0.538	79.202
15	-17.925	-4.979	74.737
20	-17.213	-7.242	72.621

En las Figuras 3.18, 3.19 y 3.20 se presenta el % de reflectancia con respecto a la longitud de onda (en nanómetros) para cada uno de los pigmentos indialita- V_2O_5 , en un rango de composición de 0 a 40% en peso de V_2O_5 a las temperaturas de 900, 1000 y 1100°C. La simbología utilizada en las curvas se encuentra en la Tabla 3.15.

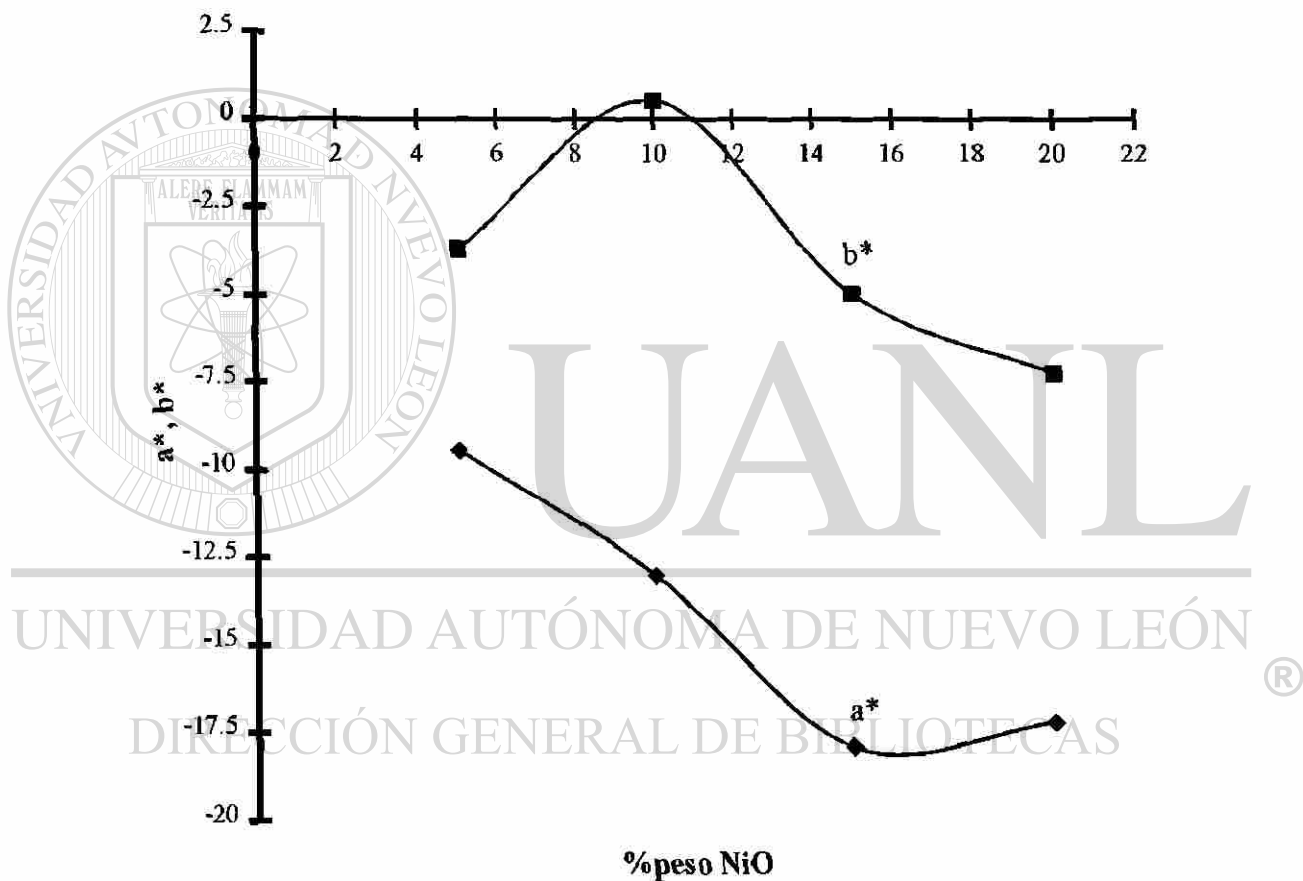


Fig. 3.17 Gráfico de la variación de a^* , b^* con el aumento del % en peso de NiO de los pigmentos indialita-NiO, calcinados a 1200°C.

Tabla 3.15 Identificación de las curvas generadas para los pigmentos indialita- V_2O_5 de %reflectancia con respecto a la longitud de onda.

Curva No.	%peso V_2O_5
1	0 (indialita)
2	1
3	2.5
4	4
5	5
6	10
7	15
8	20
9	30
10	40

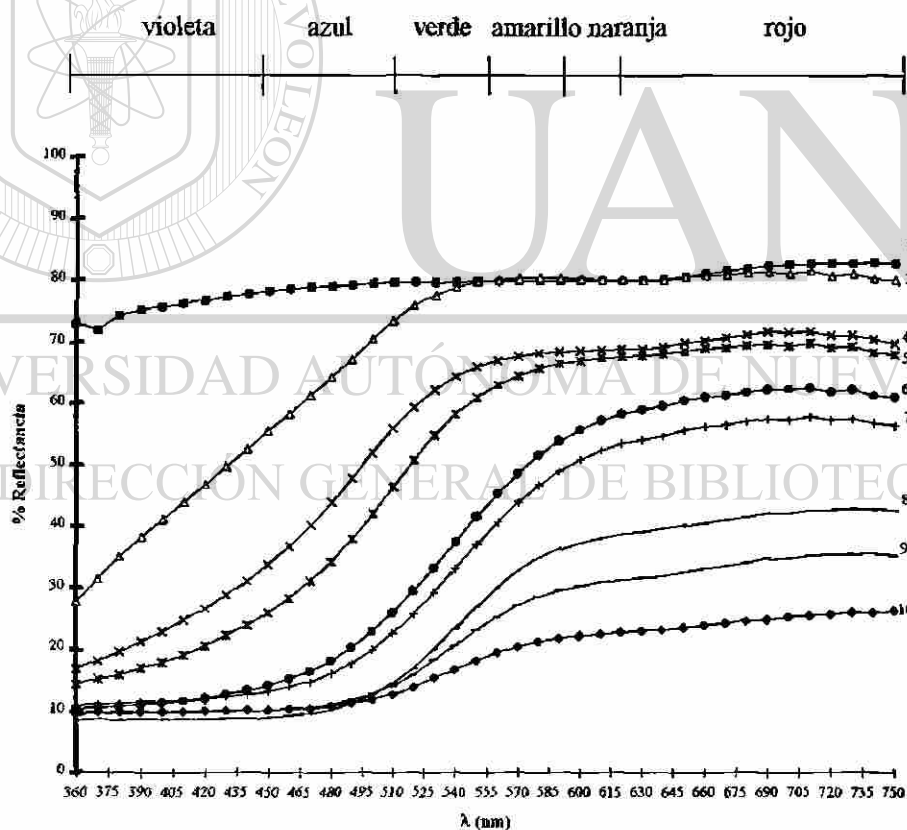


Fig. 3.18 Gráfico de %reflectancia con respecto a la longitud de onda para los pigmentos indialita- V_2O_5 calcinados a 900°C.

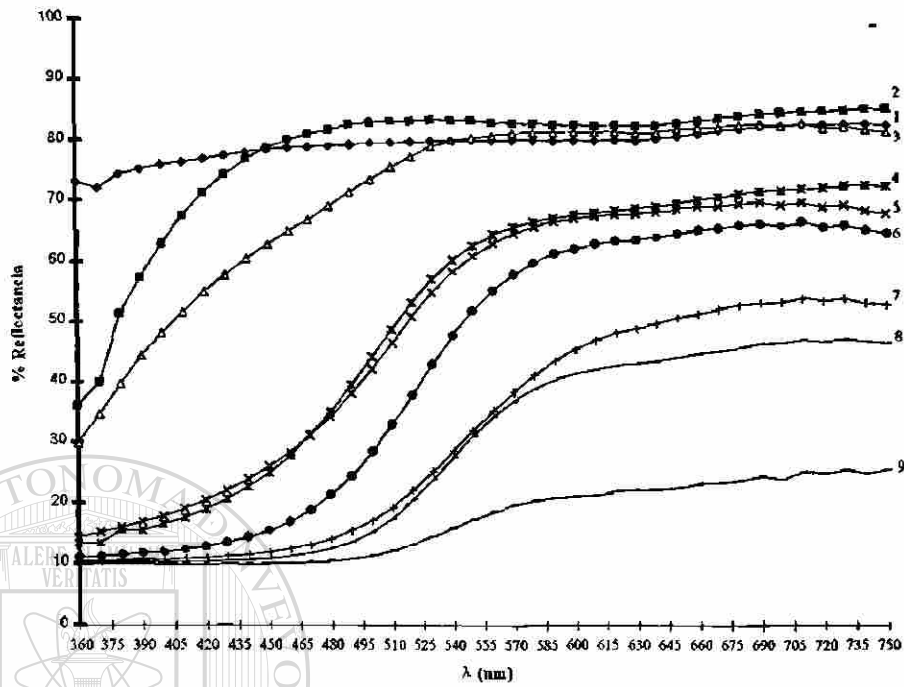


Fig. 3.19 Gráfico de %reflectancia con respecto a la longitud de onda para los pigmentos indialita- V_2O_5 calcinados a $1000^\circ C$.

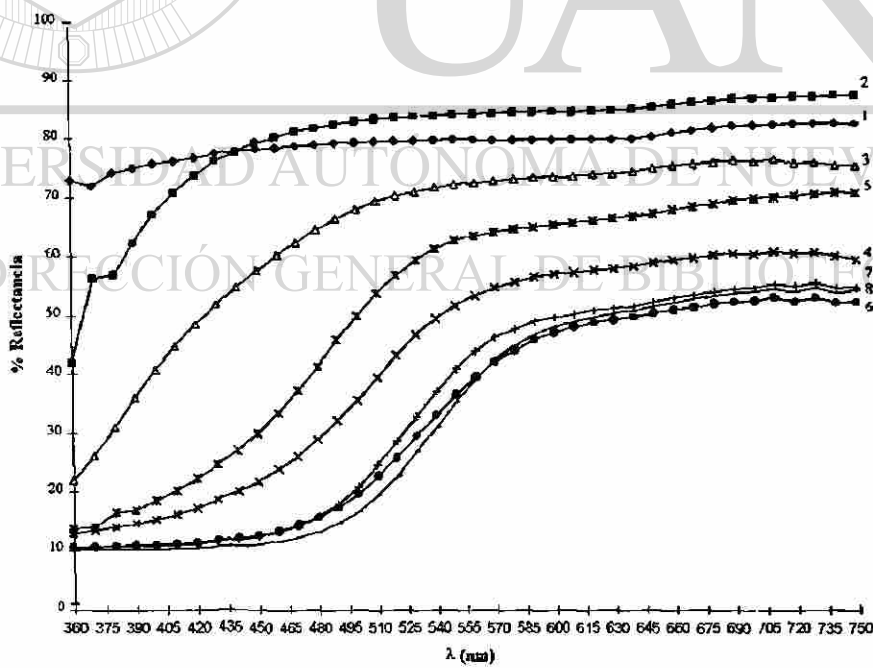


Fig. 3.20 Gráfico de %reflectancia con respecto a la longitud de onda para los pigmentos indialita- V_2O_5 calcinados a $1100^\circ C$.

Se midió el color de los pigmentos indialita-NiO en donde se generaron resultados de % de reflectancia con respecto a la longitud de onda (en nanómetros), en un rango de composición de 5 a 20% de NiO. Estos resultados se muestran en la Fig. 3.21. Se observa en todas las composiciones una mezcla de colores con tendencias marcadas hacia el azul.

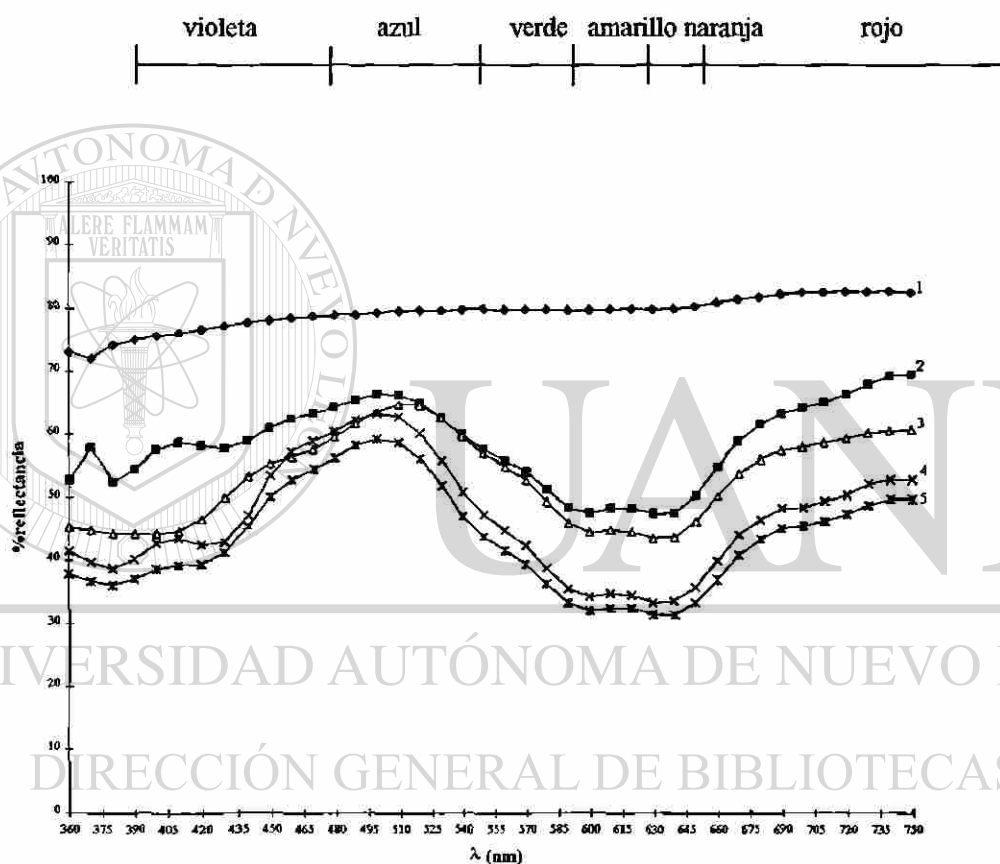


Fig. 3.21 Gráfico de %reflectancia con respecto a la longitud de onda para los pigmentos indialita-NiO calcinados a 1200°C.

La simbología utilizada en las curvas de la Fig. 3.23, están identificadas en la Tabla 3.16.

Tabla 3.16 Composición de las curvas generadas para los pigmentos indialita-NiO de %reflectancia con respecto a la longitud de onda.

Curva No.	% peso NiO
1	0 (indialita)
2	5
3	10
4	15
5	20

De las figuras 3.18 a 3.21, podemos observar que conforme aumenta el contenido de vanadio o níquel, el % de reflectancia disminuye; esto quiere decir que los pigmentos se van alejando del color blanco haciéndose oscuros, lo que hace que parte de la luz incidida sobre ellos sea absorbida. También podemos ver, que la longitud de onda dominante (inflexión máxima) para cada pigmento indialita-V₂O₅ se encuentra entre los 525 y 585 nm para el caso de los pigmentos calcinados a 900 °C; de 495 a 595 nm para los calcinados a 1000°C y de 490 a 580 nm para los calcinados a 1100°C. Estos pigmentos caen en la zona del verde y amarillo, con tendencia marcada hacia el amarillo, en el espectro electromagnético, donde el intervalo de 505 a 545 nm es para el verde, de 545 a 656 nm para el amarillo verdoso y de 565 a 590 nm corresponde al amarillo.

Para el caso de los pigmentos indialita-NiO, existe una mezcla de colores que dan como resultado diversas tonalidades de azul turquesa, como se observa en la Fig. 3.21, con tendencia marcada al color azul verdoso

Para una mejor visualización de la zona en que se encuentra cada pigmento, se puede representar su localización en el diagrama cromático L*, a*, b*, con relación a la temperatura. En la Fig. 3.22, se representan los resultados de estos diagramas tridimensionales para los pigmentos indialita-V₂O₅ y los pigmentos indialita-NiO.

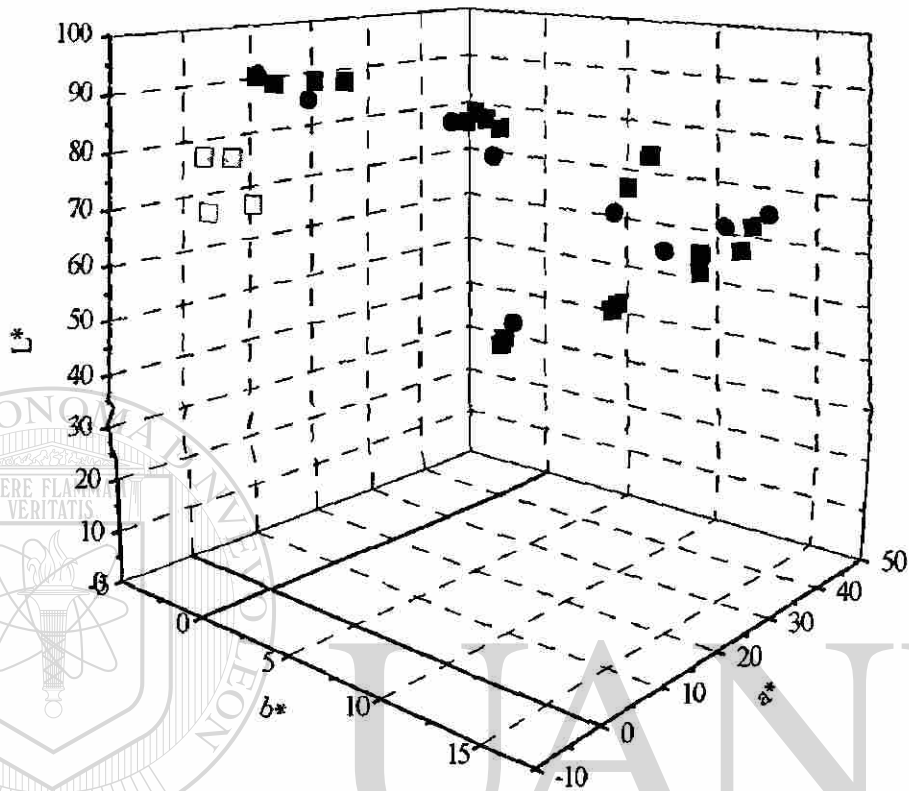


Fig. 3.22 Diagrama tridimensional L^* , a^* , b^* de los pigmentos indialita- V_2O_5 (cuadros rojos son pigmentos calcinados a $900^\circ C$, los cuadros verdes son los calcinados a $1000^\circ C$ y los círculos azules son los calcinados a $1100^\circ C$. También se muestran los pigmentos indialita-NiO (cuadros amarillos calcinados a $1200^\circ C$).

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

3.5 ANÁLISIS TÉRMICO, DTA-TGA

Se realizó el análisis térmico a la indialita y a los pigmentos con 5% en peso de V_2O_5 y 10% en peso de NiO (Figuras 3.23, 3.24 y 3.25). En los tres casos la muestra se calentó desde 50 hasta 1300°C , a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera inerte (N_2). La pérdida más significativa de peso fue de 15.1% entre los 50 y los 850°C , asociada a la pérdida de agua adsorbida, al NH_3 (100°C), al agua molecular (300°C) y a los nitratos (400°C). Alrededor de los 900°C se elimina el agua de cristalización en forma de OH^- que provoca una pérdida en peso gradual hasta los 1000°C ; esto se confirma con el estudio de espectroscopía de infrarrojo presentado en la sección 3.5. En la Fig. 3.23, se observa una curva endotérmica pequeña de 900 a 950°C asociada a la deshidratación de la muestra y a la cristalización de la espinela de magnesio. La cristalización de la indialita ocurre en un proceso representado por la curva que inicia desde 1000°C hasta 1250°C .

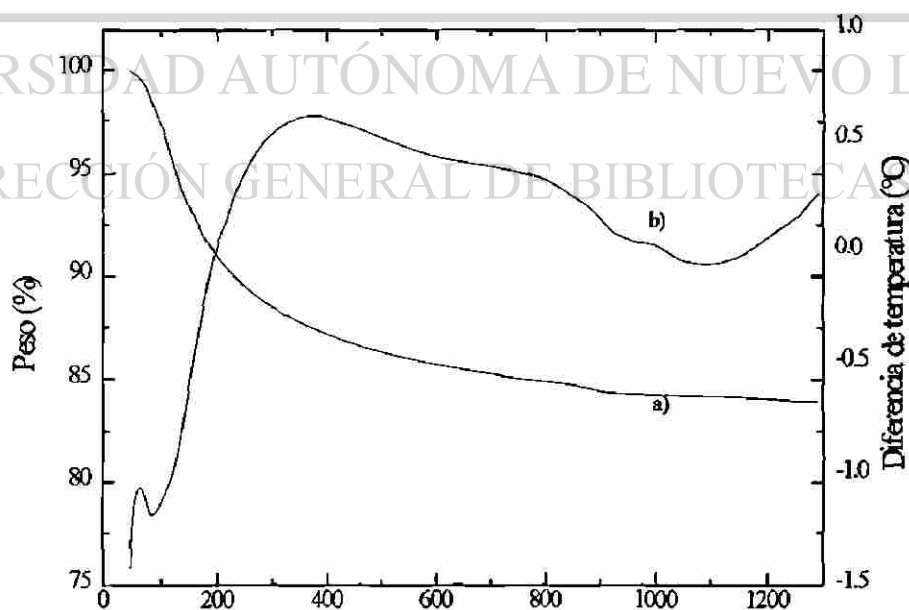


Fig. 3.23 Termograma de la indialita representando el a) DTA y b) TGA.

Se puede observar de la Fig. 3.24, que el proceso de cristalización del pigmento se obtiene a lo largo de la curva endotérmica que va desde los 825°C hasta los 1120°C, y a mayor temperatura existe una pérdida en el peso del 0.2% debido a la volatilización del V_2O_5 , que también se asocia con la pérdida de color de la muestra.

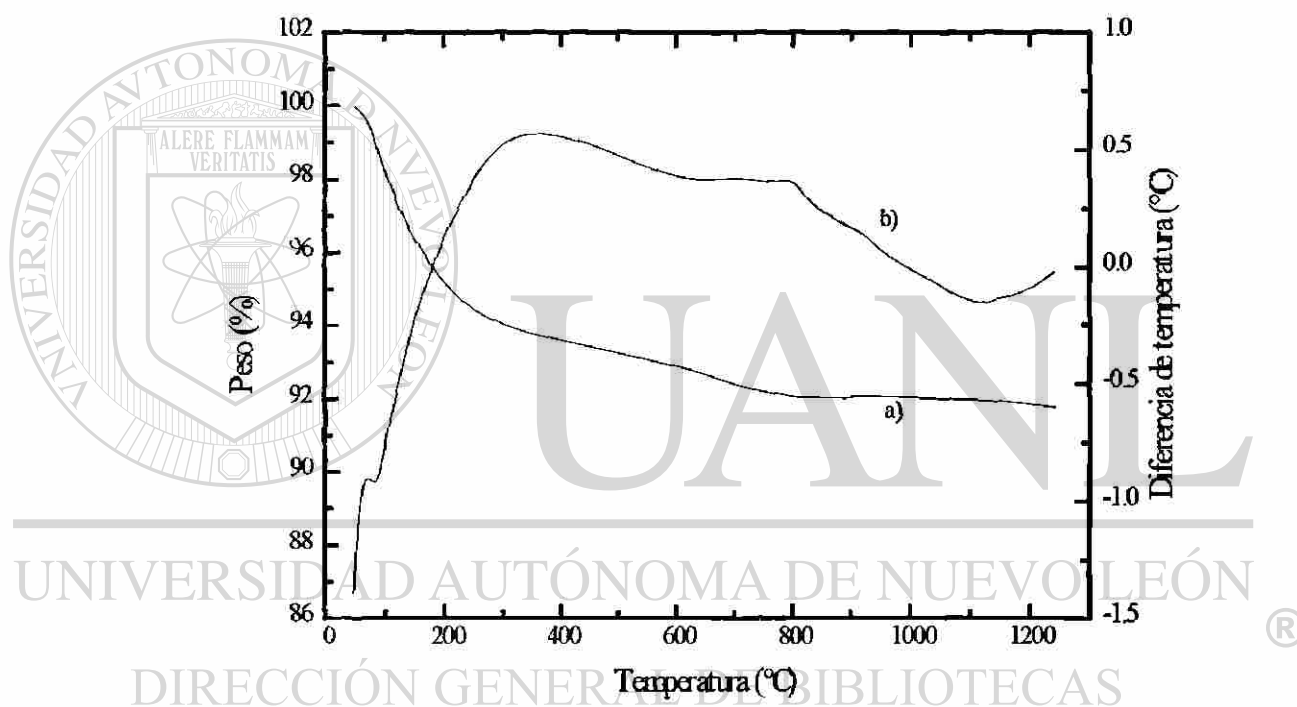


Fig. 3.24 Termograma del pigmento indialita- V_2O_5 con 5% en peso de V_2O_5 , representando el a) DTA y b) TGA.

Para el caso del pigmento indialita-NiO, Fig. 3.25, el proceso de cristalización de la indialita presente a esta composición, da como resultado la curva endotérmica generada en el termograma comprendida en el rango de 950°C a 1250°C.

El pico endotérmico a 880°C, se asocia a la espinela de magnesio, $MgAl_2O_4$, ya que a esta temperatura se detectó por difracción de rayos x.

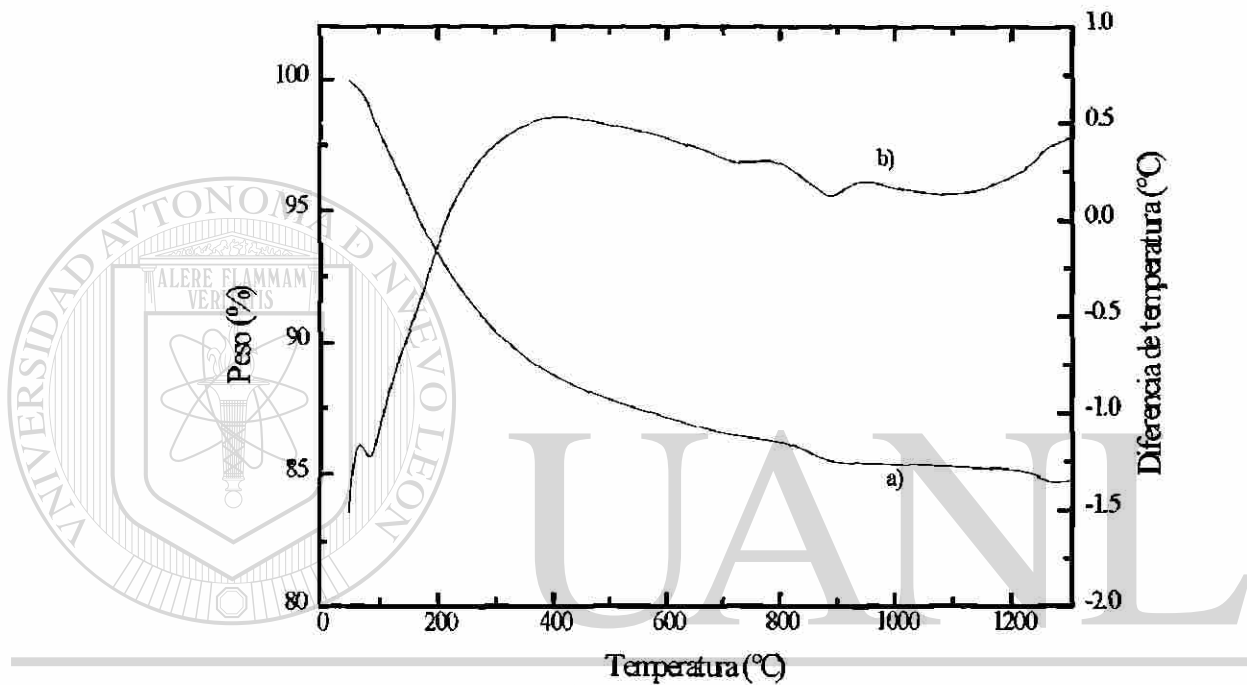


Fig. 3.25 Termograma del pigmento indialita-NiO con 10% en peso de NiO representando el a) DTA y b) TGA.

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

t

3.6 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Se hicieron mediciones de espectroscopía de infrarrojo a los pigmentos indialita-V₂O₅ con 5 y 25% V₂O₅ en peso de V₂O₅ a temperaturas de 200, 500 y 1000°C; los resultados para ambos fueron muy similares, por tal motivo sólo se muestran los resultados generados para el 5% en la Tabla 3.17 y en la Fig. 3.26.

A 200 y 500°C, el material es amorfo y policristalino a 1000°C. Las señales de vibración de tensión correspondientes a los enlaces Si-O se generan por debajo de los 1190cm⁻¹, de tal manera que a 1000°C estas señales aumentan debido a la cristalinidad del pigmento.

Las frecuencias a 615 y 720 cm⁻¹ debidas al ion [Al(OH)]⁺, están presentes a las tres temperaturas, mientras que las señales de 824 y 790 cm⁻¹ del ion [VO₄]³⁻ se hacen más agudas conforme la temperatura aumenta.

La frecuencia a la banda pronunaciada de 1384 cm⁻¹ atribuída al ion NO₃⁻, está presente a 200 y 500°C, siendo en esta última temperatura una señal muy débil debido a que quedan sólo trazas de este material que se elimina alrededor de los 400°C.

Las bandas a 1620, 3219 y 3445 cm⁻¹ se asocian a las vibraciones de tensión del agua, que desaparecen casi por completo a 1000°C. A los 2350 cm⁻¹ se genera una señal perteneciente al aire de la cámara (como CO₂)^(10,27,36,37).

Tabla 3.17 Frecuencias generadas del análisis de infrarrojo para el pigmento indialita- V_2O_5 con 5% de V_2O_5 , calcinado a 200, 500 y 1000°C.

ORIGEN DE LA SEÑAL	FRECUENCIA (cm^{-1})		
	T = 200°C	T = 500°C	T = 1000°C
Si - O	466 1080	1084	430 466 496.11 527 680.6 915.81 955 1080 1182.8
[Al(OH)] ⁻¹	615	720	615
[VO ₄] ⁻³	824	790	790
NO ⁻³	1384	1384	
OH ⁻	1620 3219 3445	1620 3445	3445

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



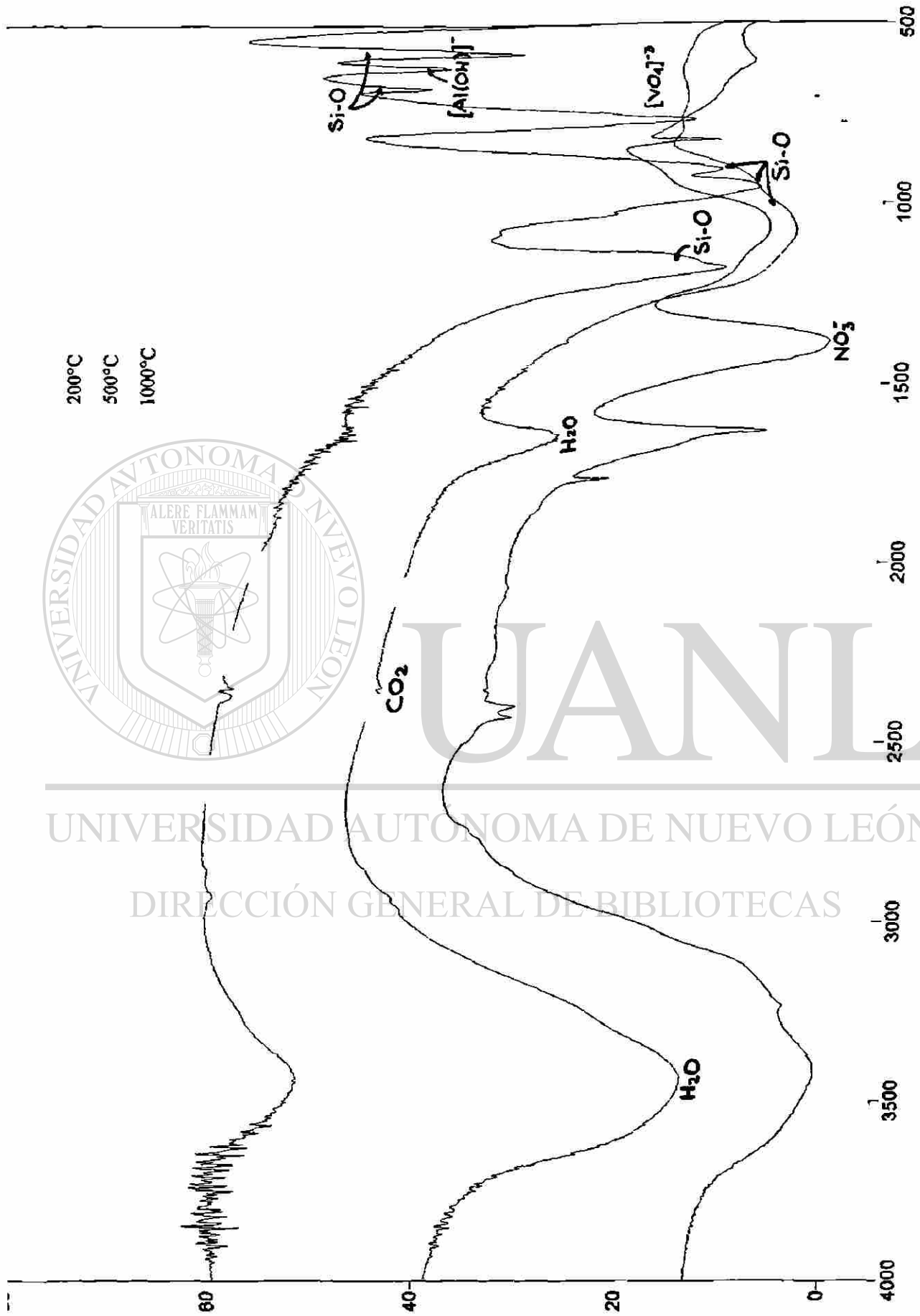
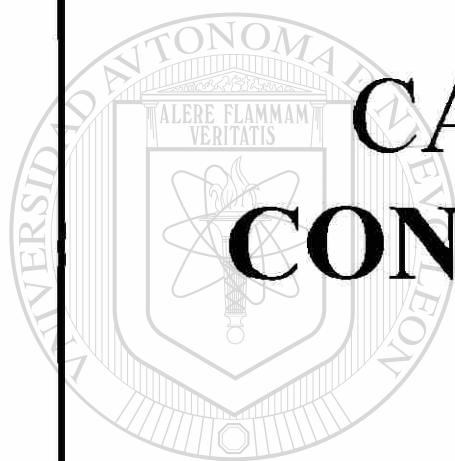


Fig. 3.28 Espectro de infrarrojo del pigmento indialita-V₂O₅, en donde se muestra la presencia de indialita y cordierita.



CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

CONCLUSIONES

- ◆ Se sintetizaron los nuevos pigmentos indialita- V_2O_5 e indialita-NiO por el método sol-gel coloidal utilizando sales de silicio, aluminio y magnesio en solución disminuyendo así los tiempos de síntesis y aumentando la pureza de las fases formadas.
- ◆ Con el método sol-gel se lograron tiempos de reacción más cortos aumentando el proceso de cristalización de las fases, en comparación con el método tradicional cerámico.
- ◆ Se encontró una región de solución sólida donde el ión cromóforo se incorpora en la indialita hasta un 5% en peso de V_2O_5 . Los pigmentos de dicha solución son estables hasta 1100°C ya que a mayor temperatura ocurre la volatilización del vanadio. El tamaño de cristalito obtenido disminuye considerablemente (alrededor del 45%) por el efecto del vanadio en la estructura de la indialita.
- ◆ El vanadio actúa como mineralizador y como cromóforo en la síntesis de los pigmentos indialita- V_2O_5 , disminuyendo la temperatura de formación de la indialita hasta 900°C .
- ◆ El método sol-gel permitió sintetizar nuevos pigmentos indialita- V_2O_5 con una fase matriz cerámica a menor temperatura, en la región del amarillo-verdoso y del amarillo (510-900 nm), con un tamaño de cristalito que favorecerá la dispersión homogénea al aplicarse en un cuerpo cerámico.

- ◆ El responsable del color en los pigmentos indialita-NiO es la espinela de níquel, NiAl_2O_4 , la cual presenta tonalidades de azul (450-545 nm).
- ◆ Los pigmentos indialita-NiO presentan una mezcla de fases de tipo *incorporación del ion cromóforo en la estructura.*

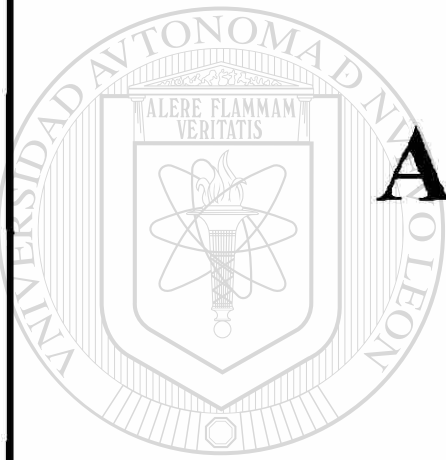


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



ANEXOS

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

ANEXO A

El estado de equilibrio de un sistema es aquel que posee la menor energía libre. Esto puede ser representado en la Fig. A.1., en donde el punto 1 en estado estable descansa en un pozo de energía libre. El problema en determinar el equilibrio, es cuando existe otro estado de energía libre mínima, pero su pozo de energía no es tan profundo como el alcanzado en un estado estable total. En este caso, puede ser una barrera de energía envuelta en un movimiento del estado *metaestable* al estado *estable* y bajo algunas condiciones esta barrera puede ser prohibidamente alta. Como un ejemplo de metaestabilidad es la conversión del diamante a grafito a temperatura ambiente. La energía de activación para dicha transición es tan alta que, una vez formado, el diamante es cinéticamente estable, aunque termodinámicamente es inestable.

El significado termodinámico del término *inestable* se muestra en la figura. Si el punto 2 se coloca en la cresta de una curva, con un movimiento suave, la esfera puede caer hacia un lado o hacia al otro lado de dicha curva. De la misma manera, no existe una energía de activación envuelta en el cambio de un estado termodinámicamente inestable a uno estable o metaestable⁽¹²⁾.

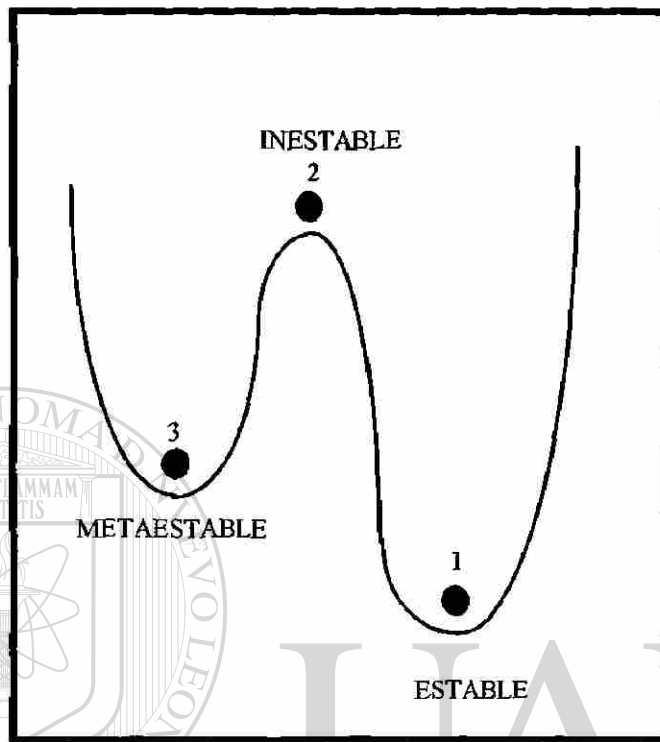


Fig. A.1. Diagrama que muestra condiciones estables, inestables y metaestables de equilibrio.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

ANEXO B

ECUACIONES CIELAB.

$$L^* = 116 (Y / Y_n)^{1/3} - 16 \quad [1]$$

$$a^* = 500 [(X / X_n)^{1/3} - (Y / Y_n)^{1/3}] \quad [2]$$

$$b^* = 200 [(Y / Y_n)^{1/3} - (Z / Z_n)^{1/3}] \quad [3]$$

Donde:

X, Y, Z = Valores triestímulo del objeto coloreado.

X_n, Y_n, Z_n = Valores triestímulo del iluminante estándar.

Las ecuaciones [1], [2] y [3], son aplicables para una razón de X/X_n, Y/Y_n y Z/Z_n mayor a 0.008856. Si la razón es igual o menor a este valor, las ecuaciones utilizadas serán las [4], [5] y [6]:

$$L^* = 116 f(Y / Y_n) - 16$$

$$a^* = 500 [f(X / X_n) - f(Y / Y_n)]$$

$$b^* = 200 [f(Y / Y_n) - f(Z / Z_n)]$$

Donde:

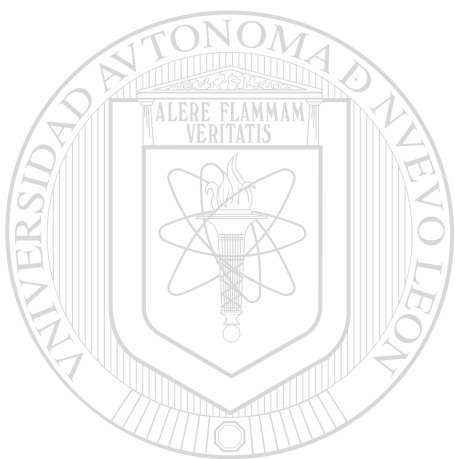
$$f(X / X_n) = 7.787 (X / X_n) + (16 / 116)$$

$$f(Y / Y_n) = 7.787 (Y / Y_n) + (16 / 116)$$

$$f(Z / Z_n) = 7.787 (Z / Z_n) + (16 / 116)$$

ANEXO C

En las figuras C.1 y C.2 se presentan los difractogramas de los pigmentos indialita- V_2O_5 con 28 y 30% en peso de V_2O_5 , calcinados a 1100°C , en donde a estas composiciones se encuentra presente una mezcla de los dos polimorfos, indialita y cordierita.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

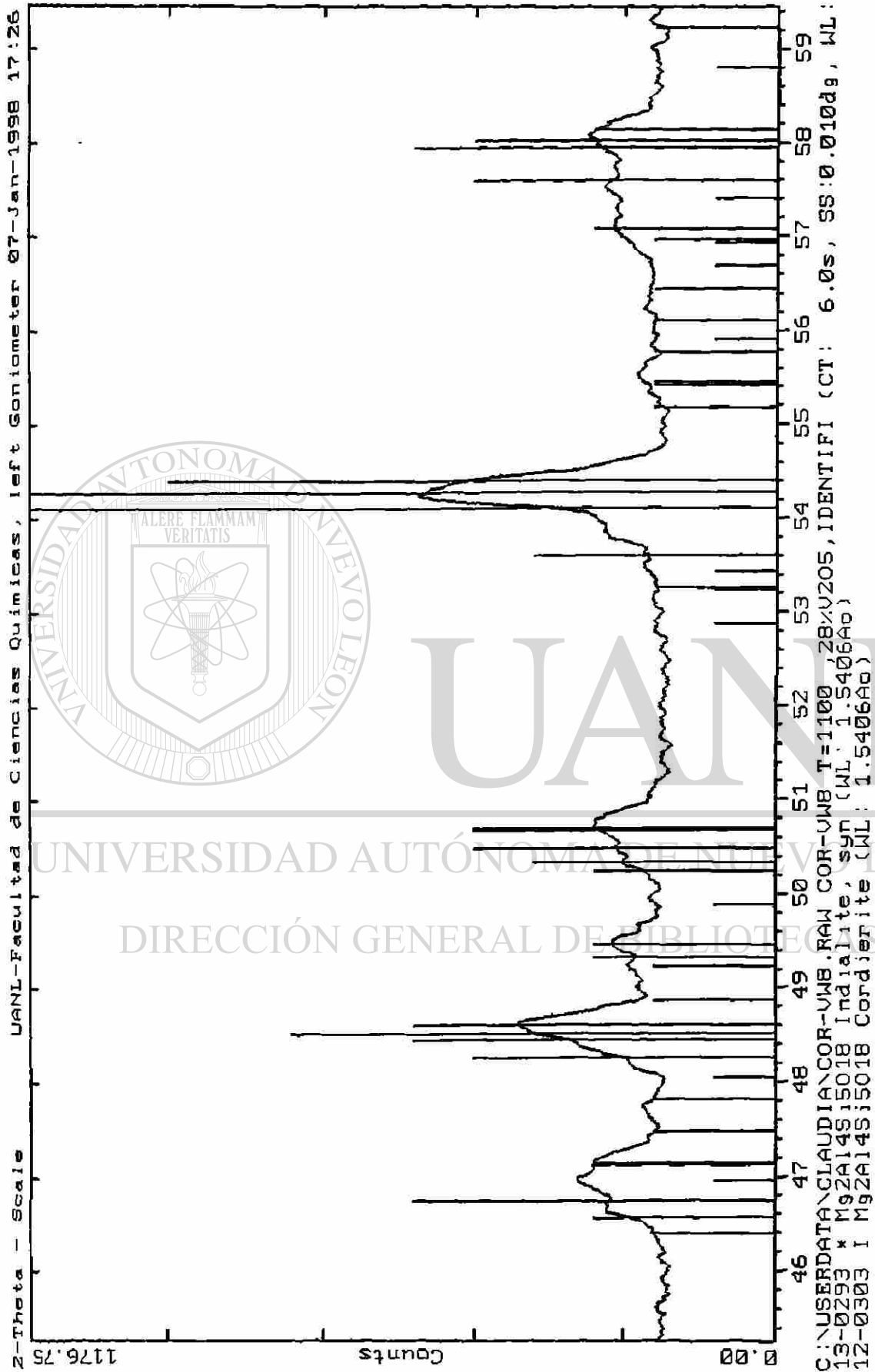


Fig. C.1 Difractograma del pigmento indialita- V_2O_5 con 28% de V_2O_5 en donde se muestra la presencia de indialita y cordierita.

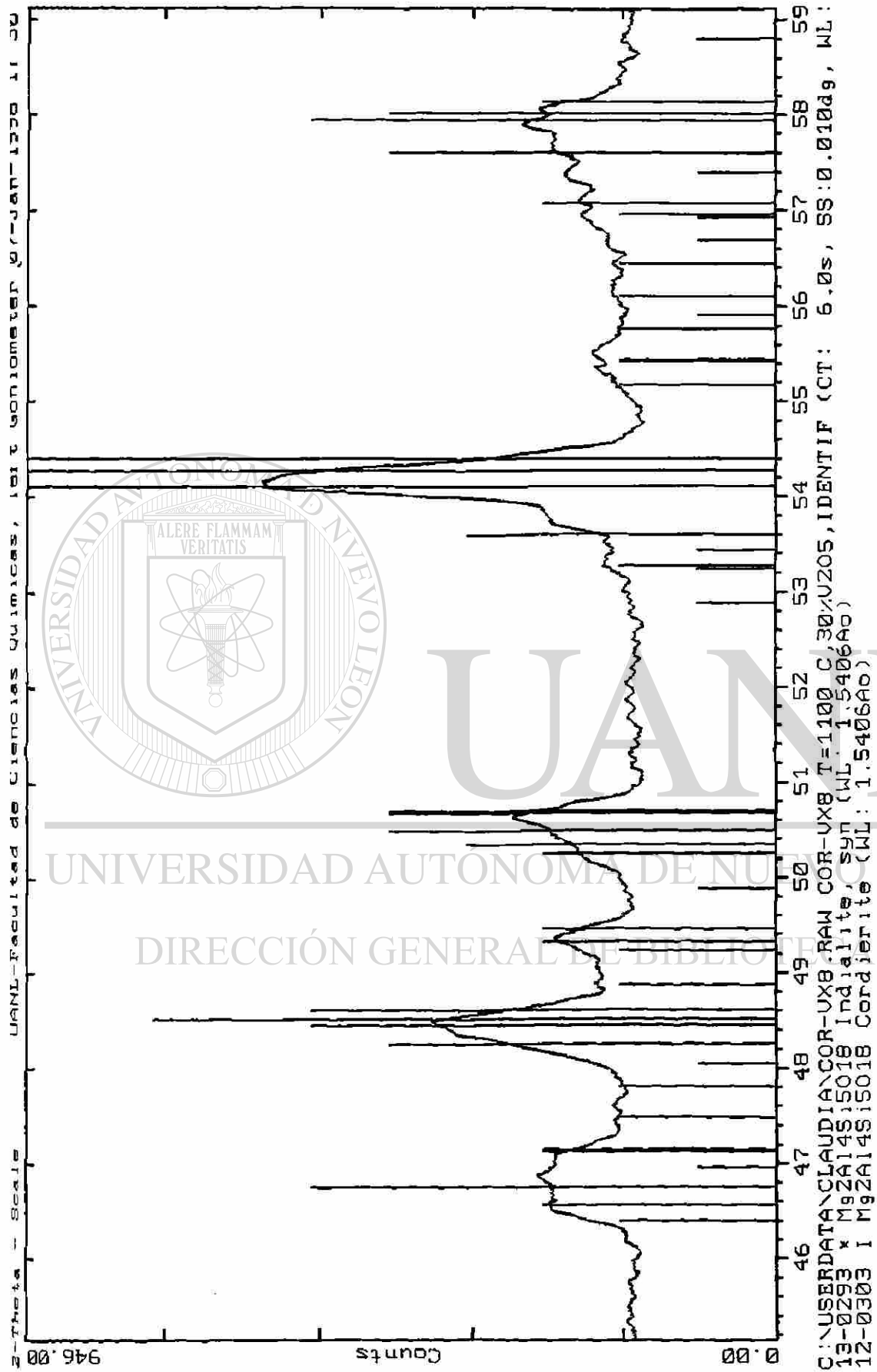
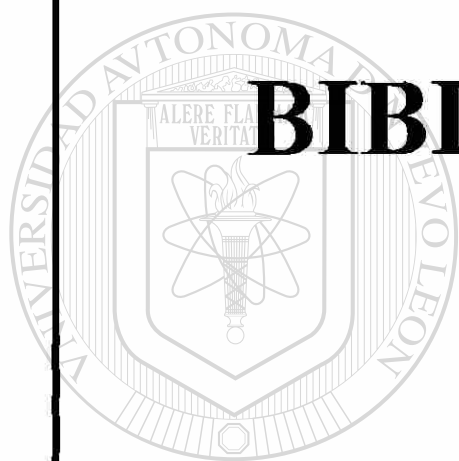


Fig. C.2 Difractograma del pigmento indialita- V_2O_5 con 30% de V_2O_5 en donde se muestra la presencia de indialita y cordierita.



BIBLIOGRAFÍA

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

BIBLIOGRAFÍA

1. Rao C.N.R., J. Gopalakrishnan; **New Directions in Solid State Chemistry**; Cambridge University Press; Cambridge U.K.; 1986.
 2. Wold A., K. Dwight; **Solid State Chemistry, Synthesis, Structure and Properties of Selected Oxides and Sulfides**; Chapman & Hall Inc.; U.S.A.; 1993.
 3. T. Graham; **J. Chem. Soc.**; 17 (1864), 318.
 4. C. B. Hurd; **Chem. Rev.**; 22 (1938), 403.
 5. S. S. Kistler; **J. Phys. Chem.**; 36 (1932), 52.
 6. R. Roy; **J. Am. Cer. Soc.**; 39 [4] (1956), 145.
 7. R. Roy; **J. Am. Cer. Soc.**; 52 [6] (1969), 344.
 8. L. Levene y I. M. Thomas; **U. S. Patent 3'640,093**; (February 8, 1972).
 9. H. Dislich; **Ang. Chem.**; 10 [6] (1971), 363.
 10. Jeffrey Brinker, George W. Scherer. **Sol-Gel science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. Sandia National Laboratories, Albuquerque, New México. E. Y. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware. Academic Press, Inc.
-
11. Carda, G. Monrós, M.A. Tena, P. Escribano, V. Cantavella y J. Alarcón. **Enfoques actuales en la búsqueda de pigmentos cerámicos**. Departamento de Ciencias Experimentales de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Valencia. Compendio: Nuevos Productos y Tecnologías de Esmaltes y Pigmentos Cerámicos.
 12. Ma. Rincón, J. Carda y J. Alarcón. **Nuevos procesos en la fabricación de pigmentos cerámicos**. Departamento de Ciencias Experimentales de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Valencia. Compendio: Nuevos Productos y Tecnologías de Esmaltes y Pigmentos Cerámicos.
 13. D. J. Shaw; **Introducción a la Química de Superficies y Coloides**: Departamento de química y biología, Colegio de tecnología de Liverpool. De. Alhambra, S.A.; 1.
 14. J. M. Fernández Navarro. **El Vidrio: Constitución, Fabricación y Propiedades**; Consejo Superior de Investigaciones Científicas; Instituto de Cerámica y Vidrio; Madrid, España, 1985. Ed. C.S.I.C.

15. C. Brosset; **Acta Chem. Scand.**; **6** (1952), 910.
16. R. E. Mesmer y C. F. Baes, Jr.; **Inorganic Chemistry**; **10** (1971), 2290.
17. R. J. Moolenaar, J. C. Evans y L. D. McKeever; **Jour. Phys. Chem.**; **74** (1970), 3629.
18. D. Lewis; **Acta Chem. Scand.**; **17** (1963), 5.
19. R. Arnek y C.C. Patel; **Acta chem. Scand.**; **22** (1968), 1097.
20. F. Brito y N. Ingris; **An. Quim.**; **56B** (1960), 165.
21. M.A. del Río e Y. Jiménez. **Visión Estructural de los Pigmentos Cerámicos y Pautas para la Investigación de Nuevos Colores**; Instituto de Cerámica y Vidrio; Arganda del Rey Madrid, (1974).
22. G. R. Streatfield; **Ceramic Colour**; Blythe colours Ltd., Cresswell, Stoke-on-Trent, ST11 9RD; **89**, No. 5, 1990; Institute of Ceramics Convention at Warwick Iniversity.
23. R. G. Kuehni; **Differences and Lightness, Hue and Chroma Components for Objective Color Control**; Detroit Colour Council Technical Bulletin, No. 1; CIELAB Color.
24. R. Cirjakovic¹, S. Milonjic², Lj. Kostic-Gvozdenovic¹. **Sol-Gel Method in the Synthesis of Cordierite**. Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Yugoslavia. ²Institute of Science "Vinca", Belgrade, Yugoslavia. **Third Euro-Ceramics, 1**, 273.
25. J.C. Bernier; **Sol-gel Processing for the Synthesis of Powders for Dielectrics**; **Powder Metallurgy International**; **18** (3), (1986), 164.
26. Lj. Kostic-Gvozdenovic, S. Milonjic y R. Cirjakovic; **Synthesis of Cordierite Type Ceramic Pigments by Sol-Gel Method**; Faculty of Technology and Metallurgy; University of Belgrade; Belgrade, Yugoslavia; **Journal of American Ceramic Society**.
27. Bergeron, C. G. y Risbud, S. H. **Introduction to Phase Equilibria in Ceramics**. The American Ceramic Society. Wasterville, Ohio.
28. Anthony R. West. **Solid State Chemistry and its Applications**. Department of Chemistry, University of Aberdeen. Ed. Wiley, 1984.

29. E. Carreto¹, J. A. Azamar² y P. Quintana¹; **Estudio del Sistema V₂O₅-ZrO₂-SiO₂: Pigmento V-ZrSiO₄**; ¹División de Estudios de Postgrado; Facultad de Química, Cd. Universitaria UNAM, cp. 04510, México, D.F. ²Departamento de Física Aplicada; Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Mérida, A. P. 73 Cordemex, 97310, Mérida, Yucatán.
30. V. Gibbs. **The Polymorphism of Cordierite I: The Crystal Structure of Low Cordierite**. University of Chicago, Chicago, Illinois. *The American Mineralogist* **51**, July, 1966.
31. V. Gibbs¹ y E. P. Meagher². **The Polymorphism of Cordierite II: The Crystal Structure of Indialite**. ¹Department of Geological Sciences, University of British Columbia, Vancouver 8, B.C., Canada V6T 1W5. ²Department of Geological Sciences, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia 24061, U.S.A. *Canadian Mineralogist*, **15**, (1977), 43.
32. Hobart H. Willard, Lynne L. Merritt, JR., John A. Dean, Frank A. Settle, JR. **Métodos Instrumentales de Análisis**. Ed. CECSA, 4ta Edición, México, 1971.
33. L. H. J. Lajunen; **Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission** University of Oulu, Finland; Ed. Royal Society of Chemistry; 154
34. J. Rodríguez-Carbajal; **AFFMA, Programa Fortran de Refinamiento de Mallas**; modificado por Comberton 1970; Filhol 1072; 1985.
35. JCPDS-ASTM (1961); Tarjeta no. 13-0293; Myashiro et al.; *Am. J. Sci.*; **253** (1955), 185.
-
36. G. Monros, J. Carda, P. Escribano, V. Climent y J. Alarcón; **Síntesis del Azul y del Verde de Vanadio y Circón Mediante Métodos No Convencionales sin Adición de Fluoruros**; *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*; **27**(6), (1988), 359.
7. K. Othmer; **Enciclopedia de la Tecnología Química**; Vol. 15; Ed. Hispano-Americano; 1961.
8. R. M. Silverstein; **Spectrometric Identification of Organic Compounds**; Ed. McGraw Hill; E. U. A., 1994.
9. D. Dolphin and A.E. Wick¹; **Tabulation of Infrared Spectral Data**²; ¹Hoffman-la Roche Basel; ²The University of British Columbia; Ed. John Wiley and Sons; Inc. 1977.
10. K. Nakamoto. **Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**; Chemistry Marquette University; Ed. John Wiley and Sons, 1970.

