



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

OBTENCIÓN DE PIGMENTOS CERÁMICOS TIPO
ESPINELA $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$, A PARTIR DE LOS
MÉTODOS ALTERNATIVOS: REACCIÓN DE
COMBUSTIÓN EN SOLUCIÓN Y REACCIÓN EN
MICROEMULSIÓN

Edgar Andrés Chavarriaga Miranda

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2013

OBTENCIÓN DE PIGMENTOS CERÁMICOS TIPO
ESPINELA $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$, A PARTIR DE LOS
MÉTODOS ALTERNATIVOS: REACCIÓN DE
COMBUSTIÓN EN SOLUCIÓN Y REACCIÓN EN
MICROEMULSIÓN

Edgar Andrés Chavarriaga Miranda

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magíster en Ingeniería: Materiales y Procesos

Director:

Ing. MSc. PhD. Oscar Jaime Restrepo Baena

Línea de investigación:

Pigmentos Cerámicos

Grupo de investigación:

Grupo de Cerámicos y Vítreos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2013

Dedicatoria

Primero a Dios todopoderoso, por haberme dado la posibilidad de conocer un poco su creación y por todas sus bendiciones. También a mi familia por su apoyo incondicional en mi formación profesional y especialmente al amor de mi vida mi novia Reina María por enseñarme a luchar por los sueños con su ejemplo de vida.

Los ojos son como una lámpara para el cuerpo; así que, si tus ojos son buenos, todo tu cuerpo tendrá luz; pero si tus ojos son malos, todo tu cuerpo estará en la oscuridad. Y si la luz que hay en ti resulta ser oscuridad, ¡qué negra será la oscuridad misma!

Mateo 6, 22-23

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mi director de tesis, Dr. Oscar Jaime Restrepo Baena, por la dedicación, buena voluntad y paciencia que siempre me transmitió para poder hacer realidad este trabajo. También quiero agradecerle la gran oportunidad que me ha dado de ser parte de su línea de investigación en el área de los pigmentos cerámicos perteneciente al grupo de investigación de cerámicos y vítreos de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín con la dirección de mis trabajos de grados: “Propiedades ópticas de pigmentos cerámicos de fabricación nacional” y “Síntesis y caracterización del pigmento cerámico $ZnFe_2O_4$ a través del método del precursor polimérico” como requisitos para optar a los títulos de Ingeniero Físico e Ingeniero Químico en la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín y la Universidad de Antioquia respectivamente, él se ha convertido en mi gran maestro.

También quiero agradecer al grupo de cerámicos y vítreos, por haberme dejado ser parte de su grupo de investigación, en el cual pude adquirir tantas destrezas y experiencias y por los buenos amigos que allí encontré. Al grupo del cemento de la facultad de Minas por haberme alojado en sus instalaciones y por el excelente trato de todos sus miembros durante gran parte de las síntesis de los pigmentos, también al CIMEX por su colaboración con uno de sus hornos eléctricos para la realización de muchas de mis calcinaciones.

Al Ingeniero Adrian Gómez Zapata del laboratorio de caracterización, por su labor y colaboración en la caracterización por Difracción de Rayos X (DRX) y análisis térmico de las muestras de esta investigación.

Al Ingeniero Medardo Pérez del laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), por su labor y colaboración en la caracterización morfológica de las muestras de esta investigación.

RESUMEN

Los pigmentos cerámicos con estructura espinela son materias primas de gran importancia para la industria cerámica, debido a la posibilidad de encontrar una gran variedad de tonos. La síntesis de estos compuestos por la industria se ha realizado fundamentalmente por el método tradicional de estado sólido, el cual presenta muchos inconvenientes, tales como la necesidad de recurrir a altas temperaturas de síntesis con largos tiempos de retención, y también a la introducción de agentes mineralizadores para disminuir dicha temperatura de síntesis, pero la introducción de estos compuestos presenta problemas medioambientales

En esta investigación se obtuvieron los pigmentos cerámicos con estructura tipo espinela $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$, para las estequiometrias $x = 0$, $x = 0.5$ y $x = 1$, a través de los métodos de síntesis alternativos reacción de combustión en solución, reacción en microemulsión “micelas normales” y el método tradicional.

Se inicia con una breve introducción que contiene el planteamiento del problema y la justificación de la investigación, luego continua con un capítulo en el que se presentan los conceptos básicos en el estudio de la línea de investigación de pigmentos cerámicos y el estado del arte de diferentes rutas de síntesis de las espinelas propuestas, después se muestran los objetivos y la metodología empleada para lograrlos, posteriormente se presentan los resultados y sus correspondientes análisis, finalmente se plantean las conclusiones que permiten mostrar el cumplimiento de los objetivos de esta investigación.

Entre los principales resultados obtenidos se muestra que es posible obtener pigmentos cerámicos con estructuras cristalinas puras por los métodos de reacción en combustión en solución y reacción en micelas normales a temperaturas menores que el método tradicional de reacción de estado sólido, lo cual implica un ahorro energético en dichas síntesis.

Palabras clave: Pigmento cerámico, combustión en solución, síntesis micelas normales, estructura espinela, color.

Abstract

Ceramic pigments with spinel structure have been raw materials very important in ceramic industry because of great possibility to find a lot of colors. Synthesis of these compounds in the industry are prepared by solid state reaction, which have many problems such as long time and high temperature of reaction, also when it is used flux agents with the purpose to reduce the temperature of reaction, but these materials produce toxic gases that they are emit to the air.

In this investigation were synthesized ceramic pigments with spinel structure $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$ with $x = 0$, $x = 0.5$, $x = 1$ across others way of synthesis called solution combustion synthesis and normal micelle synthesis and also solid state reaction with the aim to compare the energy used in every way.

This work begins with an brief introduction where is enunciated the investigation problem and the justification of the thesis, after follow the chapter where it is presented the basic concepts of ceramic pigments and the synthesis methods of ceramic powders, also investigations about synthesis of spinel $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$, then are redacted the objectives of investigation and the methodology that has been used, later it is presented the results and theirs analysis, finally it is redacted the conclusions that show the compliment of the objectives.

The principal conclusion in this work was the synthesis of ceramic pigment with pure crystal structure when it was used combustion solution reaction, normal micelles reaction at lower temperatures than traditional method or solid state reaction which is important because there is a few consumption of energy.

Keywords: Ceramic pigment, Solution combustion, Normal micelle synthesis, spinel structure, color.

Contenido

INTRODUCCIÓN	14
1. GENERALIDADES Y ESTADO DEL ARTE	16
1.1. Pigmentos cerámicos.....	16
1.2. Estructura Espinela y pigmentos con estructura tipo Espinela	23
1.3. Métodos de síntesis de las Espinelas	25
1.3.1. Método Cerámico	25
1.3.2. Síntesis de polvos por combustión en solución	27
1.3.3. Síntesis de polvos dirigidas por microemulsión “micelas normales”	29
1.4. Colorimetría	31
1.4.1. Descripción del color	31
1.4.2. Atributos del color	32
1.4.4. Geometrías de medida de color	33
1.4.5. Reflexión y Transmisión de la luz visible	34
1.5. Estado del arte de las estructuras tipo espinela $CuCr_2O_4$, $ZnCr_2O_4$ y $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Cr_2O_4$	35
2. OBJETIVOS	38
2.1. OBJETIVO GENERAL	38
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	38
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	39
3.1. Reactivos empleados.....	39
3.2. Síntesis de los pigmentos cerámicos tipo espinela $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$	40
3.2.1. Síntesis por autocombustión en solución	40
3.2.1.1. Autocombustión Glicina - Nitrato	41
3.2.1.2. Autocombustión Urea – Nitrato	42
3.2.1.3. Autocombustión Ácido Cítrico – Nitrato.....	44
3.2.2. Síntesis por microemulsión micelas normales.....	45
3.2.3. Síntesis método cerámico	47
3.3. Técnicas de caracterización	48
3.3.1. Caracterización térmica	48
3.3.2. Caracterización estructural	49
3.3.3. Caracterización morfológica	50

3.3.4. Espectrofotometría de reflectancia difusa UV-VIS y coordenadas colorimétricas	51
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
4.1. Evolución térmica de las muestras antes de calcinación	54
4.1.1. Análisis térmico de los pigmentos $Zn_xCu_1 - xCr_2O_4$ por el método de autocombustión en solución Glicina-Nitrato.	54
4.1.2. Análisis térmico de los pigmentos $Zn_xCu_1 - xCr_2O_4$ por el método de autocombustión en solución Urea-Nitrato.....	55
4.1.3. Análisis térmico de los pigmentos $Zn_xCu_1 - xCr_2O_4$ por método autocombustión en solución Ácido cítrico-Nitrato	56
4.1.4. Estudio de la evolución térmica método de reacción en microemulsión “micelas normales” antes de la calcinación	57
4.2. Determinación de las estructuras cristalinas por DRX	60
4.2.1. DRX Estructura cristalina $ZnCr_2O_4$	60
4.2.1.1. DRX Estructura espinela $ZnCr_2O_4$ obtenida por combustión en solución Glicina-Nitrato.....	61
4.2.1.2. DRX Estructura espinela $ZnCr_2O_4$ obtenida por combustión en solución Urea-Nitrato.....	62
4.2.1.3. DRX Estructura espinela $ZnCr_2O_4$ obtenida por combustión en solución Citrato-Nitrato	63
4.2.1.4. DRX Estructura espinela $ZnCr_2O_4$ obtenida por reacción en microemulsión micelas normales	64
4.2.1.5 DRX Estructura espinela $ZnCr_2O_4$ obtenida por reacción de estado sólido.....	65
4.2.1.6. DRX para la estructura espinela $ZnCr_2O_4$ obtenida por los métodos propuestos.....	65
4.2.2. DRX estructura cristalina $CuCr_2O_4$	67
4.2.2.6. DRX Estructura $CuCr_2O_4$ obtenida por el método de combustión en solución Glicina-Nitrato.....	67
4.2.2.7. DRX Estructura $CuCr_2O_4$ obtenida por el método de combustión en solución Urea-Nitrato.....	68
4.2.2.8. DRX Estructura $CuCr_2O_4$ obtenida por el método de combustión en solución Citrato-Nitrato	69
4.2.2.9. DRX Estructura $CuCr_2O_4$ obtenida por reacción en microemulsión micelas normales	70
4.2.2.10. DRX Estructura $CuCr_2O_4$ obtenida por reacción de estado sólido	71

4.2.2.11. Comparación de DRX para la estructura $CuCr2O4$ por los métodos propuestos.....	72
4.2.3. DRX estructura cristalina $Zn0.5Cu0.5Cr2O4$	73
4.2.3.6. DRX Estructura $Zn0.5Cu0.5Cr2O4$ obtenida por el método de combustión en solución Glicina-Nitrato	73
4.2.3.7. DRX Estructura $Zn0.5Cu0.5Cr2O4$ obtenida por el método de combustión en solución Urea-Nitrato	74
4.2.3.8. DRX Estructura $Zn0.5Cu0.5Cr2O4$ obtenida por el método de combustión en solución Citrato-Nitrato.....	75
4.2.3.9. DRX Estructura $Zn0.5Cu0.5Cr2O4$ obtenida por el método de reacción en microemulsión micelas normales	76
4.2.3.10. DRX Estructura $Zn0.5Cu0.5Cr2O4$ obtenida por reacción de estado sólido.....	77
4.2.3.11. Comparación de DRX para la estructura $Zn0.5Cu0.5Cr2O4$ obtenida por los métodos propuestos	78
4.3. Análisis morfológico y determinación de tamaños de partícula	79
4.3.1. Morfología y tamaño de partícula estructura cristalina $ZnCr2O4$	79
4.3.2. Morfología y tamaño de partícula estructura cristalina $CuCr2O4$	81
4.3.3. Morfología y tamaño de partícula estructura cristalina $Zn0.5Cu0.5Cr2O4$	83
4.4. Análisis de espectrofotometría visible y colorimetría	85
4.4.1. Espectros de reflectancia difusa y colorimetría para la estructura obtenida $ZnCr2O4$	85
4.4.2. Espectros de reflectancia difusa y colorimetría para la estructura obtenida $CuCr2O4$	87
4.4.3. Espectros de reflectancia difusa y colorimetría para la estructura obtenida $Zn0.5Cu0.5Cr2O4$	88
4.4.4. Relación coordenadas colorimétricas, iones modificadores y tipo de combustible en la autocombustión	90
4.4.5. Relación coordenadas colorimétricas iones modificadores y concentración de agente surfactante	92
4.5. Esmaltes para los polvos sintetizados	94
CONCLUSIONES	98
RECOMENDACIONES	100
BIBLIOGRAFÍA	101

Lista de figuras

FIGURA 1. CLASIFICACIÓN DE LOS PIGMENTOS CERÁMICOS SEGÚN EL COLOR [5].....	17
FIGURA 2. CLASIFICACIÓN DE LOS PIGMENTOS CERÁMICOS SEGÚN EVANS [5]	18
FIGURA 3. ESTRUCTURA DE LA ESPINELA [12].....	24
FIGURA 4. EJEMPLO ESQUEMÁTICO DE REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO [12].....	26
FIGURA 5. MOLÉCULA DE SURFACTANTE [29].....	29
FIGURA 6. ESTRUCTURA DE UNA MICELA ESFÉRICA [29]	30
FIGURA 7. DIAGRAMA DE FASES TÍPICO DE UN SISTEMA SURFACTANTE EN AGUA [29] ...	30
FIGURA 8. GEOMETRÍAS PARA MEDIDA DE COLOR RECOMENDADAS POR LA CIE [34]	33
FIGURA 9. ESFERA INTEGRADORA [34]	34
FIGURA 10. ESPACIO DE COLOR CIELAB [36].....	35
FIGURA 11. DIAGRAMA CROMÁTICO L*A*B* [36]	35
FIGURA 12. ETAPAS DEL MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LA SÍNTESIS AUTOCOMBUSTIÓN EN SOLUCIÓN.....	40
FIGURA 13. ETAPAS DEL MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LA SÍNTESIS REACCIÓN EN MICROEMULSIÓN “MICELAS NORMALES”	46
FIGURA 14. ETAPAS DEL MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LA REACCIÓN POR EL MÉTODO TRADICIONAL.....	47
FIGURA 15. ANALIZADOR TÉRMICO SIMULTÁNEO.....	49
FIGURA 16. EQUIPO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X	50
FIGURA 17. EQUIPO DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	51
FIGURA 18. EQUIPO DE MEDIDA DE COLOR	51
FIGURA 19. IMÁGENES DE LOS POLVOS SINTETIZADOS ESTRUCTURA CRISTALINA ESPINELA $ZnCr_2O_4$	52
FIGURA 20. IMÁGENES DE LOS POLVOS SINTETIZADOS ESTRUCTURA CRISTALINA ESPINELA $CuCr_2O_4$	53
FIGURA 21. IMÁGENES DE LOS POLVOS SINTETIZADOS ESTRUCTURA CRISTALINA ESPINELA $Zn_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2O_4$	53
FIGURA 22. ANÁLISIS TÉRMICO DE LOS PIGMENTOS $ZnxCu_1 - xCr_2O_4$ POR EL MÉTODO DE AUTOCOMBUSTIÓN EN SOLUCIÓN GLICINA-NITRATO.....	55
FIGURA 23. ANÁLISIS TÉRMICO DE LOS PIGMENTOS $ZnxCu_1 - xCr_2O_4$ POR MÉTODO AUTOCOMBUSTIÓN EN SOLUCIÓN UREA-NITRATO	56
FIGURA 24. ANÁLISIS TÉRMICO $ZnxCu_1 - xCr_2O_4$ POR MÉTODO AUTOCOMBUSTIÓN EN SOLUCIÓN CITRATO-NITRATO	57
FIGURA 25. ANÁLISIS TÉRMICO $ZnCr_2O_4$ POR MÉTODO REACCIÓN EN MICROEMULSIÓN “MICELAS NORMALES” AL 2,5% Y 5% SDS	58
FIGURA 26. ANÁLISIS TÉRMICO $CuCr_2O_4$ POR MÉTODO REACCIÓN EN MICROEMULSIÓN “MICELAS NORMALES” AL 2,5% Y 5% SDS	59
FIGURA 27. ANÁLISIS TÉRMICO $Zn_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2O_4$ POR MÉTODO REACCIÓN EN MICROEMULSIÓN “MICELAS NORMALES” AL 2,5% Y 5% SDS.....	60
FIGURA 28. DIFRACTOGRAMA DE $ZnCr_2O_4$ OBTENIDA POR AUTOCOMBUSTIÓN GLICINA- NITRATO.....	61
FIGURA 29. DIFRACTOGRAMA DE $ZnCr_2O_4$ OBTENIDA POR AUTOCOMBUSTIÓN UREA- NITRATO.....	62
FIGURA 30. DIFRACTOGRAMA DE $ZnCr_2O_4$ OBTENIDA POR AUTOCOMBUSTIÓN CITRATO- NITRATO.....	63
FIGURA 31. DIFRACTOGRAMA DE $ZnCr_2O_4$ OBTENIDA POR MICELAS NORMALES	64
FIGURA 32. DIFRACTOGRAMA DE $ZnCr_2O_4$ OBTENIDA POR EL MÉTODO TRADICIONAL	65
FIGURA 33. DIFRACTOGRAMAS PARA LA ESTRUCTURA $ZnCr_2O_4$ OBTENIDA POR DIFERENTES MÉTODOS	66
FIGURA 34. DIFRACTOGRAMAS $CuCr_2O_4$ OBTENIDO POR AUTOCOMBUSTIÓN GLICINA- NITRATO.....	67

FIGURA 35. DIFRACTOGRAMA $CuCr204$ OBTENIDO POR AUTOCOMBUSTIÓN UREA-NITRATO.....	68
FIGURA 36. DIFRACTOGRAMA $CuCr204$ OBTENIDO POR AUTOCOMBUSTIÓN CITRATO-NITRATO.....	69
FIGURA 37. DIFRACTOGRAMA $CuCr204$ OBTENIDO POR MICELAS NORMALES.....	70
FIGURA 38. DIFRACTOGRAMA $CuCr204$ OBTENIDO POR EL MÉTODO TRADICIONAL.....	71
FIGURA 39. DIFRACTOGRAMA $CuCr204$ OBTENIDO POR DIFERENTES MÉTODOS.....	73
FIGURA 40. DIFRACTOGRAMAS DE $Zn0.5Cu0.5Cr204$ OBTENIDO POR GLICINA-NITRATO... ..	74
FIGURA 41. DIFRACTOGRAMAS DE $Zn0.5Cu0.5Cr204$ OBTENIDO POR UREA-NITRATO	75
FIGURA 42. DIFRACTOGRAMAS DE $Zn0.5Cu0.5Cr204$ OBTENIDO POR CITRATO-NITRATO .	76
FIGURA 43. DIFRACTOGRAMAS DE $Zn0.5Cu0.5Cr204$ OBTENIDO POR MICELAS NORMALES	77
FIGURA 44. DIFRACTOGRAMAS DE $Zn0.5Cu0.5Cr204$ OBTENIDO POR MÉTODO TRADICIONAL.....	78
FIGURA 45. DIFRACTOGRAMA DE $Zn0.5Cu0.5Cr204$ OBTENIDO POR DIFERENTES MÉTODOS	79
FIGURA 46. IMÁGENES SEM DE LOS POLVOS SINTETIZADOS DE LA ESTRUCTURA ESPINELA $ZnCr204$, OBTENIDA POR LOS MÉTODOS: A) GLICINA-NITRATO, B) UREA-NITRATO, C) CITRATO-NITRATO, D) MICELAS NORMALES 2,5%SDS, E) MICELAS NORMALES 5%SDS Y F) MÉTODO TRADICIONAL, TODOS A X5000.....	80
FIGURA 47. IMÁGENES SEM DE LOS POLVOS SINTETIZADOS DE LA ESTRUCTURA ESPINELA $CuCr204$, OBTENIDA POR LOS MÉTODOS: A) GLICINA-NITRATO, B) UREA-NITRATO, C) CITRATO-NITRATO, D) MICELAS NORMALES 2,5%SDS, E) MICELAS NORMALES 5%SDS Y F) MÉTODO TRADICIONAL, TODOS A X5000.....	82
FIGURA 48. IMÁGENES SEM DE LOS POLVOS SINTETIZADOS DE LA ESTRUCTURA ESPINELA $Zn0.5Cu0.5Cr204$, OBTENIDA POR LOS MÉTODOS: A) GLICINA-NITRATO, B) UREA-NITRATO, C) CITRATO-NITRATO, D) MICELAS NORMALES 2,5%SDS, E) MICELAS NORMALES 5%SDS Y F) MÉTODO TRADICIONAL, TODOS A X5000.....	84
FIGURA 49. ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA PARA LA ESTRUCTURA $ZnCr204$ OBTENIDA POR DIFERENTES MÉTODOS	86
FIGURA 50. ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA PARA LA ESTRUCTURA OBTENIDA $CuCr204$ POR DIFERENTES MÉTODOS	87
FIGURA 51. ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA PARA LA ESTRUCTURA OBTENIDA $Zn0.5Cu0.5Cr204$ POR DIFERENTES MÉTODOS	89
FIGURA 52. RELACIÓN DE COORDENADA L, IONES MODIFICADORES Y TIPO DE COMBUSTIBLE EN LA AUTOCOMBUSTIÓN.....	90
FIGURA 53. RELACIÓN DE COORDENADA COLORIMÉTRICA A*, IONES MODIFICADORES Y TIPO DE COMBUSTIBLE EN LA AUTOCOMBUSTIÓN	91
FIGURA 54. RELACIÓN DE COORDENADA COLORIMÉTRICA B*, IONES MODIFICADORES Y TIPO DE COMBUSTIBLE EN LA AUTOCOMBUSTIÓN	91
FIGURA 55. RELACIÓN DE COORDENADA L, IONES MODIFICADORES Y CONCENTRACIÓN DE AGENTE SURFACTANTE	92
FIGURA 56. RELACIÓN DE COORDENADA COLORIMÉTRICA A*, IONES MODIFICADORES Y CONCENTRACIÓN DE AGENTE SURFACTANTE.....	93
FIGURA 57. RELACIÓN DE COORDENADA COLORIMÉTRICA B*, IONES MODIFICADORES Y CONCENTRACIÓN DE AGENTE SURFACTANTE.....	93
FIGURA 58. PIEZAS ESMALTADAS PARA LOS PIGMENTOS SINTETIZADOS $ZnCr204$	94
FIGURA 59. PIEZAS ESMALTADAS PARA LOS PIGMENTOS SINTETIZADOS $CuCr204$	95
FIGURA 60. PIEZAS ESMALTADAS PARA LOS PIGMENTOS SINTETIZADOS $Zn0,5Cu0,5Cr204$	96

Lista de tablas

TABLA 1. CÓDIGOS DE LOS COLORES SEGÚN LA CLASIFICACIÓN QUÍMICO-ESTRUCTURAL DE LA NORMA DCMA.....	19
TABLA 2. CLASIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS PIGMENTOS CERÁMICOS DE LA DCMA.....	19
TABLA 3. VALOR DEL PARÁMETRO DE INVERSIÓN λ DE DIFERENTES ESPINELAS [12].	25
TABLA 4. RELACIÓN ENTRE EL COLOR ABSORBIDO Y EL COLOR VISIBLE.....	31
TABLA 5. REACTIVOS UTILIZADOS EN LA SÍNTESIS DE LOS PIGMENTOS.....	39
TABLA 6. RELACIONES ESTEQUIOMETRICAS PARA LA SÍNTESIS POR AUTOCOMBUSTIÓN GLICINA-NITRATO.....	41
TABLA 7. RELACIONES ESTEQUIOMETRICAS PARA LA SÍNTESIS POR AUTOCOMBUSTIÓN UREA-NITRATO.....	43
TABLA 8. RELACIONES ESTEQUIOMÉTRICAS PARA LA SÍNTESIS POR AUTOCOMBUSTIÓN CÍTRICO-NITRATO	44
TABLA 9. RELACIONES ESTEQUIOMÉTRICAS PARA LA SÍNTESIS POR MICROEMULSIÓN "MICELAS NORMALES"	46
TABLA 10. RELACIONES ESTEQUIOMÉTRICAS PARA EL MÉTODO CERÁMICO.....	48
TABLA 11. COORDENADAS COLORIMÉTRICAS CIE LA^*B^* $ZnCr_2O_4$ POR LOS DIFERENTES MÉTODOS	86
TABLA 12. COORDENADAS COLORIMÉTRICAS CIE LA^*B^* $CuCr_2O_4$ POR LOS DIFERENTES MÉTODOS	88
TABLA 13. COORDENADAS COLORIMÉTRICAS CIE LA^*B^* $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ POR LOS DIFERENTES MÉTODOS	89

Lista de Símbolos y abreviaturas

TG	Análisis Termogravimétrico.
CDB	Calorimetría Diferencial de Barrido.
DSC	Differential Scanning Calorimetric
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido.
SEM	Scanning Electron Microscope
CIE	Comission Internationale de l'Eclairage.
L*a*b*	Sistema de coordenadas colorimétricas.
DSS	Dodecil sulfato de sodio.
UV-Vis	Ultravioleta-Visible.
pH	$-\log [H_3O^+]$
M.N	Micelas Normales

INTRODUCCIÓN

La industria cerámica ha empleado desde sus orígenes los pigmentos cerámicos como materias primas con el fin de impartirle color a la gran mayoría de sus productos, mejorando de esta manera sus características estéticas y funcionales, lo anterior con el objetivo de poder influir en la toma de decisión de compra que tienen sus clientes. Por lo tanto, es de gran importancia para dicha industria poder tener proveedores que ofrezcan pigmentos cerámicos que permitan cumplir con tan valioso fin y así contribuir para convertirse en empresas más competitivas a la hora de marcar diferencias en el mercado en el que se encuentren.

En la industria cerámica colombiana no se cuentan con empresas dedicadas a la producción de pigmentos cerámicos, encontrándose que estas materias primas son principalmente importadas de: China, España e Italia.

A escala industrial se han producido una gran cantidad de pigmentos cerámicos que cumplen con las principales características que deben presentar esta clase de compuestos, tales como buena estabilidad química y física a altas temperaturas e insolubilidad con el medio en que se encuentren, ya sea en pasta, también conocido como coloración en masa o en coloración en esmaltes cerámicos.

La síntesis de los pigmentos cerámicos mediante el método tradicional empleado en la industria, presenta muchos inconvenientes, tales como la necesidad de recurrir a altas temperaturas de síntesis con largos tiempos de retención, y la introducción de agentes mineralizadores para disminuir dicha temperatura de síntesis, pero la introducción de dichos compuestos presenta problemas medioambientales.

La ruta de estado sólido sigue siendo la única vía de síntesis de pigmentos cerámicos en la industria cerámica, lo que ha incurrido en un alto costo energético reflejándose en el precio de sus productos, a nivel mundial se han estado realizando investigaciones que permitan obtener estos compuestos por nuevas rutas de síntesis que disminuyan el consumo energético y que de esta manera permitan disminuir la emisión de gases a la atmósfera.

En la presente Tesis de Maestría, se plantean dos rutas de síntesis alternativas a la ruta de estado sólido para la obtención de la estructura cristalina espinela $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$, conocidas como método de combustión en solución y método de reacción en micelas normales.

Para las estructuras $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$ estudiadas en esta investigación, los cationes divalentes modificadores de red estudiados, han sido el Zn^{2+} y el Cu^{2+} , mientras que el catión trivalente formador de la red cristalina y responsable del color, ha sido el metal de transición Cr^{3+} . Se han introducido una serie de variables en el

estudio, como el tipo de combustible empleado en el método de combustión en solución y concentración de agente surfactante SDS.

Los pigmentos cerámicos sintetizados se caracterizaron por análisis termogravimétrico, análisis de calorimetría diferencial de barrido, las anteriores técnicas se utilizaron con el fin de definir la temperatura de calcinación final, difracción de rayos X (DRX), para determinar la formación de las estructuras cristalinas esperadas, microscopia electrónica de barrido (MEB) que permitió observar la morfología y el tamaño de partícula de los polvos sintetizados, Espectrofotometría y colorimetría CIEL*a*b* con el objetivo de determinar los espectros de reflectancia difusa y las coordenadas colorimétricas de los polvos obtenidos.

Se ha conseguido rebajar la temperatura de síntesis de las espinelas sintetizadas a 700°C, con tiempos de reacción de 6h, y lo que es más importante en el caso del método de combustión en solución se han obtenido las estructuras a la temperatura de autoignición del combustible, la cual está por debajo de 300°C dependiendo del tipo de combustible empleado y que dicha obtención depende del pH del sistema para evitar la formación de óxidos de los cationes precursores, haciendo necesario una posterior calcinación para la obtención de la fase pura.

La importancia de este trabajo se debe a la posibilidad de aplicar rutas de síntesis de compuestos inorgánicos empleados desde hace décadas para productos de valor agregado empleados como materias primas por la cerámica tradicional. Es importante tener en cuenta que una de las principales líneas de investigación en los procesos fisicoquímicos es la de poder aplicar tecnologías que permiten lograr disminuciones en el consumo energético, lo cual es debido a la disminución de reservas de combustibles fósiles y a problemas ambientales tales como la contaminación ambiental, lo cual ha traído consecuencias desastrosas al planeta tierra. También se realizó una recopilación de una importante cantidad de información concerniente al área de síntesis inorgánica de pigmentos cerámicos, la cual se encontraba muy dispersa.

1. GENERALIDADES Y ESTADO DEL ARTE

En este capítulo se hace una revisión de los conceptos más relevantes del tema de investigación, con el fin de permitir una mejor comprensión de la importancia de la investigación, la estructura del capítulo es la siguiente: inicialmente se aborda el tema de los pigmentos cerámicos, luego se muestran los principios fisicoquímicos de las rutas de síntesis inorgánica que se utilizarán, finalmente se hace una revisión de los trabajos de investigación a nivel mundial de la síntesis de estructuras espinelas.

1.1. Pigmentos cerámicos

La palabra “pigmento” es de origen latino (pigmentum), que denota color [1]. Se llama pigmento a cualquier material que es capaz de dar color a un medio en el que es insoluble y con el que no interacciona física ni químicamente. Para aplicaciones cerámicas, los pigmentos deben ser estables a altas temperaturas, resistiendo los ataques agresivos causados por los vidriados durante el proceso de cocción [2].

Un pigmento cerámico se puede definir como un compuesto cristalino que aporta las propiedades ópticas que la cerámica por sí sola no posee.

Estos pigmentos, sirven tanto para colorear el cuerpo cerámico (lo que se denomina técnicamente coloración en masa), o para colorear un esmalte cerámico.

Una primera clasificación que se hace de los pigmentos cerámicos es de acuerdo con la temperatura de aplicación del esmalte que colorean, así se pueden clasificar en:

- Pigmentos de alta temperatura ($T > 1250^{\circ}\text{C}$). Aplicados en la decoración de porcelanas.
- Pigmentos de temperaturas intermedias ($1000^{\circ}\text{C} < T < 1250^{\circ}\text{C}$). Son los aplicados en la industria de pavimentos y revestimientos cerámicos.
- Pigmentos de baja temperatura o de tercer fuego ($T < 1000^{\circ}\text{C}$). Empleados para decoraciones especiales en superficies cerámicas, y que pueden cocerse en diferentes tipos de atmósfera.

Los requisitos que debe presentar un material para ser considerado pigmento cerámico, son:

- Propiedades físicas: Debe poseer una temperatura de fusión más elevada que la temperatura de maduración del esmalte, y no debe presentar ningún tipo de transformación hasta dicha temperatura.
- Propiedades cristalográficas: Debe presentar una estructura cristalina bien definida.
- Propiedades químicas: Debe ser inerte a procesos redox que se puedan producir durante la cocción del esmalte.
- Propiedades ópticas: Las diferencias energéticas entre las bandas de valencia y conducción deben estar dentro del rango visible, para poder apreciar el color [3].

Muchos autores han intentado clasificar los pigmentos cerámicos estableciendo criterios claros y racionales para tener una forma lógica de ordenar los diferentes tipos de pigmentos ya existentes. La primera tentativa fue hecha teniendo como criterio el color desarrollado por cada pigmento [4], esta clasificación se puede ver en la Figura 1.

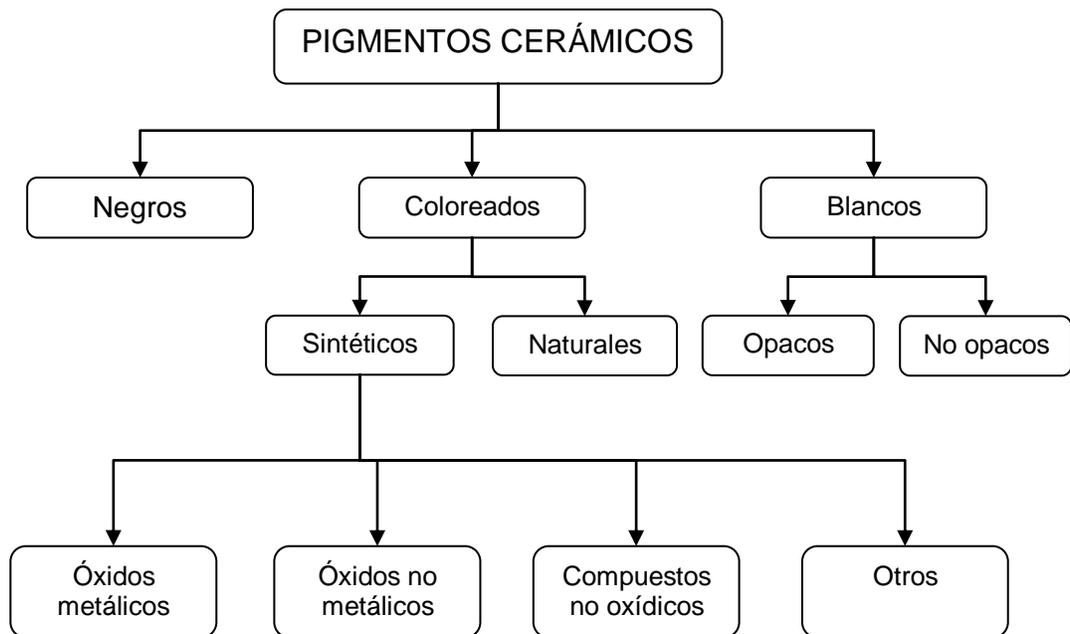


Figura 1. Clasificación de los pigmentos cerámicos según el color [5]

Estos criterios no parecen adecuados bajo el punto de vista químico o estructural. En 1968, Evans [6] presentó una clasificación de forma más sistemática de los pigmentos cerámicos basada en la estructura cristalina de dichos productos. En la

Figura 2 se observa un esquema de esta clasificación. Por la forma física en que producen el color en el esmalte los pigmentos cerámicos se pueden dividir en solubles e insolubles; estos colores insolubles, según Evans, pueden ser divididos en tres grupos: colores producidos por metales, por óxidos y por compuestos no óxidos.

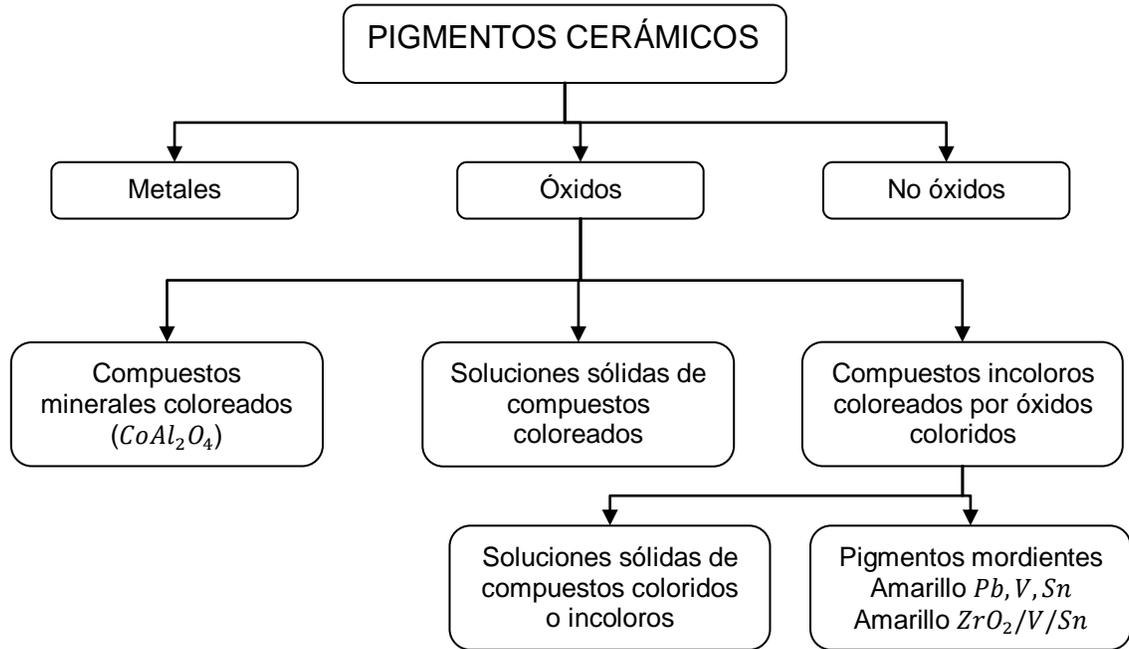


Figura 2. Clasificación de los pigmentos cerámicos según Evans [5]

La clasificación más reciente y racional fue realizada por la Asociación de los Fabricantes de Colores Secos de los Estados Unidos (DCMA) [7]. Esta clasificación atendía a las exigencias de la legislación sanitaria de este país, que pide la caracterización de todos los pigmentos usados y producidos en su territorio.

Esa clasificación separó 14 estructuras cristalinas, entre ellas unas son más importantes que otras debido a la diferente estabilidad y características cromáticas.

Esta clasificación identifica numéricamente cada una de las categorías mediante un código de tres cifras. La primera cifra, que va desde el 1 al 14, identifica el grupo estructural o mineralógico, el segundo del 01 al 44, especifica los elementos químicos que contiene la estructura y el tercero va del 1 al 9 indicando el color que produce dicho colorante como se ilustra en la Tabla 1.

Tabla 1. Códigos de los colores según la clasificación químico-estructural de la norma DCMA.

Color	Código
Violeta y Rojo Púrpura	1
Azul y Turquesa	2
Verde	3
Amarillo y Amarillo Verdoso	4
Rojo, Rosa y Orquídea	5
Ante o Crema	6
Marrón	7
Gris	8
Negro	9

A pesar de ser esta una de las clasificaciones más completas publicadas hasta hoy en día, se quedan fuera de la clasificación de los pigmentos cerámicos los colorantes óxidos simples, los sistemas no óxidos, como los sulfuros (Se, Au y Pt) y los pigmentos protegidos, que son llamados según los casos de inclusión o mordientes, la Tabla 2 presenta la clasificación estructural de los pigmentos cerámicos de la DCMA.

Tabla 2. Clasificación estructural de los pigmentos cerámicos de la DCMA.

Número DCMA	Nombre y estructura cristalina
1-01-4	I. Badeleyita Badeleyita amarilla de circonio-vanadio, $(Zr, V)O_2$
2-02-1	II. Borato Borato púrpura de cobalto-magnesio, $(Co, Mg)B_2O_3$
3-03-5	III. Corindón-Hematita Corindón rosa de cromo alúmina, $(Al, Cr)_2O_3$

3-04-5	Corindón rosa de manganeso-alúmina, $(Al, Mn)_2O_3$
3-05-3	Hematita verde oscura de plomo
3-06-7	Hematita marrón de hierro
	IV. Granate
4-07-3	Granate verde victoria, $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$
	V. Olivino
5-08-2	Olivino azul de silicato de cobalto, Co_2SiO_4
5-45-3	Olivino verde de silicato de níquel, Ni_2SiO_4
	VI. Periclasa
6-09-8	Periclasa gris de cobalto-níquel, $(Co, Ni)O$
	VII. Fenacita
7-10-2	Fenacita azul de silicato de silicato de cobalto-cinc, $(Co, Zn)_2SiO_4$
	VIII. Fosfato
8-11-1	Fosfato violeta de cobalto, $Co_3(PO_4)_2$
8-12-1	Fosfato violeta de cobalto-litio, $LiCoPO_4$
	IX. Priderita
9-13-4	Priderita amarillo-verdosa, $Ba_3Ni_2Ti_{17}O_{39}$
	X. Pirocloro
10-14-4	Pirocloro amarillo de antimoniato de plomo, $Pb_2Sb_2O_7$
	XI. Rutilo-Casiterita
11-15-4	Rutilo amarillo de níquel, titanio y antimonio, $(Ni, Ti, Sb)O_2$
11-16-4	Rutilo amarillo de níquel, titanio y niobio, $(Ni, Ti, Nb)O_2$
11-17-6	Rutilo ante de titanio, cromo y antimonio, $(Ti, Cr, Sb)O_2$
11-18-6	Rutilo ante de titanio, cromo y niobio, $(Ti, Cr, Nb)O_2$

11-19-6	Rutilo ante de titanio, cromo y wolframio, $(Ti, Cr, W)O_2$
11-20-6	Rutilo ante de titanio, manganeso y antimonio, $(Ti, Mn, Sb)O_2$
11-21-8	Rutilo gris de titanio, vanadio y antimonio, $(Ti, V, Sb)O_2$
11-22-4	Casiterita amarilla de estaño-vanadio, $(Sn, V)O_2$
11-23-4	Casiterita roja de cromo-estaño, $(Cr, Sn)O_2$
11-24-8	Casiterita gris de estaño-antimonio, $(Sn, Sb)O_2$
11-46-7	Rutilo marrón de Ti, Sb, Cr, Mn, $(Ti, Sb, Cr, Mn)O_2$
11-47-7	Rutilo marrón de titanio, niobio y manganeso, $(Ti, Nb, Mn)O_2$
	XII. Esfena
12-25-5	Esfena carmín de estaño-cromo, $CaSnSiO_5:Cr_2O_7$
	XIII. Espinela
13-26-2	Espinela azul de aluminato de cobalto, $CoAl_2O_4$
13-27-2	Espinela gris-azul de estannato de cobalto, Co_2SnO_4
13-28-2	Espinela azul de aluminato de cobalto y cinc, $(Co, Zn)Al_2O_4$
13-29-2	Espinela verde-azul de cromo aluminato de cobalto, $Co(Al, Cr)_2O_4$
13-30-3	Espinela verde de cromita de cobalto, $CoCr_2O_4$
13-31-3	Espinela verde de titanato de cobalto, Co_2TiO_4
13-32-5	Espinela rosa de cromo-aluminato de cinc, $Zn(Al, Cr)_2O_4$
13-33-7	Espinela marrón de hierro-cromo, $Fe(Fe, Cr)_2O_4$
13-34-7	Espinela marrón de titanato de hierro, Fe_2TiO_4
13-35-7	Espinela marrón de ferrita de níquel, $NiFe_2O_4$
13-36-7	Espinela marrón de ferrita de cinc, $(Zn, Fe)Fe_2O_4$
13-37-7	Espinela negra de cromita de cinc-hierro, $(Zn, Fe)(Fe, Cr)_2O_4$
13-38-9	Espinela negra de cromita de cobre, $CuCr_2O_4$

13-39-9	Espinela negra de hierro-cobalto, $(Fe, Co)(Fe, Cr)_2O_4$
13-40-9	Espinela negra de cromita de cobalto-hierro, $(Fe, Co)(Fe, Cr)_2O_4$
13-41-9	Espinela negra de ferrita de manganeso, $(Fe, Mn)(Fe, Mn)_2O_4$
13-48-7	Espinela marrón de manganeso, hierro y cromo, $(Fe, Mn)(Fe, Mn, Cr)_2O_4$
13-49-2	Espinela azul de aluminio, estaño y cobalto, $(Sn, Co)(Al, Co)_2O_4$
13-50-9	Espinela negra de hierro, níquel y cromo, $(Ni, Fe)(Fe, Cr)_2O_4$
13-51-7	Espinela marrón de cinc, cromo y manganeso, $(Zn, Mn)(Mn, Cr)_2O_4$
	XIV. Circón
14-42-2	Circón azul vanadio-cromo, $(Zr, V)SiO_4$
14-43-3	Circón amarillo de praseodimio-circonio, $(Zr, Pr)SiO_4$
14-44-5	Circón rosa de hierro-circonio, $(Zr, Fe)SiO_4$

Los tipos de pigmentos cerámicos, también se pueden clasificar en diferentes grupos [3]:

- Pigmentos estructurales: El agente cromóforo (responsable de aportar el color al pigmento) forma parte de una estructura cristalina bien definida. Un ejemplo puede ser el azul de cobalto (espinela de cobalto $CoAl_2O_4$).
- Disoluciones sólidas: El ión cromóforo se encuentra formando una disolución sólida con la red cristalina huésped. Un ejemplo es el azul de vanadio y circón, donde el V^{+4} , sustituye al Zr^{+4} en la red $ZrSiO_4$, el cual es el responsable del color azul.
- Pigmentos encapsulados: El agente cromóforo se ocluye en el interior de una partícula cristalina protectora. El ejemplo más típico es el rojo de sulfoselniuro de cadmio, dentro de la estructura circón.
- Pigmentos mordientes: El cromóforo está incorporado superficialmente en la estructura receptora; por ejemplo el amarillo de circona-vanadio.

1.2. Estructura Espinela y pigmentos con estructura tipo Espinela

Como se presentó en la Tabla 2, existen multitud de pigmentos con estructura espinela, si bien no es la única aplicación que tiene este tipo de materiales, estos óxidos están siendo investigados en el ámbito de la Química del Estado Sólido desde hace ya varias décadas, la razón de ese hecho es su amplia gama de usos, como materiales magnéticos [8], sensores de gases [9], catalizadores [10] y pigmentos y refractarios [5]. De hecho, la espinela es un mineral descubierto hace cientos de años, pero que no ha tenido excesiva relevancia hasta el pasado siglo XX. El nombre Espinela, originariamente hacía referencia a gemas rojizas que actualmente se sabe que son cristales de óxido de aluminio y magnesio $MgAl_2O_4$.

La estructura espinela fue determinada independientemente por Bragg y Nishikawa en 1915. La mayoría de compuestos con esta estructura pertenecen al grupo espacial $Fd3m$ y la celda unidad se caracteriza por estar formada por ocho celdillas de fórmula molecular AB_2X_4 , de modo que la fórmula de la celda unidad es $A_8B_{16}X_{32}$, en la cual los aniones forman una estructura con empaquetamiento aproximadamente cúbico compacto, estando los huecos tetraédricos y octaédricos parcialmente ocupados [11], tal como se observa en la Figura 3. En la mayoría de las espinelas, conocidas como espinelas 2,3, el anión suele ser oxígeno, mientras que el catión A es un elemento del grupo IIA o un metal de transición en estado divalente, y B es un elemento del grupo IIIA o un metal de transición en estado trivalente. Los iones oxígeno forman un empaquetamiento cúbico compacto con 8 huecos tetraédricos y 4 octaédricos por cada unidad AB_2O_4 de los cuales tan solo se ocupa una octava parte de los huecos tetraédricos y la mitad de los huecos octaédricos. También existen otras clases de espinelas llamadas espinelas 4,2 y espinelas 6,1, en las cuales el catión A es tetravalente y B divalente para las 4,2, y A es hexavalente y B monovalente para las 6,1, cumpliéndose en ambas estructuras la neutralidad electrostática.

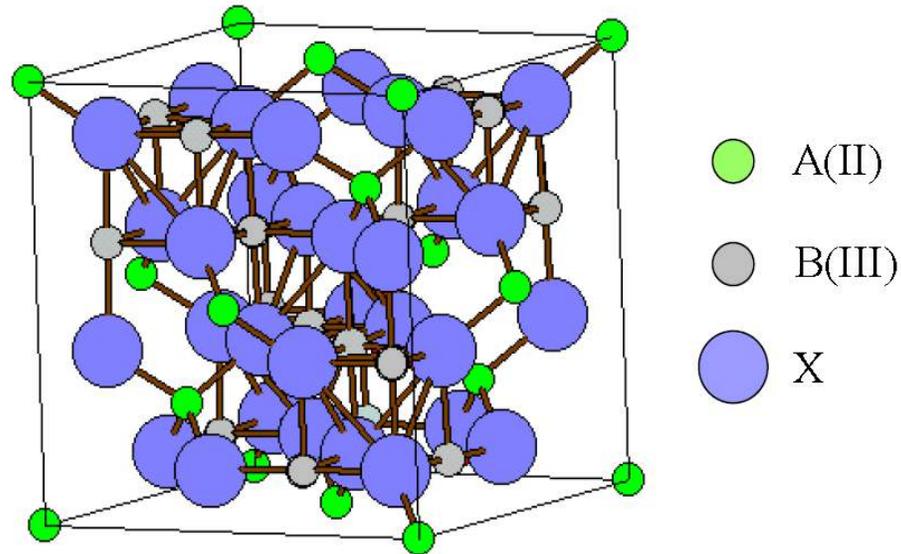


Figura 3. Estructura de la espinela [12]

Volviendo al grupo más importante de las espinelas, las espinelas 2,3, es posible encontrar diversas distribuciones de los cationes, debido a que el tamaño de los huecos tetraédricos y octaédricos en la estructura son similares por lo que el asiento de los iones se puede explicar basándose en criterios de energía de estabilización de campo cristalino, tal y como se verá más adelante. En las espinelas llamadas normales (como la espinela natural $MgAl_2O_4$) los cationes divalentes ocupan las posiciones tetraédricas correspondientes, y los trivalentes ocupan las octaédricas, ya que teóricamente de este modo se consigue la mayor estabilidad estructural, permitiendo un índice de coordinación de 4 para los iones divalentes y 6 para los trivalentes. Sin embargo, existen espinelas conocidas como inversas en las cuales los cationes A (divalentes) y la mitad de los cationes B (trivalentes) intercambian sus posiciones, esto es, los cationes A y la mitad de los cationes B están ocupando los huecos octaédricos mientras que la mitad restante de los iones B ocupa los huecos tetraédricos [13].

Esta terminología de “espinela normal” y “espinela inversa” fue acuñada por primera vez en 1947 por Verwey y Heilmann y aún hoy se sigue utilizando para designar espinelas con una u otra estructura. Además, se ha demostrado que la mayoría de espinelas no son totalmente normales ni completamente inversas, sino que poseen distribuciones intermedias entre la normal y la inversa, de modo que al hablar de espinelas se hace necesaria la referencia a un parámetro que defina la distribución atómica de los cationes en el cristal. Este parámetro se conoce como parámetro de inversión y se representa por λ , definido como la fracción de iones B en huecos tetraédricos. Así los valores de λ varían desde 0 (espinela normal) hasta 0.5 (inversa). En la Tabla 3 se muestran los valores de λ para algunas espinelas más comunes [14].

Tabla 3. Valor del parámetro de inversión λ de diferentes espinelas [12].

		A^{2+}						
		Mg^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
B^{3+}	Al^{3+}	0	0	0	0	0.38	-	0
	Cr^{3+}	0	0	0	0	0	0	0
	Fe^{3+}	0.45	0.1	0.5	0.5	0.5	0.5	0
	Mn^{3+}	-	0	-	-	-	-	0
	Co^{3+}	-	-	-	0	-	-	0

1.3. Métodos de síntesis de las Espinelas

A continuación se hará un pequeño resumen de las diferentes rutas de síntesis empleadas en la obtención de espinelas, desde la ruta más sencilla y clásica como es el método cerámico, hasta métodos químicos de síntesis como son la ruta de síntesis de polvos dirigidas por micelas y el método de reacción de autocombustión en solución.

1.3.1. Método Cerámico

Esta es la ruta clásica por la cual se han obtenido espinelas desde el descubrimiento de su estructura. Todavía en la actualidad se emplea este método de síntesis en la industria de materiales refractarios o de pigmentos cerámicos [15]. El inconveniente que presenta esta metodología de síntesis, es la necesidad de recurrir a altas temperaturas (1000°C o superiores) y largos tiempos de retención (superiores a 6 horas). Una de las alternativas empleadas en esta metodología es el empleo de agentes mineralizadores tales como ácido bórico, fluoruros, carbonato de litio y bórax [16], con los grandes inconvenientes que presenta como son la alta reactividad con los hornos y el problema medioambiental, debido a las emisiones gaseosas de los agentes mineralizadores [3].

Esta ruta sintética consiste en el mezclado de las materias primas adecuada en forma de óxido principalmente, aunque también es posible la utilización de carbonatos, nitratos, u otras especies metálicas adecuadas, para posteriormente

calcinar la mezcla a temperaturas elevadas. Dos procesos importantes están involucrados en las reacciones sólido – sólido:

1. Rompimiento y reconstrucción de enlaces en la región de contacto resultando en la nucleación de un producto.
2. Transporte de materia en la región de contacto.

Como se puede observar en la Figura 4, en todas las reacciones en estado sólido se presenta los siguientes inconvenientes típicos, que están controladas por los procesos de difusión atómica en la red cristalina caracterizados por presentar cinéticas lentas, de modo que la etapa de mezclado supone un paso determinante para la reactividad del sistema, por la importancia que tendrán sobre el mismo el tamaño de partícula y grado de mezclado y heterogeneidad [17].

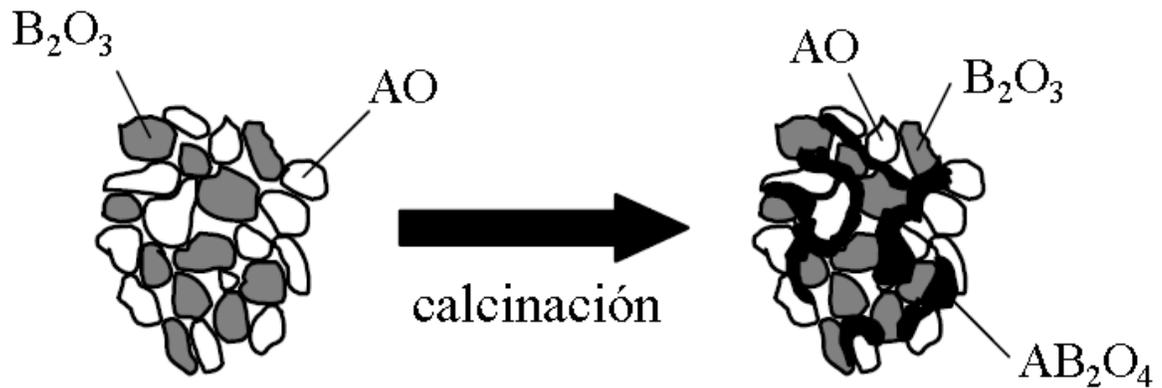


Figura 4. Ejemplo esquemático de reacción en estado sólido [12].

Una de las ideas empleadas para superar estos inconvenientes consiste en realizar ciclos de homogeneización-molituración y calcinación sucesivos con el fin de completar la reacción. Pero aún con estas prácticas persisten inconvenientes en este tipo de síntesis como puede ser la pérdida de estequiometría por volatilización de ciertos precursores debido a las elevadas temperaturas de síntesis, la falta de uniformidad en cuanto a tamaño y la formación de aglomerados, si bien hay que decir en su favor que es un método sencillo, que emplea materias primas de mayor disponibilidad y más económicas que otros métodos, y que es ampliamente conocido.

1.3.2. Síntesis de polvos por combustión en solución

Uno de los métodos de síntesis que se han empleado en este trabajo, con el fin de mejorar los resultados obtenidos con el método tradicional cerámico fue la síntesis por combustión en solución.

El método de autocombustión fue desarrollado en 1967 por Mezhanov, Shkiro y Borovinskaya [18] y es una alternativa atractiva para los métodos alternativos en la síntesis de pigmentos cerámicos, ya que este método ofrece ventajas de simplicidad y bajo costo. Este método consiste en la generación de una onda de calor a partir de una reacción de óxido reducción exotérmica auto sostenida y rápida, la característica más importante de esta ruta es que el calor requerido para realizar la reacción es suministrado in situ por el sistema y no por una fuente externa, sin embargo, es necesario alcanzar la temperatura de autocombustión del combustible. Una de las vías de síntesis es conocida como síntesis de combustión en solución y fue propuesta por Kingsley y Patil [19] y consiste en preparar una solución acuosa saturada de las sales metálicas deseadas (los nitratos son generalmente usados debido a su propiedad oxidante y alta solubilidad en agua) y un combustible orgánico es utilizado como agente reductor (Urea, ácido cítrico, glicina). La mezcla redox es llevada hasta su temperatura de ignición donde ocurre la reacción de alta temperatura auto sostenida.

La síntesis de materiales sólidos por métodos basados en combustión han sido clasificados de acuerdo a la naturaleza física de los precursores metálicos como: combustión en fase gaseosa (síntesis en llama), síntesis por combustión, síntesis de combustión en solución y síntesis de combustión en estado sólido (síntesis de alta temperatura de auto propagación) [20].

La síntesis por combustión en solución está basada en el uso de una solución acuosa saturada de los nitratos metálicos precursores como agentes oxidantes y un combustible orgánico como agente reductor. Esta mezcla redox alcanza su temperatura de ignición bajo un calentamiento usualmente más bajo que 500°C, para iniciar una reacción exotérmica que logra altas temperaturas por un suficiente período de tiempo para descomponer todo el material orgánico y las sales metálicas [21]. El producto final es usualmente un material cristalino con aglomerados de tamaños nanométricos y que tienen una baja área superficial específica como una consecuencia de la gran cantidad de gases producidos durante el proceso de síntesis, lo cual fragmenta los aglomerados dando un polvo fino.

Cuando la muestra se calienta uniformemente, se pueden distinguir dos aproximaciones distintas basadas en la iniciación del proceso de autocombustión:

1. Tratamiento térmico no controlado. En esta ruta de síntesis la temperatura de la muestra se incrementa rápidamente hasta la temperatura de autocombustión, la cual es usualmente más alta que la temperatura de ignición de la mezcla redox. Esto genera una reacción química violenta debido a la producción de gran cantidad de gases en un periodo muy corto de la reacción (menor de 60 segundos) [22].
2. Tratamiento térmico controlado. En esta ruta la temperatura de la muestra se incrementa lentamente usando una velocidad de calentamiento relativamente baja (entre 1 a 25°C/min) hasta la temperatura de ignición de la mezcla redox.

Consideraciones termodinámicas

La reacción redox involucrada en la reacción de combustión en solución es auto propagante y exotérmico y el calor involucrado es más grande que el necesario para iniciar el proceso de combustión. El calor requerido para la síntesis del material es suministrado por la reacción redox después de la ignición. Jain y colaboradores [23] introduciendo un método simple de calcular las valencias oxidante/reductor ϕ_e de una mezcla redox. Este concepto se extrapoló al cálculo de la proporción estequiometría de oxidante y combustible para combustión en solución [24]. En este método, los metales, el carbono y el hidrogeno son considerados como elementos reductores con la correspondiente valencia del metal, +4 para el carbono y +1 para el hidrogeno. De otra manera, el oxígeno es visto como un oxidante con una valencia de -2 y el nitrógeno es considerado inerte valencia 0. Por ejemplo la valencia reductora de la urea (CH_4N_2O) es +6 ($RV = 4 + 4 \times 1 + 2 \times 0 - 2$), mientras que la valencia oxidante del nitrato de cinc ($Zn(NO_3)_2$) es -10 y del nitrato de cromo (III) ($Cr(NO_3)_3$) es -15. El agua de hidratación de los nitratos no afecta la valencia del compuesto total. De acuerdo al método de Jain las valencias de oxidante/reductor para una mezcla redox optima de urea, nitrato de cinc y nitrato de cromo (III) es 40/6.

Ventajas de la síntesis por combustión en solución (SCS)

- La corta duración del proceso y la formación de varios gases inhiben el crecimiento del tamaño de partícula, resultando una síntesis de polvos muy finos “nanopartículas” y con una gran área específica [25].
- Gran homogeneidad de la mezcla de precursores (solución acuosa), permitiendo lograr una formación exacta y uniforme de las nanopartículas.
- La alta temperatura de la reacción (T_c) asegura alta pureza y cristalinidad del producto, esta característica permite evitar el paso de las calcinaciones a altas temperaturas.

1.3.3. Síntesis de polvos dirigidas por microemulsión “micelas normales”

La palabra microemulsión está formada por dos palabras: micro, elemento procedente del griego *mikros*, pequeño, que se utiliza como prefijo en la formación de algunas palabras; y emulsión, derivada del latín *emulgere*, ordeñar, y cuyo significado en el sentido químico es el de un líquido formado, al menos, por dos sustancias no miscibles, de las cuales una está en la otra en estado de gotas muy finas [12].

Así pues, una microemulsión es una dispersión de dos líquidos inmiscibles termodinámicamente estable, consistente en microdominios de uno o los dos líquidos estabilizados por una capa de moléculas activas en la superficie [26, 27].

Micelas

Las micelas son agregados moleculares con un orden determinado que se autoensamblan espontáneamente [28]. Las moléculas que forman a las micelas son surfactantes, moléculas que cuentan con un grupo hidrofóbico y un grupo hidrofílico en su estructura como se muestra en la Figura 5.

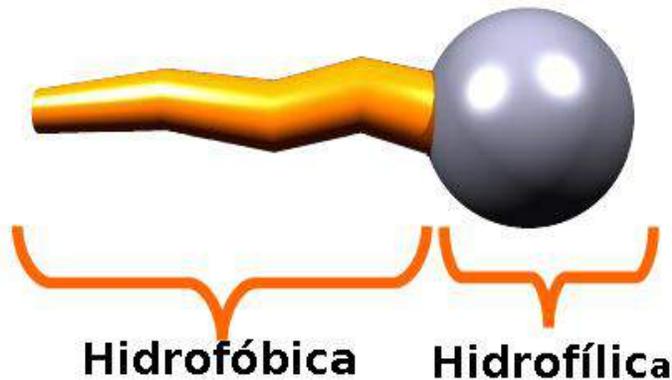


Figura 5. Molécula de surfactante [29]

Una micela normal se forma cuando las cadenas hidrofóbicas del surfactante se asocian, orientándose hacia el centro de la micela y los grupos hidrofílicos se proyectan hacia fuera para interactuar con el solvente polar como se muestra en la Figura 6.

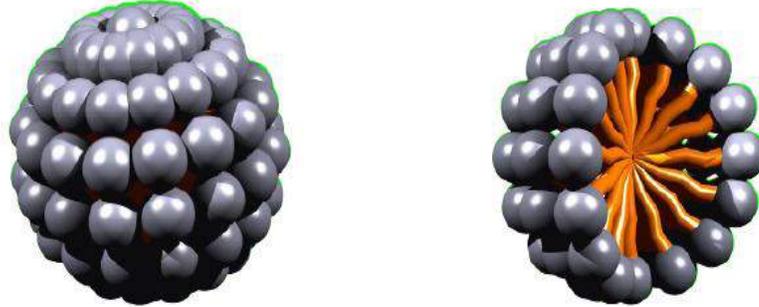


Figura 6. Estructura de una micela esférica [29]

Entre las diferentes morfologías que pueden formar las micelas, se encuentran las formas esféricas, helicoidal, cilíndrica, lamelar, cúbica, hexagonal cilíndrica y sus formas inversas [29]. Las morfologías de las micelas obedecen a diagramas de fases como se muestra en la Figura 7, de esta forma se pueden preparar composiciones que contengan a la morfología de interés.

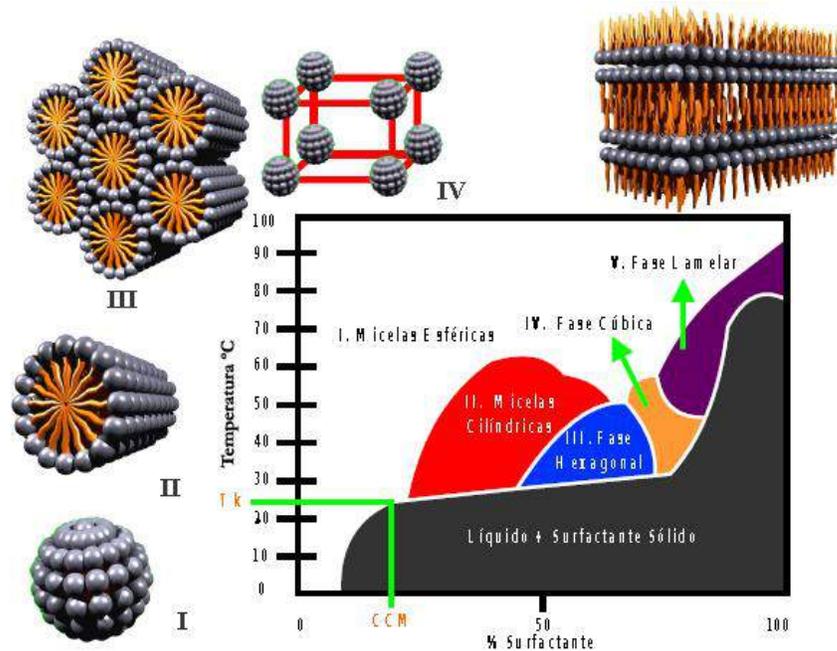


Figura 7. Diagrama de fases típico de un sistema surfactante en agua [29]

En esta técnica el surfactante más usado para la formación de micelas normales es el Dodecil Sulfato de Sodio (SDS). En reacción, los cationes metálicos (M^{n+}) se asocian a la cabeza polar del SDS, formando de esta manera los surfactantes funcionales $M(SDS)_n$, así se favorece la reacción a escala micrométrica, actuando cada una de las micelas como un pequeño reactor, y en el caso que de que los precursores sean por ejemplo sales metálicas en disolución y un agente

precipitante respectivamente ocurrirá una reacción de precipitación, de manera que el precipitado formado será de un tamaño del orden de las micelas, consiguiendo de ese modo un control de la forma y el tamaño de la partícula [12].

1.4. Colorimetría

1.4.1. Descripción del color

Siendo la luz visible una pequeña parte del espectro de la radiación electromagnética, comprendida entre 400nm hasta 700nm, el color se define subjetivamente como la sensación causada por esa luz característica recibida por el ojo, es decir, el rango de luz que es capaz de sensibilizar el ojo humano [30].

Un determinado color es el resultado de la absorción de una radiación con una determinada longitud de onda característica, y a su vez, del reflejo de otra longitud de onda característica de un color complementario [31].

De esta forma, los colores del espectro son el resultado de cada una de las longitudes de onda, presentando las siguientes tonalidades: de 400nm a 430nm; de 430nm a 485nm azules; de 485nm a 570nm verdes; de 570nm a 585nm amarillos; de 585nm a 610nm rojos [32]. La Tabla 4 presenta la relación entre el color absorbido y el color visible, según Mohler [30].

Tabla 4. Relación entre el color absorbido y el color visible.

Longitud de onda (nm)	Color absorbido	Color visible
400-435	Violeta (morado)	Verde-amarillo
435-480	Azul	Amarillo
480-490	Azul-verde	Anaranjado
490-500	Verde-azul	Rojo
500-560	Verde	Púrpura
560-580	Verde-amarillo	Violeta (morado)
580-595	Amarillo	Azul
595-605	Anaranjado	Azul-verde
605-705	Rojo	Verde-azul

El color puede ser debido a un emisor de luz (emisión de radiación, que no esté contenida solo por radiaciones con longitud de onda en el rango del visible), a estructuras que sean atravesadas (que absorban en alguna longitud de onda) o que capturan la luz, reflejando de un modo selectivo o no difundiéndose en una determinada longitud de onda.

1.4.2. Atributos del color

Los colores, bajo el punto de vista sensorial, pueden ser definidos por tres características:

- **Luminosidad**, sensación visual que se percibe de una superficie al emitir ésta más o menos luz. Es el que se corresponde con la variable fotométrica *luminancia*, o sea, flujo luminoso; para el caso de las superficies reflectoras o transmisoras este término cambia por el de *Claridad*, sensación causada por un cuerpo que parece reflejar o transmitir una fracción de la luz incidente, que también se corresponde como *factor de luminancia*.
- **Tono**, es la sensación visual que se nombró como azul, verde, amarillo, rojo, entre otros. Presenta una longitud de onda característica que corresponde a cada color en el espectro.
- **Saturación**, es un atributo de la sensación visual donde se estima la proporción de puro en la sensación total.

El conjunto formado entre el tono y la saturación son los responsables de las características colorimétricas de un color y reciben el nombre de *Cromaticidad*.

1.4.3. Origen del color en los sólidos inorgánicos

El mecanismo que origina el color, tanto en el caso de la absorción como en el caso de la reflexión selectiva, se basa en la oscilación armónica de los átomos de la sustancia colorante. El modelo supone al átomo como un muelle que oscila al recibir un estímulo en sus modos posibles de oscilación [30].

Los pigmentos más usados en la industria cerámica son aquellos que están compuestos por elementos de transición, los cuales se caracterizan por presentar los orbitales d (para los metales de transición) o f (para las tierras raras) incompletos y que posibilitan dos fenómenos que son los responsables de la aparición del color:

- Las transiciones electrónicas dentro de los niveles d-d
- Las transferencias de carga, en la cual un electrón es transferido entre un anión y un catión

En los sólidos inorgánicos aún hay otro fenómeno que también es responsable de la aparición del color, son los que implican las transiciones de electrones entre bandas de energía.

Por lo tanto, el color de un pigmento puede variar en función del número de coordinación del metal y de la naturaleza de su entorno, de esa forma el ion individual y su estado de oxidación tiene una marcada influencia en los fenómenos de absorción [33].

1.4.4. Geometrías de medida de color

La CIE ha recomendado cuatro geometrías para la medida de color como se muestra en la Figura 8:

- Iluminación a 45° /medida a 0° ($45^\circ/0^\circ$)
- Iluminación a 0° /medida a 45° ($0^\circ/45^\circ$)
- Iluminación difusa/medida a 0° (d/ 0°)
- Iluminación a 0° /medida difusa (0° /d)

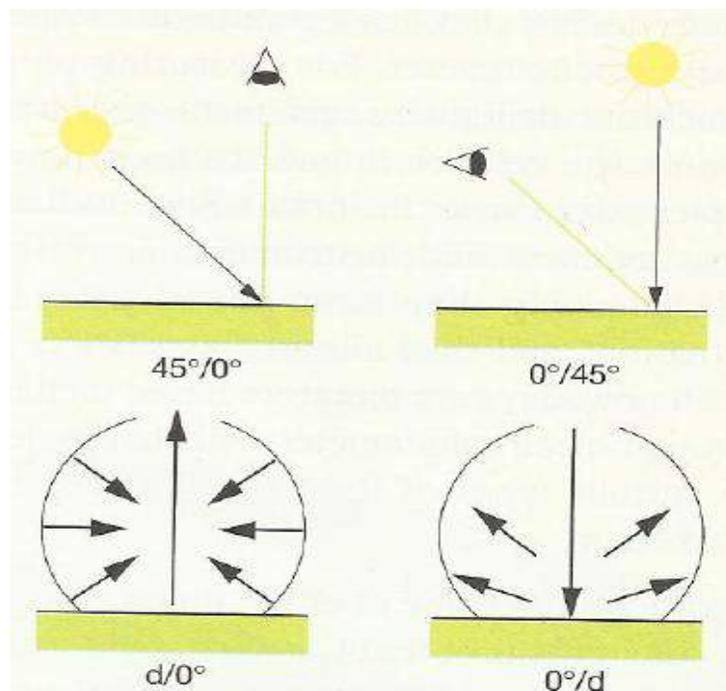


Figura 8. Geometrías para medida de color recomendadas por la CIE [34]

Un arreglo simultáneo permite medir simultáneamente el brillo y el color en una configuración conocida como esfera integradora como se describe en la Figura 9.

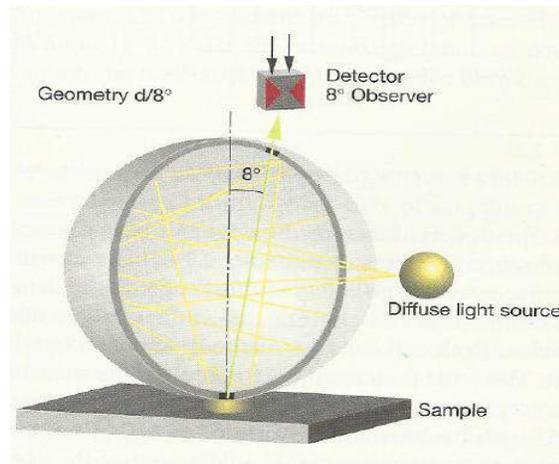


Figura 9. Esfera integradora [34]

1.4.5. Reflexión y Transmisión de la luz visible

El espectro de reflexión es la distribución espectral típica de los objetos y forma el punto de partida para la medida del color.

Los colores se miden de acuerdo con la Comisión Internacional del Color (CIE) [35], mediante la medida de los parámetros $L^*a^*b^*$. En este espacio de color que se observa en la Figura 10, la coordenada L^* , que puede tomar valores entre 0 oscuro y 100 claro, recibe el nombre de luminosidad, y las coordenadas a^* y b^* definen la tonalidad del color. Así, la coordenada a^* define la desviación del punto acromático hacia el rojo si $a^* > 0$, y hacia el verde si $a^* < 0$, y la coordenada b^* define la desviación del punto acromático hacia el amarillo si $b^* > 0$, y hacia el azul si $b^* < 0$.

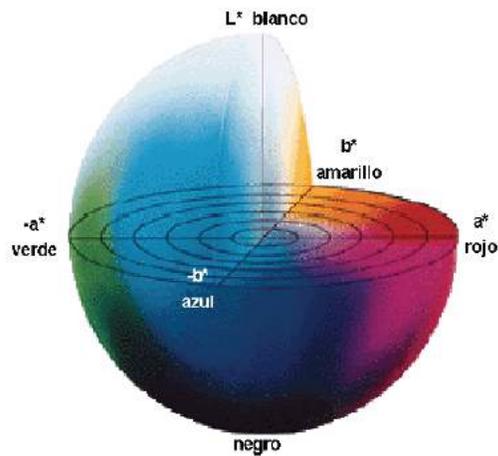


Figura 10. Espacio de color CIELab [36]

Frecuentemente para identificar un color en el espacio $L^*a^*b^*$, se utiliza una representación geométrica plana llamada diagrama cromático $L^*a^*b^*$, que es más simple, pues sólo contiene información sobre las coordenadas a^* y b^* Figura 11.

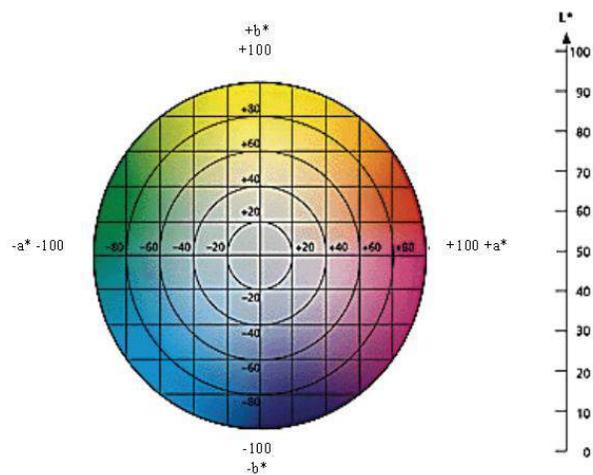


Figura 11. Diagrama cromático $L^*a^*b^*$ [36]

1.5. Estado del arte de las estructuras tipo espinela $CuCr_2O_4$, $ZnCr_2O_4$ y $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Cr_2O_4$.

A continuación se describen algunas de las síntesis empleadas para las estructuras tipo espinela $CuCr_2O_4$, $ZnCr_2O_4$ y $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Cr_2O_4$.

Chandran [37] y colaboradores obtuvieron en 1992 la espinela $ZnCr_2O_4$ por el método de autocombustión utilizando hidracida maleica y los nitratos de cromo y cinc a 375°C .

En 1996 Pishch [38] y colaboradores, sintetizaron la espinela $CuCr_2O_4$ por el método de coprecipitación de hidróxidos de cobre y cromo, en este trabajo también se estableció que la espinela era estable hasta 1200°C .

Niu X [39] y colaboradores en 2004 obtuvieron la espinela $ZnCr_2O_4$ por el método de reacción en microemulsión micelas inversas y utilizaron como agente surfactante no iónico el lauryl éter de polioxieteno con el objetivo de controlar la morfología de los polvos resultantes, también emplearon el n-hexanol como cosurfactante y el n-heptano como el solvente no polar.

En el 2004 Mirhabibi [40] y colaboradores emplearon el método de coprecipitación para sintetizar la espinela $ZnCr_2O_4$, utilizando una mezcla de sales inorgánicas, hidróxido de sodio y una solución de dicromato de potasio.

Cui H [41] y colaboradores sintetizaron la cromita de cobre a través del método sol-gel utilizando el óxido de propileno como agente de gelación, este método es efectivo solo para sistemas que tengan un ión metálico cuya carga sea menor a +3.

En el 2007 Li y Cheng [42] obtuvieron la cromita de cobre a partir del método Pechini, en el cual se mezclaron los nitratos de cromo y de cobre con el agente quelante ácido cítrico, luego se adicionó el etilenglicol con el fin de formar un poliéster, después se llevó a la etapa de calcinación.

Marinkovic Stanojevic [43] y colaboradores en el 2007 obtuvieron la cromita de zinc utilizando el método mecanoquímico, en el cual partieron de óxido de zinc y óxido de cromo en cantidades estequiométricas y utilizaron un molino de alta energía de bolas por 80 min, luego se calcinó la mezcla a 900°C en 240 minutos de reacción.

En el 2008 Cheng [44] y colaboradores sintetizaron la cromita de zinc a partir del método hidrotermal, el tamaño de las partículas obtenidas fue menor de 5nm y se utilizó como catalizador en la degradación del metileno.

He [45] y colaboradores en el 2008 obtuvieron la cromita de zinc utilizando el método sol-gel a la temperatura de 900°C en 4 horas de reacción.

En el 2010 Yazdanbakhsh [46] y colaboradores sintetizaron la cromita de zinc por el método sol-gel utilizando como agente quelante el ácido oxálico, la temperatura a la cual se forman los cristales es de 450°C .

De acuerdo a la anterior revisión se plantea que es importante estudiar la síntesis de pigmentos cerámicos con estructuras espinelas $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$ por el método de combustión en solución estudiando la influencia del combustible empleado, en este caso se utilizarán los combustibles acomplejantes: ácido cítrico, glicina y urea porque estos presentan diferentes temperaturas de autoignición y calores exotérmicos que permitirán observar la influencia de la velocidad de propagación de la onda en los productos obtenidos, también se estudiará la formación de las estructuras empleado el método de reacción en microemulsión micelas normales porque los trabajos que se han reportado en la síntesis por micelas de estas estructuras emplean el método de micelas inversas.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

- Implementar el método de reacción de autocombustión en solución y el método de reacción en microemulsiones para obtener pigmentos cerámicos con estructura espinela $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$ a escala laboratorio.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Definir correlaciones entre el color obtenido en los pigmentos cerámicos con estructura tipo espinela $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$, para estequiometrias $x = 0$, $x = 0.5$ y $x = 1$ en función de los iones cromóforos Zn^{+2} y Cu^{+2} .
- Establecer comparaciones entre los métodos de síntesis por autocombustión, reacción en microemulsión y el método cerámico tradicional en función de la morfología y del tamaño de partícula de los pigmentos obtenidos.
- Identificar la influencia del tipo de combustible utilizado en el método de autocombustión en función de las propiedades de los pigmentos obtenidos.
- Determinar la relación entre la concentración de agente emulsionante, la morfología y el tamaño de los pigmentos obtenidos.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan los reactivos y los montajes experimentales de las rutas de síntesis empleadas, así como una descripción de los equipos que fueron utilizados para la caracterización de los pigmentos cerámicos sintetizados, lo anterior con el fin de alcanzar los objetivos planteados en esta investigación.

3.1. Reactivos empleados

La síntesis de los pigmentos cerámicos tipo espinela: $ZnCr_2O_4$, $CuCr_2O_4$, $Zn_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2O_4$ se realizó por los métodos de autocombustión en solución, reacción en microemulsión por micelas normales. Las cantidades de cada reactivo utilizado se calculó a partir de las relaciones estequiométricas. Los reactivos utilizados son presentados en la Tabla 5.

Tabla 5. Reactivos utilizados en la síntesis de los pigmentos

Reactivo	Fórmula	Fabricante	Pureza (%)
Glicina	NH_2CH_2COOH	Panreac	99
Úrea	$(NH_2)_2CO$	Carlo Erba	99
Ácido Cítrico monohidratado	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	Panreac	99
Dodecil Sulfato de Sodio	$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$	J.T. Baker	95
Nitrato de cinc hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Panreac	98
Nitrato de cromo nonahidratado	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Panreac	98
Nitrato de cobre trihidratado	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	R-A Chemicals	99
Cloruro de cobre hexahidratado	$Cl_2Cr \cdot 6H_2O$	Merck	99
Solución amoniacal al 25%	NH_3	Chemi	
Óxido de cromo	Cr_2O_3	Nubiola	97
Óxido de cinc	ZnO	Nubiola	99

3.2. Síntesis de los pigmentos cerámicos tipo espinela $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$

La obtención de los pigmentos cerámicos con estructura espinela $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$ se ha realizado a través de los siguientes procedimientos que se detallan a continuación.

3.2.1. Síntesis por autocombustión en solución

Como ya se había mencionado, el método de reacción en autocombustión en solución es una ruta de síntesis química que permite obtener pigmentos cerámicos, cuyo montaje experimental es simple como se muestra en la Figura 12. Inicialmente se utilizó una balanza para pesar las cantidades estequiométricas de los precursores metálicos, así como del combustible, después se llevó a una plancha de calentamiento con agitación magnética para homogenizar la solución y evaporar lentamente el agua, con el fin de obtener un gel, que posteriormente se calentó hasta la temperatura de autoignición del combustible y así obtener la estructura deseada, finalmente, se hizo una etapa de calcinación en un horno eléctrico para obtener la cristalinidad deseada y la eliminación de sustancias no deseadas que se hayan obtenido en la onda de calor de la autocombustión.

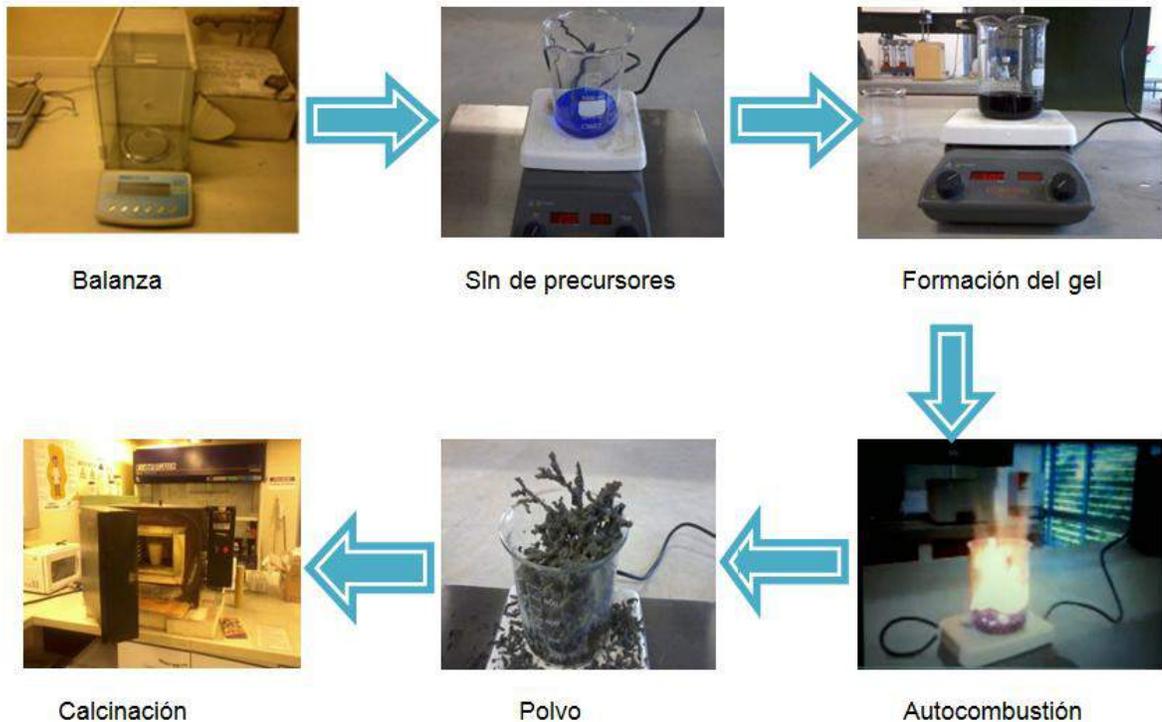


Figura 12. Etapas del montaje experimental para la síntesis autocombustión en solución

3.2.1.1. Autocombustión Glicina - Nitrato

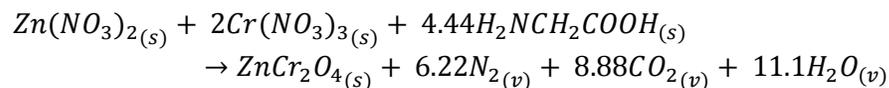
Se utilizó el combustible acomplejante glicina (NH_2CH_2COOH), como promotor de la ignición y como agente acomplejante, el cual fue adicionado a una solución acuosa de nitratos (Cr, Zn, Cu según la espinela a prepararse) conservando una relación de equivalencia igual a uno ($\varphi_e = 1$), con el objetivo de realizar una combustión completa, los cálculos estequiométricos para dicha combustión se reportan en la Tabla 6 y las relaciones en las ecuaciones químicas 1, 2 y 3. A la solución resultante se le adicionó solución amoniacal para ajustar el pH con el fin de tener los complejos de glicina y los cationes más estables, para lo cual se utilizaron los diagramas de equilibrio en el software Hydra-Medusa. A la solución resultante se le evapora el agua a $90^\circ C$ hasta la obtención de un gel, luego se incrementa la temperatura hasta $262^\circ C$ para que la auto-ignición ocurra. En este momento se hizo DRX para observar las fases obtenidas y análisis térmico con el fin de determinar la temperatura de calcinación, la cual fue de $700^\circ C$ y el tiempo de reacción de 6h a una velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$ que se determinó del análisis térmico para las muestras después de la autocombustión.

Tabla 6. Relaciones estequiométricas para la síntesis por autocombustión Glicina-Nitrato

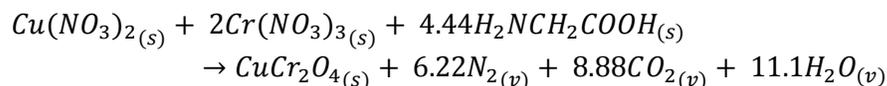
Reactivo	$ZnCr_2O_4$	$Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$	$CuCr_2O_4$
Glicina (g)	11.43	5.73	11.43
Nitrato de cinc hexahidratado (g)	10.4	2.58	----
Nitrato de cromo nonahidratado (g)	28	13.88	28
Nitrato de cobre trihidratado (g)	---	2.07	8.35
$pH_{inicial}$	2.5	2.4	2.2
pH_{final}	5.9	4.5	5.8

Las siguientes son las reacciones químicas balanceadas para las síntesis de reacción por autocombustión usando la glicina como agente acomplejante y como combustible y los precursores nitratos para la obtención de las espinelas $ZnCr_2O_4$, $CuCr_2O_4$, $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$:

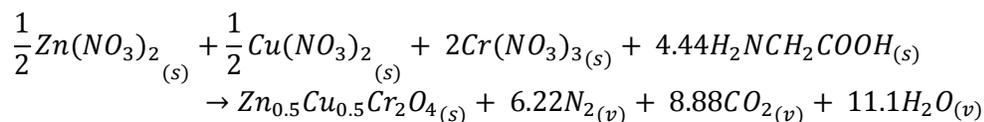
Ecuación 1. Reacción estequiométrica de óxido-reducción para autocombustión glicina-nitrato para obtener $ZnCr_2O_4$



Ecuación 2. Reacción estequiométrica de óxido-reducción para autocombustión glicina-nitrato para obtener $CuCr_2O_4$



Ecuación 3. Reacción estequiométrica de óxido-reducción para autocombustión glicina-nitrato para obtener $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$



3.2.1.2. Autocombustión Urea – Nitrato

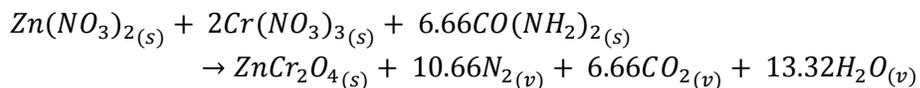
Se utilizó el combustible acomplejante Urea $(NH_2)_2CO$, como promotor de la ignición la cual fue adicionada a una solución acuosa de nitratos (Cr, Zn, Cu según la espinela a prepararse) conservando una relación de equivalencia igual a uno ($\varphi_e = 1$), con el objetivo de realizar una combustión completa, los cálculos estequiométricos se reportan en la Tabla 7 y las relaciones entre los componentes en las ecuaciones químicas 4, 5 y 6. A la solución resultante se le adicionó solución amoniacal para ajustar el pH con el fin de tener los complejos de glicina y los cationes más estables. A la solución resultante se le evapora el agua a $90^\circ C$ hasta la obtención de un gel, luego se incrementa la temperatura hasta $135^\circ C$ para que la auto-ignición ocurra. En este momento se hizo DRX para observar las fases obtenidas y análisis térmico con el fin de determinar la temperatura de calcinación, la cual fue de $700^\circ C$ y el tiempo de reacción de 6h a una velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$ que se determinó del análisis térmico para las muestras después de la autocombustión.

Tabla 7. Relaciones estequiométricas para la síntesis por autocombustión Urea-Nitrato

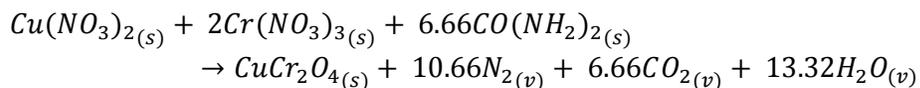
Reactivo	$ZnCr_2O_4$	$Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$	$CuCr_2O_4$
Urea (g)	13.74	6.82	6.82
Nitrato de cinc hexahidratado (g)	10.36	2.58	----
Nitrato de cromo nonahidratado (g)	28	13.88	13.88
Nitrato de cobre trihidratado (g)	---	2.07	4.18
$pH_{inicial}$	2.1	2.2	1.7
pH_{final}	2.1	4.7	3.2

Las siguientes son las reacciones químicas balanceadas para las síntesis de reacción por autocombustión usando la urea como agente acomplejante y como combustible y los precursores nitratos para la obtención de las espinelas $ZnCr_2O_4$, $CuCr_2O_4$, $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$:

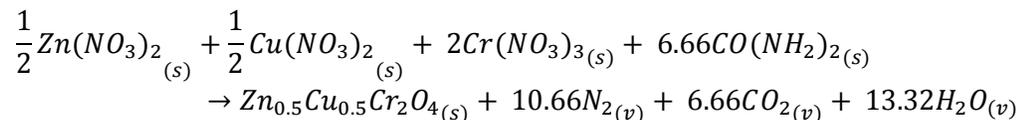
Ecuación 4. Reacción estequiométrica de óxido-reducción para autocombustión urea-nitrato para obtener $ZnCr_2O_4$



Ecuación 5. Reacción estequiométrica de óxido-reducción para autocombustión urea-nitrato para obtener $CuCr_2O_4$



Ecuación 6. Reacción estequiométrica de óxido-reducción para autocombustión urea-nitrato para obtener $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$



3.2.1.3. Autocombustión Ácido Cítrico – Nitrato

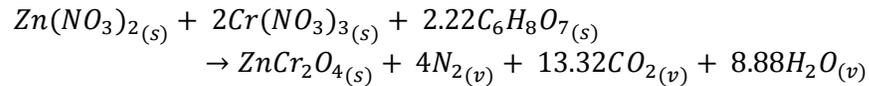
Se utilizó el combustible acomplejante Ácido Cítrico monohidratado ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), como promotor de la ignición la cual fue adicionada a una solución acuosa de nitratos (Cr, Zn, Cu según la espinela a prepararse) conservando una relación de equivalencia igual a uno ($\varphi_e = 1$), con el objetivo de realizar una combustión completa, cálculos estequiométricos que se reportan en la Tabla 8 y las ecuaciones químicas 7, 8 y 9. A la solución resultante se le adicionó solución amoniacal para ajustar el pH con el fin de tener los complejos de glicina y los cationes más estables. A la solución resultante se le evapora el agua a $90^\circ C$ hasta la obtención de un gel, luego se incrementa la temperatura hasta $175^\circ C$ para que la auto-ignición ocurra. En este momento se hizo DRX para observar las fases obtenidas y análisis térmico con el fin de determinar la temperatura de calcinación, la cual fue de $700^\circ C$ y el tiempo de reacción de 6h a una velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$ que se determinó del análisis térmico para las muestras después de la autocombustión.

Tabla 8. Relaciones estequiométricas para la síntesis por autocombustión Cítrico-Nitrato

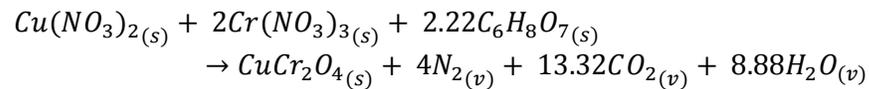
Reactivo	$ZnCr_2O_4$	$Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$	$CuCr_2O_4$
Ácido Cítrico (g)	16	7.93	8.1
Nitrato de cinc hexahidratado (g)	10.4	2.53	----
Nitrato de cromo nonahidratado (g)	28	13.6	13.8
Nitrato de cobre trihidratado (g)	---	2.05	4.18
$pH_{inicial}$	2	1	0.7
pH_{final}	4.5	5	7.4

Las siguientes son las reacciones químicas balanceadas para las síntesis de reacción por autocombustión usando el ácido cítrico como agente acomplejante y como combustible y los precursores nitratos para la obtención de las espinelas $ZnCr_2O_4$, $CuCr_2O_4$, $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$:

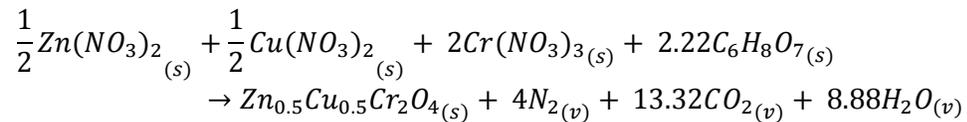
Ecuación 7. Reacción estequiométrica de óxido-reducción para autocombustión citrato-nitrato para obtener $ZnCr_2O_4$



Ecuación 8. Reacción estequiométrica de óxido-reducción para autocombustión citrato -nitrato para obtener $CuCr_2O_4$



Ecuación 9. Reacción estequiométrica de óxido-reducción para autocombustión citrato-nitrato para obtener $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$



3.2.2. Síntesis por microemulsión micelas normales

A continuación se describe el montaje experimental para la ruta de síntesis de reacción en micelas normales y los cálculos estequiométricos para la obtención de los pigmentos cerámicos con estructura espinela $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$.

El procedimiento empleado en esta ruta que se muestra en la Figura 13 fue el siguiente: inicialmente se pesó el agente surfactante aniónico DSS y se adicionó a un beaker que contenía agua desionizada, luego se dejó en agitación con el fin de formar las micelas normales. Después se pesaron los precursores metálicos y se adicionaron a la disolución inicial a 25°C con un ajuste del pH con solución amoniacal para que ocurra la reacción de acomplejación. Posteriormente se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas y se observó la formación de una suspensión que se llevó a un horno de secado por 24h a 90°C. Finalmente se molturaron los polvos resultantes y se calcinaron en un horno eléctrico a 700°C

por 6h siendo la velocidad de calentamiento hasta la temperatura anterior de 10°C/min, que se determinó a partir de análisis térmico.

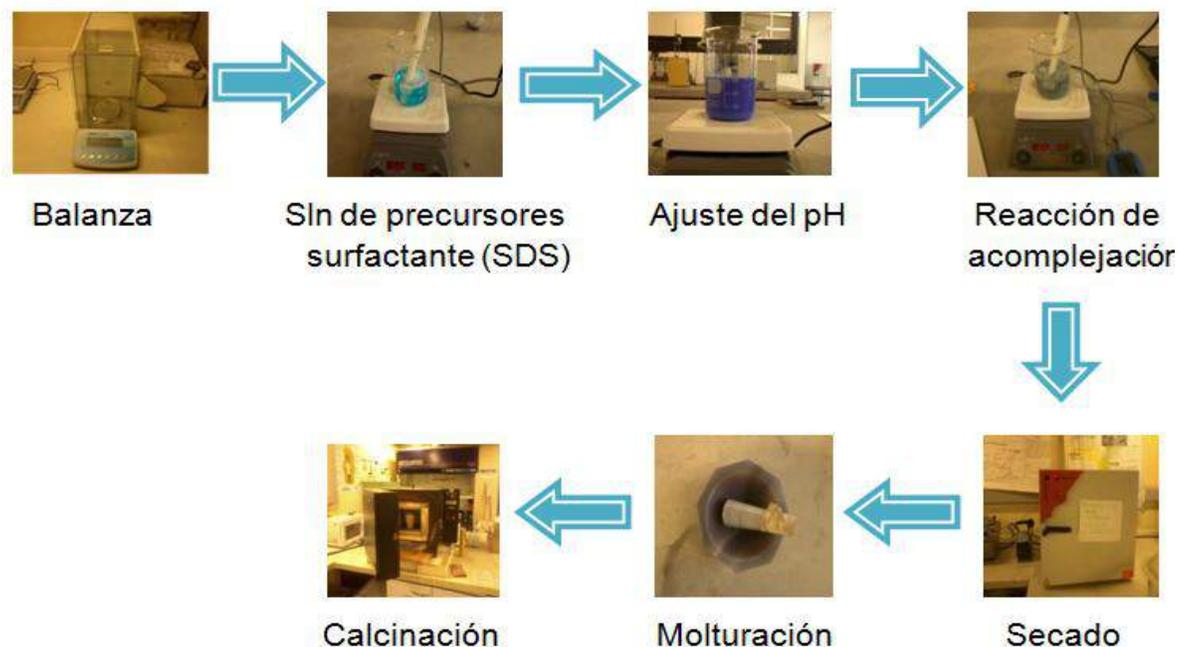


Figura 13. Etapas del montaje experimental para la síntesis reacción en microemulsión "micelas normales"

Los cálculos estequiométricos se realizaron de la siguiente manera, inicialmente se calculó la cantidad de agente surfactante de SDS que garantizara la formación de las micelas normales con geometría esférica de acuerdo al diagrama de fases SDS-Agua y se trabajaron con las concentraciones de 2.5% SDS y 5% SDS porcentaje peso SDS/Agua. Las cantidades de las sales precursoras de los cationes metálicos se calcularon de acuerdo a la estequiometría de cada estructura espinela que se iban a sintetizar y se reportan en la Tabla 9.

Tabla 9. Relaciones estequiométricas para la síntesis por microemulsión "micelas normales"

Reactivo	$ZnCr_2O_4$	$Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$	$CuCr_2O_4$
SDS al 2.5% (g)	5g de SDS en 195g de H_2O	5g de SDS en 195g de H_2O	5g de SDS en 195g de H_2O
SDS al 5 % (g)	10g de SDS en 190g de H_2O	10g de SDS en 190g de H_2O	10g de SDS en 190g de H_2O
Nitrato de cinc hexahidratado (g)	10.232	5.12	-----

Nitrato de cromo nonahidratado (g)	-----	----	27.66
Cloruro de cromo hexahidratado (g)	18.33	18.33	-----
Nitrato de cobre trihidratado (g)	-----	4.16	8.35
$pH_{inicial}$	2.7	2.6	4.2
pH_{final}	8.9	9.1	9.1

3.2.3. Síntesis método cerámico

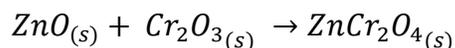
La ruta de síntesis como se describe en la Figura 14 consistió en pesar los precursores de los cationes metálicos, después se mezclaron en un mortero de porcelana y se molturaron manualmente por 3h para lograr homogenizar la mezcla. Finalmente se adicionó a un crisol de alúmina y se llevó a un horno eléctrico, en el cual se llevó a una calcinación de 1000°C por 24h.



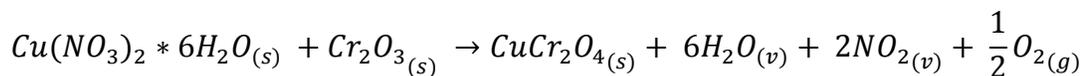
Figura 14. Etapas del montaje experimental para la reacción por el método tradicional

Los cálculos estequiométricos se realizaron de acuerdo a las reacciones de estado sólido 10, 11, 12 y que se reportan en la Tabla 10.

Ecuación 10. Reacción química balanceada para obtener $ZnCr_2O_4$ por el método tradicional



Ecuación 11. Reacción química balanceada para obtener $CuCr_2O_4$ por el método tradicional



Ecuación 12. Reacción química balanceada para obtener $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ por el método tradicional

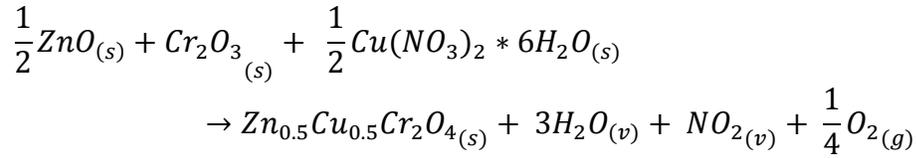


Tabla 10. Relaciones estequiométricas para el método cerámico

Reactivo	$ZnCr_2O_4$	$Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$	$CuCr_2O_4$
Óxido de cromo (III) (g)	6.99	6.54	6.56
Óxido de cinc (g)	3.74	6.99	-----
Nitrato de cobre hexahidratado (g)	-----	10.39	10.43

3.3. Técnicas de caracterización

Para la caracterización de las diferentes muestras sintetizadas durante el desarrollo de este trabajo, se emplearon diferentes técnicas instrumentales. A continuación se describe de una forma breve cada uno de los equipos utilizados.

3.3.1. Caracterización térmica

La determinación de la temperatura de calcinación y el comportamiento térmico de las muestras se realizó por Análisis Termogravimétrico (TG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), utilizando un Analizador Térmico Simultáneo marca NETZSCH referencia STA 409 CD, en un rango de temperatura entre 25 y 1000°C, con tasas de calentamiento de 10°C/min y en atmósfera de O_2 . El cual se muestra en la Figura 15. Los ensayos se realizaron en el Laboratorio de Caracterización de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.



Figura 15. Analizador Térmico simultáneo

3.3.2. Caracterización estructural

La estructura cristalina de los pigmentos obtenidos después de la combustión y en las calcinaciones posteriores tanto por el método de autocombustión y reacción de microemulsión fue estudiada por medio de difracción de rayos X (DRX). Para este propósito, se utilizó un difractómetro de doble círculo multipropósito X-pert-Pro PANalytical de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, el cual se muestra en la Figura 16. Los estudios fueron realizados mediante difractogramas $\theta - 2\theta$ en la geometría Bragg-Brentano con radiación $Cu - K_{\alpha}$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$). 2θ corresponde al ángulo entre la radiación incidente y el detector. θ a su vez, representa el ángulo de Bragg.

Para la identificación de fases y cristalinidad de las espinelas, los difractogramas experimentales fueron interpretados con la ayuda del programa X'Spert High Score y luego fueron comparados con los de la base de datos PDF (Powder Diffraction File) de la ICDD (International Center of Diffraction Data)



Figura 16. Equipo de Difracción de Rayos X

3.3.3. Caracterización morfológica

La morfología de la superficie de las muestras policristalinas de los pigmentos cerámicos $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ fue analizada por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) utilizando un microscopio SEM – EDX JEOL JSM – 5910LV detectores BES (electrones retroproyectados), con una aplicación de 12kV para la generación de imágenes y a una distancia de trabajo de 10mm, el cual se muestra en la Figura 17. Las muestras se sometieron a alto vacío y se recubrieron con un espesor aproximado de 8nm de oro para mejorar su conductividad eléctrica. El equipo fue operado por personal del Laboratorio de Caracterización de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia.



Figura 17. Equipo de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

3.3.4. Espectrofotometría de reflectancia difusa UV-VIS y coordenadas colorimétricas

Los análisis de espectrofotometría UV-VIS y las coordenadas colorimétricas fueron realizados en un espectrofotómetro UV-VIS de marca *GlacierTM X* con rango espectral entre 200-1050 nm, se utilizó geometría de medida bidireccional 45°:0°, iluminante CIE D65 y observador estándar 10°, cuyo montaje se muestra en la Figura 18. Las coordenadas colorimétricas se determinaron así: la coordenada a^* varía desde el rojo (a^* positivo) al verde (a^* negativo), la coordenada b^* varía desde el amarillo (b^* positivo) al azul (b^* negativo) y L varía desde 0 (luminosidad mínima) hasta 100 (luminosidad máxima) en una escala de grises.



Figura 18. Equipo de medida de color

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado, se discuten los resultados obtenidos en la síntesis de los pigmentos cerámicos con estructura tipo espinela $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$ por diferentes métodos de de síntesis y sus respectivas caracterizaciones.

En las Figuras 19, 20 y 21 se muestran los polvos obtenidos para las estructuras espinelas $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$ por los diferentes métodos propuestos, donde las estequiometrias empleadas par x son $x = 0$, $x = 0.5$ y $x = 1$.



Figura 19. Imágenes de los polvos sintetizados estructura cristalina espinela $ZnCr_2O_4$



Figura 20. Imágenes de los polvos sintetizados estructura cristalina espinela CuCr_2O_4



Figura 21. Imágenes de los polvos sintetizados estructura cristalina espinela $\text{Zn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{O}_4$

4.1. Evolución térmica de las muestras antes de calcinación

El análisis térmico permitió determinar el Intervalo de temperaturas donde se descompusieron los nitratos, los cloruros de los cationes de los precursores utilizados, además la descomposición de fases orgánicas en el caso de los combustibles o del agente surfactante que se utilizaron, también las moléculas de agua que se evaporan.

En las Figuras 22, 23 y 24 se observan las gráficas de calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico después de que ocurrió la autocombustión utilizando el agente acomplejante-combustible ácido cítrico para la síntesis de las estructuras espinelas $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$, esta caracterización permitió determinar la temperatura de calcinación para la cristalización final de las fases deseadas, los colores naranja, violeta y rojo corresponden a las gráficas de DSC para las estructuras $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$, $CuCr_2O_4$ y $ZnCr_2O_4$, mientras que los colores azul claro, verde y azul oscuro corresponden a las gráficas de TG para las estructuras $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$, $CuCr_2O_4$ y $ZnCr_2O_4$.

4.1.1. Análisis térmico de los pigmentos $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$ por el método de autocombustión en solución Glicina-Nitrato.

En la Figura 22, se muestran los diagramas de DSC se presentan para las tres estructuras dos regiones importantes y coincidentes, la primera corresponde a una temperatura máxima endotérmica cercana a los 100°C y se debe a la eliminación de moléculas de agua que se han adsorbido sobre la muestra, la segunda es una región más amplia entre los 200°C y 800°C que representa la eliminación de materia orgánica y la cristalización de la estructura deseada presentándose un máximo endotérmico a 600°C, presentándose un mayor calor de cristalización para la estructura $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ y menor calor de cristalización para la estructura $ZnCr_2O_4$. De lo anterior se determinó la temperatura de calcinación de 700°C.

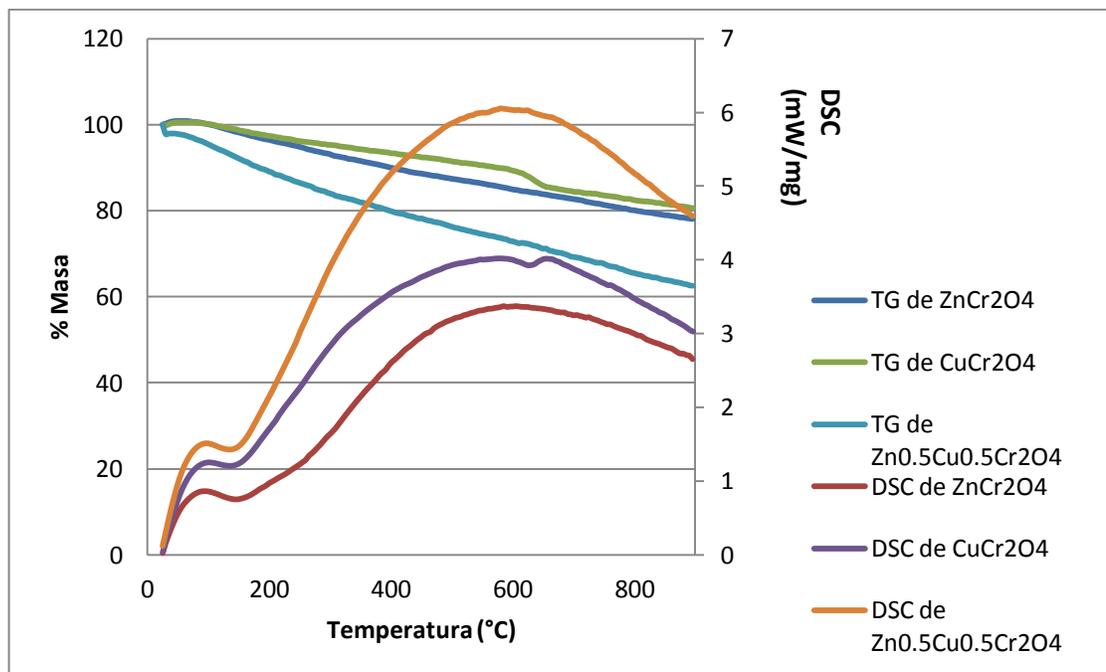


Figura 22. Análisis térmico de los pigmentos $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$ por el método de autocombustión en solución Glicina-Nitrato

4.1.2. Análisis térmico de los pigmentos $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$ por el método de autocombustión en solución Urea-Nitrato

En la Figura 23, se muestran los diagramas de DSC y se presentan para las tres estructuras dos regiones importantes y coincidentes, la primera corresponde a una temperatura máxima endotérmica cercana a los 100°C y se debe a la eliminación de moléculas de agua que se han adsorbido sobre la muestra, la segunda es una región más amplia entre los 200°C y 800°C que representa la eliminación de materia orgánica y la cristalización de la estructura deseada presentándose un máximo endotérmico a 600°C, presentándose un mayor calor de cristalización para la estructura $CuCr_2O_4$ y menor calor de cristalización para la estructura $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$.

El análisis termogravimétrico muestra las pérdidas de masa correspondientes a la eliminación de agua y de materia orgánica. El análisis anterior permitió determinar que la temperatura de calcinación más adecuada era de 700°C.

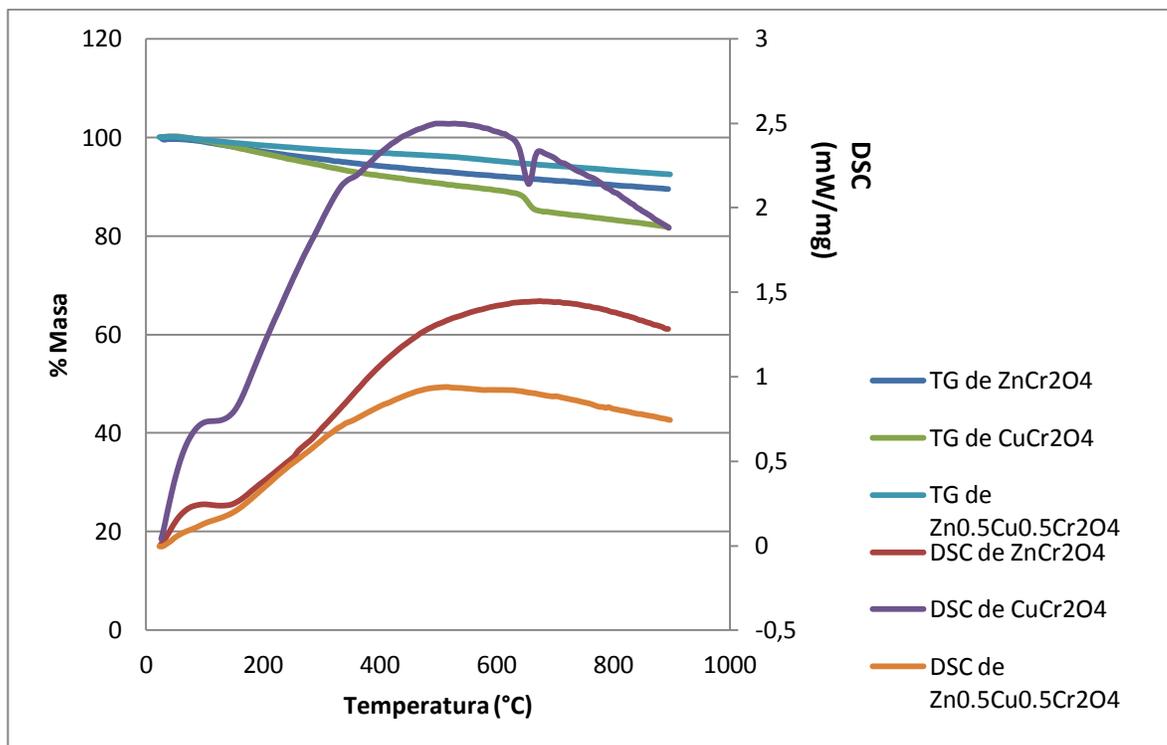


Figura 23. Análisis térmico de los pigmentos $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$ por método autocombustión en solución Urea-Nitrato

4.1.3. Análisis térmico de los pigmentos $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$ por método autocombustión en solución Ácido cítrico-Nitrato

En la Figura 24 se muestran los diagramas de DSC se presentan para las tres estructuras dos regiones importantes y coincidentes, la primera corresponde a una temperatura máxima endotérmica cercana a los 100 $^{\circ}C$ y se debe a la eliminación de moléculas de agua que se han adsorbido sobre la muestra, la segunda es una región más amplia entre los 200 $^{\circ}C$ y 800 $^{\circ}C$ que representa la eliminación de materia orgánica y la cristalización de la estructura deseada presentándose un máximo endotérmico a 600 $^{\circ}C$, presentándose un mayor calor de cristalización para la estructura $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ y menor calor de cristalización para la estructura $ZnCr_2O_4$.

El análisis termogravimétrico muestra las pérdidas de masa correspondientes a la eliminación de agua y de materia orgánica. De lo anterior se determinó la temperatura de calcinación de 700 $^{\circ}C$.

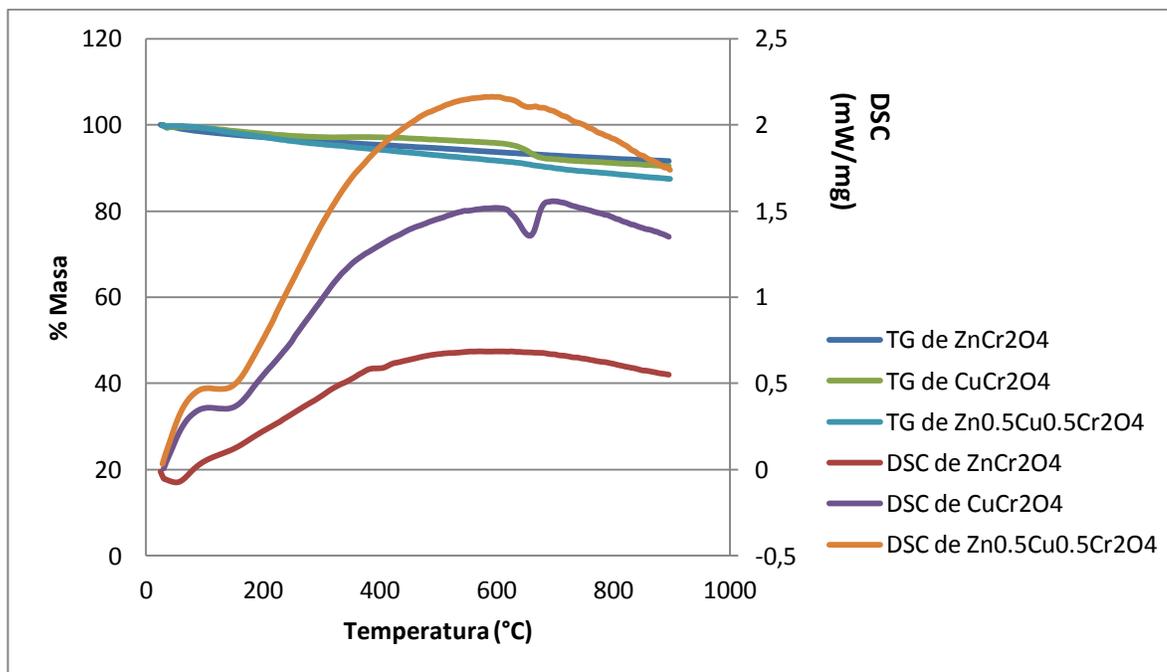


Figura 24. Análisis térmico $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$ por método autocombustión en solución Citrato-Nitrato

4.1.4. Estudio de la evolución térmica método de reacción en microemulsión “micelas normales” antes de la calcinación

En la Figura 25, se muestra el análisis térmico DSC y TG para el precursor obtenido después del secado del producto de reacción de acomplejación a partir de sales de cloruro y nitrato para los cationes que forman la estructura $ZnCr_2O_4$, las gráficas en los colores rojo y violeta corresponden a las curvas de DSC para concentraciones de 2.5% y 5% de SDS respectivamente, mientras que las gráficas en los colores azul y verde corresponden a los TG para concentraciones de 2.5% y 5% de SDS respectivamente.

Las curvas muestran similitud en cuanto a los picos endotérmicos y exotérmicos, así como a las pérdidas de masa. A una temperatura cercana a 100°C se observa un pico exotérmico que se puede corroborar con una correspondiente pérdida de masa y que se atribuye a una reacción exotérmica de descomposición, también se observan picos endotérmicos a 200°C, 350°C y 400°C aproximadamente, en los que hay descomposición del agente surfactante y de los grupos nitrato y cloruro que forman el precursor complejo polinuclear. Finalmente a 600°C se presenta un pico endotérmico asociado a la cristalización de la fase sintetizada y por encima de dicha temperatura no hay flujos de calor ni de pérdidas de masa, por lo anterior se determinó la temperatura de calcinación de 700°C.

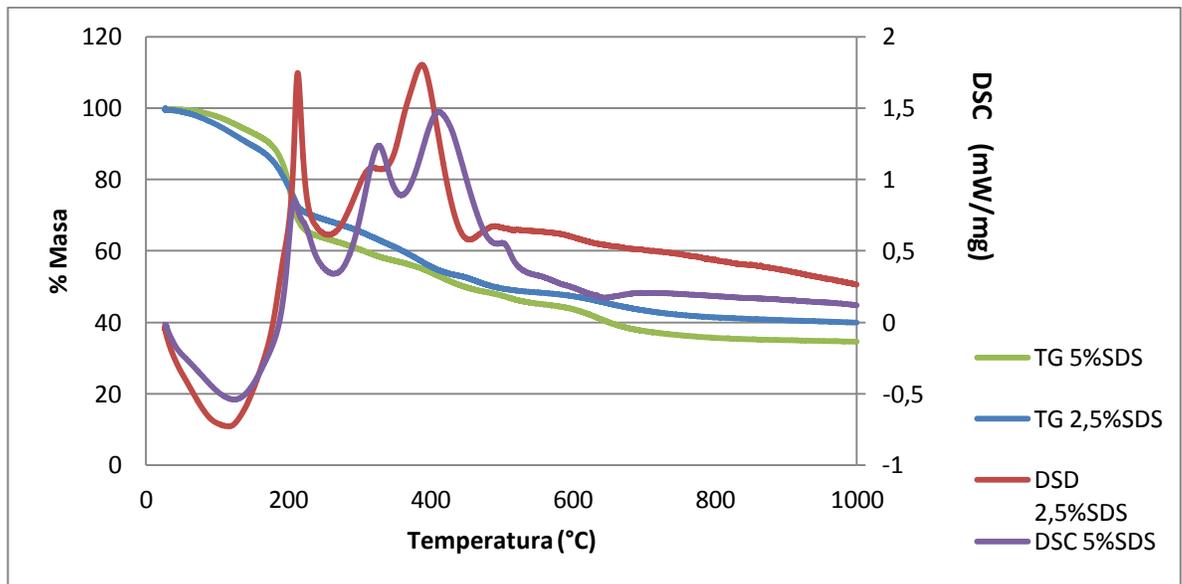


Figura 25. Análisis térmico $ZnCr_2O_4$ por método reacción en microemulsión “micelas normales” al 2,5% y 5% SDS

En la Figura 26, se muestra el análisis térmico DSC y TG para el precursor obtenido después del secado del producto de reacción de acomplejación a partir solo de sales de nitrato para los cationes que forman la estructura $CuCr_2O_4$, las gráficas en los colores rojo y violeta corresponden a las curvas de DSC para concentraciones de 2.5% y 5% de SDS respectivamente, mientras que las gráficas en los colores azul y verde corresponden a los TG para concentraciones de 2.5% y 5% de SDS respectivamente.

Las curvas muestran similitud en cuanto al pico endotérmico observado, así como a las pérdidas de masa. A una temperatura de 200°C se observa un pico endotérmico correspondiente a la eliminación del SDS y del grupo nitrato que forman el precursor complejo polinuclear. Después de dicha temperatura no hay flujos de calor ni de pérdidas de masa, por lo anterior se determinó la temperatura de calcinación de 300°C, pero se decidió trabajar con 700°C con el fin de comparar la reducción de la temperatura de síntesis de la estructura $CuCr_2O_4$.

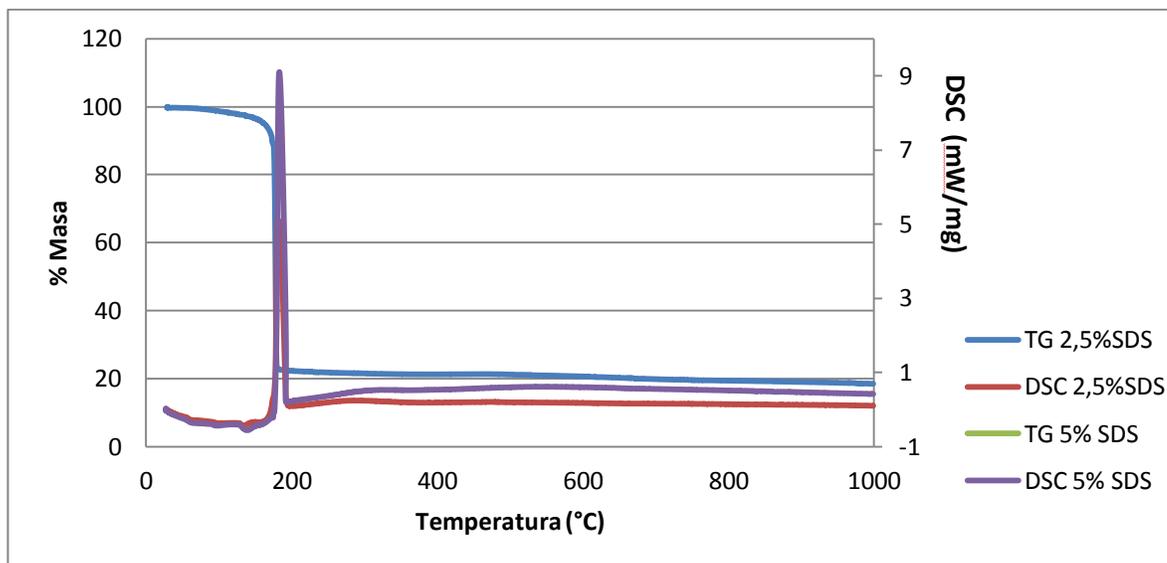


Figura 26. Análisis térmico CuCr_2O_4 por método reacción en microemulsión “micelas normales” al 2,5% y 5% SDS

En la Figura 27, se muestra el análisis térmico DSC y TG para el precursor obtenido después del secado del producto de reacción de acomplejación a partir de sales de cloruro y nitrato para los cationes de la estructura $\text{Zn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{O}_4$, las gráficas en los colores rojo y violeta corresponden a las curvas de DSC para concentraciones de 2.5% y 5% de SDS respectivamente, mientras que las gráficas en los colores azul y verde corresponden a los TG para concentraciones de 2.5% y 5% de SDS respectivamente.

Las curvas muestran similitud en cuanto a los picos endotérmicos y exotérmicos, así como a las pérdidas de masa. Se observan picos endotérmicos a 200°C y 350°C aproximadamente, en los que hay descomposición del agente surfactante y de los grupos nitrato y cloruro que forman el precursor complejo polinuclear. Finalmente a 600°C se presenta una meseta endotérmica asociado a la cristalización de la fase sintetizada y por encima de dicha temperatura no hay flujos de calor ni de pérdidas de masa, por lo anterior se determinó la temperatura de calcinación de 700°C.

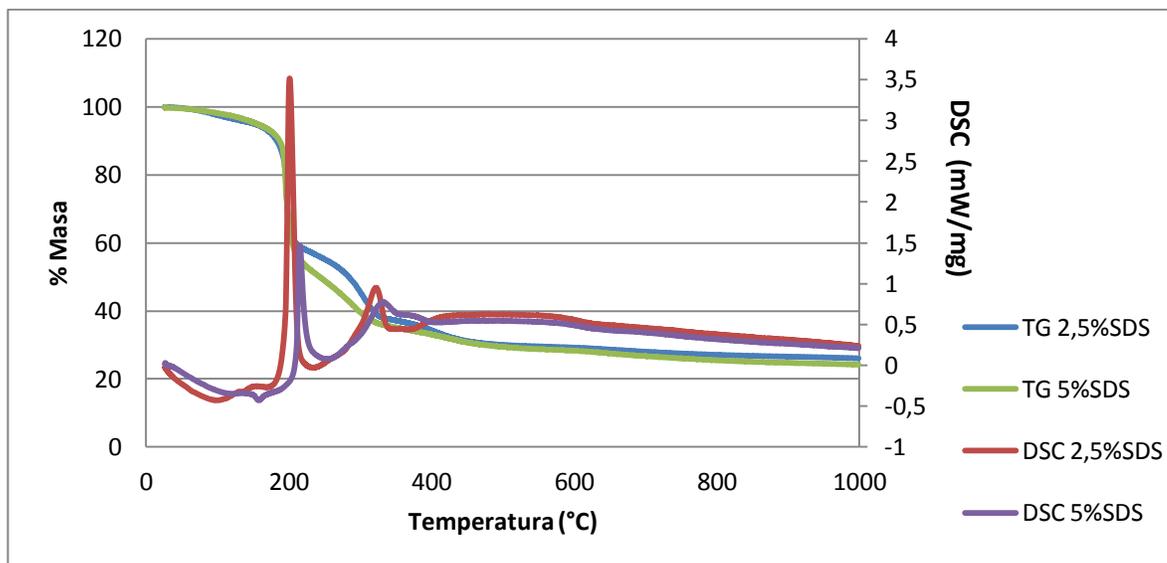


Figura 27. Análisis térmico $Zn_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2O_4$ por método reacción en microemulsión “micelas normales” al 2,5% y 5% SDS

Como conclusión parcial se tiene que los análisis térmicos en el caso de la síntesis por micelas normales muestran la posibilidad de obtener la estructura deseada a una temperatura de 200°C, ya que los DSC muestran un pico endotérmico a dicha temperatura, lo cual corresponde a la eliminación del SDS y al nitrato sin que se presenten cambios posteriores de calor ni de masa de acuerdo a los TG y DSC, lo cual debería comprobarse en un DRX para una muestra calcinada hasta 200°C, en el caso de los análisis térmicos cuando el precursor de alguno de los cationes es un cloruro, se observan eliminaciones posteriores correspondientes a dichos cloruros.

4.2. Determinación de las estructuras cristalinas por DRX

En esta sección se muestran las estructuras obtenidas empleando diferentes métodos de síntesis química inorgánica. Los JCPDS de referencia empleados son: 00-022-1107 para la estructura $ZnCr_2O_4$, 00-034-424 para la estructura $CuCr_2O_4$, 01-076-1566 para la estructura $Zn_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2O_4$, 00-36-1451 para la estructura ZnO , 00-38-1479 para la estructura Cr_2O_3 , 00-5-661 para la estructura CuO .

4.2.1. DRX Estructura cristalina $ZnCr_2O_4$

A continuación se presentan los difractogramas obtenidos para la estructura tipo espinela $ZnCr_2O_4$ y sus correspondientes análisis.

4.2.1.1. DRX Estructura espinela $ZnCr_2O_4$ obtenida por combustión en solución Glicina-Nitrato

En la Figura 28, se observan los difractogramas para la estructura espinela $ZnCr_2O_4$ sintetizada por el método de combustión en solución Glicina-Nitrato. En color rojo se muestra el difractograma del polvo obtenido después de la autocombustión, en azul el difractograma del polvo anterior calcinado a una temperatura de 700°C y por un tiempo de 6h y en verde el correspondiente al patrón de rayos X para la $ZnCr_2O_4$.

Se puede ver como los picos de los polvos experimentales indexan muy bien con los del patrón, mostrando así que en ambos casos se obtiene solo la fase $ZnCr_2O_4$, pero la anchura de los picos de los difractogramas tanto para los polvos después de la autocombustión y antes de la calcinación se puede afirmar que sus cristalinidades son más bajas comparadas al patrón, además se aprecia un aumento de la cristalinidad después de la calcinación.

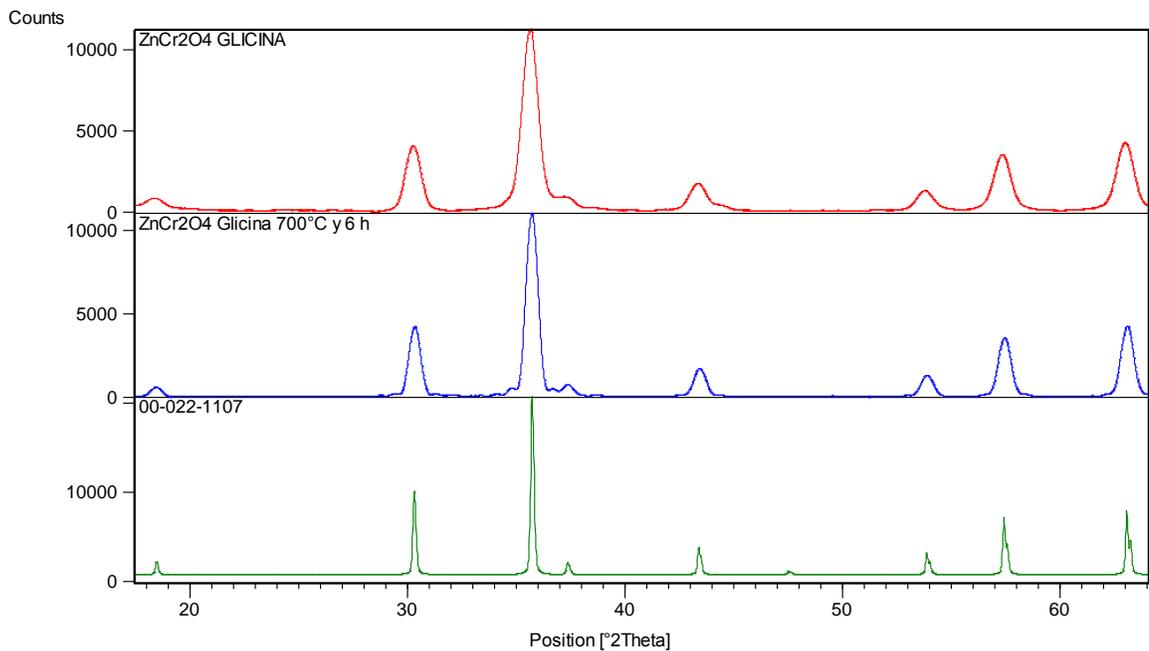


Figura 28. Difractograma de $ZnCr_2O_4$ obtenida por autocombustión Glicina-Nitrato

4.2.1.2. DRX Estructura espinela $ZnCr_2O_4$ obtenida por combustión en solución Urea-Nitrato

En la Figura 29, se observan los difractogramas para la estructura espinela $ZnCr_2O_4$ sintetizada por el método de combustión en solución Urea-Nitrato. En color rojo se muestra el difractograma del polvo obtenido después de la autocombustión, en azul el difractograma del polvo anterior calcinado a una temperatura de 700°C y por un tiempo de 6h y en verde el correspondiente al patrón de rayos X para la $ZnCr_2O_4$.

Se puede ver como los picos de los polvos experimentales indexan muy bien con los del patrón, mostrando así que en ambos casos se obtiene solo la fase $ZnCr_2O_4$, pero la anchura de los picos de los difractogramas tanto para los polvos después de la autocombustión y antes de la calcinación se permite afirmar que sus cristalinidades son más bajas comparadas al patrón, además se aprecia un aumento de la cristalinidad después de la calcinación.

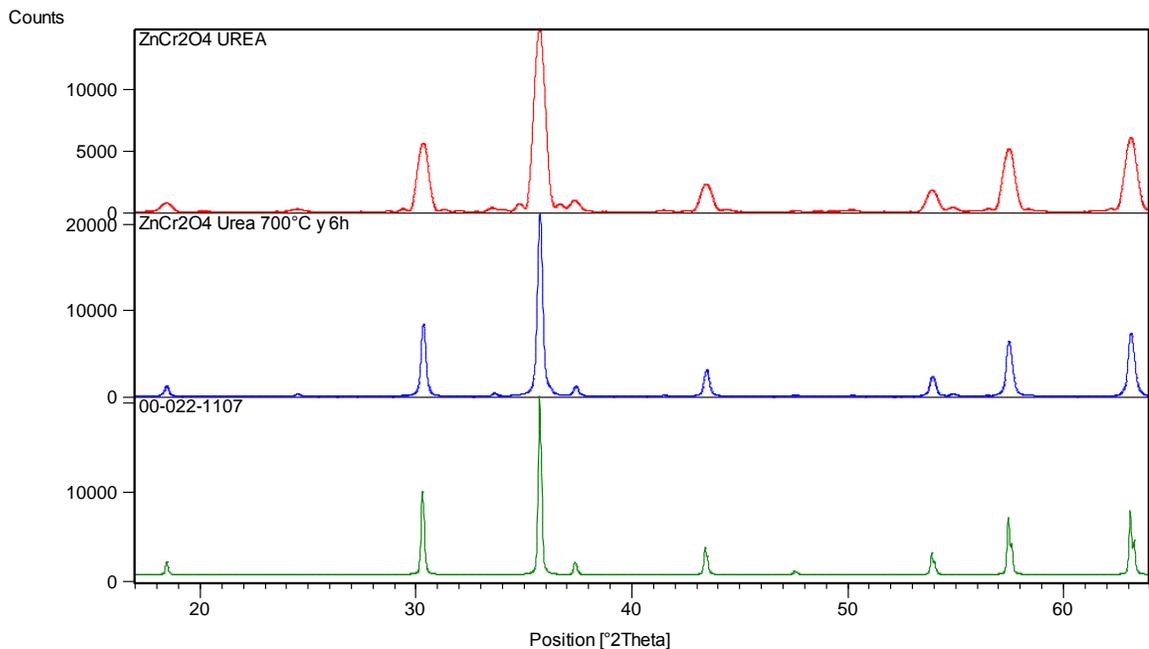


Figura 29. Difractograma de $ZnCr_2O_4$ obtenida por autocombustión Urea-Nitrato

4.2.1.3. DRX Estructura espinela $ZnCr_2O_4$ obtenida por combustión en solución Citrato-Nitrato

En la Figura 30, se observan los difractogramas para la estructura espinela $ZnCr_2O_4$ sintetizada por el método de combustión en solución Citrato-Nitrato. En color rojo se muestra el difractograma del polvo obtenido después de la autocombustión, en azul el difractograma del polvo anterior calcinado a una temperatura de 700°C y por un tiempo de 6h y en verde el correspondiente al patrón de rayos X para la $ZnCr_2O_4$.

Se puede ver como los picos de los polvos experimentales indexan muy bien con los del patrón, mostrando así que en ambos casos se obtiene solo la fase $ZnCr_2O_4$, pero la anchura de los picos de los difractogramas tanto para los polvos después de la autocombustión y antes de la calcinación permiten afirmar que sus cristalinidades son más bajas comparadas al patrón, además se aprecia un aumento de la cristalinidad después de la calcinación.

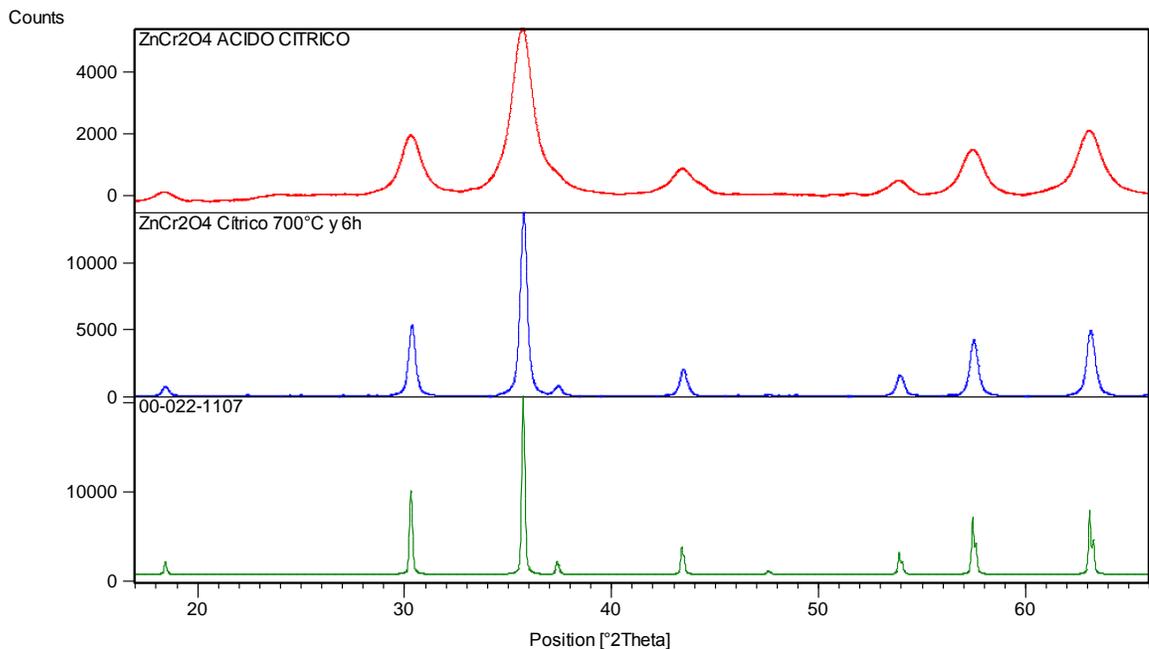


Figura 30. Difractograma de $ZnCr_2O_4$ obtenida por autocombustión citrato-nitrato

4.2.1.4. DRX Estructura espinela $ZnCr_2O_4$ obtenida por reacción en microemulsión micelas normales

En la Figura 31, se observan los difractogramas para la estructura espinela $ZnCr_2O_4$ sintetizada por el método de reacción en microemulsión micelas normales. En color rojo se muestra el difractograma obtenido para el polvo que se sintetizó utilizando una concentración de 2,5% SDS y en color azul el difractograma del polvo utilizando una concentración de 5% SDS (porcentajes peso respecto al agua) y a una temperatura de calcinación de 700°C y a un tiempo de reacción de 6h y en verde el patrón de difracción para $ZnCr_2O_4$,

Se puede observar que los picos de los difractogramas para los pigmentos sintetizados indexan con el patrón, aunque en el caso de la concentración de 5% SDS se observan trazas de óxido de cromo. Además las muestras presentan una cristalinidad muy baja comparada con el patrón, lo que sugiere que se debería dejar más tiempo para que aumente la cristalinidad.

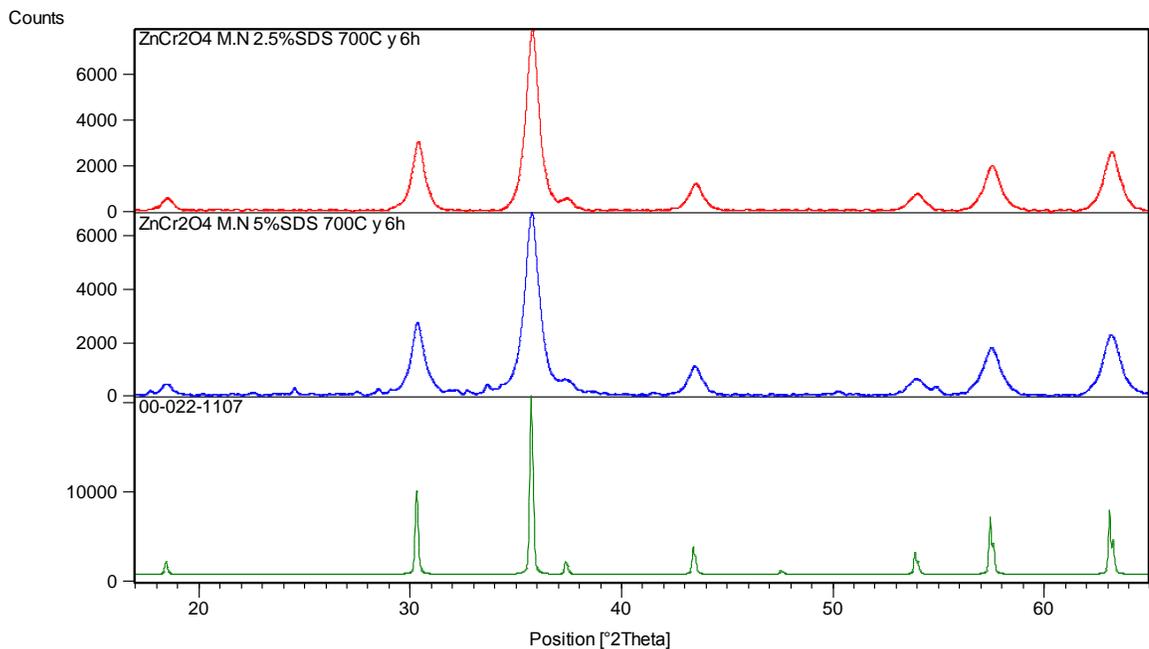


Figura 31. Difractograma de $ZnCr_2O_4$ obtenida por micelas normales

4.2.1.5 DRX Estructura espinela $ZnCr_2O_4$ obtenida por reacción de estado sólido

En la Figura 32, se observan los difractogramas para la estructura espinela $ZnCr_2O_4$ sintetizada por el método tradicional. En color rojo se muestra el difractograma obtenido para el polvo el cual se sintetizó a una temperatura de calcinación de 1000°C y a un tiempo de reacción de 24h, en azul el patrón de difracción para $ZnCr_2O_4$, en verde el patrón de difracción para Cr_2O_3 , en púrpura el patrón de difracción para ZnO . Se muestra que los picos correspondientes a la fase espinela $ZnCr_2O_4$ se han obtenido, pero aparecen trazas de ZnO y de Cr_2O_3 , debido a que la reacción de estado sólido no es completa. Además las muestras presentan una cristalinidad muy similar al patrón.

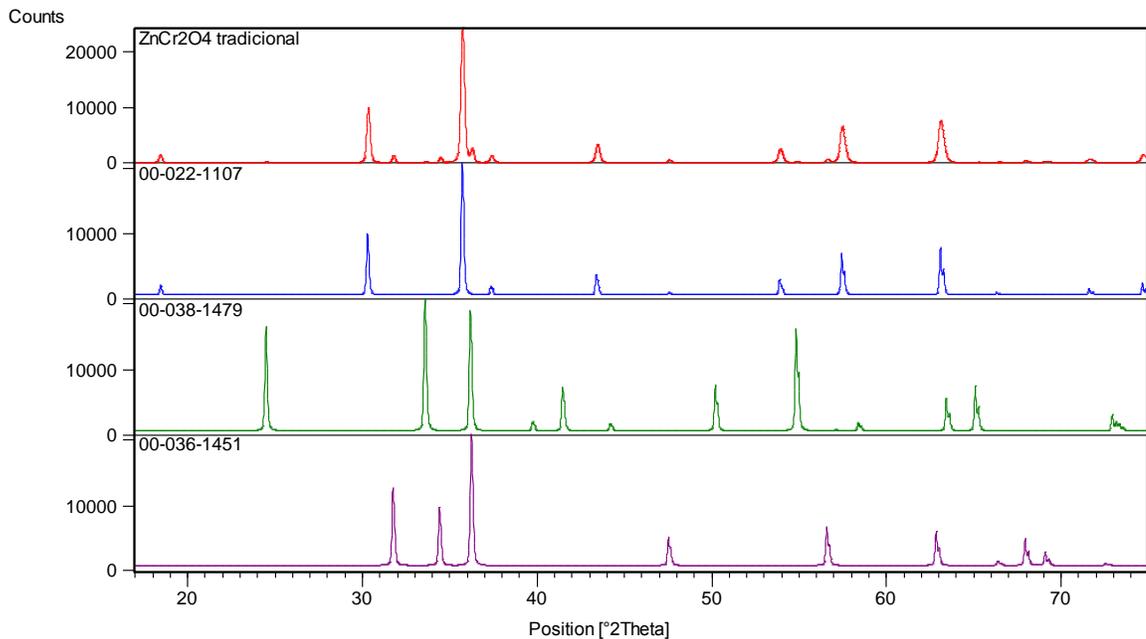


Figura 32. Difractograma de $ZnCr_2O_4$ obtenida por el método tradicional

4.2.1.6. Comparación de los resultados de DRX para la estructura espinela $ZnCr_2O_4$ obtenida por los métodos propuestos

En la Figura 33, se comparan los difractogramas de la estructura $ZnCr_2O_4$ obtenida por los diferentes métodos de síntesis. En color verde se presenta el patrón de difracción de $ZnCr_2O_4$, los difractogramas experimentales se presentan así, en color rojo el obtenido por el método de autocombustión usando glicina, en azul el

obtenido por el método de autocombustión usando urea, en púrpura el obtenido por el método de autocombustión usando cítrico, en negro el obtenido por el método de reacción micelas normales 2,5%SDS y en café el obtenido a 5%SDS, en rosado el obtenido por el método tradicional.

Se puede observar que se obtiene la estructura esperada $ZnCr_2O_4$ en todas las síntesis, pero hay diferencias en cuanto a la cristalinidad de las fases, en el caso del método de autocombustión se obtienen cristalinidades muy similares al patrón de difracción, ordenándose de la siguiente manera desde el más al menos cristalino: urea, cítrico, glicina, lo cual se atribuye a la temperatura que se formó en el momento de la autocombustión. Para el método de micelas normales se observa una cristalinidad similar entre la síntesis realizada al 2,5%SDS respecto a la de 5%SDS, pero con una cristalinidad de la fase $ZnCr_2O_4$ inferior respecto a los pigmentos obtenidos por el método de autocombustión. Finalmente se observa que la cristalinidad de la fase $ZnCr_2O_4$ obtenida por el método tradicional es muy similar al patrón, pero esto se debe al tiempo de 24h que duró la reacción y la temperatura de 1000°C empleada.

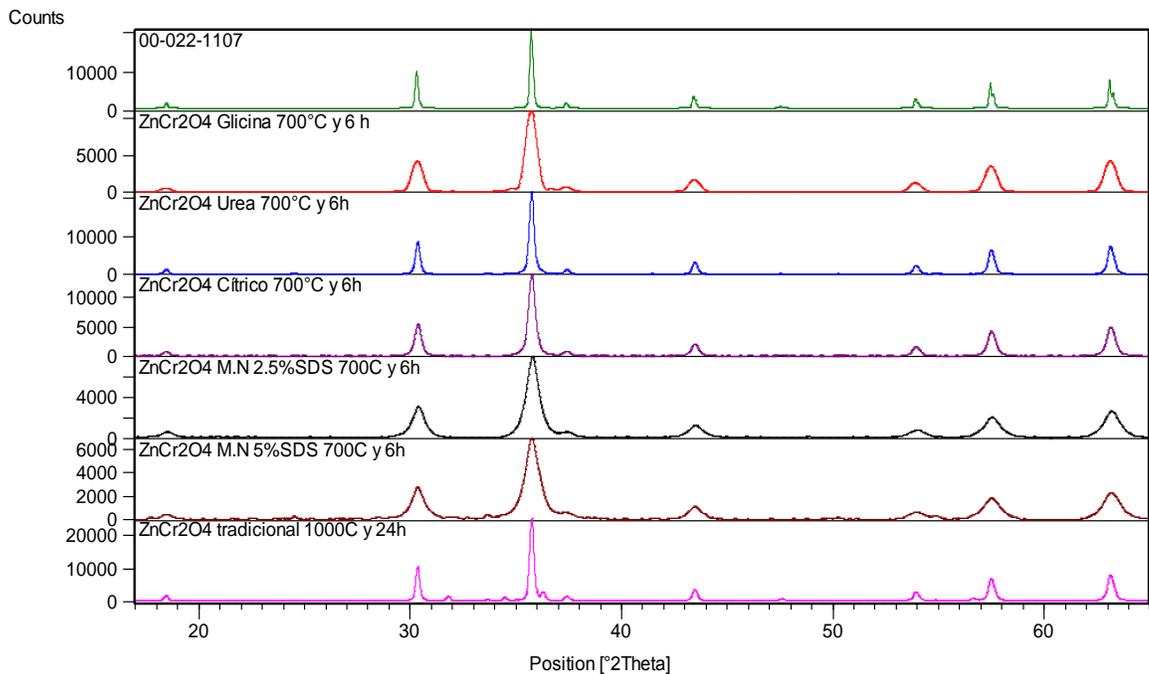


Figura 33. Difractogramas para la estructura $ZnCr_2O_4$ obtenida por diferentes métodos

4.2.2. DRX estructura cristalina $CuCr_2O_4$

A continuación se presentan los difractogramas obtenidos para la estructura tipo espinela $CuCr_2O_4$ y sus correspondientes análisis.

4.2.2.6. DRX Estructura $CuCr_2O_4$ obtenida por el método de combustión en solución Glicina-Nitrato

En la Figura 34, se observan los difractogramas para la estructura espinela $CuCr_2O_4$ sintetizada por el método de combustión en solución Glicina-Nitrato. En color rojo se muestra el difractograma del polvo obtenido después de la autocombustión, en azul el difractograma del polvo anterior calcinado a una temperatura de 700°C por un tiempo de 6h, en café el correspondiente al patrón de rayos X para la $CuCr_2O_4$, en negro el patrón de difracción del CuO y en verde el patrón de difracción del Cr_2O_3 .

Se puede ver como los picos del polvo obtenido después de la autocombustión no muestran la presencia de la fase de $CuCr_2O_4$, pero después de la calcinación a la temperatura de 700°C por un tiempo de 6h se encuentra únicamente la presencia de la fase $CuCr_2O_4$ con unos picos muy estrechos e intensos, lo cual significa que tiene una alta cristalinidad.

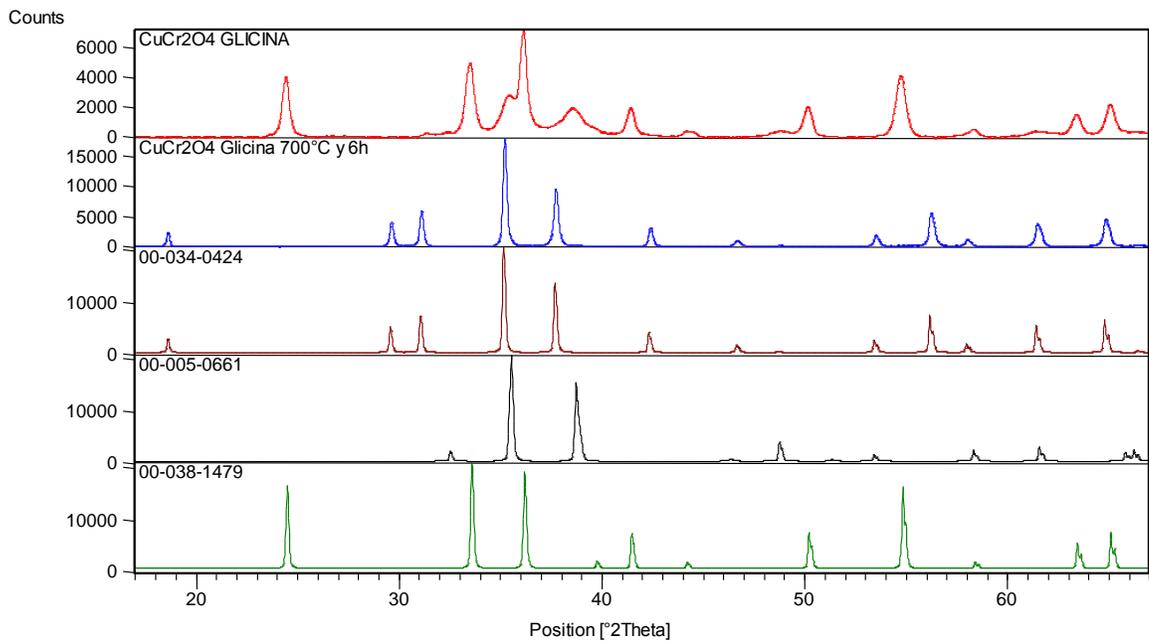


Figura 34. Difractogramas $CuCr_2O_4$ obtenido por autocombustión glicina-nitrato

4.2.2.7. DRX Estructura $CuCr_2O_4$ obtenida por el método de combustión en solución Urea-Nitrato

En la Figura 35, se observan los difractogramas para la estructura espinela $CuCr_2O_4$ sintetizada por el método de combustión en solución Urea-Nitrato. En color rojo se muestra el difractograma del polvo obtenido después de la autocombustión, en azul el difractograma del polvo anterior calcinado a una temperatura de $700^\circ C$ por un tiempo de 6h, en café el correspondiente al patrón de rayos X para la $CuCr_2O_4$, en negro el patrón de difracción del CuO y en verde el patrón de difracción del Cr_2O_3 .

Se puede ver como los picos del polvo obtenido después de la autocombustión no muestran la presencia de la fase de $CuCr_2O_4$, pero después de la calcinación a la temperatura de $700^\circ C$ por un tiempo de 6h se encuentra únicamente la presencia de la fase $CuCr_2O_4$ con unos picos muy estrechos e intensos, lo cual significa que tiene una alta cristalinidad.

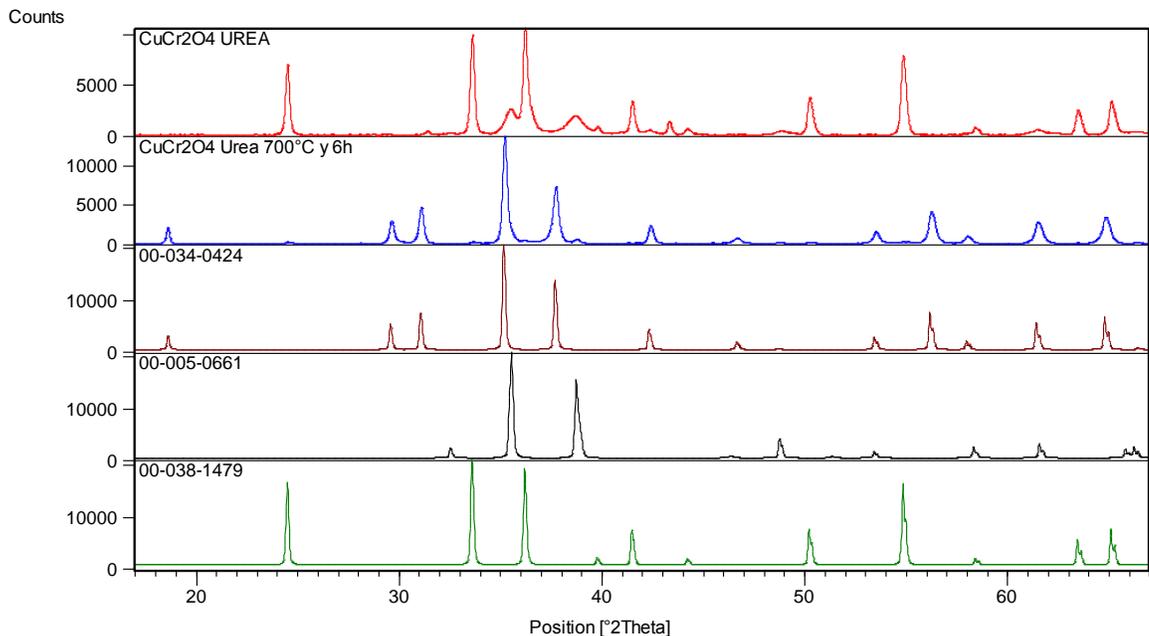


Figura 35. Difractograma $CuCr_2O_4$ obtenido por autocombustión urea-nitrato

4.2.2.8. DRX Estructura $CuCr_2O_4$ obtenida por el método de combustión en solución Citrato-Nitrato

En la Figura 36, se observan los difractogramas para la estructura espinela $CuCr_2O_4$ sintetizada por el método de combustión en solución Citrato-Nitrato. En color rojo se muestra el difractograma del polvo obtenido después de la autocombustión, en azul el difractograma del polvo anterior calcinado a una temperatura de $700^\circ C$ por un tiempo de 6h, en café el correspondiente al patrón de rayos X para la $CuCr_2O_4$, en negro el patrón de difracción del CuO y en verde el patrón de difracción del Cr_2O_3 .

Se puede ver como los picos del polvo obtenido después de la autocombustión no muestran la presencia de la fase de $CuCr_2O_4$, pero después de la calcinación a la temperatura de $700^\circ C$ por un tiempo de 6h se encuentra únicamente la presencia de la fase $CuCr_2O_4$ con unos picos muy estrechos e intensos, lo cual significa que tiene una alta cristalinidad.

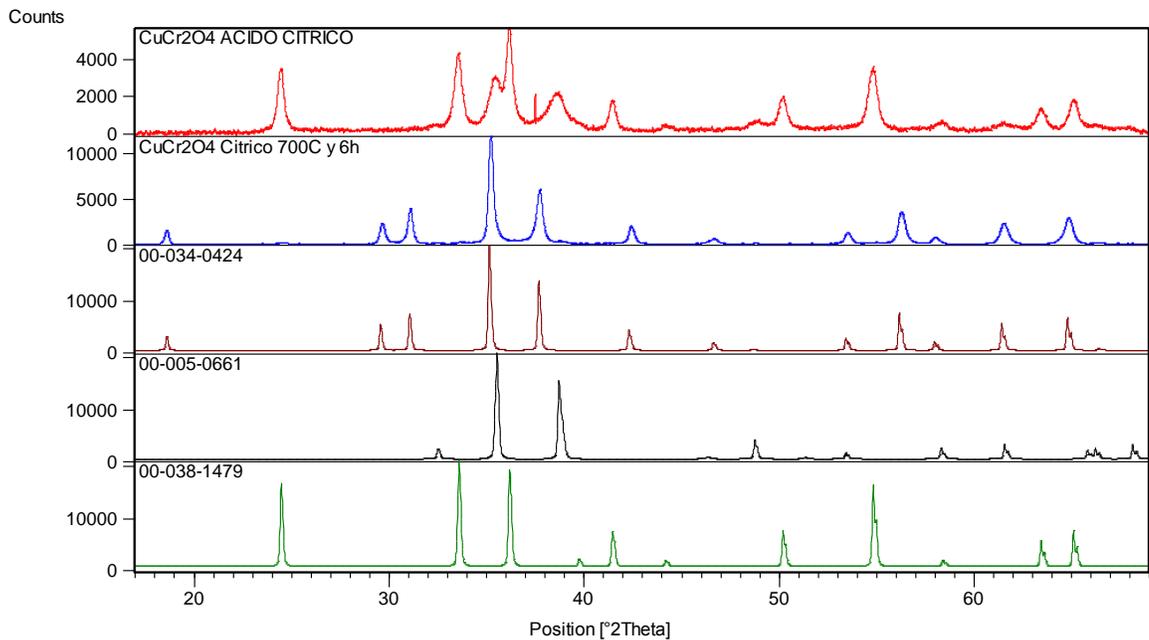


Figura 36. Difractograma $CuCr_2O_4$ obtenido por autocombustión Citrato-nitrato

4.2.2.9. DRX Estructura $CuCr_2O_4$ obtenida por reacción en microemulsión micelas normales

En la Figura 37, se observan los difractogramas para la estructura espinela $CuCr_2O_4$ sintetizada por el método de reacción en micelas normales. En color rojo y en azul se muestran los difractogramas de las síntesis realizadas con concentraciones de agente surfactante de 2.5% y 5% de SDS (porcentaje peso del surfactante respecto al agua), respectivamente, ambos polvos fueron calcinados a una temperatura de 700°C por un tiempo de reacción de 6h, en café el correspondiente al patrón de difracción de rayos X para la $CuCr_2O_4$, en negro el patrón de difracción de rayos X del CuO y en verde el patrón de difracción de rayos X del Cr_2O_3 .

Se puede ver como los picos de los polvos muestran la presencia de la fase de $CuCr_2O_4$, pero en el caso de la concentración de 5% SDS hay una fase correspondiente a la fase de Cr_2O_3 , además la presencia de la fase de $CuCr_2O_4$ presenta unos picos muy estrechos e intensos, lo cual significa que tiene una buena cristalinidad comparada con el patrón de $CuCr_2O_4$.

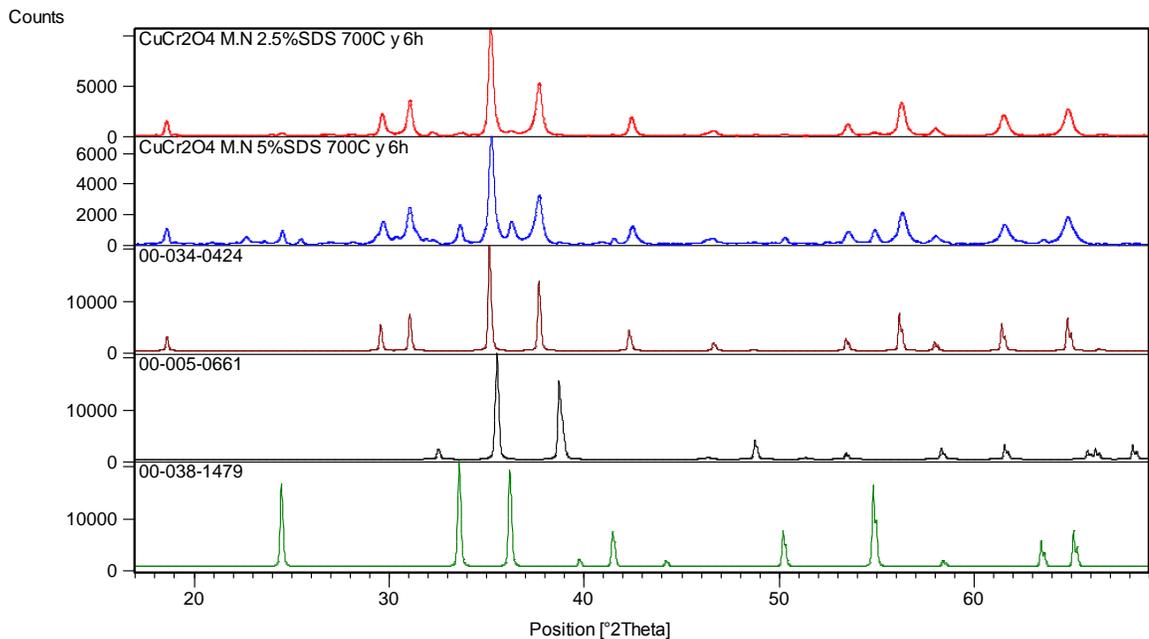


Figura 37. Difractograma $CuCr_2O_4$ obtenido por micelas normales

4.2.2.10. DRX Estructura $CuCr_2O_4$ obtenida por reacción de estado sólido

En la Figura 38, se observan el difractograma de rayos X para la estructura espinela $CuCr_2O_4$ sintetizada por el método tradicional. En color rojo se muestra el difractograma de rayos X para el polvo obtenido a una temperatura de $1000^\circ C$ y por un tiempo de reacción de 24h, en café el correspondiente al patrón de difracción de rayos X para la $CuCr_2O_4$, en negro el patrón de difracción de rayos X del CuO y en verde el patrón de difracción de rayos X del Cr_2O_3 .

Se puede ver como los picos de los polvos muestran la presencia de la fase de $CuCr_2O_4$, pero también se encuentran las fases de Cr_2O_3 y de CuO , lo cual indica que la reacción química de estado sólido aún no se ha completado. En cuanto a la cristalinidad se presentan picos estrechos y altos muy parecidos al patrón de difracción de $CuCr_2O_4$.

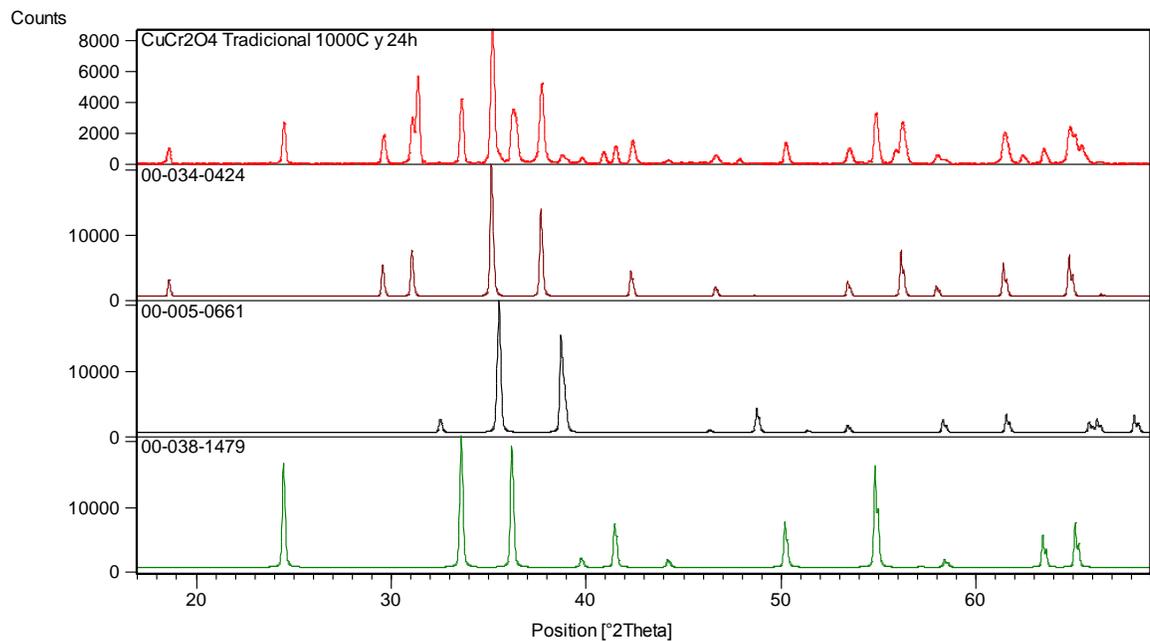


Figura 38. Difractograma $CuCr_2O_4$ obtenido por el método tradicional

4.2.2.11. Comparación de DRX para la estructura $CuCr_2O_4$ por los métodos propuestos

En la Figura 39, se comparan los difractogramas de rayos X para la estructura $CuCr_2O_4$ obtenida por los diferentes métodos de síntesis. En color verde se presenta el patrón de difracción de rayos X para la $CuCr_2O_4$, los difractogramas de rayos X experimentales se presentan así, en color rojo el obtenido por el método de autocombustión usando glicina, en azul el obtenido por el método de autocombustión usando urea, en púrpura el obtenido por el método de autocombustión usando cítrico, en negro el obtenido por el método de reacción micelas normales 2,5%SDS y en café el obtenido a 5%SDS y en rosado el obtenido por el método tradicional.

Se puede observar que se obtiene la estructura esperada $CuCr_2O_4$ en todas las síntesis, pero hay diferencias en cuanto a la cristalinidad de las fases, en el caso del método de autocombustión se obtienen cristalinidades muy similares al patrón de difracción de rayos X para $CuCr_2O_4$, ya que los picos son muy estrechos. Para el método de micelas normales se observa una cristalinidad similar entre la síntesis realizada al 2,5%SDS respecto a la de 5%SDS, pero con una cristalinidad de la fase $CuCr_2O_4$ inferior respecto a los pigmentos obtenidos por el método de autocombustión, además en el caso de la síntesis por reacción por micelas normales utilizando 5%SDS, hay presencia de Cr_2O_3 .

Finalmente se observa que la cristalinidad de la fase $CuCr_2O_4$ obtenida por el método tradicional es muy similar al patrón de difracción de rayos X para $CuCr_2O_4$, pero esto se debe al tiempo de 24h que duró la reacción y a la temperatura de 1000°C empleada, que aumenta la cinética de la reacción en estado sólido.

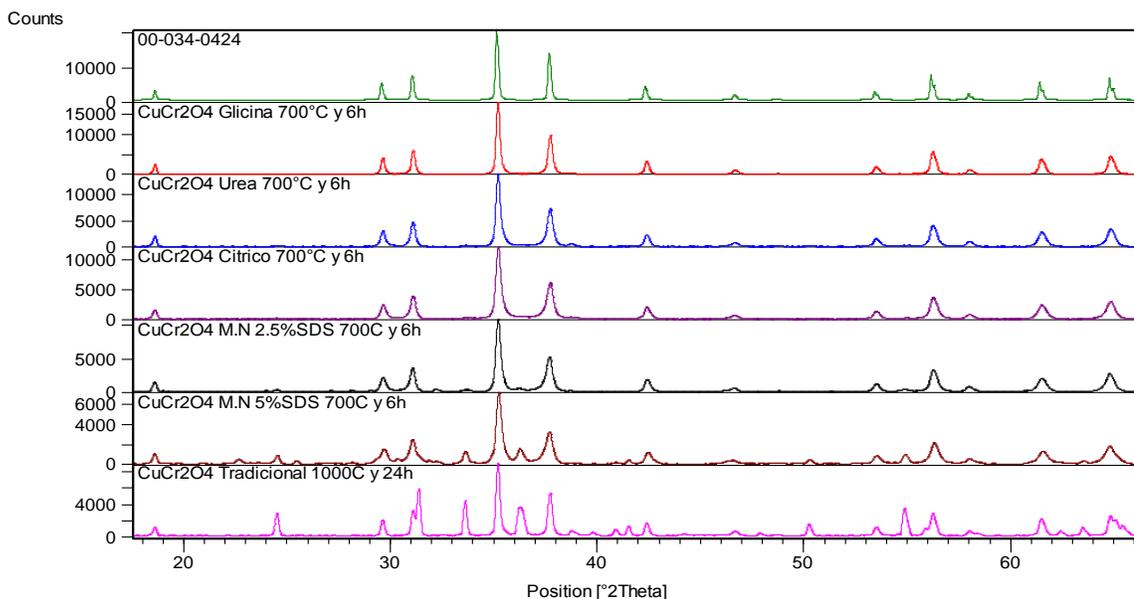


Figura 39. Difractograma CuCr_2O_4 obtenido por diferentes métodos

4.2.3. DRX estructura cristalina $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{O}_4$

A continuación se presentan los difractogramas obtenidos para la estructura tipo espinela $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{O}_4$ y sus correspondientes análisis.

4.2.3.6. DRX Estructura $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{O}_4$ obtenida por el método de combustión en solución Glicina-Nitrato

En la Figura 40, se observan los difractogramas para la estructura espinela $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{O}_4$ sintetizada por el método de combustión en solución Glicina-Nitrato. En color rojo se muestra el difractograma del polvo obtenido después de la autocombustión, en azul el difractograma del polvo anterior calcinado a una temperatura de 700°C por un tiempo de 6h, en café el correspondiente al patrón de rayos X para la $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{O}_4$, en negro el patrón de difracción del CuO , en verde el patrón de difracción del Cr_2O_3 y en púrpura el patrón de difracción de rayos X para ZnO .

Se puede ver como los picos del polvo obtenido después de la autocombustión muestran la presencia de la fase de $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{O}_4$, pero también se encuentra la fase Cr_2O_3 después de la calcinación a la temperatura de 700°C por un tiempo de

6h se encuentra únicamente la presencia de la fase $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ con unos picos muy estrechos e intensos, lo cual significa que tiene una alta cristalinidad.

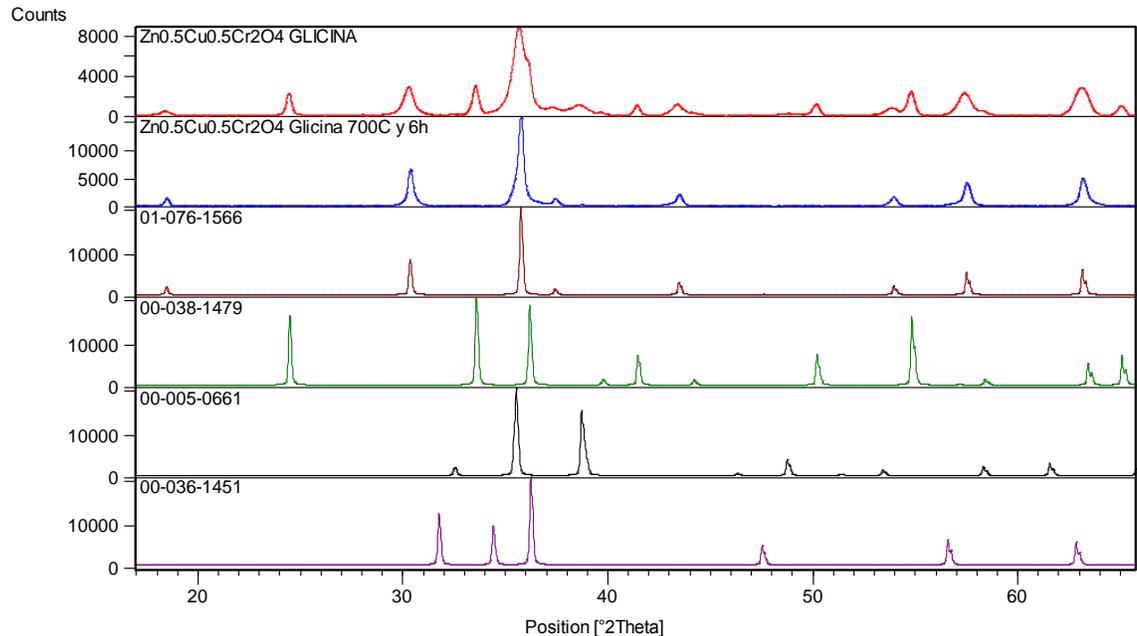


Figura 40. Difractogramas de $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ obtenido por glicina-nitrato

4.2.3.7. DRX Estructura $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ obtenida por el método de combustión en solución Urea-Nitrato

En la Figura 41, se observan los difractogramas para la estructura espinela $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ sintetizada por el método de combustión en solución Urea-Nitrato. En color rojo se muestra el difractograma del polvo obtenido después de la autocombustión, en azul el difractograma del polvo anterior calcinado a una temperatura de 700°C por un tiempo de 6h, en café el correspondiente al patrón de rayos X para la $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$, en negro el patrón de difracción del CuO , en verde el patrón de difracción del Cr_2O_3 y en púrpura el patrón de difracción de rayos X para ZnO .

Se puede observar como los picos del polvo obtenido después de la autocombustión muestran la presencia de la fase de $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$, pero también se encuentra la fase Cr_2O_3 después de la calcinación a la temperatura de 700°C por un tiempo de 6h se encuentra únicamente la presencia de la fase $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ con unos picos muy estrechos e intensos, lo cual significa que tiene una alta cristalinidad.

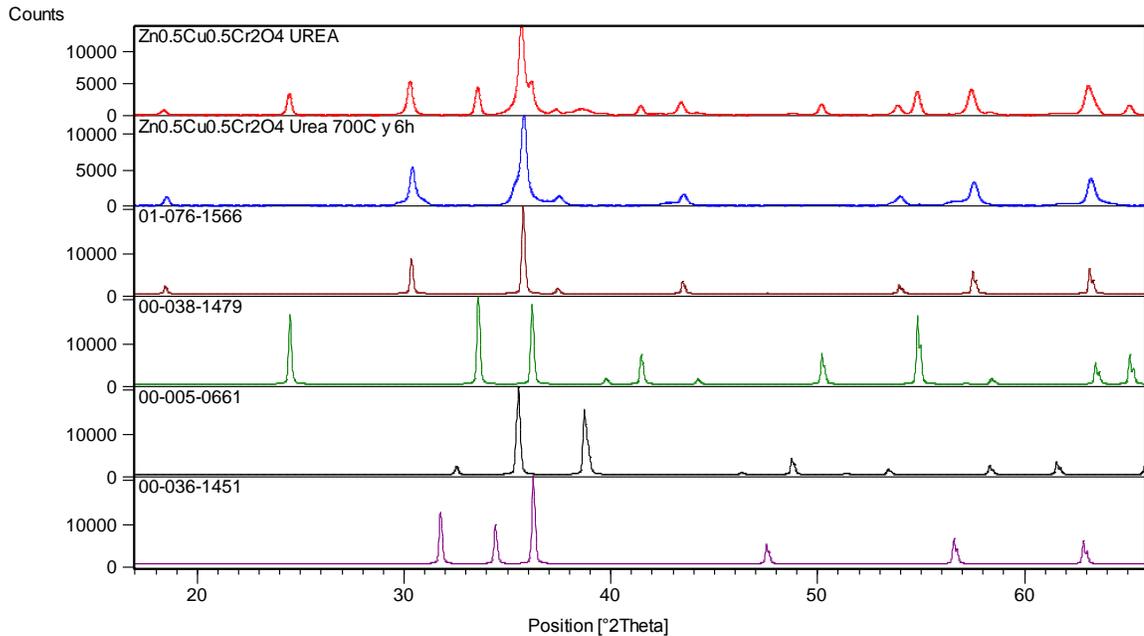


Figura 41. Difractogramas de $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ obtenido por urea-nitrato

4.2.3.8. DRX Estructura $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ obtenida por el método de combustión en solución Citrato-Nitrato

En la Figura 42, se observan los difractogramas para la estructura espinela $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ sintetizada por el método de combustión en solución Citrato-Nitrato. En color rojo se muestra el difractograma del polvo obtenido después de la autocombustión, en azul el difractograma del polvo anterior calcinado a una temperatura de 700°C por un tiempo de 6h, en café el correspondiente al patrón de rayos X para la $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$, en negro el patrón de difracción del CuO , en verde el patrón de difracción del Cr_2O_3 y en púrpura el patrón de difracción de rayos X para ZnO .

Se puede ver como los picos del polvo obtenido después de la autocombustión muestran la presencia de la fase de $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$, pero también se encuentra la fase Cr_2O_3 después de la calcinación a la temperatura de 700°C por un tiempo de 6h se encuentra únicamente la presencia de la fase $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ con unos picos muy estrechos e intensos, lo cual significa que tiene una alta cristalinidad.

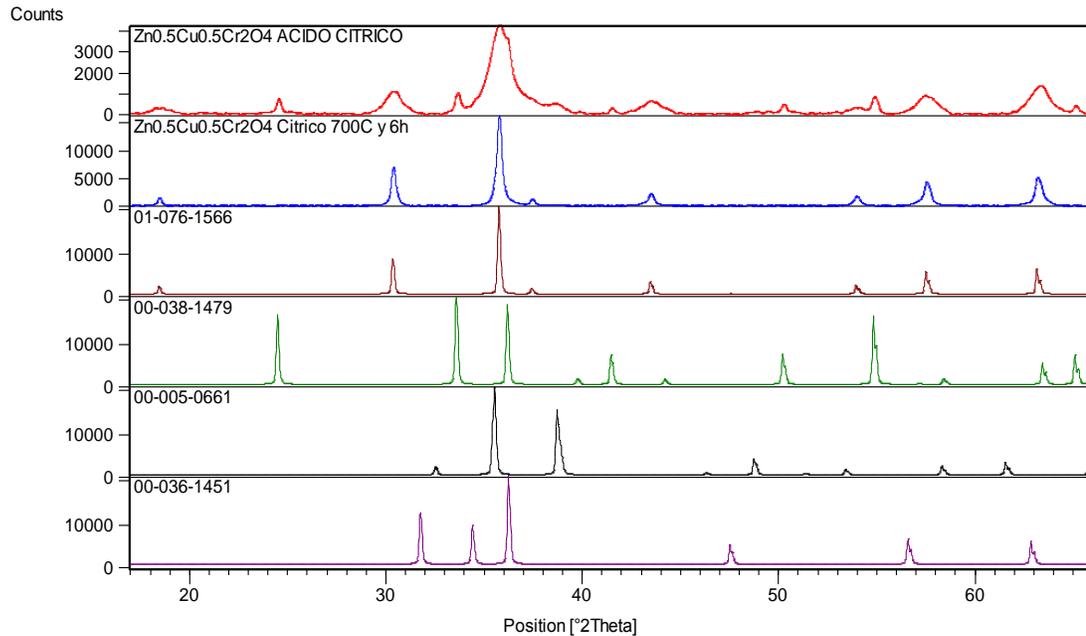


Figura 42. Difractogramas de $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ obtenido por citrato-nitrato

4.2.3.9. DRX Estructura $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ obtenida por el método de reacción en microemulsión micelas normales

En la Figura 43, se observan los difractogramas de rayos X para la estructura espinela $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ sintetizada por el método de reacción en micelas normales. En color rojo y azul se muestran los difractogramas de los polvos obtenidos a una concentración de 2,5% y 5% SDS, respectivamente y calcinados a una temperatura de 700°C por un tiempo de 6h, en café el correspondiente al patrón de rayos X para la $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$, en negro el patrón de difracción de rayos X del CuO , en verde el patrón de difracción de rayos X del Cr_2O_3 y en púrpura el patrón de difracción de rayos X para ZnO .

Se puede apreciar como los picos del polvo obtenido a una concentración de 2,5% SDS solo muestran la presencia de una fase pura de Cr_2O_3 , lo cual indica que la reacción de acomplejación no fue completa y los iones Zn^{2+} y Cu^{2+} se evaporan durante el secado de la suspensión obtenida durante la etapa de reacción química a 25°C y 24h de reacción como se explicó en el montaje experimental, en cambio para el caso de la concentración de 5% SDS se observa en el difractograma de rayos X la presencia de $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$, pero también de CuO , Cr_2O_3 y ZnO , por

lo que habría que cambiar las condiciones de reacción química de acuerdo a los equilibrios químicos de los cationes que formen este sistema.

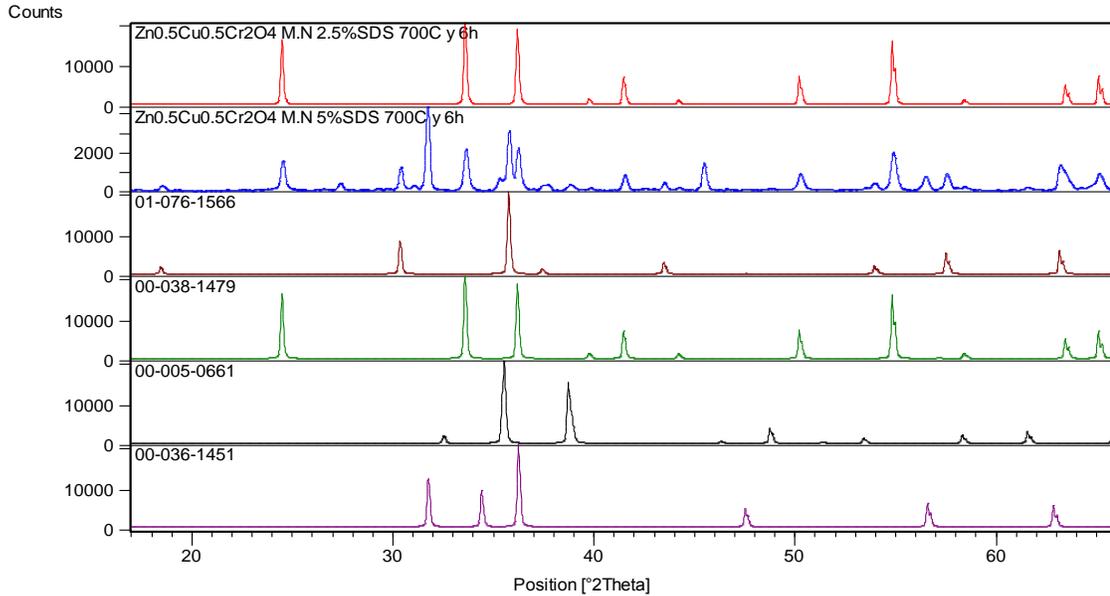


Figura 43. Difractogramas de $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ obtenido por micelas normales

4.2.3.10. DRX Estructura $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ obtenida por reacción de estado sólido

En la Figura 44, se observan los difractogramas de rayos X para la estructura espinela $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ sintetizada por el método de reacción de estado sólido. En color rojo se muestra el difractograma de rayos X del polvo obtenido a una temperatura de 1000°C por un tiempo de 24h, en café el correspondiente al patrón de rayos X para la $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$, en negro el patrón de difracción de rayos X del CuO , en verde el patrón de difracción de rayos X del Cr_2O_3 y en púrpura el patrón de difracción de rayos X para ZnO .

Finalmente, se observa la formación de la fase de $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$, pero también de CuO , Cr_2O_3 y ZnO , lo cual indica que la reacción no se ha completado y esto es debido a la baja difusividad iónica que se presentan en las reacciones de estado sólido.

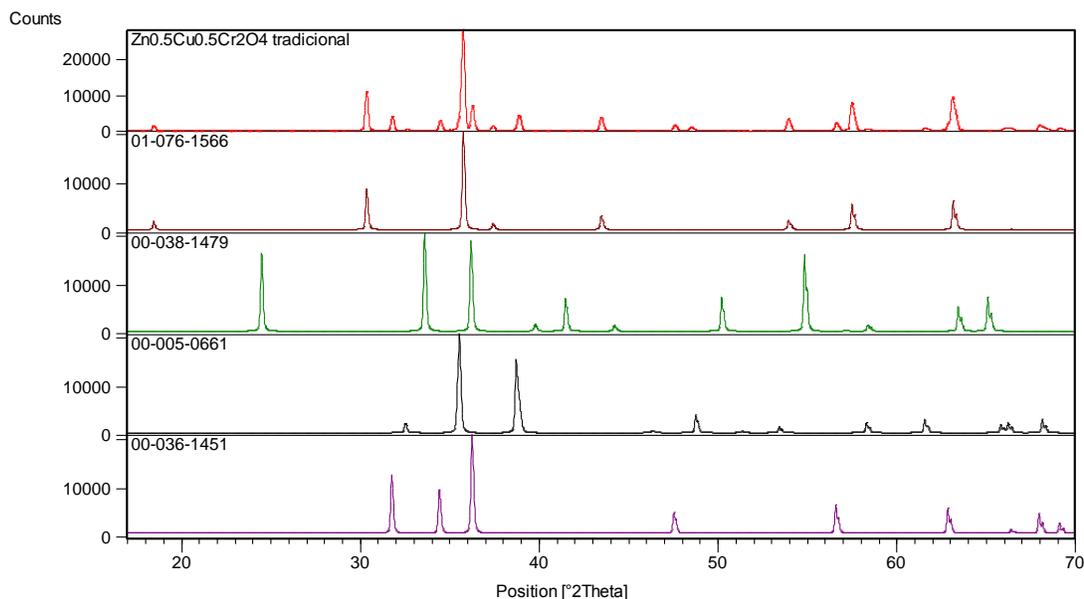


Figura 44. Difractogramas de $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ obtenido por método tradicional

4.2.3.11. Comparación de DRX para la estructura $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ obtenida por los métodos propuestos

En la Figura 45, se comparan los difractogramas de rayos X para la estructura $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$, obtenida por los diferentes métodos de síntesis. En color verde se presenta el patrón de difracción de rayos X para la $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$, los difractogramas de rayos X experimentales se presentan así, en color rojo el obtenido por el método de autocombustión usando glicina, en azul el obtenido por el método de autocombustión usando urea, en púrpura el obtenido por el método de autocombustión usando cítrico, en negro el obtenido por el método de reacción micelas normales 2.5%SDS y en café el obtenido a 5%SDS y en rosado el obtenido por el método tradicional.

Se muestra que no se obtiene la estructura esperada $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ solo en el caso de micelas normales 2,5%SDS debido a que la reacción de acomplejación no se ha dado y los cationes de Cu^{2+} están solubilizados en la solución acuosa que finalmente se evaporó con el fin de obtener el precursor policatiónico, pero en las síntesis se observa la formación de la fase, obteniéndose pura en el método de autocombustión utilizando los tres combustibles glicina, urea y cítrico presentándose cristalinidades muy similares al patrón de difracción de rayos X para $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$, ya que los picos son muy estrechos. Para el método de micelas normales al 5%SDS y método tradicional se obtienen fases secundarias de Cr_2O_3 , ZnO y CuO .

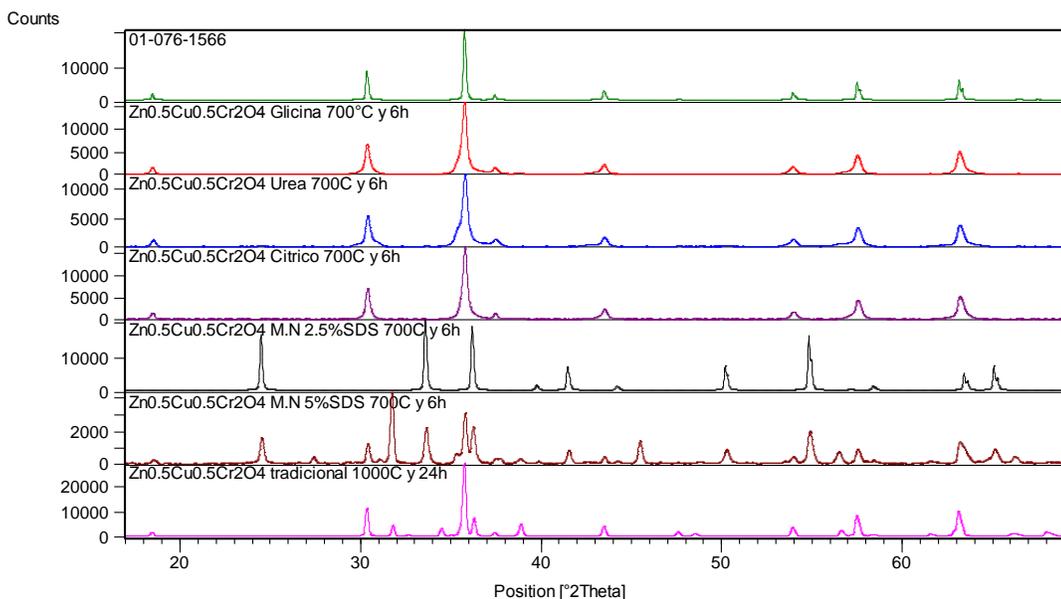


Figura 45. Difractograma de $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ obtenido por diferentes métodos

4.3. Análisis morfológico y determinación de tamaños de partícula

En esta sección se muestran las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), las cuales permiten determinar la morfología obtenida, así como un tamaño estimado de las partículas sintetizadas.

4.3.1. Morfología y tamaño de partícula estructura cristalina $ZnCr_2O_4$

En la Figura 46, se muestran las micrográficas SEM obtenidas por electrones retroproyectados a 5000 aumentos para la estructura espinela $ZnCr_2O_4$ sintetizada por los diferentes métodos propuestos en esta investigación, las imágenes A), B) y C) corresponden al método autocombustión glicina-nitrato, urea-nitrato y citrato-nitrato respectivamente y en estas se observa la formación de poros y de aglomerados, mientras que en el método de reacción micelas normales D) y E) con concentraciones de SDS de 2.5% y 5% respectivamente también se puede observar la formación de aglomerados para 2.5% SDS y aglomerados de tamaño más grandes cuando se aumenta al doble la concentración de agente surfactante SDS que se puede explicar con el aumento del tamaño de micela donde ocurre la reacción. Finalmente la imagen F) corresponde al método tradicional, en la que se puede distinguir la formación de aglomerados.

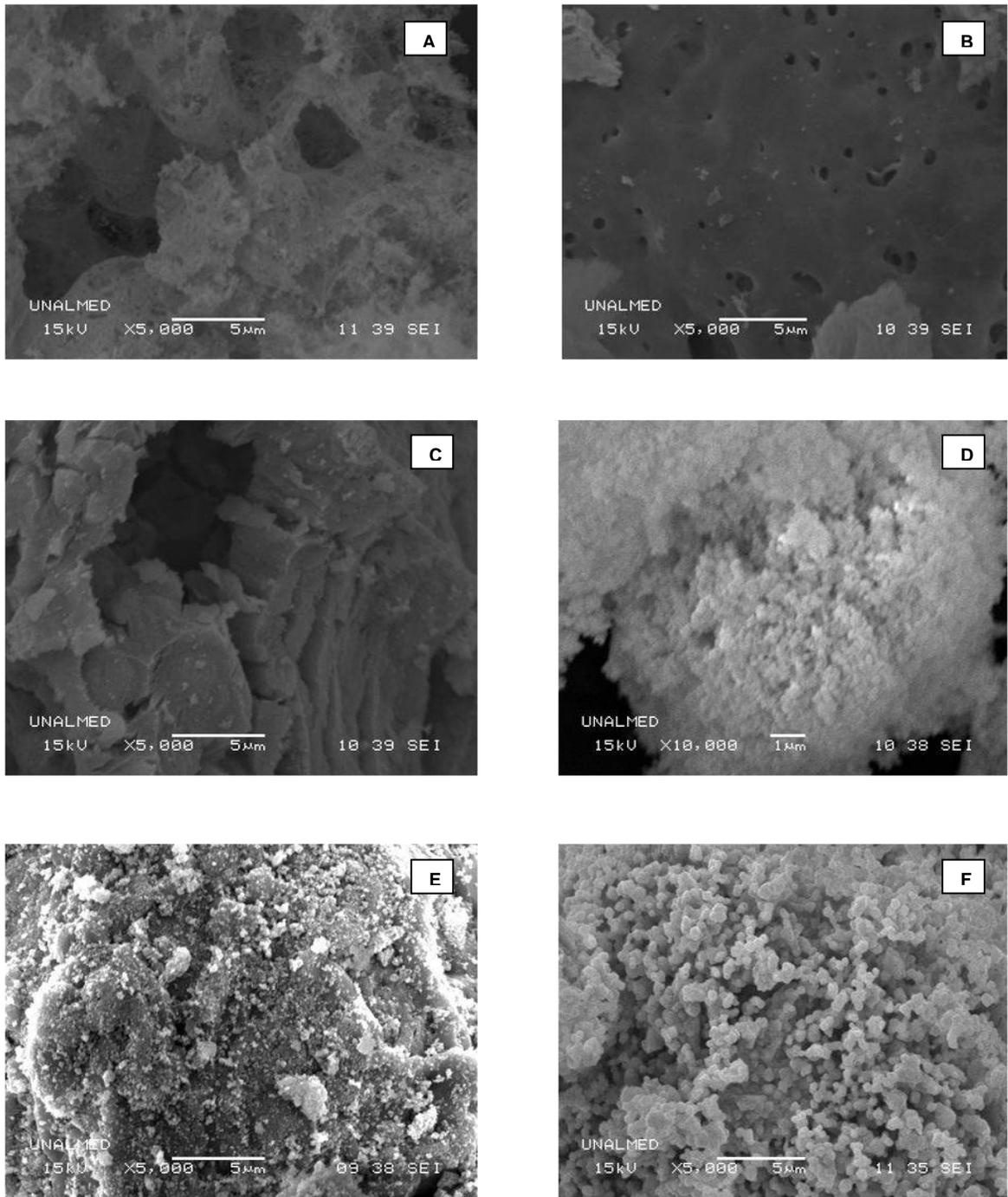


Figura 46. Imágenes SEM de los polvos sintetizados de la estructura espinela $ZnCr_2O_4$, obtenida por los métodos: A) Glicina-Nitrato, B) Urea-Nitrato, C) Citrato-Nitrato, D) Micelas Normales 2.5%SDS, E) Micelas Normales 5%SDS y F) Método tradicional, todos a X5000.

4.3.2. Morfología y tamaño de partícula estructura cristalina $CuCr_2O_4$

En la Figura 47, se muestran las micrografías SEM obtenidas por electrones retroproyectados a 5000 aumentos para la estructura espinela $CuCr_2O_4$ sintetizada por los diferentes métodos propuestos en esta investigación, las imágenes A), B) y C) corresponden al método autocombustión glicina-nitrato, urea-nitrato y citrato-nitrato respectivamente y en estas se observan claramente policristales romboédricos homogéneos e igualmente en las imágenes correspondientes al método de reacción usando micelas normales D) y E) con concentraciones de SDS de 2.5% y 5% respectivamente se puede observar la formación de policristales romboédricos, pero se observa aglomeración al emplearse el doble de concentración de agente surfactante SDS que se puede explicar con el aumento del tamaño de la micela donde ocurre la reacción. Finalmente la imagen F) corresponde al método tradicional, en la que se puede distinguir la formación de policristales de tamaño superior a los métodos alternativos y una mayor aglomeración que se debe a la unión de partículas durante la etapa de reacción química de estado sólido.

Por lo anterior se puede afirmar que los métodos alternativos permiten un mejor control del tamaño de partícula, la geometría de los cristales obtenidos y de la homogeneidad del polvo, lo cual es importante cuando se quiere reproducir las propiedades ópticas, en este caso color en estas materias primas de importancia para la industria cerámica.

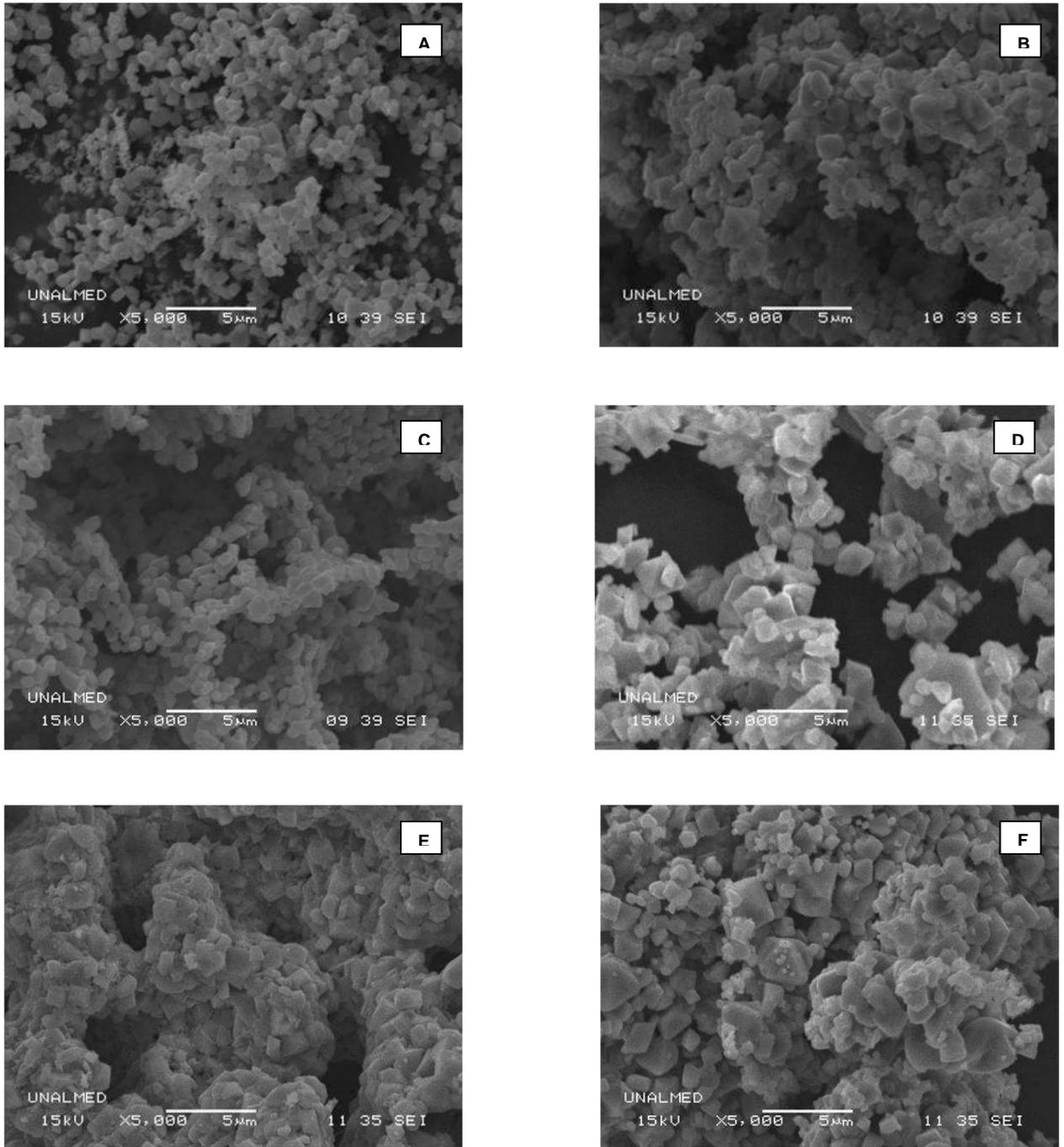


Figura 47. Imágenes SEM de los polvos sintetizados de la estructura espinela CuCr_2O_4 , obtenida por los métodos: A) Glicina-Nitrato, B) Urea-Nitrato, C) Citrato-Nitrato, D) Micelas Normales 2.5%SDS, E) Micelas Normales 5%SDS y F) Método tradicional, todos a X5000.

4.3.3. Morfología y tamaño de partícula estructura cristalina $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$

En la Figura 48, se muestran las micrografías SEM obtenidas por electrones retroproyectados a 5000 aumentos para la estructura espinela $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ sintetizada por los diferentes métodos propuestos en esta investigación, las imágenes A), B) y C) corresponden al método autocombustión glicina-nitrato, urea-nitrato y citrato-nitrato respectivamente y en estas se observan la formación de poros y de pequeños agregados, mientras que para las imágenes D) y E) para la reacción en micelas normales a 2.5%SDS y 5%SDS respectivamente se observan aglomerados y cristales romboédricos, pero en este caso no se puede hablar que pertenecen a la fase espinela $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ porque como se mostro en los difractogramas de rayos X para estos polvos, estos presentan fases secundarias de Cr_2O_3 , ZnO y CuO .

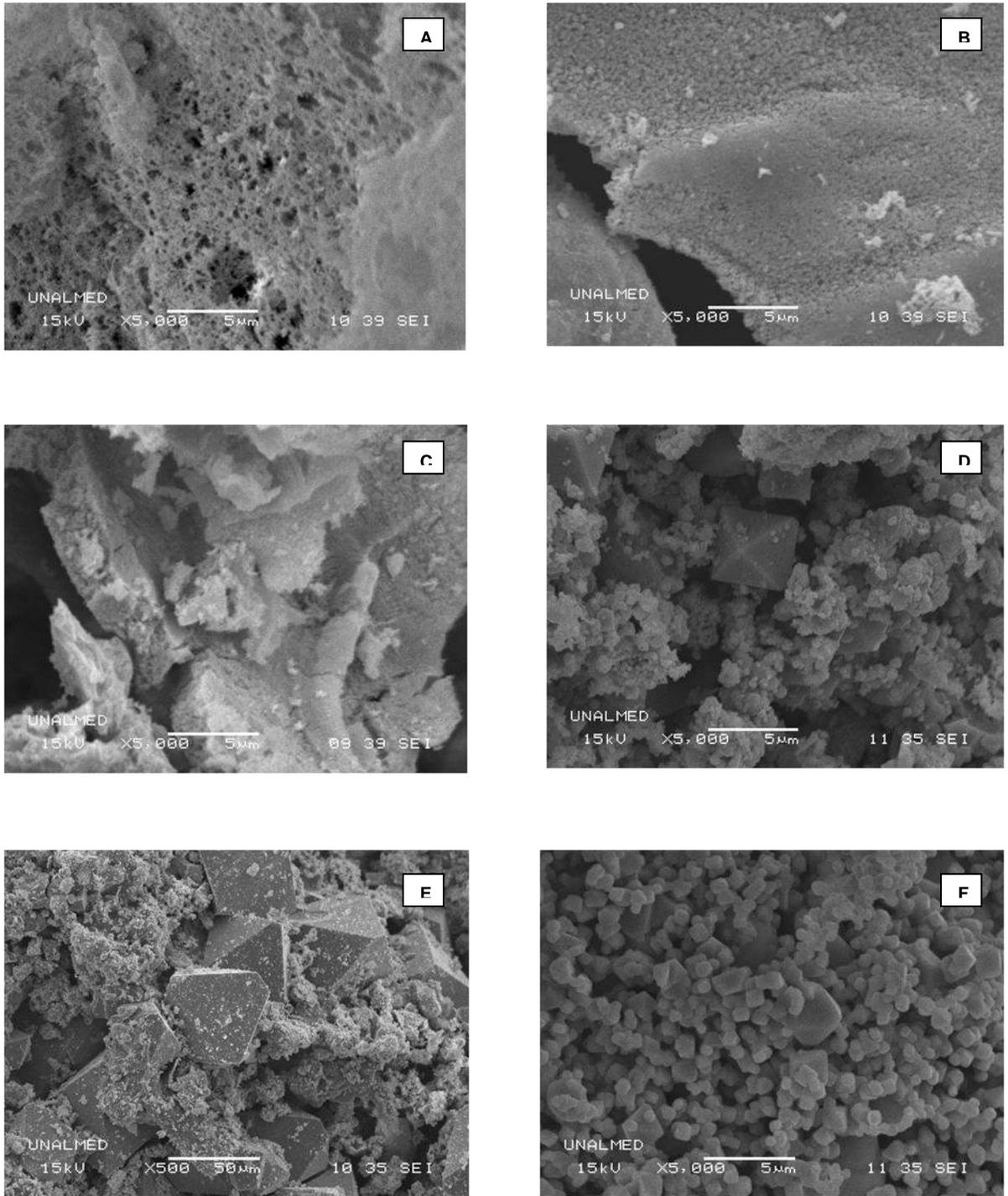


Figura 48. Imágenes SEM de los polvos sintetizados de la estructura espinela $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$, obtenida por los métodos: A) Glicina-Nitrato, B) Urea-Nitrato, C) Citrato-Nitrato, D) Micelas Normales 2.5%SDS, E) Micelas Normales 5%SDS y F) Método tradicional, todos a X5000

4.4. Análisis de espectrofotometría visible y colorimetría

En esta sección se muestran los resultados de las medidas de espectrofotometría difusa y colorimetría realizadas a los polvos sintetizados de la estructura $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$.

4.4.1. Espectros de reflectancia difusa y colorimetría para la estructura obtenida $ZnCr_2O_4$

En la Figura 49, se muestran los espectros de reflectancia difusa en la región visible de 400nm a 700nm para la estructura espinela $ZnCr_2O_4$ sintetizada por los métodos reacción autocombustión en solución usando los agentes combustibles y acomplejantes glicina, úrea y ácido cítrico, reacción en micelas normales usando 2.5%SDS y 5%SDS y el método tradicional. Se observa la presencia dos picos de reflexión aproximadamente a 510nm y 640nm que corresponden al verde y al rojo en todas las síntesis, los cuales son característicos de las transiciones de los electrones de los orbitales de energía d-d del campo cristalino octaédrico del catión Cr^{3+} modificado por la presencia del ión modificador Zn^{2+} , en el caso de la síntesis por autocombustión el orden de mayor a menor reflectancia es glicina, úrea y ácido cítrico, lo cual puede ser explicado por la velocidad de la onda de calor que determinará el tamaño de partícula finalmente obtenido, obteniéndose menor tamaño de partícula cuando se utiliza la glicina y mayor en el caso del ácido cítrico.

Los espectros de reflectancia cuando se utiliza micelas normales, muestran similitud para las dos concentraciones de 2.5%SDS y 5%SDS presentando mayor porcentaje en el caso de 2.5%SDS, lo cual también se puede explicar porque esta tiene un menor tamaño de partícula. En el espectro de reflectancia para el método tradicional se observa una buena correspondencia con los espectros obtenidos por los métodos alternativos.

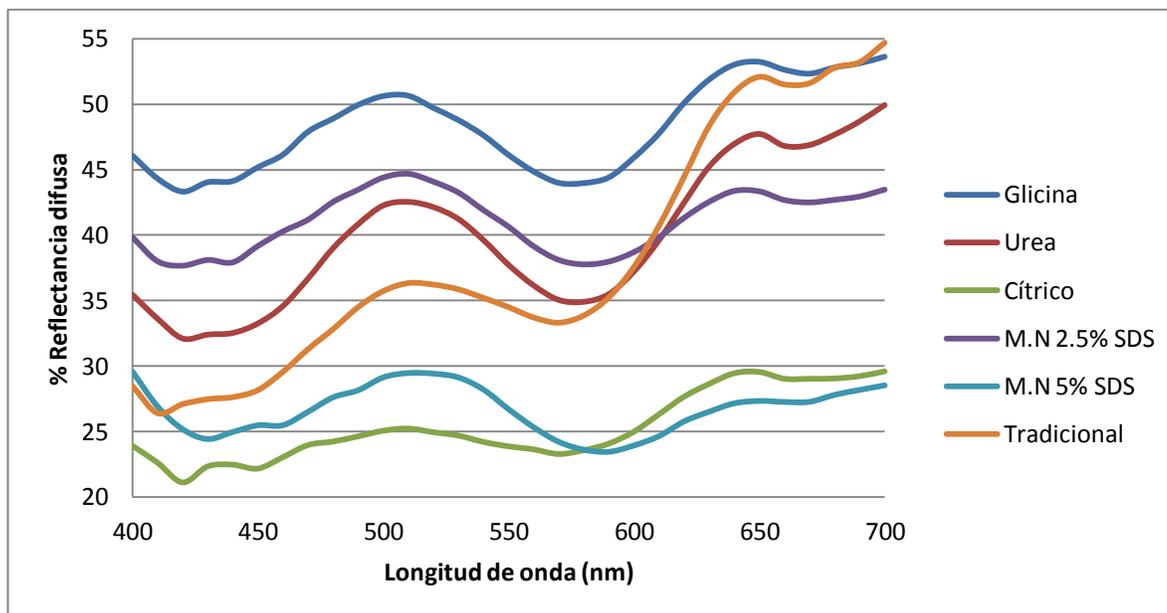


Figura 49. Espectros de reflectancia difusa para la estructura $ZnCr_2O_4$ obtenida por diferentes métodos

En la Tabla 11 se muestran las coordenada colorimétricas CIE $L^*a^*b^*$ para la estructura $ZnCr_2O_4$ sintetizada por los diferentes métodos, la coordenada colorimétrica L^* indica una alta claridad para todas las muestras respecto a un blanco de referencia y las coordenadas colorimétricas a^* y b^* muestran bajos valores para los colores verde y amarilla respectivamente, que corresponden a los picos que de reflectancia difusa de los espectros para la estructura $ZnCr_2O_4$, además también se comprueba que el método de autocombustión presenta el siguiente orden de mayor a menor claridad glicina, úrea, cítrico y en el caso de micelas normales mayor claridad en cuando la síntesis se realiza utilizando 2.5%SDS que 5%SDS, en el caso del método tradicional hay una claridad similar a la obtenida con el método de autocombustión usando urea como combustible, para las coordenadas a^* y b^* se muestra similitud en cuanto a los bajos valores entre todos los métodos empleados.

Tabla 11. Coordenadas colorimétricas CIE $L^*a^*b^*$ $ZnCr_2O_4$ por los diferentes métodos

	Glicina	Urea	Cítrico	2.5% SDS	5%SDS	Tradicional
L^*	74.375	68.647	56.680	70.162	58.482	66.469
a^*	-1.485	-2.814	0.980	-3.500	-4.849	2.576
b^*	1.464	5.389	2.796	1.495	1.090	9.381

4.4.2. Espectros de reflectancia difusa y colorimetría para la estructura obtenida $CuCr_2O_4$

En la Figura 50, se muestran los espectros de reflectancia difusa en la región visible de 400nm a 700nm para la estructura espinela $CuCr_2O_4$ sintetizada por los métodos reacción autocombustión en solución usando los agentes combustibles y acomplejantes glicina, úrea y ácido cítrico, reacción en micelas normales usando 2.5%SDS y 5%SDS y el método tradicional. No se observa la presencia de picos de reflectancia difusa en la región del espectro electromagnético visible en el rango de 400nm a 700nm para los polvos obtenidos por autocombustión usando los combustibles glicina, úrea y ácido cítrico y para reacción en micelas normales utilizando 2.5%SDS, en estos casos como se observó de los patrones de difracción correspondientes se obtiene la fase espinela $CuCr_2O_4$ pura, esto se explica porque no hay transiciones permitidas de los electrones de los orbitales de energía d-d del campo cristalino octaédrico del catión Cr^{3+} modificado por la presencia del ión modificador Cu^{2+} en el visible por lo tanto la energía absorbida se convierte en fonones que se transmiten en la estructura cristalina y por eso se observa negro.

Los espectros de reflectancia cuando se utiliza micelas normales, 5%SDS y el método tradicional presentan un pico aproximadamente a 510nm correspondiente al color verde, que se debe a la presencia de la fase secundaria Cr_2O_3 como se observó en sus correspondientes difractogramas de rayos X.

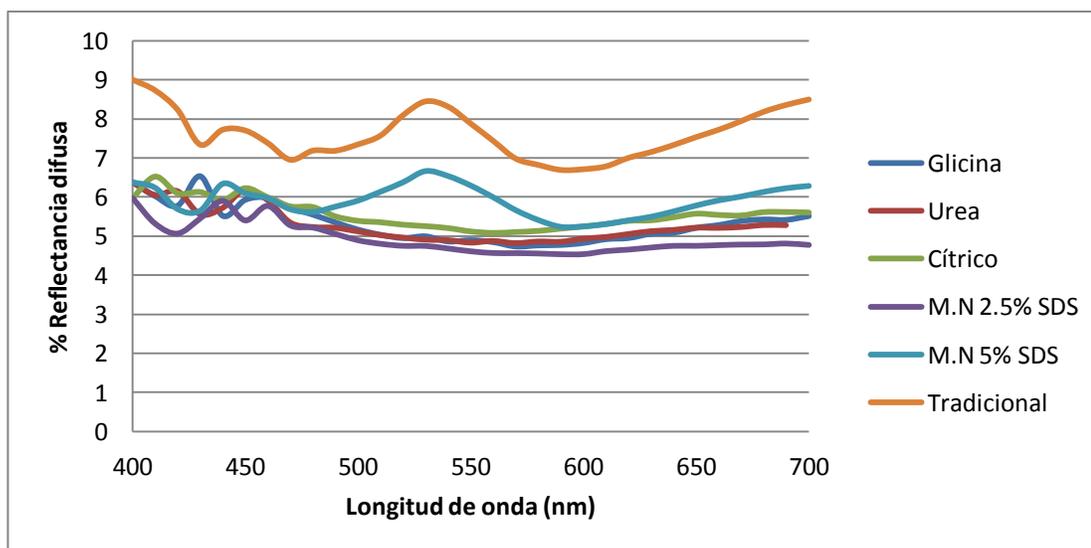


Figura 50. Espectros de reflectancia difusa para la estructura obtenida $CuCr_2O_4$ por diferentes métodos

En la Tabla 12 se muestran las coordenada colorimétricas CIEL*a*b* para la estructura $CuCr_2O_4$ sintetizada por los diferentes métodos, la coordenada colorimétrica L* indica una baja claridad para todas las muestras respecto a un

blanco de referencia y las coordenadas colorimétricas a^* y b^* muestran valores muy bajos para los colores rojo y azul respectivamente, también se comprueba que el método de autocombustión presenta el siguiente orden de menor a mayor claridad glicina, urea, cítrico y en el caso de micelas normales menor claridad cuando la síntesis se realiza utilizando 2.5%SDS que 5%SDS, en el método tradicional hay una claridad superior que la obtenida por los métodos alternativos, para las coordenadas a^* y b^* se muestra similitud en cuanto a los bajos valores entre todos los métodos empleados.

Tabla 12. Coordenadas colorimétricas CIE La^*b^* $CuCr_2O_4$ por los diferentes métodos

	Glicina	Urea	Cítrico	2.5% SDS	5%SDS	Tradicional
L^*	26.641	26.666	27.498	25.876	29.216	32.818
a^*	0.971	1.438	1.408	0.936	-2.343	-1.956
b^*	-3.581	-3.433	-3.253	-3.789	-0.538	-0.614

4.4.3. Espectros de reflectancia difusa y colorimetría para la estructura obtenida $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$

En la Figura 51, se muestran los espectros de reflectancia difusa en la región visible de 400nm a 700nm para la estructura espinela $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ sintetizada por los métodos reacción autocombustión en solución usando los agentes combustibles y acomplejantes glicina, úrea y ácido cítrico, reacción en micelas normales usando 2.5%SDS y 5%SDS y el método tradicional. No se observa la presencia de picos de reflectancia difusa en la región del espectro electromagnético visible en el rango de 400nm a 700nm para los polvos obtenidos por autocombustión usando los combustibles glicina, úrea y ácido cítrico, en estos casos como se observó de los patrones de difracción de rayos x correspondientes se obtiene la fase espinela $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ pura, esto se explica porque no hay transiciones permitidas de los electrones de los orbitales de energía d-d del campo cristalino octaédrico del catión Cr^{3+} modificado por la presencia de los iones modificadores Cu^{2+} y Zn^{2+} en el visible, por lo tanto, la energía absorbida se convierte en fonones que se transmiten en la estructura cristalina y por eso se observa gris.

Los espectros de reflectancia cuando se utiliza micelas normales, 2.5%SDS, 5%SDS y el método tradicional presentan un pico aproximadamente a 510nm correspondiente al color verde, que se debe a la presencia de la fase secundaria Cr_2O_3 como se observó en sus correspondientes difractogramas de rayos X.

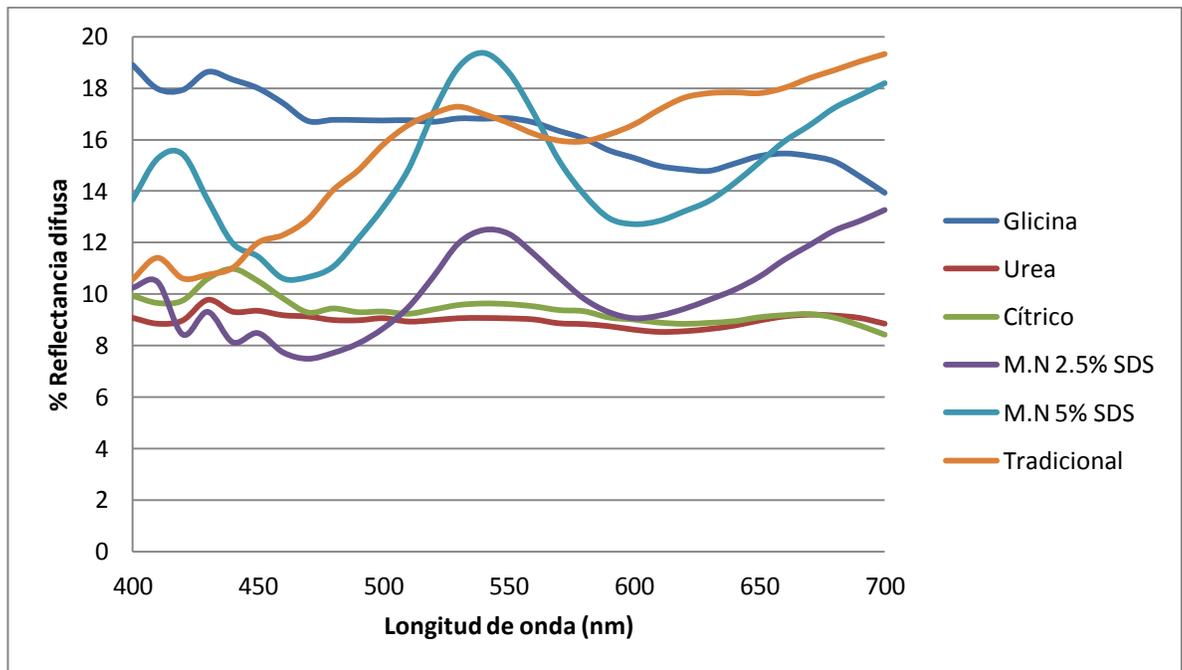


Figura 51. Espectros de reflectancia difusa para la estructura obtenida $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ por diferentes métodos

En la Tabla 13, se muestran las coordenada colorimétricas CIEL*a*b* para la estructura $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ sintetizada por los diferentes métodos, la coordenada colorimétrica L^* indica una claridad media para todas las muestras respecto a un blanco de referencia y las coordenadas colorimétricas a^* y b^* muestran valores muy bajos para los colores verde y amarillo respectivamente, también se comprueba que el método de autocombustión presenta el siguiente orden de menor a mayor claridad urea, cítrico, glicina. En el caso de micelas normales cuando la síntesis se realiza utilizando 2.5%SDS, 5%SDS y el método tradicional se obtienen los picos característicos de 510nm correspondiente a la fase secundaria Cr_2O_3 .

Tabla 13. Coordenadas colorimétricas CIE $L^*a^*b^*$ $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ por los diferentes métodos

	Glicina	Urea	Cítrico	2.5% SDS	5%SDS	Tradicional
L^*	47.470	35.844	36.706	38.502	46.174	47.318
a^*	-0.939	-0.236	-0.030	-3.960	-7.268	-2.599
b^*	-3.511	-1.236	-2.110	6.812	8.560	10.187

4.4.4. Relación coordenadas colorimétricas, iones modificadores y tipo de combustible en la autocombustión

En la Figura 52, se muestra la relación entre la coordenada colorimétrica L^* y el tipo de estructura sintetizada, se observa que los valores más altos de claridad se obtienen a medida que se reemplaza el catión Cu^{2+} por el catión Zn^{2+} en la solución sólida de la estructura espinela de cromita, además se observan para cada estructura que se obtiene una mayor claridad cuando se utiliza glicina y menor claridad para el ácido cítrico y una claridad intermedia para úrea, lo cual se explica por la velocidad de la onda de combustión, siendo más alta cuando se utiliza la glicina y menor cuando se utiliza el ácido cítrico y la consecuencia es que el tamaño de partícula más pequeño se da en el caso de una mayor velocidad de la onda de calor y esta influye en la claridad de los polvos.

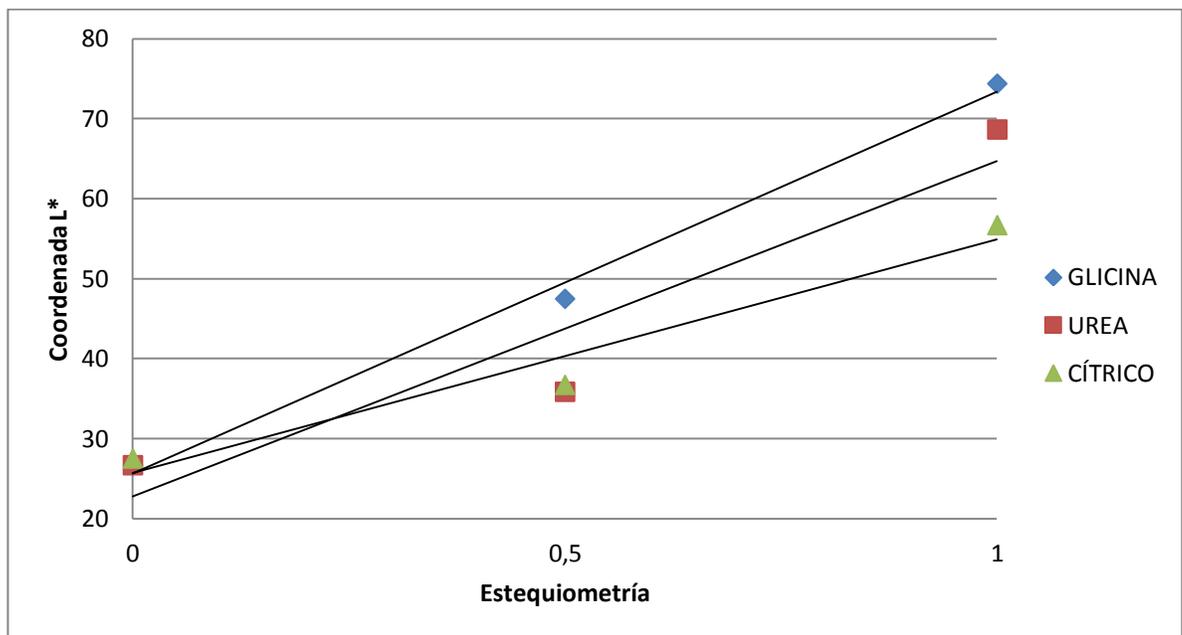


Figura 52. Relación de Coordenada L , iones modificadores y tipo de combustible en la autocombustión

En la Figura 53, se muestra la relación entre la coordenada colorimétrica a^* y el tipo de estructura sintetizada, se observa que los valores son muy cercanos a cero a medida que se reemplaza el catión Cu^{2+} por el catión Zn^{2+} en la solución sólida de la estructura espinela de cromita, además se observa para cada estructura una tendencia similar cuando se utilizan los combustibles glicina, úrea y ácido cítrico.

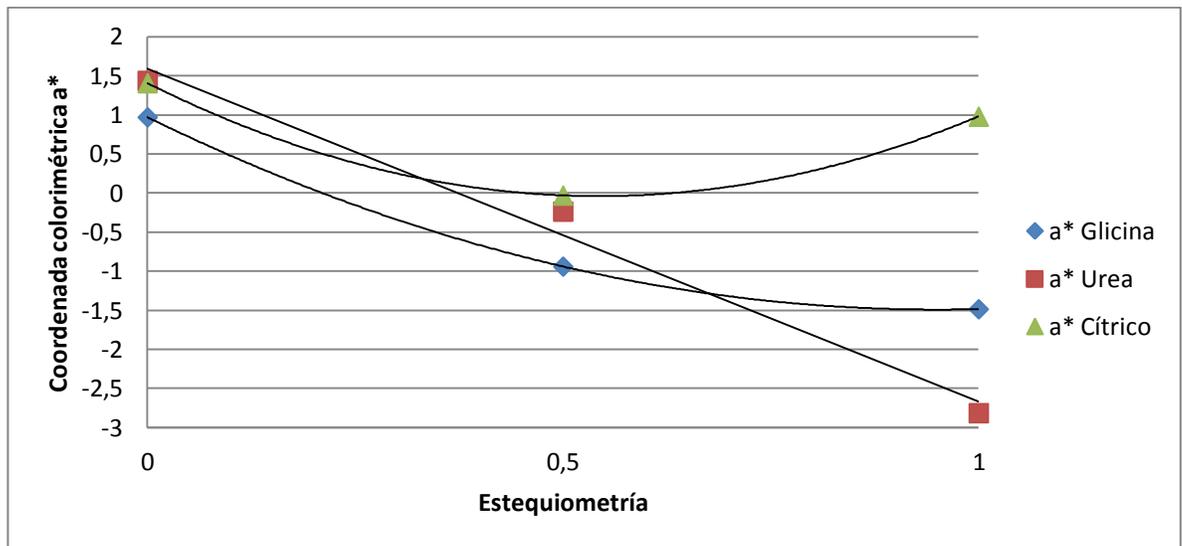


Figura 53. Relación de coordenada colorimétrica a^* , iones modificadores y tipo de combustible en la autocombustión

En la Figura 54, se muestra la relación entre la coordenada colorimétrica b^* y el tipo de estructura sintetizada, se observa que los valores son muy cercanos a cero a medida que se reemplaza el catión Cu^{2+} por el catión Zn^{2+} en la solución sólida de la estructura espinela de cromita, además se observa para cada estructura una tendencia similar cuando se utilizan los combustibles glicina, úrea y ácido cítrico.

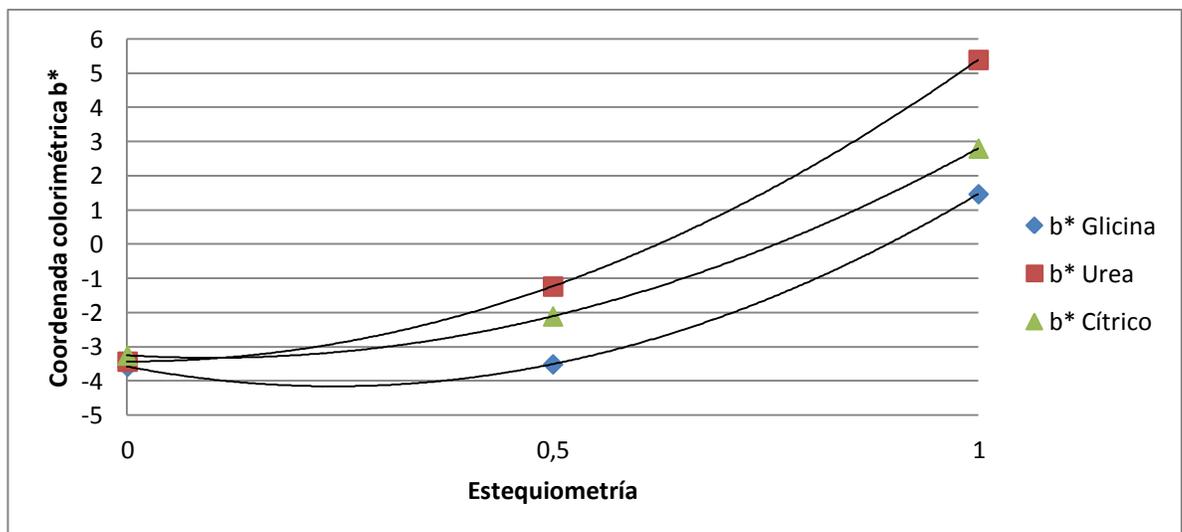


Figura 54. Relación de coordenada colorimétrica b^* , iones modificadores y tipo de combustible en la autocombustión

4.4.5. Relación coordenadas colorimétricas iones modificadores y concentración de agente surfactante

En la Figura 55, se observa la relación de la coordenada colorimétrica L^* para las estructuras espinelas $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$ en función de la concentración de agente surfactante, a medida que se sustituye el Cu^{2+} por el Zn^{2+} se observa un aumento en la claridad, además se observa que cuando se aumenta la concentración de surfactante disminuye la claridad para cada espinela y esto es debido al aumento del tamaño de los aglomerados que forman los polvos.

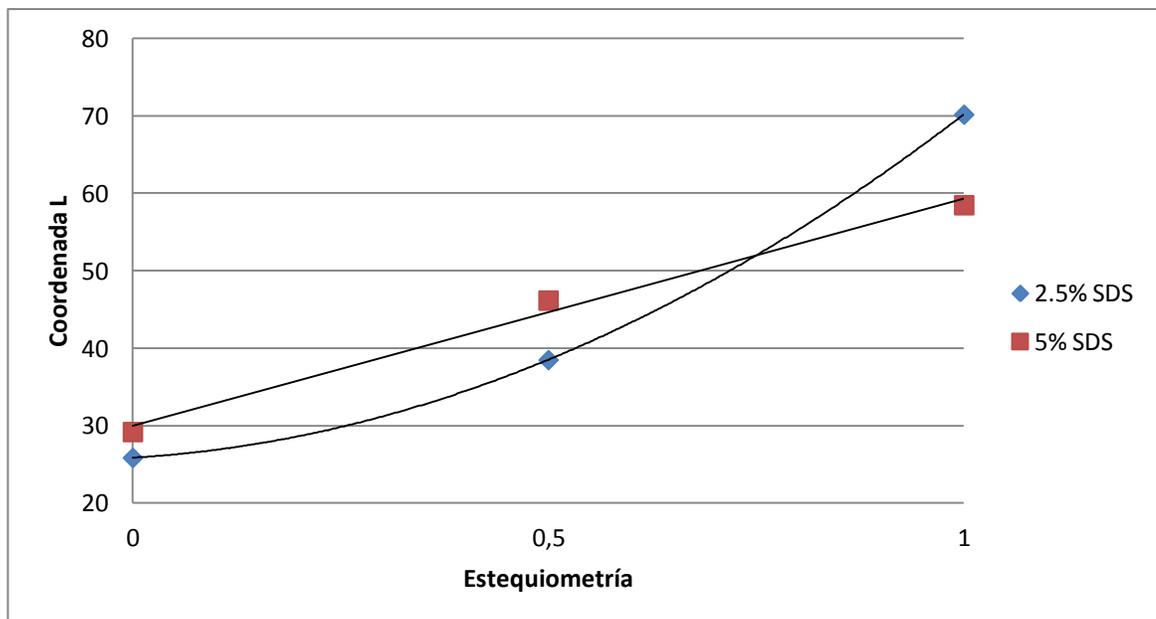


Figura 55. Relación de Coordenada L, iones modificadores y concentración de agente surfactante

En la Figura 56, se muestra la relación entre la coordenada colorimétrica a^* para las estructuras espinelas $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$ en función de la concentración de agente surfactante, a medida que se sustituye el Cu^{2+} por el Zn^{2+} se observa que la coordenada a^* se encuentra muy cercana a cero.

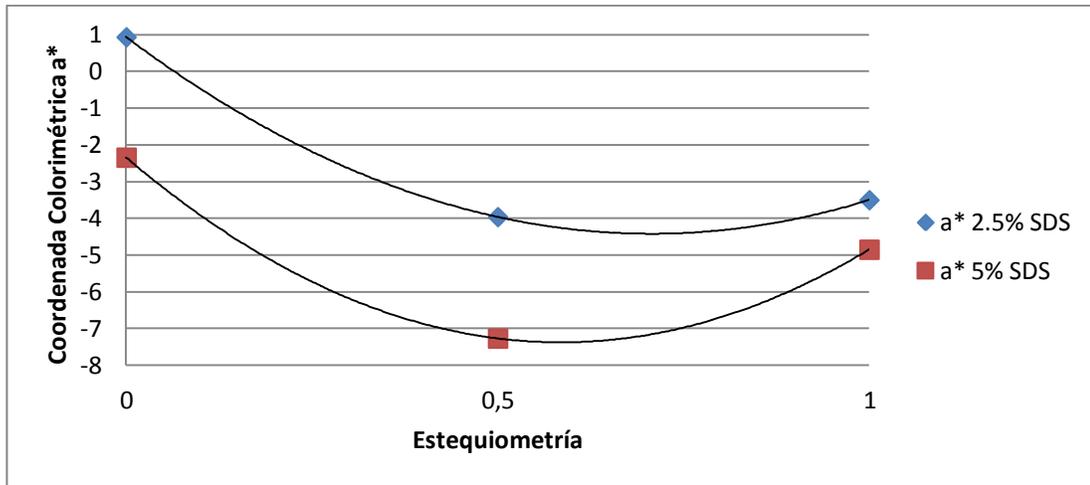


Figura 56. Relación de coordenada colorimétrica a*, iones modificadores y concentración de agente surfactante

En la figura 57, se muestra la relación entre la coordenada colorimétrica b* para las estructuras espinelas $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$ en función de la concentración de agente surfactante, a medida que se sustituye el Cu^{2+} por el Zn^{2+} se observa que la coordenada a* se encuentra muy cercana a cero.

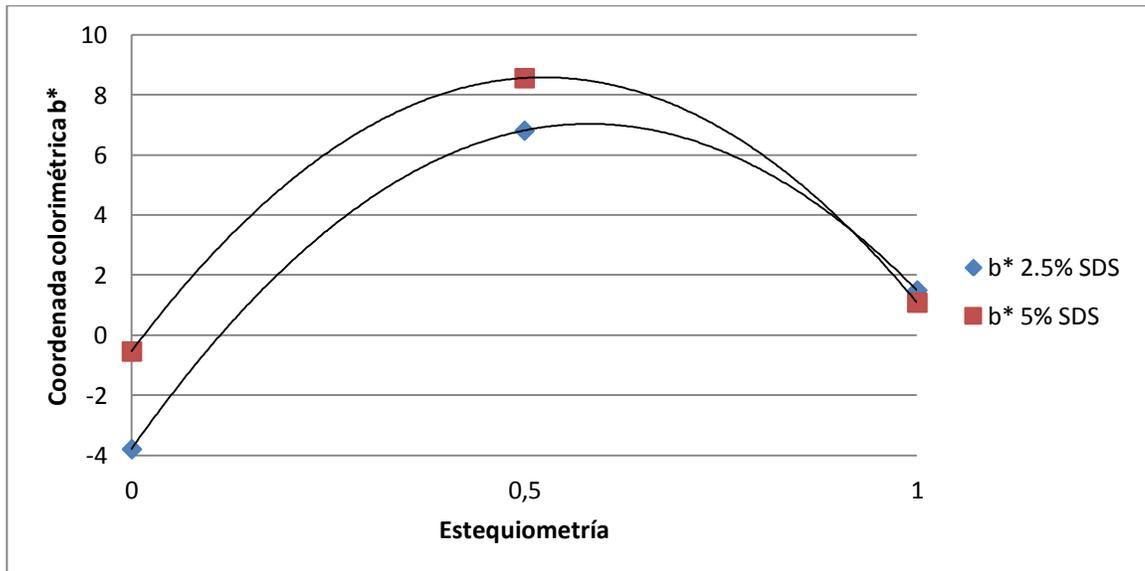


Figura 57. Relación de coordenada colorimétrica b*, iones modificadores y concentración de agente surfactante

Los hallazgos obtenidos en esta investigación permiten afirmar que la obtención de pigmentos cerámicos a temperaturas inferiores a las utilizadas por la ruta de

estado sólido es posible, además de tener un control de la pureza, las cuales son las responsables de la coloración final de los polvos obtenidos.

4.5. Esmaltes para los polvos sintetizados

A continuación se muestran los esmaltes para los polvos obtenidos por las diferentes rutas de síntesis, esto se realizó con el objetivo de observar la estabilidad de dichos pigmentos a la temperatura en el esmalte. La metodología empleada consistió en utilizar un esmalte en suspensión para bicocción y plaquetas cerámicas calcinadas.

Inicialmente se mezcló 95% del esmalte con 5% de pigmento, luego se agitaron y se depositaron sobre las plaquetas utilizando una brocha delgada para homogenizar el esmalte en suspensión sobre el sustrato, después se secan y finalmente se someten a un ciclo de maduración del esmalte de 1050°C por 2h.

En la Figura 58 se muestran las piezas esmaltadas para la estructura espinela $ZnCr_2O_4$ por las diferentes rutas de síntesis y se puede observar que el color ha variado desde el polvo que es verde a una tonalidad marrón, esto es debido a que en el esmalte hay posiblemente una reacción química que cambia la coloración.

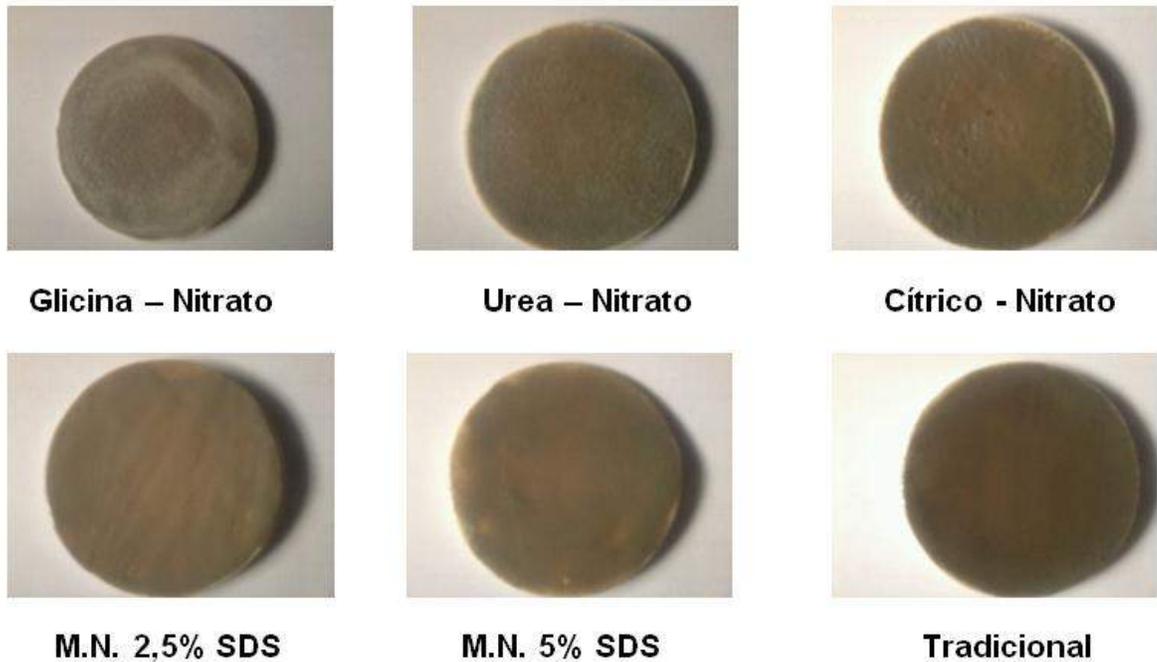


Figura 58. Piezas esmaltadas para los pigmentos sintetizados $ZnCr_2O_4$

Como se muestra en la Figura 59, para la esmaltación de la estructura espinela $CuCr_2O_4$, a partir de los óxidos obtenidos después de la autocombustión utilizando los tres combustibles de síntesis, hay cambio del polvo negro a una coloración verdosa, hay que tener en cuenta que de los DRX la fase para esta estructura no se ha formado después de la autocombustión y se esperaba que se formara en el esmalte, lo cual no sucedió, se espera hacer una esmaltación con los polvos obtenidos por el método de autocombustión después de calcinarlos a 700°C. En el caso de los polvos obtenidos por el método de micelas normales se observa estabilidad después de calcinado el esmalte. Finalmente, para el esmalte obtenido correspondiente a los pigmentos sintetizados por el método tradicional hay una coloración azul verdosa después de la calcinación del esmalte esto se debe a que la fase que se obtuvo no era pura.

**Glicina – Nitrato****Urea – Nitrato****Cítrico - Nitrato****M.N. 2,5% SDS****M.N. 5% SDS****Tradicional****Figura 59.** Piezas esmaltadas para los pigmentos sintetizados $CuCr_2O_4$

En la Figura 60 se muestran los esmaltes para los polvos obtenidos para la estructura cristalina $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ por el método de autocombustión presentándose cambio de negro a azul verdoso, lo cual se debe a que la estructura no es pura.



Glicina – Nitrato



Urea – Nitrato



Cítrico - Nitrato



Tradicional

Figura 60. Piezas esmaltadas para los pigmentos sintetizados $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$

Como conclusión parcial se tiene que los esmaltes cerámicos obtenidos para los polvos sintetizados presentan estabilidad de color para los polvos obtenidos para las estructuras $ZnCr_2O_4$, y en el caso de la $CuCr_2O_4$ por el método de micelas normales, utilizando como precursores de los cationes los nitratos, para la $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4$ la estabilidad se presenta para el obtenido por el método tradicional.

CONCLUSIONES

A continuación, se presentan las conclusiones más relevantes obtenidas tras la elaboración de esta Tesis de Maestría, de acuerdo con los objetivos planteados.

- Se implementó el método de combustión en solución y la ruta química de reacción en microemulsión micelas normales para obtener los pigmentos cerámicos con estructura tipo espinela $Zn_xCu_{1-x}Cr_2O_4$ para estequiometrias $x = 0$, $x = 0.5$ y $x = 1$ a escala laboratorio y temperaturas y tiempos de reacción menores que a nivel industrial, como se mostró en los difractogramas de rayos X.
- Se observó la influencia que los cationes Zn^{2+} y Cu^{2+} tienen sobre los orbitales de energía d-d del catión cromóforo Cr^{3+} al cambiar el color de verde a un negro acromático, debido a la influencia que dichos iones modificadores tienen sobre el campo cristalino del Cr^{3+} .
- Los métodos alternativos combustión en solución y reacción en micelas normales permiten obtener tamaños de partícula y morfologías más homogéneas respecto al método tradicional como se pudo apreciar de las micrografías SEM de los polvos sintetizados.
- Se identificó la influencia de los agentes acomplejantes-combustibles glicina, úrea y ácido cítrico en los pigmentos obtenidos, ya que el color depende del tamaño de partícula, siendo más claros a medida que el tamaño sea menor y esto es función de la velocidad de propagación de la onda de calor en el momento de la autocombustión que depende del tipo de combustible utilizado.
- Se determinó la relación entre la concentración de agente surfactante y el tamaño de partícula, ya que a medida que aumenta dicha concentración aumenta el tamaño de partícula y por ende disminuye la luminosidad de los pigmentos obtenidos.
- El pH utilizado durante la síntesis química permitió obtener las fases puras, ya que si se trabaja en un rango diferente a dicho pH se favorece la formación de fases secundarias correspondientes a los óxidos de los cationes precursores.
- Los esmaltes obtenidos indican estabilidad para las fases obtenidas, pero es importante obtener la fase pura después de la autocombustión, debido a

que si se presentan, al obtener el esmalte hay pérdida de color del pigmento.

- Los análisis térmicos mostraron la posibilidad de obtener los pigmentos cerámicos a 200°C para la ruta de síntesis de micelas normales utilizando como precursores catiónicos los nitratos.

RECOMENDACIONES

- Sería importante hacer síntesis de polvos cerámicos por el método de micelas normales utilizando precursores de nitratos y comparar los TG y DSC obtenidos, con el fin de estudiar el mecanismo de reacción química que pueda permitir obtener polvos cerámicos a bajas temperaturas.
- Realizar estudios para mostrar la influencia del pH en las fases obtenidas después de la autocombustión, ya que en muchos trabajos reportados de síntesis por autocombustión se observan la fase esperada y mezcla de óxidos, lo cual hace necesario calcinaciones posteriores para la formación de la fase pura.
- Obtener esmaltes diferentes que permitan observar un rango más amplio de la estabilidad de los pigmentos cerámicos sintetizados, con el fin de hacer una clasificación adecuada de los polvos obtenidos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. A. Eliziário, «Pigmentos de Estructura Espinélio à Base de Cromo Trivalente. Tesis de Maestría. Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Universidade Federal da Paraíba.,» 2007.
- [2] T. Stoyanova, «Síntesis no convencional y caracterización de pigmentos cerámicos basados en cromo. Tesis de Doctorado. Departamento de química inorgánica y orgánica. Universidad Jaume I de Castellón.,» 2009.
- [3] I. Nebot Díaz, «Estudio y caracterización de compuestos tipo espinela MA_2O_4 , mediante rutas de síntesis no convencionales. Aplicación a la industria cerámica. Tesis Doctoral. Escuela Superior de tecnología y ciencias experimentales. Universitat Jaume I de Castellón.,» 2001.
- [4] L. Tchechrili y W. Weeyl, vol. 4, 1965.
- [5] L. Escribano, J. Carda y E. Cordonsillo, Esmaltes y Pigmentos, Castellón: Faenza Editrice iberica, 2001.
- [6] W. Evans, *Cerámique pigments: a structural approach*, vol. 67, 1968.
- [7] *DCMA Classification and Chemical Description of the Mixed Metal Oxide Inorganic Colored Pigments*, 2 ed., Washington DC, 1982.
- [8] Z. Yue, J. Zhou y L. Li, *Synthesis of nanocrystalline Ni, Cu, Zn ferrite powders by sol gel autocombustion method*, vol. 208, 2000.
- [9] Y. X, L. E y C. N, *Preparation and gas sensitivity of several spinel type nanocrystalline mixed oxides*, vol. 15(5), 1998.
- [10] Z. C. L. S. Wang L, *Studies on preparation and characterization of spinel ferrite*, vol. 12(4), 1996.
- [11] K. E. Sickafus, J. M. Wills y N. W. Grimes, *Structure of spinel*, Vols. %1 de %282, No. 12, J. American Ceramic Society.
- [12] J. Paús Calbo, *Desarrollo de ecopigmentos negros de espinela dopada alternativos a los ferritos tradicionales mediante presión y procesado sol gel. Tesis Doctoral. Departamento de Química Inorgánica y Orgánica. Universitat*

Jaume I de Castellón, 2003.

- [13] J. E. Huheey, E. A. Keiter y R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of structure and reactivity*, USA: Harper Collins, 1993.
- [14] A. Wells, *Química Inorgánica Estructural*, España : Reverté, 1978.
- [15] R. Eppler, *Inverse spinel pigments*, vol. 66(11), 1983.
- [16] I. N. D. M. M. I. J. C. J.L. Movilla, *Estudio de la síntesis mediante ruta cerámica de la espinela MgAl₂O₄*.
- [17] M. Kakihana, «Sol-Gel Preparation of High Temperature Superconducting Oxides,» *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 6, pp. 7-55, 1996.
- [18] A. Merzhanov, «C.N.R. Rao, (Ed), Chemistry of Advanced Materials, Blackwell Scientific Publications,» vol. p 19, 1993.
- [19] K. P. J.J Kingsley, «Mater Letter,» Vols. %1 de %2427-432, 1988.
- [20] A. Mukasyan, «Adv. Sci. Tech,» Vols. %1 de %2187-196, 2010.
- [21] S. A. T. M. K.C Patil, «Curr. Opin. Solid State Mater Sci,» Vols. %1 de %2507-512, 2002.
- [22] K. P. V. J. G. S. M. H. P. Bera, «J. Catal,» Vols. %1 de %2293-301, 2000.
- [23] K. A. V. P. V. S.R. Jain, «Proc. Combustion Flame,» Vols. %1 de %271-79, 1981.
- [24] K. Patil, «Bull. Mater Sci,» Vols. %1 de %2533-541, 1993.
- [25] M. A. P. C, «Síntesis, caracterización de nanopartículas de ferrita Zn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ (x=0.5, x=0.7, x=1) y compositos de ferritas Zn_xCo_{1-x}Fe₂O₄/SiO₂ 85% (x=0.5, x=0.7, x=1) por métodos de combustión y su estudio como catalizadores,» Universidad de los Andes, Mérida. Venezuela, 2008.
- [26] T. de Gennes y C. Taupin, «Micro-Emulsions and the Flexibility of Oil-Water Interfases,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 86, nº 13, pp. 2294-2304 , 1982.
- [27] R. Leung, M. Hou, C. Manohar, D. Shah y P. Chun, Macro and

Microemulsions, Washington D.C, 1981.

- [28] M. S y L. J, *Fisicoquímica Fundamental*, Limusa, 1978.
- [29] P. R. Lucio, *Control de la síntesis dirigida por micelas para la obtención de nanoestructuras de óxidos de manganeso con uso potencial en capacitores electroquímicos. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Nuevo León*, 2010.
- [30] G. Emiliani y F. Corbara, *Tecnología Cerámica: le materie prime*, Faenza (Italia): Gruppo Editoriale Faenza Editrice, 1999.
- [31] E. Pawlicki y E. Saad, «Color Matching in Ceramic Glaze Systems,» *Ceram. Eng. Sci. Pro*, vol. 15, nº 1, pp. 239-248, 1994.
- [32] J. Carda, "*Síntesis y caracterización de soluciones sólidas con estructura granate*". *Tesis Doctoral, Colegio Universitario de Castellón-Facultad de Químicas, Universidad de Valencia, Castellón (España)*, 1990.
- [33] E. Dilabert, *Medida del color*, Madrid: Servicio de Publicaciones, 1992.
- [34] A. Goldschmidt y H. Streitberger, *Basics of Coating Technology*, Hannover: Primedia, 2003.
- [35] CIE, *Recomendations on uniform color spaces, color difference equation, psychometric color terms*, Paris, 1971.
- [36] L. N. Elena, *Pigmentos Cerámicos de tonalidad roja: síntesis mediante pirólisis de aerosoles y estudio cristalquímico. Tesis Doctoral. Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Universidad de Sevilla.*, 2010.
- [37] R. Chandran y K. Patil, *A rapid method to prepare crystalline fine particle chromite powders*, vol. 12(6), 1992.
- [38] I. Pishch, E. Radion, D. Sokolovskaya y N. Popovskaya, *A pigment based coprecipitated chromium (III) and copper (II) hydroxides*, vol. 53(7), 1996.
- [39] X. Niu y W. Du, *Preparation and gas sensing properties of ZnM₂O₄ (M = Fe, Co, Cr)*, Vols. %1 de %299(2-3), 2004.
- [40] A. Mirhabibi, H. Bastami, E. Nassaj, R. Aghababzadeh y L. Lin, *Preparation and characterization of zinc yellow pigment for low temperature ceramic glaze*

- *Part I: The effects of the reactans ratio, stirring time and PH*, vol. 33(6), 2004.

- [41] H. Cui, M. Zayat y L. D., «Sol-gel synthesis of nanoscaled spinels using propylene oxide as a gelation agent,» Vols. %1 de %235 (3), pp. 291-295, 2005.
- [42] L. Cheng, «Synthesis and characterization of Cu-Cr-O nanocomposites,» Vols. %1 de %214. pp. 352-361, 2007.
- [43] S. Marinkovic, N. Romcevic y B. Stojanovic, «Spectroscopic study of spinel ZnCr2O4 obtained from mechanically activated ZnO-Cr2O3 mixtures,» Vols. %1 de %227 (2-3), pp. 903-907, 2007.
- [44] P. Cheng y G. Lian, «Optical and photocatalytic properties of spinel ZnCr2O4 nanoparticles synthesized by a hydrothermal route,» Vols. %1 de %291 (7), pp. 2388-2390, 2008.
- [45] H. He, «Catalytic and photocatalytic activity of ZnCr2O4 particles synthesized using metallorganic precursor,» Vols. %1 de %223 (2) pp. 110-113, 2008.
- [46] M. Yazdanbakhsh, I. khosravi, E. Goharshadi y A. Youssefi, «Fabrication of nanospinel ZnCr2O4 using sol-gel method and its application on removal of azo dye from aqueous solution,» Vols. %1 de %2184 (1-3) pp. 684-689, 2011.