

“PIGMENTOS CERÁMICOS DE TONALIDAD ROJA: SÍNTESIS MEDIANTE PIRÓLISIS DE AEROSOLES Y ESTUDIO CRISTALOQUÍMICO”

Tesis Doctoral

Elena López Navarrete



Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla
Sevilla, 2010

Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Universidad de Sevilla

PIGMENTOS CERÁMICOS DE TONALIDAD ROJA: SÍNTESIS MEDIANTE PIRÓLISIS DE AEROSOL Y ESTUDIO CRISTALOQUÍMICO

Por
Elena López Navarrete

Trabajo para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas en la modalidad de compendio de publicaciones.

Sevilla, 2010

Fdo. Elena López Navarrete

Director,

Fdo. Dr. Manuel Ocaña Jurado

Tutora,

Fdo. Dra. Adela Muñoz Páez

Esta Tesis Doctoral ha sido elaborada en la modalidad de “compendio de publicaciones” de acuerdo con la normativa interna del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla de fecha 2 de octubre de 2009.

Según este acuerdo, los criterios para la elaboración de Tesis Doctorales en esta modalidad son los siguientes:

1. La Memoria de la Tesis Doctoral deberá contener necesariamente los siguientes apartados: Introducción, Discusión Global de Resultados para el conjunto de publicaciones presentadas y Conclusiones Generales.
2. Junto con la Memoria deben aportarse, para cada una de las publicaciones presentadas, informe, firmado por cada uno de los autores de la publicación, en el que expresamente se indique que el trabajo descrito ha sido realizado fundamentalmente por el/la doctorando/a que presenta la Memoria en cuestión y que en su conjunto forma parte del trabajo Doctoral del/de la candidata/a.

Las publicaciones que constituyen esta Tesis Doctoral son las siguientes:

1. *Aerosol-derived Mn-doped Al₂O₃ pink pigments prepared in the absence of fluxes.* E.López-Navarrete, M.Ocaña. *Dyes and Pigments* 61, 279-286 (2004).
2. *Chemical state and distribution of Mn ions in Mn-doped α -Al₂O₃ solid solutions prepared in the absence and the presence of fluxes.* E.López-Navarrete, A. Caballero, A. R. González-Elipé, M.Ocaña. *Journal of the European Ceramic Society* 24, 3057-3062 (2004).
3. *Non-conventional synthesis of Cr-doped SnO₂ pigments.* E.López-Navarrete, A. R. González-Elipé, M.Ocaña. *Ceramics International* 29, 385-392 (2003).
4. *A simple procedure for the preparation of Cr-doped sphene pigments in the absence of fluxes.* E.López-Navarrete, M.Ocaña. *Journal of the European Ceramic Society* 22, 353-359 (2002).
5. *Oxidation state and localization of chromium ions in Cr-doped cassiterite and Cr-doped malayaite.* E.López-Navarrete, A. Caballero, V.M. Orera, F.J.Lázaro, M.Ocaña. *Acta Materialia* 51, 2371-2381 (2003).

6. *Preparation through Aerosols of Cr-doped $Y_2Sn_2O_7$ (Pyroclhore) Red-Shade Pigments and determination of the Cr Oxidation State.* E.López-Navarrete, V. M. Orera, J.B. Carda, M.Ocaña. *Journal of American Ceramic Society*, 87 (2), 2108-2113 (2004).
7. *Low temperature preparation and structural characterization of Pr-doped ceria solid solutions.* E.López-Navarrete, A. Caballero, A. R. González-Elipe, M.Ocaña. *J.Mater. Res.* 17 (4), 797-804 (2002).

Atendiendo al criterio número uno del acuerdo, en el capítulo dos de esta memoria se presenta la discusión global de los resultados publicados en dichos artículos. En concreto, los apartados primero y segundo, referentes a la preparación y a las propiedades ópticas de los pigmentos, respectivamente, se recogen resultados publicados en los artículos uno (Mn-alúmina) tres (Cr-casiterita), cuatro (Cr-malayaita), seis (Cr-pirocloro) y siete (Pr-ceria). Por último, el apartado tercero de este capítulo está constituido por el resumen de resultados obtenidos del análisis de las propiedades cristal químicas de dichos pigmentos, publicadas en los artículos dos (manganeso en la red de corindón), cinco (estudio conjunto del cromo en los sistemas de casiterita y malayaita), seis (estudio del cromo en el sistema de pirocloro), y siete (praseodimio en la matriz de óxido de cerio).

Atendiendo al criterio número dos, a continuación se presentan los informes firmados por cada uno de los autores, correspondientes a las publicaciones que forman parte de esta Tesis Doctoral.

Manuel Ocaña Jurado, como coautor del artículo “*Aerosol-derived Mn-doped α -Al₂O₃ pink pigment in the absence of fluxes*”, publicado en Dyes and Pigments 61 (2004) 279-286,

INFORMA:

Que el trabajo incluido en este artículo ha sido fundamentalmente desarrollado por la doctoranda Elena López Navarrete, y forma parte de la investigación de su Tesis Doctoral titulada “PIGMENTOS CERÁMICOS DE TONALIDAD ROJA: SÍNTESIS MEDIANTE PIRÓLISIS DE AEROSOLES Y ESTUDIO CRISTALOQUÍMICO”, que presenta en la modalidad “Compendio de Publicaciones” para optar al grado de doctor en Ciencias Químicas.

Sevilla, 1 de noviembre de 2009

Fdo.: Manuel Ocaña Jurado

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla CSIC-US

Alfonso Caballero Martínez, Agustín Rodríguez González-Elipe y Manuel Ocaña Jurado, como coautores del artículo “*Chemical state and distribution of Mn ions in Mn-doped α -Al₂O₃ solid solutions prepared in the absence and the presence of fluxes*”, publicado en Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 3057-3062,

INFORMAN:

Que el trabajo incluido en este artículo ha sido fundamentalmente desarrollado por la doctoranda Elena López Navarrete, y forma parte de la investigación de su Tesis Doctoral titulada “PIGMENTOS CERÁMICOS DE TONALIDAD ROJA: SÍNTESIS MEDIANTE PIRÓLISIS DE AEROSOL Y ESTUDIO CRISTALOQUÍMICO”, que presenta en la modalidad “Compendio de Publicaciones” para optar al grado de doctor en Ciencias Químicas.

Sevilla, 1 de noviembre de 2009

Fdo.: Alfonso Caballero Martínez

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla CSIC-US

Fdo.: Agustín Rodríguez González-Elipe

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla CSIC-US

Fdo.: Manuel Ocaña Jurado

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla CSIC-US

Agustín Rodríguez González-Elipe y Manuel Ocaña Jurado, como coautores del artículo “*Non-conventional synthesis of Cr-doped SnO₂ pigments*”, publicado en *Ceramics International* 29 (2003) 385-392,

INFORMAN:

Que el trabajo incluido en este artículo ha sido fundamentalmente desarrollado por la doctoranda Elena López Navarrete, y forma parte de la investigación de su Tesis Doctoral titulada “PIGMENTOS CERÁMICOS DE TONALIDAD ROJA: SÍNTESIS MEDIANTE PIRÓLISIS DE AEROSOL Y ESTUDIO CRISTALOQUÍMICO”, que presenta en la modalidad “Compendio de Publicaciones” para optar al grado de doctor en Ciencias Químicas.

Sevilla, 1 de noviembre de 2009

Fdo.: Agustín Rodríguez González-Elipe

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla CSIC-US

Fdo.: Manuel Ocaña Jurado

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla CSIC-US

Manuel Ocaña Jurado, como coautor del artículo “*A simple procedure for the preparation of Cr-doped tin sphenes pigments in the absence of fluxes*”, publicado en Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 353-359,

INFORMA:

Que el trabajo incluido en este artículo ha sido fundamentalmente desarrollado por la doctoranda Elena López Navarrete, y forma parte de la investigación de su Tesis Doctoral titulada “PIGMENTOS CERÁMICOS DE TONALIDAD ROJA: SÍNTESIS MEDIANTE PIRÓLISIS DE AEROSOL Y ESTUDIO CRISTALOQUÍMICO”, que presenta en la modalidad “Compendio de Publicaciones” para optar al grado de doctor en Ciencias Químicas.

Sevilla, 1 de noviembre de 2009

Fdo.: Manuel Ocaña Jurado

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla CSIC-US

Alfonso Caballero, Víctor M. Orera, Francisco J. Lázaro y Manuel Ocaña Jurado, como coautores del artículo “*Oxidation state and localization of chromium ions in Cr-doped cassiterite and Cr-doped malayaite*” publicado en *Acta Materialia* 51 (2003) 2371-2381,

INFORMAN:

Que el trabajo incluido en este artículo ha sido fundamentalmente desarrollado por la doctoranda Elena López Navarrete, y forma parte de la investigación de su Tesis Doctoral titulada “PIGMENTOS CERÁMICOS DE TONALIDAD ROJA: SÍNTESIS MEDIANTE PIRÓLISIS DE AEROSOLES Y ESTUDIO CRISTALOQUÍMICO”, que presenta en la modalidad “Compendio de Publicaciones” para optar al grado de doctor en Ciencias Químicas.

Sevilla, 1 de noviembre de 2009

Fdo.: Alfonso Caballero Martínez

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla CSIC-US

Fdo.: Víctor M. Orera

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón CSIC-Universidad de Zaragoza

Fdo.: Fco. J. Lázaro

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón CSIC-Universidad de Zaragoza

Fdo.: Manuel Ocaña Jurado

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla CSIC-US

Víctor M. Orera, Francisco J. Lázaro, Juan B. Carda y Manuel Ocaña Jurado, como coautores del artículo “*Preparation through aerosols of Cr-doped $Y_2Sn_2O_7$ (pyrochlore) red-shade pigments and determination of the Cr oxidation state*” publicado en Journal of American Ceramic Society, 87, 2 (2004) 2108-2113,

INFORMAN:

Que el trabajo incluido en este artículo ha sido fundamentalmente desarrollado por la doctoranda Elena López Navarrete, y forma parte de la investigación de su Tesis Doctoral titulada “PIGMENTOS CERÁMICOS DE TONALIDAD ROJA: SÍNTESIS MEDIANTE PIRÓLISIS DE AEROSOL Y ESTUDIO CRISTALOQUÍMICO”, que presenta en la modalidad “Compendio de Publicaciones” para optar al grado de doctor en Ciencias Químicas.

Sevilla, 1 de noviembre de 2009

Fdo.: Víctor M. Orera

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón CSIC-Universidad de Zaragoza

Fdo.: Fco. J. Lázaro

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón CSIC-Universidad de Zaragoza

Fdo.: Juan B. Carda

Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universidad Jaume I, Castellón

Fdo.: Manuel Ocaña Jurado

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla CSIC-US

Alfonso Caballero Martínez, Agustín Rodríguez González-Elipe y Manuel Ocaña Jurado, como coautores del artículo “*Low-temperature preparation and structural characterization of Pr-doped ceria solid solutions*”, publicado en Journal of Material Research 17, 4, (2002) 797-804,

INFORMAN:

Que el trabajo incluido en este artículo ha sido fundamentalmente desarrollado por la doctoranda Elena López Navarrete, y forma parte de la investigación de su Tesis Doctoral titulada “PIGMENTOS CERÁMICOS DE TONALIDAD ROJA: SÍNTESIS MEDIANTE PIRÓLISIS DE AEROSOLES Y ESTUDIO CRISTALOQUÍMICO”, que presenta en la modalidad “Compendio de Publicaciones” para optar al grado de doctor en Ciencias Químicas.

Sevilla, 1 de noviembre de 2009

Fdo.: Alfonso Caballero Martínez

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla CSIC-US

Fdo.: Agustín Rodríguez González-Elipe

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla CSIC-US

Fdo.: Manuel Ocaña Jurado

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla CSIC-US

A mi gran amor,
mi pequeño Juan Ignacio

AGRADECIMIENTOS

Una vez finalizado el trabajo que en esta memoria se plasma y que constituye mi Tesis Doctoral, llega el momento de dar las gracias a las personas que han hecho posible que esto ocurra. He de decir que los años que he pasado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla han sido muy enriquecedores para mí, tanto a nivel profesional como personal.

En primer lugar, quisiera dar las gracias a mi Director de Tesis, Manuel Ocaña Jurado, por su rigurosidad, meticulosidad y exigencia en el trabajo. También, por haber podido aprender con él esa manera de trabajar, por el conocimiento científico en el campo de los materiales, y concretamente de los pigmentos, que me ha transmitido, y por sus infinitos consejos y correcciones. Le agradezco la dedicación que ha prestado a este trabajo, y la confianza que ha depositado en mí, en un principio para comenzar esta tesis, y al final para terminarla después de haber interrumpido su redacción durante un tiempo por motivos personales. Sin este apoyo final, este momento no habría llegado nunca. De corazón, gracias.

También mi agradecimiento a Adela Muñoz Páez por ser mi tutora y haber contribuido a mi formación en el campo de los materiales. Por su disponibilidad siempre que la he necesitado.

Gracias a Inma, mi compañera de grupo desde el inicio de esta tesis, y mi amiga, con la que he compartido tantos buenos momentos: por su acogida, por su alegría y su cariño. A los compañeros que se incorporaron después, Raúl, Marga y Trini.

También quisiera dar las gracias a investigadores de otros grupos del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla que de una u otra manera han contribuido a mi formación: a Ángel Justo, por haberme enseñado DRX, y por su amabilidad sin fin; a José Luis Pérez Rodríguez por sus extensos conocimientos en cerámica; a Alfonso Caballero, por su inestimable ayuda en la técnica EXAFS; a Agustín Rodríguez González-Elipe y a Juan Pedro Espinós por las medidas realizadas de espectroscopía XPS y su ayuda en la interpretación de los resultados obtenidos; y a Asunción Fernández, por la formación en materias del programa de doctorado, por su cercanía y su agrado.

Agradezco la colaboración en los trabajos publicados a los coautores de los mismos, y en concreto y explícitamente a quienes no he mencionado aún en estos agradecimientos: al Dr. Víctor M. Orera, y al Dr. Fco. J. Lázaro, del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, por su ayuda en la medida e interpretación de las propiedades magnéticas de las muestras de cromo; al Dr. Juan Carda, de la Universidad Jaume I de Castellón, por su asesoramiento sobre la síntesis mediante el método cerámico.

A Cristina Rojas y a M^a Carmen Jiménez por las fotografías TEM y SEM, respectivamente, que han realizado para este trabajo. A Miguel Ángel Avilés por su ayuda con el espectrómetro de IR, a José María Martínez por el análisis de la composición de las muestras mediante fluorescencia de rayos X. A Rafael Álvarez y a José Carlos Rivero por su ayuda en cuestiones informáticas.

Agradezco también al Consejo Superior de Investigaciones Científicas la concesión de una beca I3P, a la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía la concesión de una beca de Formación de Personal Docente y e Investigador y a la CICYT por la financiación del proyecto nº 1FD97-0697 (CICYT-Unión Europea) en cuyo marco se llevó a cabo esta tesis.

A los amigos que allí encontré: a Carmen, por su prudencia, por entenderme y darme apoyo siempre, a Jorge y a Ginés. A Cristina Fernández, Gerardo, Ani, Ángel, Paco Yubero, M^a Jesús, Said, Paco Gracia y Juan Carlos, compañeros a los que aprecio y tengo un gran cariño.

No puede faltar el agradecimiento a mi familia, especialmente a mis padres, por su ayuda, su apoyo y su cariño incondicional; a ellos que me lo han dado todo, y a quienes debo lo que soy.

Y a Juan Ignacio, por estar siempre a mi lado. Le agradezco toda su comprensión, su paciencia infinita y su amor. Sin su ánimo y su apoyo no hubiera podido llegar hasta aquí.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
CAPÍTULO 2: DISCUSIÓN GLOBAL DE RESULTADOS	15
2.1. SÍNTESIS DE LOS PIGMENTOS.....	17
2.1.1. Método cerámico tradicional.....	17
2.1.2. Método de pirólisis de aerosoles	19
2.1.3. Evolución térmica de las muestras preparadas mediante pirólisis de aerosoles..	24
2.2. PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS PIGMENTOS	27
2.2.1. Pigmento de manganeso-corindón ($Mn-Al_2O_3$).....	28
2.2.2. Pigmentos basados en cromo	32
2.2.2.1. Pigmento de cromo-casiterita ($Cr-SnO_2$).....	32
2.2.2.2. Pigmento de cromo-malayaita ($Cr-CaSnSiO_5$)	35
2.2.2.3. Pigmento de cromo-pirocloro ($Cr-Y_2Sn_2O_7$).....	38
2.2.2.4. Análisis comparativo de las propiedades ópticas de los pigmentos basados en cromo	41
2.2.3. Pigmento de praseodimio-ceria ($Pr-CeO_2$)	43
2.3. ESTADO DE OXIDACIÓN DEL ION CROMÓFORO Y SU DISTRIBUCIÓN EN LA MATRIZ HUÉSPED	46
2.3.1. Pigmento de manganeso-corindón ($Mn-Al_2O_3$).....	46
2.3.2. Pigmentos basados en cromo	52
2.3.2.1. Pigmento de cromo-casiterita ($Cr-SnO_2$)	52
2.3.2.2. Pigmento de cromo-malayaita ($Cr-CaSnSiO_5$)	58
2.3.2.3. Pigmento de cromo-pirocloro ($Cr-Y_2Sn_2O_7$)	62
2.3.2.4. Análisis comparativo de las características cristal químicas de los pigmentos basados en cromo	64
2.3.3. Pigmento de praseodimio-ceria ($Pr-CeO_2$)	65
CAPÍTULO 3: CONCLUSIONES GENERALES	71
CAPÍTULO 4: BIBLIOGRAFÍA	77
CAPÍTULO 5: PUBLICACIONES	83
5.1. LISTADO DE PUBLICACIONES	85
5.2. PUBLICACIONES	87

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los pigmentos cerámicos se definen como estructuras inorgánicas coloreadas que se utilizan para impartir color a materiales cerámicos, por lo que deben presentar una elevada estabilidad térmica, (no deben descomponerse a las altas temperaturas a las que son sometidos durante el procesado), y una baja reactividad química, (deben ser insolubles en los vidriados, resistentes al ataque de los ácidos, bases o abrasivos, y resistentes a la oxidación y reducción) [1a].

Como se observa en la Figura 1.1, estos materiales pueden clasificarse, atendiendo a su composición en: compuestos oxídicos (ejemplos: α -Fe₂O₃/rojo, α -Cr₂O₃/verde, V₂O₅-ZrO₂/amarillo); no oxídicos (ejemplos: sulfoseleniuro de cadmio (CdSe_xS_{1-x})/rojo, sulfuro de mercurio (HgS)/rojo); y metales en estado coloidal (ejemplos: el rojo “sangre de toro” originado por nanopartículas de cobre, o el dorado originado por nanopartículas de plata) [2].

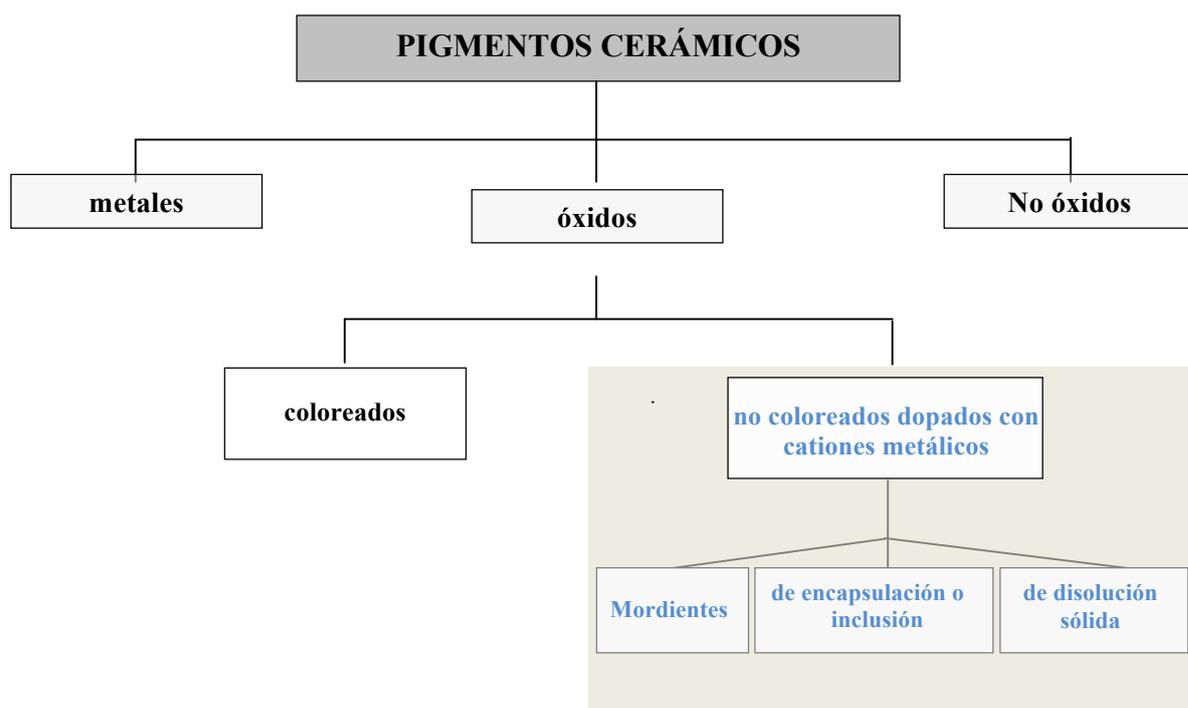


Figura 1.1 Clasificación de pigmentos cerámicos según su composición.

Entre todos ellos, los más utilizados son los pigmentos oxídicos, los cuales pueden consistir en estructuras inorgánicas coloreadas (α -Fe₂O₃/rojo, α -Cr₂O₃/verde, etc.), o en matrices no coloreadas dopadas con cationes de transición que actúan como cromóforo. En este último caso, pueden distinguirse tres tipos de pigmentos [1b]:

- Mordientes: cromóforo depositado sobre la superficie de las partículas de la matriz (amarillo de vanadio-circona, cuyo color se debe a pequeñas entidades de V₂O₅ depositadas sobre óxido de circonio (ZrO₂) [3]).
- De encapsulación: cromóforo encapsulado en la matriz cerámica, (coral de hierro-circón, cuyo color se debe a partículas de hematita (α -Fe₂O₃) incluidas en el interior de los granos de silicato de circonio (ZrSiO₄) [4]).
- De disolución sólida: el ión cromóforo sustituye a uno de los cationes de la red cristalina de la matriz (turquesa de vanadio-circón, cuyo color está asociado a cationes V⁴⁺ que sustituyen al Si⁴⁺ y al Zr⁴⁺ en la red cristalina del circón [5]).

Hay que mencionar que una clasificación racional más sistemática, y útil desde el punto de vista industrial, aunque deja fuera varios colorantes oxídicos naturales, y compuestos no oxídicos, es la elaborada por la Asociación de los Fabricantes de Colores Secos de los Estados Unidos (DCMA, Dry Color Manufacturer's Association) [6], atendiendo a criterios tales como su composición, su estructura cristalina y color, uso al que se destinan (cerámica, pintura o plástico), su nombre genérico y su número de constitución (CI), que hace referencia a una clasificación de todo tipo de colorantes orgánicos e inorgánicos llamada "Color Index" [6].

Para la preparación industrial de la mayor parte de estos pigmentos se utiliza el método cerámico tradicional, el cual consiste básicamente en la mezcla de los precursores (óxidos o sales de los cationes constituyentes en la proporción adecuada) y su posterior calentamiento a alta temperatura (generalmente, >1000°C) para generar el color y la fase cristalina deseada [1c]. Este método conlleva diversas etapas (Figura 1.2), las cuales se desarrollan según se describe a continuación. La primera etapa consiste en la dosificación de

los precursores (óxidos o sales de los metales constituyentes) en las proporciones necesarias para conseguir la fase deseada. Éstos deben tener un tamaño de grano pequeño y alta superficie específica para conseguir mayor velocidad de reacción. A continuación, se dispersan los precursores en un líquido no disolvente (normalmente un líquido orgánico volátil) y se someten a un tratamiento mecánico para homogeneizar la mezcla. Este tratamiento se lleva a cabo en molinos de bolas de porcelana o de ágata, prefiriéndose estos últimos por su dureza y porque producen menor contaminación. Finalmente, se evapora el dispersante y se calienta la mezcla a las temperaturas deseadas, usando crisoles químicamente inertes.

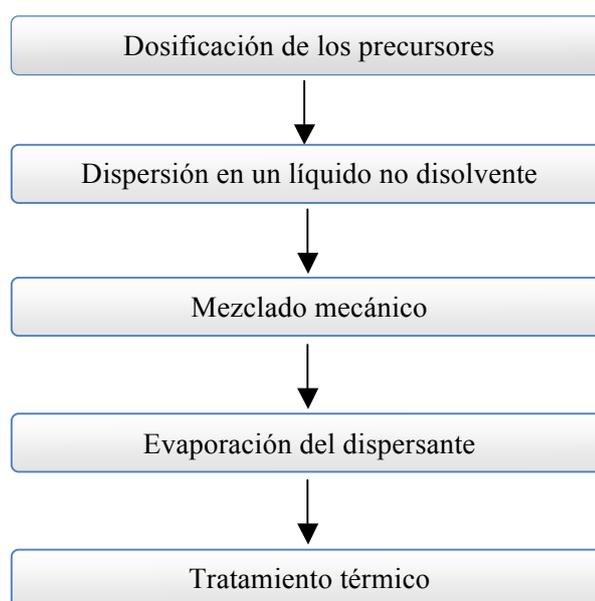


Figura 1. 2 Etapas del método cerámico tradicional.

El principal inconveniente de este método está asociado fundamentalmente a la baja reactividad de los precursores, debido a que la difusión de los cationes necesaria para la formación de las fases deseadas es lenta en estado sólido. Como consecuencia, se requieren altas temperaturas de síntesis, obteniéndose productos en los que es frecuente encontrar heterogeneidades, relacionadas con la composición o las características morfológicas de sus partículas. Para evitar o minimizar los inconvenientes originados por la reactividad, es frecuente la adición de fundentes a la mezcla de partida. Los fundentes, también llamados mineralizadores, son compuestos (normalmente sales de metales alcalinos o alcalinotérreos como NaF, NaCl, CaCl₂, NaBO₃, Na₂HPO₄, etc.) que mejoran la reactividad a través de la

generación de una fase líquida que favorece la difusión, aumentando así el rendimiento de la reacción [7]. En algunos casos, la reactividad también se ve favorecida por la generación *in situ* de especies volátiles que movilizan algún componente (ejemplo: SiF₄ en pigmentos de circón preparados con fluoruros alcalinos como fundentes [8]), o bien por la activación de la superficie de los granos de los precursores como consecuencia de los gases generados por la descomposición del fundente (nitratos alcalinos) [7]. Por último, también se ha sugerido que estos fundentes pueden jugar un papel estructural en la síntesis de los pigmentos cuando contienen un ion capaz de integrarse en la red huésped [9].

La problemática asociada al uso de estos fundentes reside principalmente en el impacto medioambiental negativo que producen debido a la emisión de contaminantes en estado gaseoso o líquido (por volatilización o por solubilización de los mismos en la etapa de lavado de pigmentos que suele llevarse a cabo después de la síntesis para eliminar fases no deseadas). En los últimos años, se ha producido una mayor concienciación en temas medioambientales, y es un hecho que la industria cerámica se ve afectada por una legislación cada vez más estricta y abundante en materia de medio ambiente, por lo que es imperativo minimizar dicho impacto negativo. También, desde el punto de vista económico, es deseable la eliminación de fundentes en el proceso, debido al deterioro que estos producen en los refractarios de los hornos.

Debe destacarse que otro inconveniente importante del método tradicional es que no permite un control de la forma y el tamaño de partícula, aspectos que, como es bien conocido, determinan la estabilidad química y coloidal de las partículas en suspensión. Así, la tendencia del pigmento a disolverse en un esmalte durante el procesado del material cerámico es función del área superficial por unidad de volumen expuesto al esmalte, siendo esta inversamente proporcional al tamaño de partícula. Por tanto, cuanto menor es el tamaño de partícula, mayor es la tendencia del mismo a disolverse, y menor por tanto su estabilidad química. Por otro lado, la tendencia a la aglomeración aumenta al disminuir el tamaño de partícula, por lo que este factor tiene gran influencia en el grado de dispersión de los pigmentos y por tanto en la homogeneidad del color desarrollado [10]. Finalmente, el tamaño y la forma de las partículas de un pigmento también tienen gran influencia sobre sus propiedades ópticas ya que estos factores afectan a los coeficientes de absorción y “scattering” de luz de dichas partículas [11]. Teniendo en cuenta todas estas consideraciones,

se admite que el tamaño de partícula óptimo para cada pigmento está comprendido en la mayor parte de los casos entre 1 y 10 μm [10], ya que en estas condiciones se consigue la mayor intensidad de color, manteniendo un grado de dispersión de partículas adecuado.

De todo lo expuesto anteriormente, puede deducirse que una de las líneas principales de investigación en el campo de los pigmentos cerámicos está dirigida al desarrollo de nuevos métodos de preparación con objeto de conseguir mayores avances en el grado de reacción, una disminución en el impacto medioambiental del proceso, y un mejor control del tamaño y la forma de las partículas de los pigmentos. Entre las alternativas propuestas cabe destacar el método sol-gel [12, 13] llevado a cabo, bien a partir de precursores coloidales (sales, óxidos e hidróxidos metálicos que puedan formar soles concentrados estables), o bien mediante hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos en disolución alcohólica, siguiendo el esquema que se representa en la Figura 1.3. Este procedimiento permite obtener precursores con gran homogeneidad química, la cual favorece la difusión posterior de los cationes durante el calentamiento final a que deben ser sometidos para obtener los pigmentos, consiguiendo así rebajar las temperaturas de síntesis. Sin embargo, presenta el inconveniente de que los geles obtenidos requieren un proceso de molienda final para obtener el material en forma de polvo, que conlleva poca reproducibilidad del tamaño y la forma de las partículas, las cuales generalmente presentan morfología irregular.

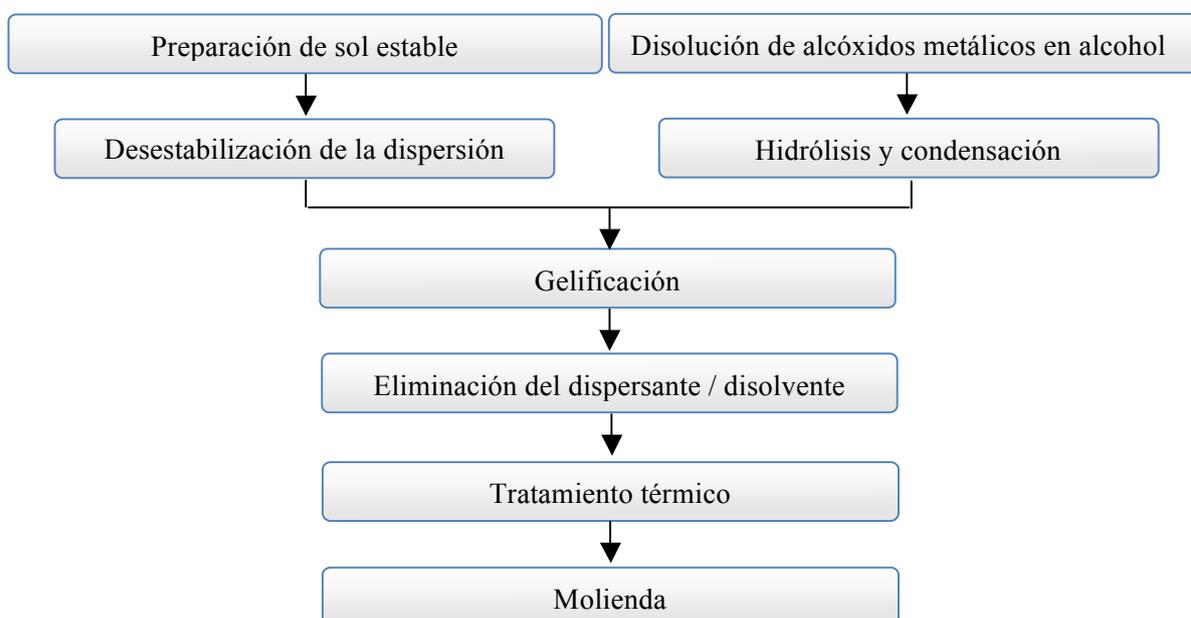


Figura 1. 3 Etapas del método sol-gel.

Otro método propuesto como alternativa al cerámico tradicional es el denominado de los citratos, también conocido como de Pechini [14] que se basa fundamentalmente en la esterificación de ácidos policarboxílicos (ácido cítrico, láctico, etc.) con un alcohol polivalente (generalmente etilenglicol) en presencia de sales metálicas, y la posterior calcinación de la resina formada para eliminar la fase orgánica y cristalizar los óxidos correspondientes. El procedimiento detallado (Figura 1.4) consiste en la preparación de quelatos metálicos por reacción de las sales metálicas con el ácido policarboxílico en agua. A continuación se añade el poliol y se calienta la mezcla a 100-190°C produciéndose la esterificación, la evaporación del exceso de disolvente y la polimerización, obteniéndose una resina polimérica transparente. El tratamiento térmico a temperaturas más altas (>300°C) de la resina provoca la destrucción de la red orgánica, resultando los correspondientes óxidos metálicos. Aunque mediante este método se consigue una disminución importante de la temperatura de cristalización de los óxidos mixtos respecto al método tradicional, es sólo aplicable al caso de que puedan prepararse quelatos estables que durante el proceso de esterificación eviten la cristalización de sales metálicas, y además, no permite controlar el tamaño y la forma de partícula.

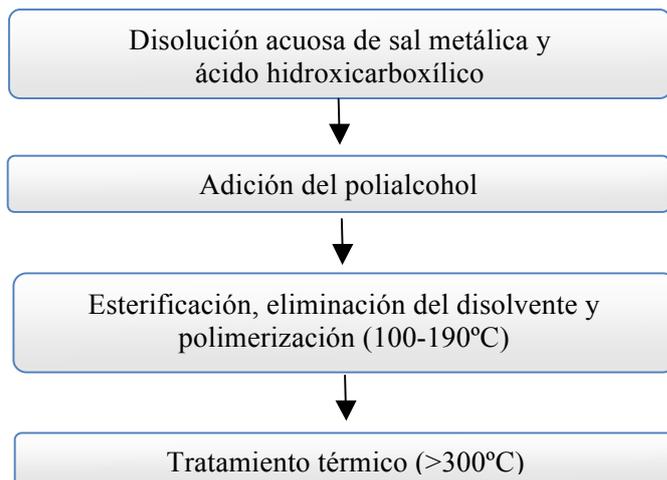


Figura 1. 4 Etapas del método Pechini.

Pueden mencionarse también otros métodos no convencionales de síntesis de pigmentos cerámicos en medio líquido, tales como el basado en el empleo de microemulsiones [15, 16], si bien su uso ha sido mucho más restringido que el de los anteriormente expuestos. Este método consiste en la preparación de microemulsiones independientes, tanto de la disolución iónica de los cationes metálicos como de la disolución

precipitante (base) en una fase orgánica (disolvente apolar, generalmente, iso-octano) estabilizadas mediante un surfactante y, opcionalmente, un cosurfactante (generalmente, alcohol o amina). Estas microemulsiones se mezclan mediante tratamiento ultrasónico originando la precipitación cuando las gotas de ambas coalescen. El polvo resultante de la reacción se recoge, se lava y se seca antes de ser sometido a un calentamiento posterior para desarrollar las fases deseadas y el color. Mediante este procedimiento se pueden obtener partículas con forma esférica y una distribución de tamaños uniforme, pues la precipitación ocurre en el interior de las microgotas. Los inconvenientes de este método, desde un punto de vista industrial, son su bajo rendimiento y la dificultad para eliminar la contaminación (procedente de la fase orgánica) de los polvos obtenidos, necesitándose para ello repetidos procesos de lavado.

Por último, en los últimos años, nuestro grupo de investigación ha sido pionero en el empleo de aerosoles líquidos para la preparación de pigmentos cerámicos mediante procedimientos basados fundamentalmente en reacciones químicas de hidrólisis [3, 17, 18, 19]. El procedimiento experimental consiste esencialmente en la generación de un aerosol líquido (mediante nebulización neumática o ultrasónica) y su posterior hidrólisis a temperatura ambiente por contacto con un gas inerte humedecido por burbujeo. Las partículas sólidas de los óxidos correspondientes así generadas, siempre presentan carácter amorfo por lo que deben ser sometidas a un tratamiento térmico posterior para conseguir su cristalización y el desarrollo del color deseado.

El principal inconveniente de este método reside en su carácter restrictivo debido a que, dado que los tiempos de reacción son muy cortos [20], es necesario utilizar compuestos de partida altamente hidrolizables, los cuales no siempre se encuentran disponibles comercialmente. De hecho, solo los alcóxidos metálicos líquidos y los cloruros de algunos elementos (SiCl_4 , TiCl_4 , SnCl_4) cumplen este requisito. Sin embargo, el empleo de aerosoles para la síntesis de sólidos particulados aporta importantes ventajas tales como:

- Alto grado de homogeneidad química a nivel de partícula.
- Control de la forma (siempre esférica) y el tamaño de partícula.
- Simplicidad (no son necesarios procesos de molienda).
- Carácter continuo (deseable desde el punto de vista industrial).

Por tanto, resulta evidente que la utilización de aerosoles para la síntesis de pigmentos cerámicos sería de gran interés si se consigue solucionar o minimizar la limitada aplicabilidad del método de hidrólisis de aerosoles, siendo éste el **primer objetivo general** de esta tesis doctoral. Para abordarlo, se propone sustituir reacciones de hidrólisis por un proceso de pirólisis (descomposición térmica) que sería mucho menos restrictivo ya que existe una gran variedad de compuestos metálicos capaces de descomponerse térmicamente originando los correspondientes óxidos y que son solubles en algún disolvente, requisito necesario para que puedan ser dosificados en forma de aerosol. Hay que señalar que si bien este método había sido aplicado a la obtención de una gran variedad de sólidos particulados [21] con anterioridad al inicio de esta tesis doctoral, su aplicabilidad al caso de los pigmentos cerámicos no había sido explorada.

Es importante señalar que otra de las temáticas de investigación prioritarias en el campo de los pigmentos cerámicos está relacionada con la optimización de las propiedades ópticas de los pigmentos de tonalidad roja conocidos, así como con el desarrollo de nuevos sistemas pigmentantes con esta tonalidad. El enorme interés tecnológico de esta temática se debe a que la mayor parte de los pigmentos rojos utilizados industrialmente presentan en realidad tonalidades rosas o anaranjadas (Tabla 1.1). De hecho, el único pigmento de color verdaderamente rojo es el de sulfoseleniuro de cadmio ($CdSe_xS_{1-x}$) encapsulado en circón ($ZrSiO_4$) el cual es altamente tóxico (la exposición al cadmio por ingestión es peligrosa para el hombre y la inhalación tiene efectos carcinógenos; su larga vida media incrementa sus efectos tóxicos [22]), por lo que sería altamente deseable sustituirlo por otro de menor toxicidad.

Tabla 1. 1 Clasificación DCMA de pigmentos de tonalidad rosa.

DCMA	NOMBRE DCMA
03-03-5	Rosa de cromo alúmina corindón ($Cr-Al_2O_3$)
03-04-5	Rosa de manganeso alúmina corindón ($Mn-Al_2O_3$)
03-06-7	Marrón de hierro hematita ($\alpha-Fe_2O_3$)
11-23-5	Malva de cromo estaño casiterita ($Cr-SnO_2$)
12-25-5	Rosa de cromo esfena de estaño ($Cr-CaSnSiO_5$)
13-32-5	Espinela rosa de cromo alúmina ($Zn(Al,Cr)_2O_4$)
14-44-5	Rosa de hierro zircón ($Fe-ZrSiO_4$)

En esta línea de investigación se enmarca **el segundo objetivo general** de esta tesis doctoral, el cual está dirigido, por un lado, a la optimización de las características cromáticas y a la disminución de la toxicidad de los pigmentos utilizados por la industria para impartir tonalidad roja, mediante la introducción de mejoras en su proceso de preparación con objeto de disminuir su impacto medioambiental negativo, y, por otro, a la exploración de nuevos sistemas pigmentantes con potencialidad para desarrollar tonalidades rojas.

Entre los pigmentos rosas comerciales, se han seleccionado para este trabajo diversos sistemas constituidos por distintos cromóforos incorporados en matrices de distinta composición, todos ellos de gran interés comercial. En concreto, se ha abordado el estudio del pigmento rosa de manganeso-corindón ($\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$) y de dos pigmentos de cromo en matrices de base estaño: el malva de cromo-casiterita (Cr-SnO_2) y el rosa de cromo-malayaita (Cr-CaSnSiO_5), cuya síntesis se puede considerar más compleja, al tratarse de una matriz consistente en un óxido mixto. Asimismo, como posibles alternativas a los pigmentos comerciales, se han considerado para este estudio dos sistemas novedosos. En primer lugar, se ha estudiado el pigmento basado en el óxido mixto $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ con estructura pirocloro dopado con cromo [23], el cual puede considerarse como una modificación de los pigmentos de cromo y base de estaño anteriormente mencionados, en la que la composición de la matriz ha sido alterada para variar el campo cristalino de los iones cromo con la intención de mejorar sus características cromáticas. El segundo pigmento no comercial estudiado es el constituido por óxido de cerio (CeO_2) dopado con cationes praseodimio, los cuales desarrollan una tonalidad roja en esta matriz [24-31]. El mayor interés del estudio de este sistema radica en su muy baja toxicidad.

Es también bien conocido que el origen del color en los pigmentos cerámicos tiene su origen en transiciones electrónicas d-d en el catión cromóforo, o en transferencias de carga ion metálico-ion óxido. La diferencia de energía asociada al tránsito, y, por tanto, el color observado, está obviamente relacionada con el estado de oxidación y el entorno cristalino del cromóforo. Hay que hacer notar que, a pesar de que gran parte de los pigmentos seleccionados para este estudio han sido utilizados largo tiempo por la industria cerámica, en algún caso, los datos publicados sobre alguno de los aspectos cristalinoquímicos anteriormente mencionados son escasos. Además, en todos los casos considerados existe una gran controversia en la bibliografía en relación con alguno de dichos aspectos o ambos.

En concreto, aunque diversos autores han mostrado que para el caso de monocristales, la red de corindón puede incorporar cationes de manganeso en distintos estados de oxidación (Mn(II) [32], Mn(III) [33] y Mn(IV) [34]), se ha admitido que el pigmento de Mn-alúmina consiste en una disolución sólida de iones Mn(III) en dicha red [35], sin que se hayan podido encontrar antecedentes bibliográficos que confirmen experimentalmente esta afirmación.

Por otra parte, el pigmento de malayaita dopada con cromo ha sido considerado durante largo tiempo como un pigmento de disolución sólida [36-41], si bien en el momento del comienzo de este trabajo también existía controversia en cuanto al estado de oxidación de los iones cromo. Así, mediante diversas interpretaciones de los espectros visible o Raman, de este pigmento algunos autores habían asumido la existencia de cromo (III) en coordinación octaédrica [36, 38], mientras que otros, estaban a favor de la presencia de cromo tetravalente [37, 39, 40, 41], el cual, según Heyns y col. y Pavlov y col. ocuparía las posiciones tetraédricas del silicio en la red de malayaita [39, 41].

En el caso de casiterita dopada con cromo, la situación es aún más confusa. Inicialmente, se postuló que el color violeta de estos pigmentos se debía a partículas finamente divididas de óxido de cromo (III) depositadas sobre la superficie de los granos de óxido de estaño [42]. Posteriormente, se propuso que los iones de cromo (III) sustitúan a los de estaño en la red de casiterita formando una disolución sólida [36, 43] en la cual la diferencia de carga es compensada por vacantes aniónicas. Más recientemente, Ren y col. [44] concluyeron, mediante el análisis de medidas de parámetros de celdilla unidad, espectroscopía óptica y susceptibilidad magnética, que en este pigmento existen iones Cr(III) y Cr(IV) en disolución sólida así como agregados de Cr(III) sobre la superficie de los granos de casiterita. También se ha sugerido a partir de datos obtenidos mediante espectroscopía de absorción de fotoelectrones de rayos X, que este pigmento consiste exclusivamente en una disolución sólida de iones Cr(IV) en SnO₂ [40]. Hay que hacer notar que esta técnica presenta dificultades para distinguir cationes Cr(III) y Cr(IV), y sólo permite analizar las capas próximas a la superficie de los granos. Por último, Julián y col. [45] concluyeron, a partir de medidas de susceptibilidad magnética y del análisis de los espectros de resonancia de espín electrónico (ESR), que este pigmento contenía iones Cr(III) dispersos en la matriz de casiterita, entidades de Cr₂O₃ segregadas, y especies de cromo en estado de oxidación más alto, probablemente, Cr(IV) y/o Cr(V).

En el pigmento basado en la fase pirocloro de itrio y estaño dopada con cromo, la formación de una disolución sólida entre los iones de cromo y la red huésped ya había sido identificada sin ambigüedad por Pavlov y col. [23], quienes interpretaron los espectros ópticos de este pigmento asumiendo especies de Cr(III), aunque no descartaron la presencia de otros estados de oxidación más altos (Cr(IV) y Cr(V)) [23].

Por último, el estado de oxidación del cromóforo en los pigmentos de ceria dopada con praseodimio fue inicialmente abordado por Olazcuaga y col., quienes concluyeron que se trataba de praseodimio tetravalente basándose en medidas de parámetros de celdilla unidad [24], indicando, además, que, para proporciones molares Pr/Ce mayores de 0.05, la presencia de una cierta cantidad de Pr(III) no puede ser despreciada. Posteriormente, McBride y col. sugirieron que en la disolución sólida está presente una cierta cantidad de iones Pr(III) incluso para relaciones molares Pr/Ce \sim 0.05, basándose en el análisis de los espectros Raman de diversas muestras de este pigmento [46].

Esta controversia, o falta de información en algunos casos, nos han llevado a plantear como **tercer objetivo general** de este trabajo, el análisis cristalquímico de los pigmentos preparados, con objeto de identificar sin ambigüedad el estado de oxidación, la localización y la distribución del cromóforo en la matriz cerámica. Es evidente, que el conocimiento de estos aspectos cristalquímicos sería de gran utilidad para diseñar nuevos sistemas pigmentantes. Además, este estudio conlleva un interés adicional desde un punto de vista más aplicado, pues la magnitud de las posibles pérdidas de color que pudieran producirse en los esmaltes como consecuencia del ataque químico de las fritas a los pigmentos durante el proceso de fabricación, está relacionado con la localización y estado de oxidación del cromóforo. Para abordar este objetivo, se analizó la formación de disoluciones sólidas del cromóforo en la matriz cerámica mediante la determinación de parámetros de celdilla unidad, realizando un ajuste por mínimos cuadrados de los datos de difracción de rayos X. Así mismo, se empleó la técnica de espectroscopia de fotoelectrones (XPS), para obtener información adicional sobre la localización de las especies de cromóforo en dicha matriz y el estado de oxidación del cromóforo. Este último aspecto fue también estudiado mediante otras técnicas tales como las espectroscopias de absorción de rayos X cercana al umbral (XANES), espectroscopia de resonancia de espín electrónico (ESR) y espectroscopia óptica. Para determinar el estado de oxidación del cromo también se llevaron a cabo medidas de magnetización y susceptibilidad

magnética. Finalmente, el entorno cristalino del cromóforo se estudió mediante el análisis de la estructura fina extendida de la absorción de rayos X (EXAFS).

CAPÍTULO 2: DISCUSIÓN GLOBAL DE RESULTADOS

2.1 SÍNTESIS DE LOS PIGMENTOS

2.1.1 Método cerámico tradicional

Inicialmente, se prepararon con fines comparativos muestras de los distintos sistemas estudiados, mediante el método cerámico tradicional, cuya composición se presenta en la Tabla 2.1. Para ello, se mezclaron los precursores metálicos de los cationes constituyentes en las proporciones deseadas y se homogeneizaron con acetona en mortero de ágata. En todos los casos se usaron óxidos como precursores, excepto en el pigmento de Mn-Al₂O₃ para el que se partió de Al(OH)₃ y MnCO₃, pues, según se describe en la bibliografía, este pigmento no se forma a partir de óxido de aluminio [35]. Posteriormente, las mezclas secas se calcinaron a las temperaturas necesarias (Tabla 2.1) para obtener las fases cristalinas con alto grado de pureza y para el desarrollo del color deseado, y finalmente, se llevó a cabo una molienda suave de los pigmentos en mortero de ágata para su homogeneización. Es importante señalar que sólo en el caso del pigmento de malayaita no se consiguió una formación completa de dicha fase incluso después de calcinar a 1300°C ya que, después de este tratamiento, se detectó, mediante difracción de rayos X, una gran cantidad de los óxidos de partida sin reaccionar (Figura 2.1), por lo cual esta muestra fue desechada para estudios posteriores.

Para todos los sistemas preparados por este procedimiento se obtuvieron partículas de morfología irregular y tamaño heterogéneo.

Tabla 2. 1 Reactivos de partida y temperaturas de calcinación empleadas para la síntesis de pigmentos mediante el método cerámico tradicional y composición de los mismos.

Muestra	Reactivos	Relación molar Cromóforo/matriz (nominal)	Relación molar Cromóforo/matriz (XRF)	T ^a (°C)
TMnA5	Al(OH) ₃ , MnCO ₃	0.05	0.051	1300
TCrC4	SnO ₂ , Cr ₂ O ₃	0.05	0.040	1300
TCrM5	SiO ₂ , SnO ₂ , CaO, Cr ₂ O ₃	0.05	0.051	>1300
TCrP5	Y ₂ O ₃ , SnO ₂ , Cr ₂ O ₃	0.05	0.050	1400
TPrC6	CeO ₂ , Pr ₆ O ₁₁	0.06	0.061	1200

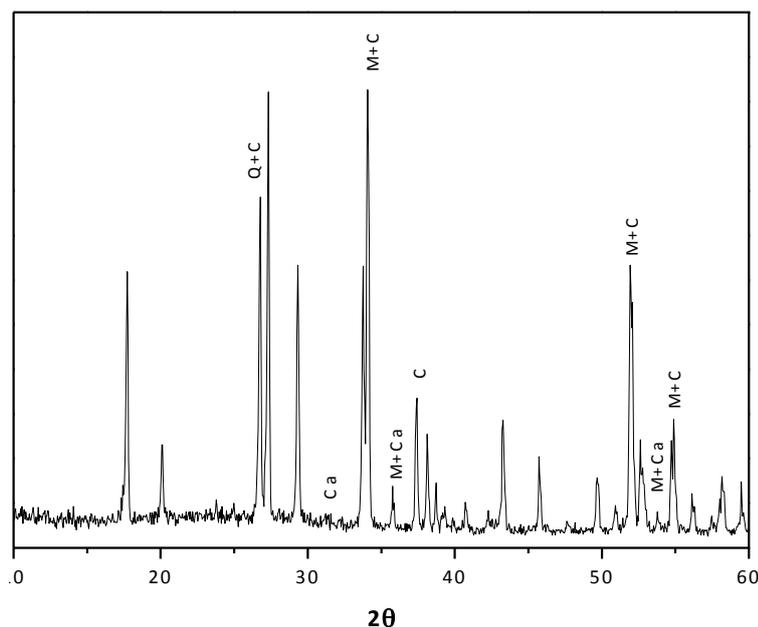


Figura 2.1. Diagrama de difracción de rayos X de la muestra de Cr-malayaita preparada mediante el método cerámico tradicional. Los picos más intensos de las distintas fases han sido marcados con los siguientes símbolos: M, malayaita (CaSnSiO_3); C, casiterita (SnO_2); Q, cuarzo (SiO_2); Ca, óxido de calcio (CaO).

Finalmente, hay que mencionar que en el caso de los pigmentos de Mn-alúmina, Cr-casiterita, y Cr-malayaita también se estudiaron muestras comerciales cuyo contenido en ion cromóforo se muestra en la Tabla 2.2. Mediante difracción de rayos X (Figura 2.2) se comprobó que los pigmentos de Mn-alúmina y de Cr-casiterita estaban constituidos por fases cristalinas puras de corindón y casiterita respectivamente, mientras que para el pigmento de Cr-malayaita se detectó una cierta cantidad adicional de los óxidos de partida, si bien ésta era inferior a la observada para el pigmento preparado en este trabajo mediante el método tradicional (Figura 2.1), lo cual es probablemente debido al empleo de fundentes para la síntesis del pigmento comercial.

Tabla 2.2 Procedencia y contenido en ion cromóforo de las muestras comerciales.

Muestra	PROCEDENCIA	Relación molar Cromóforo/matriz (XRF)
TMnAC	COLOROBIA ESPAÑA S.A.	0.055
TCrCC	FERRO ENAMEL ESPAÑOLA S.A	0.070
TCrMC	FERRO ENAMEL ESPAÑOLA S.A	0.078

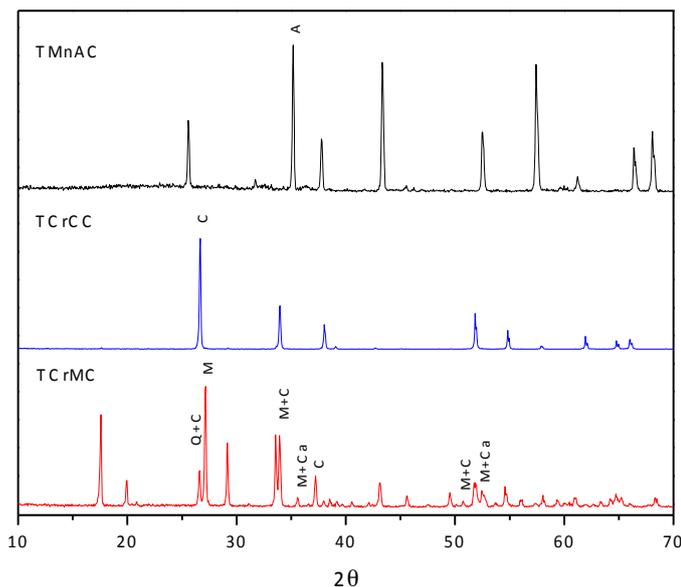


Figura 2.2 Difractogramas de rayos X de las muestras comerciales de Mn-alúmina, Cr-casiterita y Cr-malayaita. Los picos más intensos de las distintas fases han sido marcados con los siguientes símbolos: A, corindón (Al_2O_3); C, casiterita (SnO_2); M, malayaita ($CaSnSiO_3$); Q, cuarzo (SiO_2); Ca, óxido de calcio (CaO).

2.1.2 Método de pirólisis de aerosoles

Como se ha mencionado anteriormente, la síntesis de los pigmentos seleccionados se llevó a cabo mediante el método de pirólisis de aerosoles, el cual consiste esencialmente en la generación de un aerosol líquido a partir de disoluciones de compuestos metálicos, y su posterior descomposición térmica (pirólisis) que conduce a la formación de partículas sólidas de naturaleza oxidica. En este estudio, las muestras fueron preparadas usando el dispositivo experimental que se esquematiza en la Figura 2.3, cuyo funcionamiento se describe a continuación.

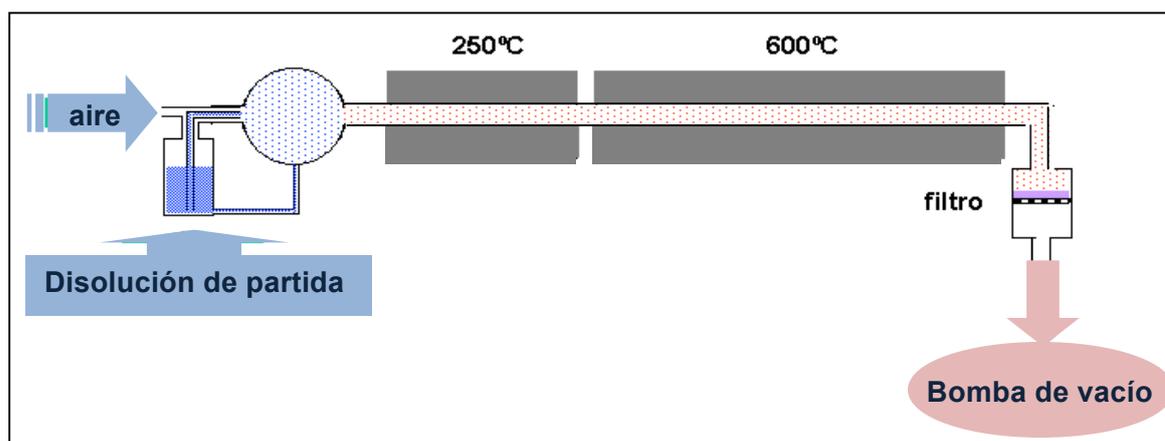


Figura 2.3 Esquema del aparato utilizado para la síntesis mediante pirólisis de aerosoles.

Los aerosoles se generaron mediante atomización de disoluciones de los compuestos metálicos apropiados, usando una boquilla de vidrio de diseño propio y aire como gas portador a una presión de 0.5 Kg/m². El aerosol líquido así generado se hizo pasar por dos hornos tubulares consecutivos (el primero calentado a 250°C, y el segundo a 600°C), en los cuales se producen los procesos que se describen a continuación y que se esquematizan en la Figura 2.4.

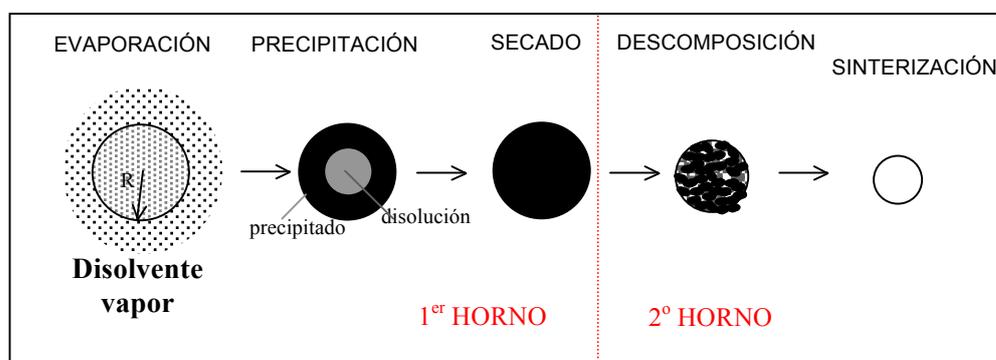


Figura 2.4 Etapas del proceso de pirólisis de aerosoles.

En el primer horno (250°C) se produce la evaporación del disolvente, lo que origina la precipitación de los solutos en el interior de cada gota. En el segundo horno (600°C) se produce el proceso de pirólisis (descomposición) de las partículas secas por efecto de la temperatura. En algunos casos, las partículas de óxido formadas pueden sufrir un proceso de consolidación interna por sinterización.

Los reactivos de partida usados para la síntesis de los cinco pigmentos objeto de estudio (Mn-alúmina, Cr-casiterita, Cr-malayaita, Cr-pirocloro y Pr-ceria) se recogen en la Tabla 2.3. Para cada sistema se sintetizaron varias muestras en las que se varió sistemáticamente el contenido de ion cromóforo, con objeto de analizar la influencia de este parámetro sobre el color, y, así, obtener el pigmento óptimo. La concentración de los cationes constituyentes de la matriz se mantuvo constante en todas las preparaciones (0.05 mol/dm³). Las disoluciones de partida se prepararon disolviendo los reactivos correspondientes en agua, excepto en el caso de los pigmentos de malayaita, para los que se empleó una mezcla de agua/etanol (7/3 en volumen) con el fin de facilitar la miscibilidad del tetraóxido de silicio (TEOS).

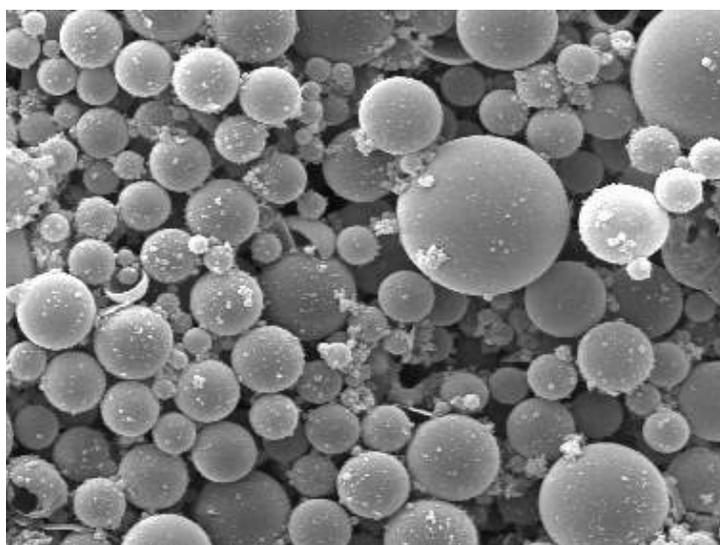
Tabla 2. 3 Reactivos empleados para la síntesis de los sistemas estudiados y su composición nominal y experimental (medida por fluorescencia de rayos X, XRF).

Muestra	Cromóforo	Matriz	Relación molar Cromóforo/matriz (nominal)	Relación molar Cromóforo/matriz (XRF)	Reactivos
MnA1	Mn	Al ₂ O ₃	0.010	0.011	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
MnA5	Mn	Al ₂ O ₃	0.050	0.050	
MnA20	Mn	Al ₂ O ₃	0.200	0.190	
CrC3	Cr	SnO ₂	0.030	0.036	SnCl ₄ ·5H ₂ O Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
CrC4	Cr	SnO ₂	0.040	0.038	
CrC5	Cr	SnO ₂	0.050	0.050	
CrC10	Cr	SnO ₂	0.100	0.106	
CrM1	Cr	CaSnSiO ₅	0.010	0.010	SnCl ₄ ·5H ₂ O
CrM1.5	Cr	CaSnSiO ₅	0.015	0.014	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
CrM5	Cr	CaSnSiO ₅	0.050	0.040	TEOS
CrM10	Cr	CaSnSiO ₅	0.100	0.100	CaCl ₂ ·2H ₂ O
CrP2.5	Cr	Y ₂ Sn ₂ O ₇	0.025	0.025	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O SnCl ₄ ·5H ₂ O Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
CrP5	Cr	Y ₂ Sn ₂ O ₇	0.050	0.048	
CrP10	Cr	Y ₂ Sn ₂ O ₇	0.100	0.092	
CrP20	Cr	Y ₂ Sn ₂ O ₇	0.200	0.200	
PrC3	Pr	CeO ₂	0.030	0.031	Ce(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O PrCl ₃ ·7H ₂ O
PrC6	Pr	CeO ₂	0.060	0.063	
PrC9	Pr	CeO ₂	0.090	0.091	

La composición experimental, medida mediante fluorescencia de rayos X, presentaba un buen grado de acuerdo con la composición nominal para todas las muestras preparadas (Tabla 2.3), poniendo de manifiesto la efectividad del método de pirólisis para controlar la estequiometría en sistemas multicomponentes, lo cual constituye una de las principales características de dicho método [21].

En todos los sistemas estudiados, los polvos obtenidos mediante pirólisis estaban constituidos por partículas esféricas de tamaño heterogéneo, como puede observarse en la Figura 2.5, en la que se presenta una micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra MnA5, la cual ha sido seleccionada como ejemplo representativo. Las curvas de distribución volumétrica de tamaños de partícula obtenidas mediante difracción láser presentaban, para todos los sistemas estudiados, máximos en el rango 1-10 μm (Figura 2.6). Hay que señalar que, en general, se observó mediante

microscopía electrónica de transmisión (TEM) que las muestras estaban constituidas por partículas densas, como se ilustra en el caso de la muestra CrC5 (Figura 2.7A). Sin embargo, para el sistema de Mn-Al₂O₃ se detectaron partículas huecas (Figura 2.7B), indicando que en este caso, se produjo una precipitación preferencial de los solutos en la superficie de las gotas durante el proceso de secado [21].



20 μm

Figura 2.5 Micrografía SEM de la muestra MnA5.

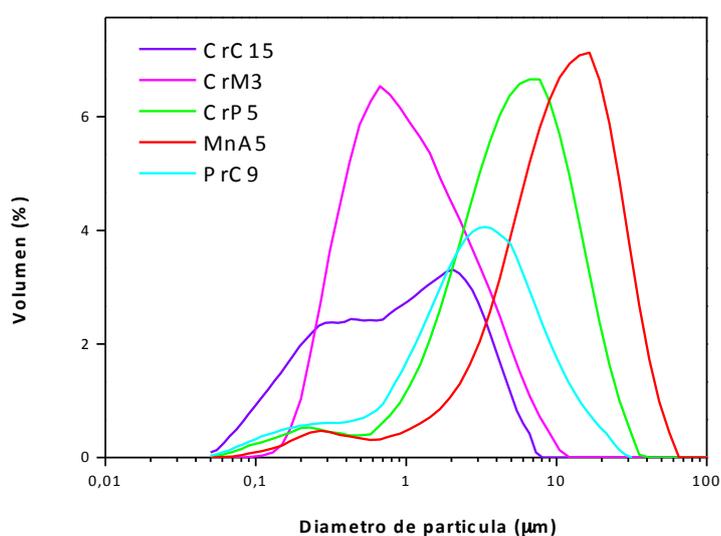


Figura 2.6 Distribución volumétrica de tamaño de partícula obtenida mediante difracción láser para las muestras preparadas por pirólisis de aerosoles.

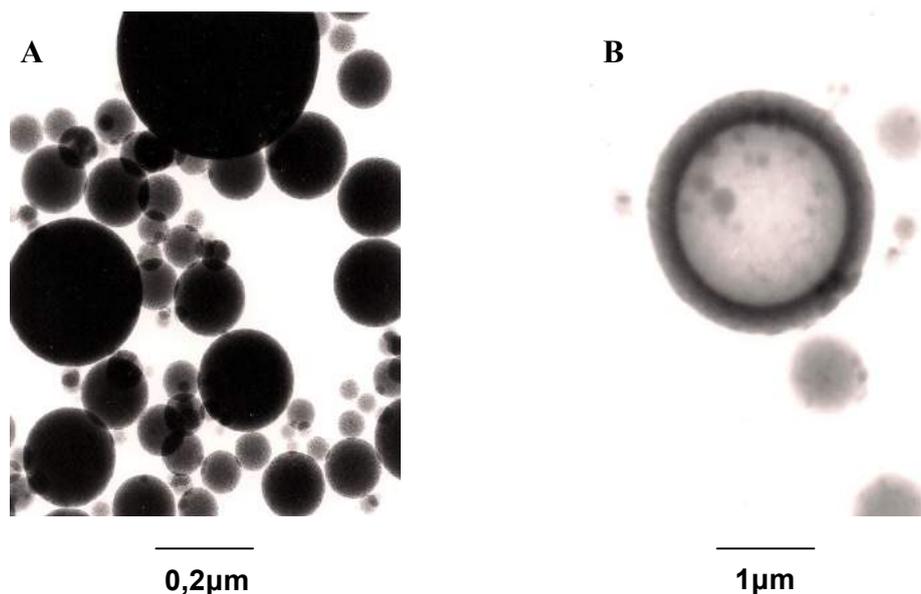


Figura 2.7 Micrografías TEM de las muestras CrC5 (A) y MnA5 (B.)

Mediante difracción de rayos X se pudo comprobar que todas las muestras preparadas presentaban carácter amorfo, excepto las de Cr-SnO₂ y Pr-CeO₂, cuyos diagramas de difracción presentaban picos correspondientes a las fases casiterita y ceria (fluorita) respectivamente, aunque éstos eran de gran anchura, especialmente en el caso del sistema Cr-SnO₂ (Figura 2.8). El tamaño de cristal estimado mediante la ecuación de Scherrer era en ambos casos muy inferior (4 nm para SnO₂ y 12 nm para CeO₂) al tamaño de partícula (ver curvas de distribución en Figura 2.6), indicando que las partículas eran policristalinas.

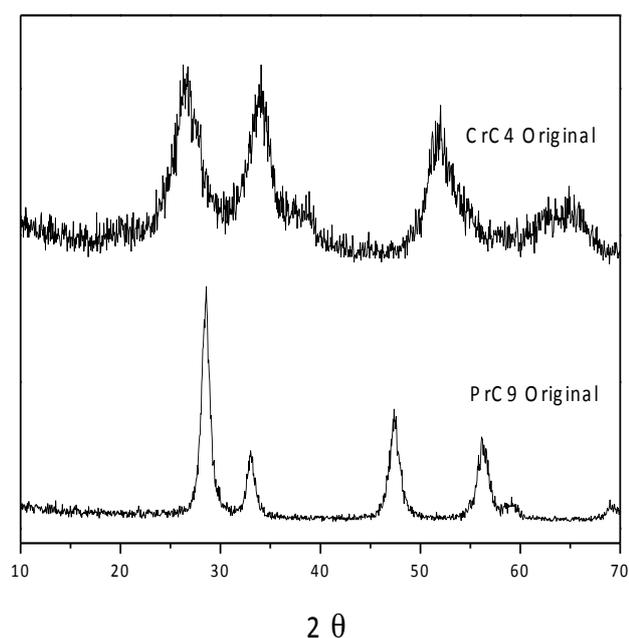


Figura 2.8. Difractogramas de rayos X de las muestras CrC4 (arriba) y PrC9 (abajo) originales.

2.1.3 Evolución térmica de las muestras preparadas mediante pirólisis de aerosoles

Puesto que, para todos los sistemas estudiados, las muestras preparadas mediante pirólisis de aerosoles presentaban carácter amorfo o poco cristalino, éstas fueron posteriormente tratadas térmicamente con el fin de completar el desarrollo de las fases cristalinas deseadas. La temperatura mínima requerida para la formación completa de dichas fases en cada pigmento, determinada a partir de los datos de la difracción de rayos X, se presenta en la Tabla 2.4. Hay que señalar que, en los casos de los pigmentos de Cr-SnO₂ y Pr-CeO₂, las temperaturas indicadas en dicha tabla no se refieren a temperaturas de cristalización, ya que, como se ha indicado anteriormente, en ambos casos se obtuvieron las fases cristalinas de los óxidos correspondientes (casiterita y ceria con estructura tipo fluorita, respectivamente) durante el proceso de pirólisis, sino a las temperaturas en las que se desarrolló el color deseado y, por tanto, a las de formación del pigmento, aspecto que se analizará en profundidad más adelante.

Es importante hacer notar que la temperatura de formación de los pigmentos (Tabla 2.4) era inferior a la requerida por el método tradicional (sólo para el pigmento de casiterita ambas eran similares), no necesitándose en ningún caso la adición de fundentes (Tabla 2.1). Esta disminución de la temperatura de cristalización es una de las ventajas más importantes del método de síntesis aquí propuesto y se atribuye al alto grado de homogeneidad química de las partículas obtenidas mediante dicho método, las cuales, como se comprobó mediante espectroscopia de energías dispersivas de rayos X (EDX), contienen los distintos cationes íntimamente mezclados, favoreciendo, así, los procesos de difusión requeridos para la formación de la fase de interés.

Tabla 2. 4 Temperaturas de cristalización de fases de interés para los pigmentos preparados mediante pirólisis de aerosoles. Los valores marcados con asterisco corresponden a la temperatura de desarrollo del color del pigmento.

Muestra	Fase cristalina	T ^a cristalización (°C)
MnA5	α -Al ₂ O ₃ Corindón [47]	900
CrC4	SnO ₂ Casiterita [48]	1300*
CrM5	CaSnSiO ₅ Malayaita [49]	1100
CrP10	Y ₂ Sn ₂ O ₇ Pirocloro [50]	900
PrC6	CeO ₂ Fluorita [51]	600*

Hay que mencionar también que para los pigmentos de Mn-Al₂O₃, Pr-CeO₂ y Cr-Y₂Sn₂O₇, las partículas calcinadas mantenían la morfología esférica después del proceso de calcinación (Figura 2.9), mientras que en el caso de los pigmentos de Cr-SnO₂ y Cr-CaSnSiO₅ se produjeron procesos de sinterización entre partículas resultando formas irregulares (Figura 2.10) y un aumento del tamaño de grano (Figura 2.11). No obstante, incluso en estos casos, los valores de los máximos de la curva de distribución volumétrica de tamaños se mantenían en el rango en que los pigmentos desarrollan sus características óptimas (<10 μm), por lo que no fue necesario someterlos a los tratamientos de molienda que requiere el método tradicional, siendo esta otra ventaja significativa del método aquí propuesto.

El diferente comportamiento de los distintos sistemas estudiados frente a la sinterización está obviamente relacionado con la temperatura de fusión de la matriz huésped, la cual es muy superior (>2000°C) para los sistemas en los que no se observó sinterización (α-Al₂O₃, CeO₂, y Y₂Sn₂O₇) en relación con la de la malayaita y casiterita (<1600°C).

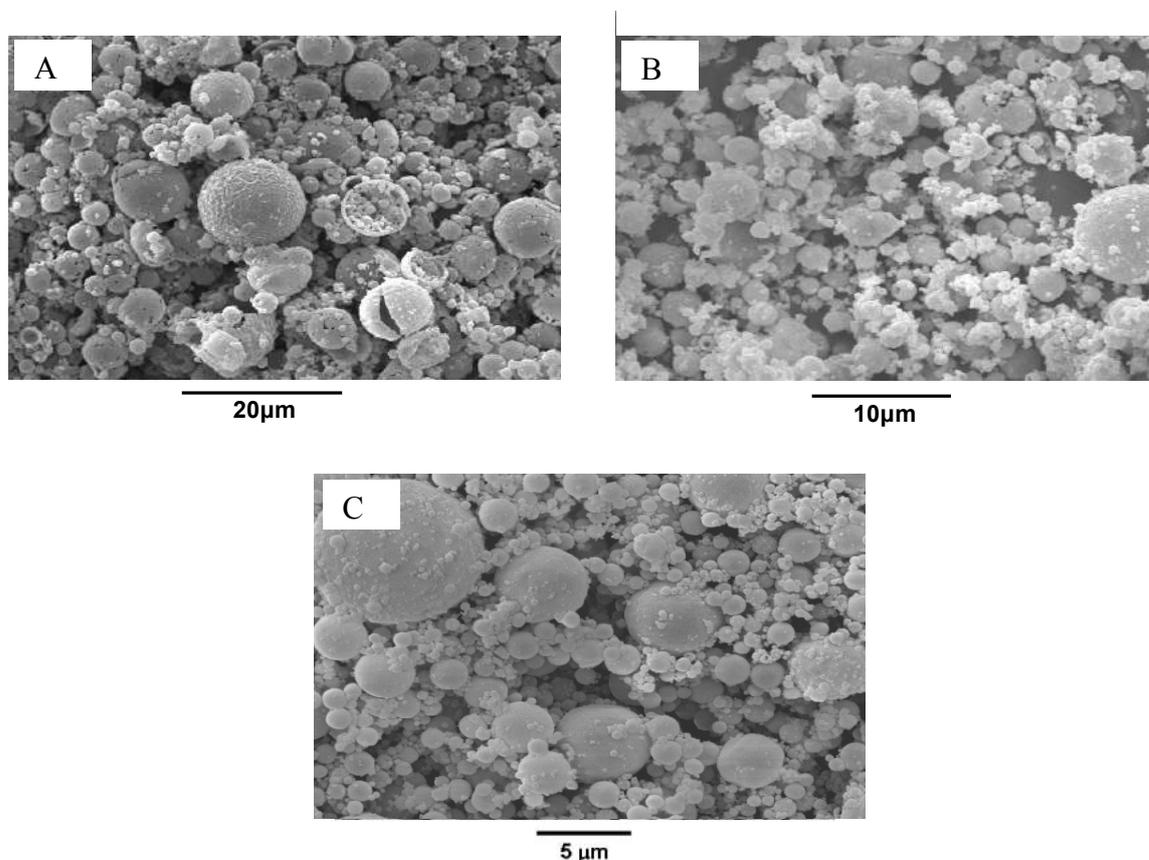


Figura 2.9 Micrografías SEM de los pigmentos preparados mediante pirólisis de aerosoles de: A) Mn-corindón (muestra MnA5 calcinada a 900°C); B) Pr-ceria (muestra PrC6 calcinada a 1200°C) y C) Cr-pirocloro (muestra CrY5 calcinada a 1100°C).

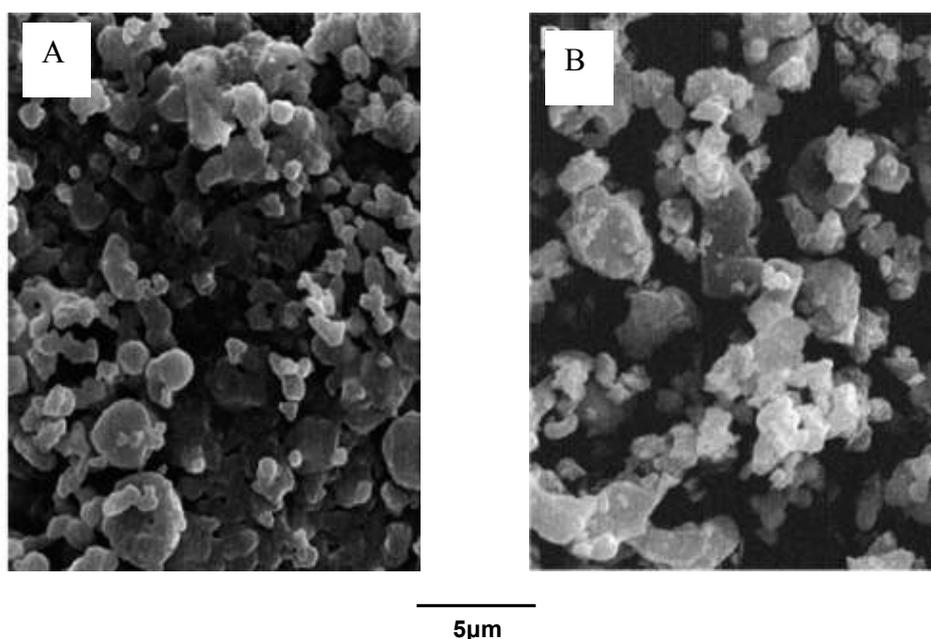


Figura 2.10 Micrografías SEM de los pigmentos preparados mediante pirólisis de aerosoles de: A) Cr-casiterita (muestra CrC4 calcinada a 1300°C) y B) Cr-malayaita (muestra CrM5 calcinada a 1300°C).

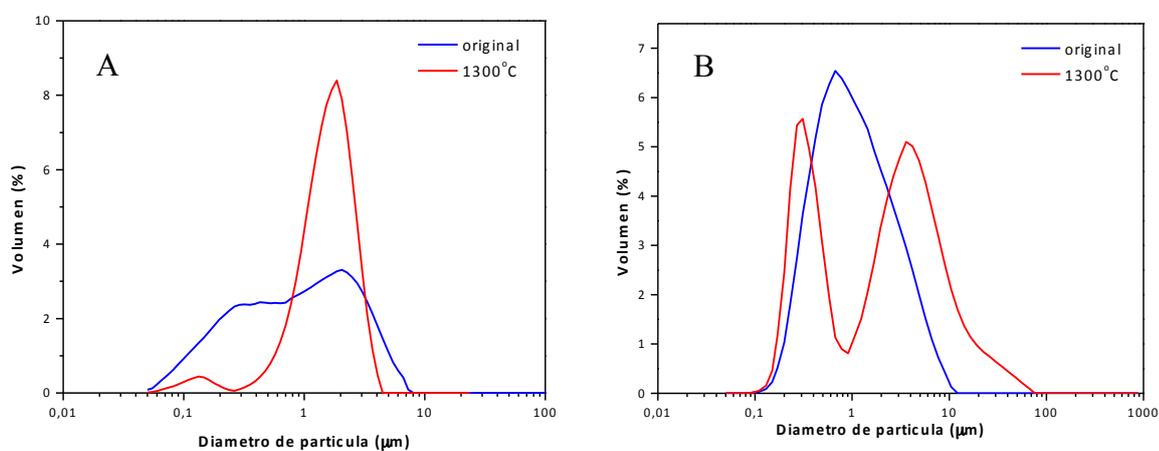


Figura 2.11 Distribución volumétrica de tamaño de partícula de las muestras: A) CrC4 original y calcinada a 1300°C y B) CrM5 original y calcinada a 1300°C.

Como conclusión de este estudio, se puede afirmar que, en general, el método de pirólisis de aerosoles permite obtener los pigmentos cerámicos de tonalidad roja seleccionados a temperaturas inferiores a las que conlleva el método cerámico tradicional sin requerir la adición de fundentes. Además, las partículas de los pigmentos así obtenidos presentan un tamaño medio en el rango óptimo (1-10 μm) sin ser sometidas a procesos de molienda, lo cual es importante desde el punto de vista industrial.

2.2 PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS PIGMENTOS

Con objeto de optimizar las propiedades cromáticas de los pigmentos preparados mediante pirólisis de aerosoles, se llevó a cabo un estudio sistemático de los efectos de la temperatura de calcinación y del contenido en ion cromóforo sobre el color desarrollado por los mismos. Para este propósito, los colores se evaluaron, de acuerdo con la Comisión Internacional del Color (CIE) [52], mediante la medida de los parámetros $L^*a^*b^*$. En este espacio de color (Figura 2.12), la coordenada L^* , que puede tomar valores entre 0 y 100, 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 hacia el amarillo si $b^* > 0$, y hacia el azul si $b^* < 0$.

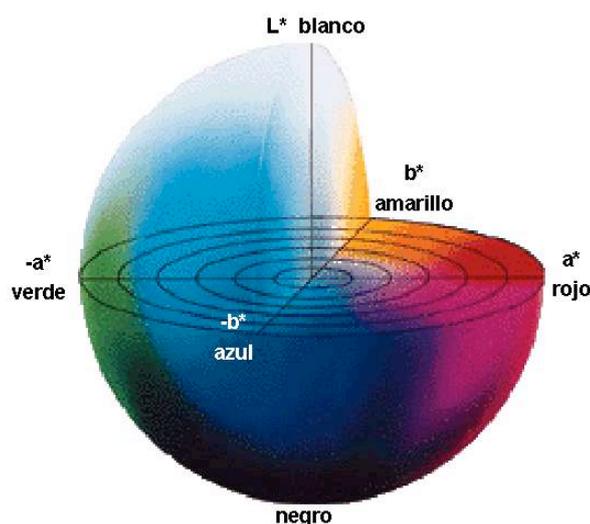


Figura 2.12 Espacio de color CIELAB.

Frecuentemente, para identificar un color en el espacio $L^*a^*b^*$, se utiliza una representación geométrica plana del mismo llamada diagrama cromático $L^*a^*b^*$, que es más simple, pues sólo contiene información sobre las coordenadas a^* y b^* (Figura 2.13).

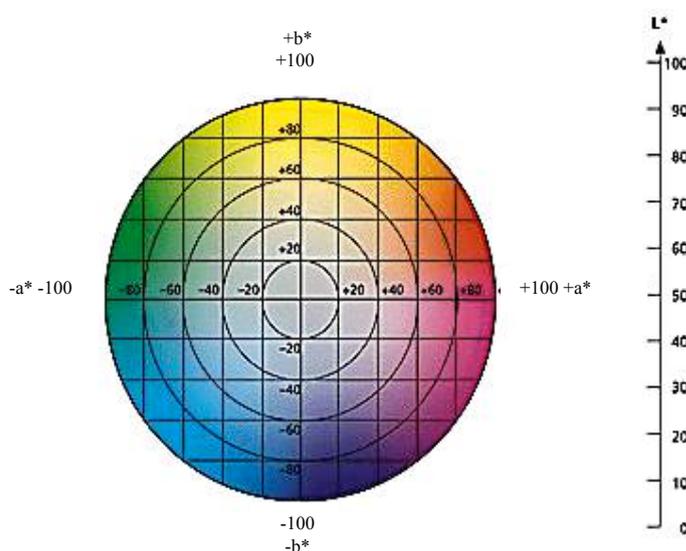


Figura 2.13 Diagrama cromático $L^*a^*b^*$.

2.2.1. Pigmento de manganeso-corindón ($Mn-Al_2O_3$)

Para el estudio de la evolución del color con la temperatura de calcinación se eligió el pigmento MnA5 (relación molar Mn/Al = 5%). Como se indicó en el apartado anterior, fue necesario un calentamiento posterior de esta muestra a 900°C (Tabla 2.4) con el fin de desarrollar la fase corindón, después del cual también se detectó la formación de una pequeña cantidad de la espinela Mn_3O_4 [53]), que persistió después de calcinar a temperaturas más altas ($\leq 1300^\circ C$) (Figura 2.14). Probablemente debido a la presencia de este óxido de manganeso, las muestras calcinadas no presentaban el color rosa esperado, sino un color de tonalidad marrón, similar al de la muestra original (Tabla 2.5). Con objeto de eliminar esta espinela, se llevó a cabo un lavado con ácido clorhídrico concentrado caliente. Para ello, se trataron 300 mg de muestra con 300 ml de HCl (37%) manteniendo una agitación continua durante 3 horas, y, posteriormente, los polvos se lavaron varias veces con agua destilada por centrifugación y se secaron a 50°C. La efectividad de este tratamiento se puso de manifiesto por la desaparición de los picos de la fase espinela en los diagramas de XRD de las muestras lavadas (Figura 2.14), y por la disminución de su contenido en Mn, la cual era más significativa a medida que aumentaba la temperatura de calcinación (Tabla 2.5).

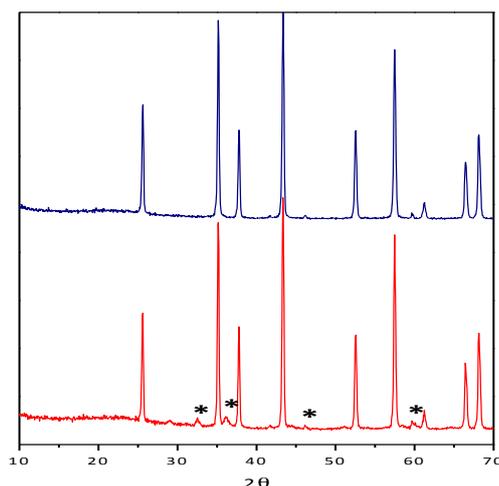


Figura 2.14 Diagramas de difracción de rayos X de la muestra MnA5 calcinada a 1300°C antes (abajo) y después de lavar con HCl (arriba). Con asterisco se han marcado los picos correspondientes a la espinela de manganeso Mn_3O_4 .

Como consecuencia de este tratamiento, también se observó en las muestras lavadas la coloración rosa característica de los pigmentos de Mn-alúmina (Figura 2.15) cuya tonalidad (parámetros a^* y b^*) era muy parecida (Tabla 2.5) independientemente de la temperatura de calcinación, si bien la intensidad del color disminuyó (L^* aumentó) al aumentar dicha temperatura. Este comportamiento parece estar asociado a la disminución simultánea de la cantidad de manganeso retenida tras el lavado (Tabla 2.5). Por tanto, de este estudio puede concluirse que la temperatura de calcinación óptima para este pigmento es 900°C.

Tabla 2. 5 Contenido en Mn y parámetros $L^*a^*b^*$ medidos para las muestras de Mn-alúmina preparadas mediante pirólisis de aerosoles y para la muestra preparada mediante el método tradicional calcinadas a distintas temperaturas y lavadas con HC y para la muestra comercial. También se incluyen los datos correspondientes a la muestra MnA5 sin lavar.

Muestra	Relación molar Mn/Al (nominal)	Relación molar Mn/Al (XRF)	T ^a (°C)	L*	a*	b*
MnA5/sin lavar	0.05	0.050	original	59.2	7.5	5.9
MnA5/ lavada	0.05	0.021	900	65.9	11.0	4.8
“	0.05	0.015	1100	69.6	10.8	4.6
“	0.05	0.011	1300	72.2	11.2	4.2
MnA1/lavada	0.01	0.010	1100	70.1	10.1	5.0
MnA20/lavada	0.20	0.021	1100	65.9	10.5	4.6
TMnA5/lavada	0.05	0.010	1300	72.3	10.4	4.3
TMnAC	-	0.055	-	45.1	16.6	3.7

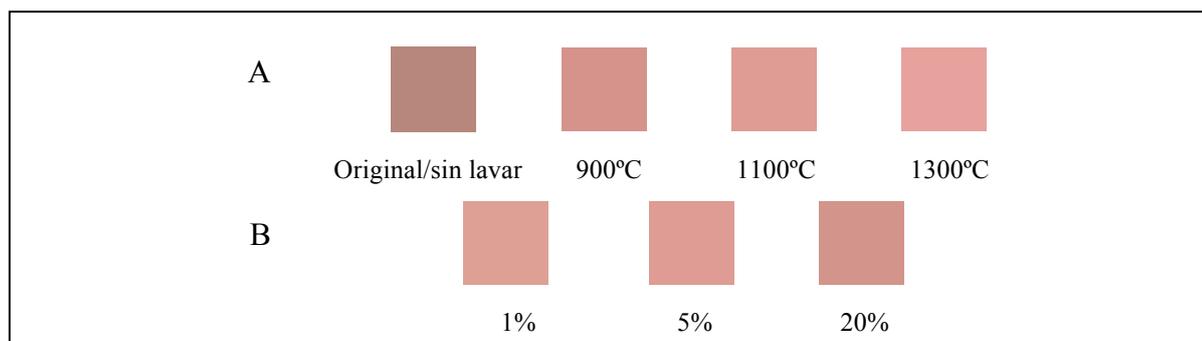


Figura 2.15 Evolución del color de las muestras de Mn-alúmina preparadas por pirólisis de aerosoles y lavadas con HCl: A) con la temperatura de calcinación para la muestra MnA5 (relación nominal Mn/Al = 5%). B) con el contenido en Mn a una temperatura de calcinación de 1100°C.

El estudio del efecto de la concentración de manganeso sobre el color se analizó para muestras con un contenido nominal de manganeso (relación molar Mn/Al) en el rango del 1 al 20%. Se eligió una temperatura de calcinación de 1100°C pues a menores temperaturas no se desarrolló completamente la fase corindón en la muestra con menor contenido en manganeso (Mn/Al = 1%). Se observó (Tabla 2.5) que el contenido en ion cromóforo no tenía efecto sobre la tonalidad del color rosa resultante del proceso de lavado (valores similares de a^* y b^*). Sin embargo, el aumento de la relación molar Mn/Al nominal del 1% al 20% (1% y 2.1%, respectivamente en las muestras lavadas) dio lugar a un ligero aumento de la intensidad del color (disminución de L^* de 70.1 a 65.9). Hay que señalar que la cantidad de manganeso eliminada mediante el lavado aumentó de forma muy significativa al aumentar el contenido inicial en este elemento, resultando que las diferencias en la cantidad de Mn retenida en las mismas eran muy inferiores a las que presentaban las muestras de partida (Tabla 2.5), lo cual justifica las pequeñas diferencias de color observadas.

Por todo lo expuesto anteriormente, se puede considerar que el pigmento obtenido mediante pirólisis de aerosoles utilizando una relación molar Mn/Al de partida $\approx 5\%$ y una temperatura de calcinación de 900°C, es el pigmento óptimo, ya que presenta el color más intenso con la menor concentración de manganeso y a la menor temperatura. Hay que mencionar que, como se observa en el espectro visible de absorción (Figura 2.16), el origen del color rosa de los pigmentos de Mn-Al₂O₃ está asociado a la presencia de una banda de absorción ancha centrada en la región del verde ($\lambda = 530$ nm), acompañada de un hombro a menor longitud de onda (480 nm). Esta absorción ha sido observada previamente en monocristales de corindón dopados con un 0.2% molar de manganeso, siendo atribuida a la transición ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ de cationes Mn(III) en un entorno octaédrico [33].

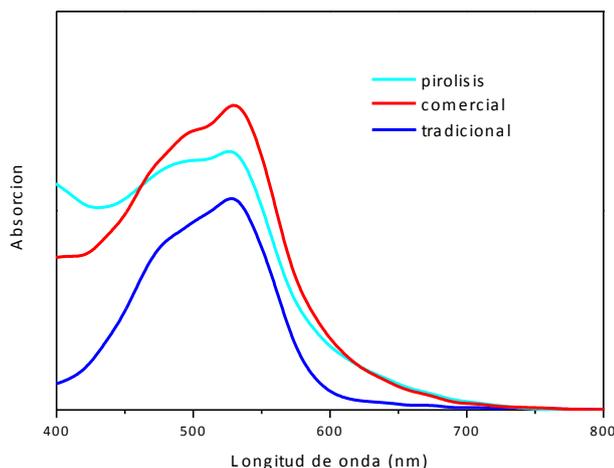


Figura 2.16 Espectro visible de absorción obtenido para el pigmento óptimo de Mn-alúmina preparado mediante pirólisis de aerosoles, para un pigmento preparado por el método tradicional con el mismo contenido en Mn y para el pigmento comercial.

Finalmente, es importante mencionar que el pigmento óptimo preparado por pirólisis de aerosoles presentaba un color ligeramente más intenso (L^* menor) (Tabla 2.5, Figura 2.17) que el preparado con una concentración de manganeso similar (5%) mediante el método tradicional (TMnA5, Tabla 2.1). Sin embargo, cuando se comparó dicho pigmento óptimo con una muestra comercial, se observó que ésta presentaba un valor de la componente roja a^* más elevado (16.6 frente a 11.0), y un valor de la luminosidad L^* más bajo (45.1 frente a 65.9), por lo que su color era sensiblemente más intenso y de tonalidad más roja. Dado que los espectros de absorción obtenidos para todas estas muestras eran muy similares (Figura 2.16), las diferencias de intensidad de color observadas podrían relacionarse con la diferente cantidad de manganeso contenida en las muestras (Tabla 2.5), la cual era inferior para la muestra preparada por el método tradicional ($Mn/Al = 1\%$) y claramente superior ($Mn/Al = 5.5\%$) en la muestra comercial. Hay que señalar que la mayor incorporación de Mn a la matriz de alúmina en esta muestra está probablemente asociado al empleo de fundentes ($NaF + NaCl$) en su proceso de preparación [54].

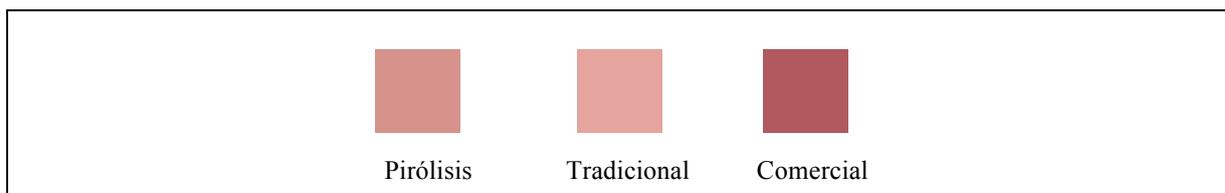


Figura 2.17 Color del pigmento óptimo de Mn-alúmina preparado mediante pirólisis de aerosoles, de un pigmento preparado por el método tradicional con el mismo contenido en Mn, y del pigmento comercial.

Por tanto, podemos concluir que si bien el método de pirólisis de aerosoles permite obtener el pigmento rosa de Mn-alúmina a menor temperatura que la requerida mediante el procedimiento tradicional, su color es significativamente menos intenso y rojo que el de los pigmentos comerciales preparados en presencia de fundentes y, por tanto, es de esperar que su rendimiento en la decoración de materiales cerámicos sea inferior.

2.2.2. Pigmentos basados en cromo

2.2.2.1. Pigmento de cromo-casiterita (Cr-SnO₂)

Hay que recordar que en las muestras de Cr-SnO₂ preparadas mediante pirólisis de aerosoles ya se detectó la fase casiterita sin que fuera necesario someterlas a una calcinación posterior (Figura 2.8). Sin embargo, todas ellas presentaban un color beige claro, caracterizado por un valor de a* muy pequeño (Tabla 2.6). Por tanto, estas muestras también fueron tratadas térmicamente hasta el desarrollo del color malva característico de los pigmentos de Cr-SnO₂.

Tabla 2. 6 Contenido en Cr y coordenadas cromáticas obtenidas para las muestras de Cr-SnO₂ preparadas mediante pirólisis de aerosoles calcinadas a diferentes temperaturas, para una muestra preparada mediante el método tradicional, y para una muestra comercial.

Muestra	Relación molar Cr/Sn (nominal)	Relación molar Cr/Sn (XRF)	T ^a (°C)	L*	a*	b*
CrC4	0.04	0.038	original	69.1	2.3	9.5
“	0.04	-	300	67.5	3.6	10.3
“	0.04	-	500	53.7	9.4	-1.9
“	0.04	-	700	45.8	11.0	-8.0
“	0.04	-	1000	59.2	4.6	5.3
“	0.04	-	1200	64.0	4.0	1.6
“	0.04	0.043	1300	59.4	9.2	-6.7
CrC3	0.03	0.036	1300	66.7	8.6	-6.5
CrC5	0.05	0.050	1300	56.7	8.9	-7.0
CrC10	0.10	0.138	1300	48.6	5.8	-4.8
TCrC4	0.04	0.041	1300	67.2	8.8	-5.3
TCrCC	-	0.070	-	58.8	10.4	-8.4

Para el estudio de la evolución del color con la temperatura de calcinación se eligió la muestra CrC4 que contenía un 3.8% de cromo (Tabla 2.6, Figura 2.18). Al calcinar esta muestra a 700°C, se detectó un progresivo incremento del parámetro a^* (de 2.3 a 11.0), una disminución de b^* (de 9.5 a -8.0) y una disminución de L^* (desde 69.1 hasta 45.8). Estos cambios estaban asociados a la aparición de un color violeta que no era térmicamente estable, pues cambió de nuevo a marrón ($a^* = 4.0$, $b^* = 1.6$ y $L^* = 64.0$) al calentar a 1000°C. El origen de este color violeta será analizado más adelante. El calentamiento posterior a 1300°C produjo finalmente el color malva característico de los pigmentos de casiterita dopada con Cr, con valores de L^* , a^* y b^* de 59.4, 9.2 y -6.7, respectivamente. Como se observa en la Figura 2.19, este color se debe a la presencia de una banda de absorción ancha en su espectro visible que tiene su máximo en la región verde (560 nm) y un hombro a 720 nm (Figura 2.19), cuyo origen ha sido atribuido por Pavlov y col. [41] a las transiciones $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$ y $^4A_{2g} \rightarrow ^2T_{1g}$ (prohibida por espín), respectivamente, de cationes Cr(III) en entorno octaédrico.

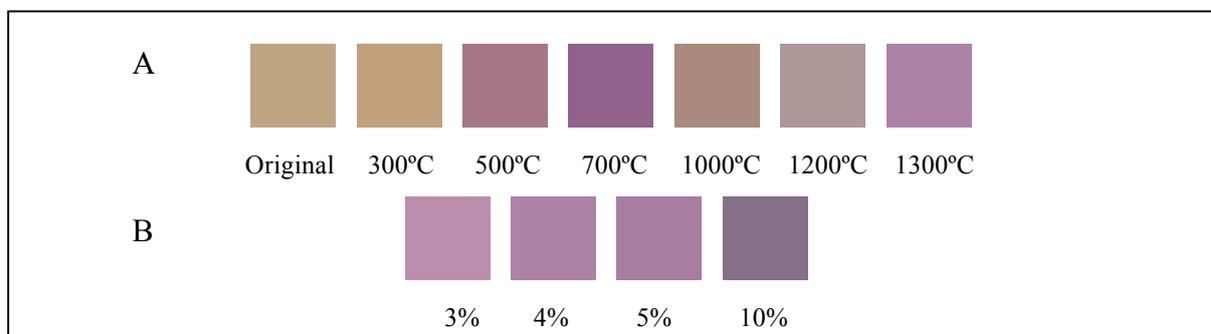


Figura 2.18 Evolución del color de las muestras de Cr-casiterita preparadas por pirólisis de aerosoles: A) con la temperatura de calcinación para la muestra CrC4 (Cr/Sn =3.8%). B) con el contenido en Cr para una temperatura de calcinación de 1300°C.

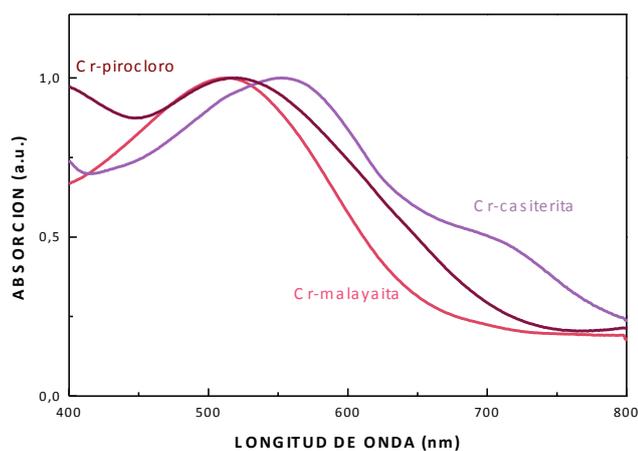


Figura 2.19 Espectros visibles de absorción obtenidos para las muestras de Cr-casiterita (CrC4 calcinada a 1300°C), Cr-malayaita (CrM5 calcinada a 1300°C) y Cr-pirocloro (CrP5 calcinada a 1100°C).

El efecto del contenido en cromo sobre el color desarrollado fue analizado para muestras calcinadas a 1300°C (Tabla 2.6, Figura 2.18). Se encontró que el aumento de la relación Cr/Sn nominal en los pigmentos de 3 a 4% dio lugar a un aumento claro de la intensidad del color (disminución de L^* de 66.7 a 59.4) sin cambios significativos en la tonalidad (parámetros a^* y b^*), mientras que un aumento posterior al 5% sólo produjo una ligera disminución de L^* . Finalmente, un mayor aumento de esta magnitud hasta el 10%, originó una disminución del parámetro a^* (desde 8.9 hasta 5.8) y del valor de L^* (desde 56.7 a 48.6) indicando un oscurecimiento del color del pigmento. Hay que hacer notar que mediante difracción de rayos X (Figura 2.20) se detectó en esta muestra una pequeña cantidad de óxido de cromo ($\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$), el cual, como es bien conocido, es de color verde y, por tanto, podría ser la causa del oscurecimiento observado.

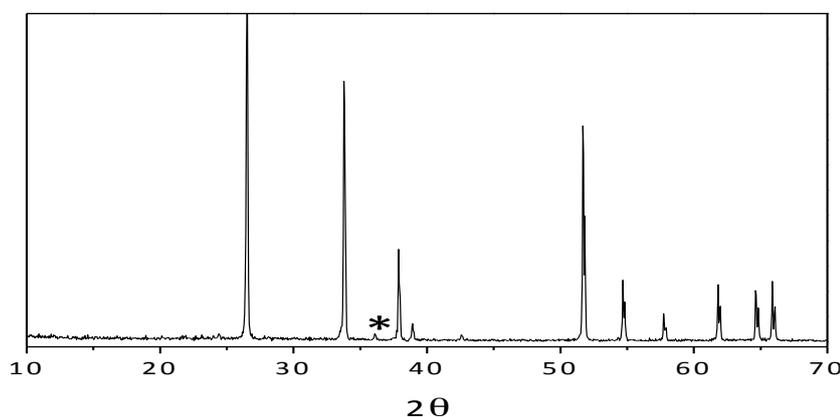


Figura 2.20 Diagrama de difracción de rayos x de la muestra CrC10 calcinada a 1300°C. El pico marcado con asterisco corresponde a $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

De este estudio se deduce que el pigmento obtenido mediante pirólisis de aerosoles con una relación molar Cr/Sn \approx 0.04 y una temperatura de calcinación de 1300°C es el pigmento óptimo. Hay que señalar que, como se observa en la Figura 2.21, este pigmento presentaba una mayor intensidad de color (menor L^*) que una muestra preparada mediante el método cerámico tradicional (TCrC4) con el mismo contenido en Cr (Tabla 2.6). Así mismo, se pudo comprobar que dicho pigmento óptimo presentaba diferencias muy pequeñas en la tonalidad del color (parámetros a^* y b^*) o la luminosidad (L^*) cuando fue comparado con una muestra comercial (muestra TCrCC, Tabla 2.6, Figura 2.21), aunque el contenido en Cr de esta última era mayor (Cr/Sn = 0.070).

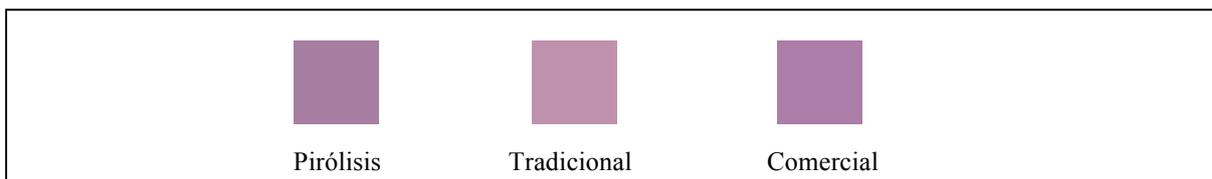


Figura 2.21 Color del pigmento óptimo de Cr-casiterita preparado por pirólisis de aerosoles, de un pigmento preparado por el método tradicional con el mismo contenido en Cr ($Cr/Sn \approx 4\%$) y de una muestra comercial.

Por tanto, podemos concluir que el método de pirólisis de aerosoles es más favorable para la obtención del pigmento de Cr-casiterita que el procedimiento tradicional, pues permite obtener un pigmento con un color más intenso con similar contenido en cromo. Además, este pigmento presenta unas características cromáticas similares a las del pigmento comercial, el cual contiene mayor cantidad de cromo, siendo ésta una ventaja importante del método aquí propuesto, desde el punto de vista medioambiental y económico.

2.2.2.2. Pigmento de cromo-malayaita ($Cr-CaSnSiO_5$)

El efecto de la temperatura de calcinación sobre el color desarrollado por los pigmentos de Cr-malayaita se estudió para la muestra CrM1.5 (relación molar $Cr/Sn = 1,5\%$). Como se observa en la Figura 2.22, la muestra preparada originalmente presentaba un color beige, prácticamente acromático, con valores de a^* y b^* muy bajos (-0.2 y 6.0), los cuales no variaron significativamente al aumentar la temperatura de calcinación hasta $700^\circ C$ (Tabla 2.7). Sin embargo, un aumento posterior de dicha temperatura a $1000^\circ C$ dio lugar a un importante incremento del parámetro a^* (de 1.2 a 16.5) y una disminución de b^* (de 4.9 a 0.9) que estaban asociados a la aparición del color rosa característico de los pigmentos de Cr-malayaita. Este comportamiento estaba de acuerdo con el comienzo de la cristalización de dicha fase observado mediante difracción de rayos X (Figura 2.23).

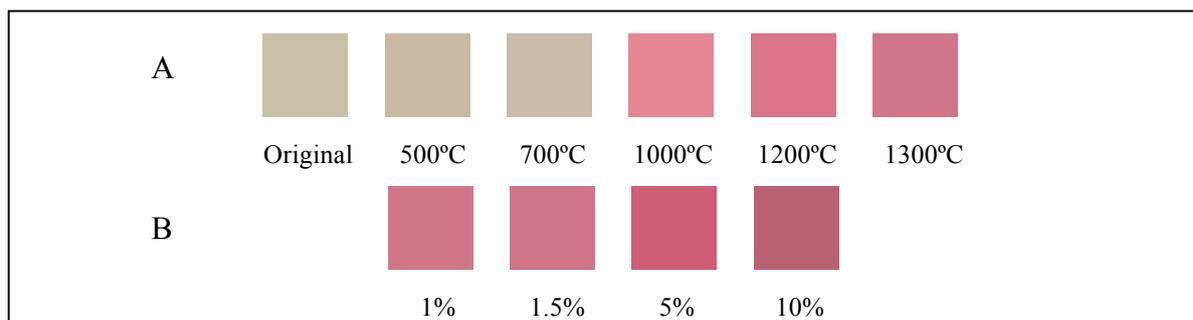


Figura 2.22 Evolución del color de las muestras de Cr-malayaita preparadas por pirólisis de aerosoles: A) con la temperatura de calcinación para la muestra CrM1.5 ($Cr/Sn = 1.5\%$). B) con el contenido en Cr para una temperatura de calcinación de $1300^\circ C$.

La calcinación de la muestra a temperaturas superiores a 1000°C (hasta 1300°C) no producía grandes cambios en los parámetros a^* y b^* , aunque sí una progresiva disminución del parámetro L^* (de 65.7 a 58), es decir, un aumento de la intensidad del color (Figura 2.22), que podría ser debida a la progresiva cristalización de la fase malayaita hasta su completo desarrollo (Figura 2.23). Hay que hacer notar que los parámetros $L^*a^*b^*$ de la muestra calcinada a 1300°C eran muy similares a los obtenidos a 1200°C. Sin embargo, a esta temperatura aún pudo detectarse una pequeña cantidad de SnO_2 sin reaccionar (Figura 2.23) por lo que consideramos que la temperatura óptima de calcinación para este pigmento es 1300°C. El espectro visible obtenido en estas condiciones (Figura 2.19) indica que el origen de dicha tonalidad rosa es una banda de absorción centrada en la región verde desplazada a menor longitud de onda (≈ 510 nm) que la del pigmento de Cr-casiterita (560 nm) cuya asignación es materia de controversia. Así, Escribano y col [38] la han atribuido a la transición $^4A_{2g} \rightarrow ^2T_{2g}$ de Cr^{3+} octaédrico y Heyns y col. [39] la han asignado a cromo tetravalente en coordinación tetraédrica ($^3A_2 \rightarrow ^3T_1$).

Tabla 2. 7. Contenido en Cr y coordenadas cromáticas obtenidas para las muestras de Cr-malayaita preparadas mediante pirólisis de aerosoles calcinadas a diferentes temperaturas, y para una muestra comercial.

Muestra	Relación molar Cr/Sn (nominal)	Relación molar Cr/Sn (XRF)	T ^a (°C)	L*	a*	b*
CrM1.5	0.015	0.015	original	78.1	-0.2	6.0
“	0.015	-	500	75.8	1.2	5.8
“	0.015	-	700	75.9	1.2	4.9
“	0.015	-	1000	65.7	16.5	0.9
“	0.015	-	1200	59.7	18.3	-0.7
“	0.015	0.014	1300	58.0	17.1	-1.0
CrM1	0.010	0.010	1300	59.0	16.6	0.1
CrM5	0.050	0.044	1300	50.8	21.4	1.1
CrM10	0.100	0.100	1300	49.0	16.5	0.7
TCrMC	-	0.078	-	49.9	15.0	0.8

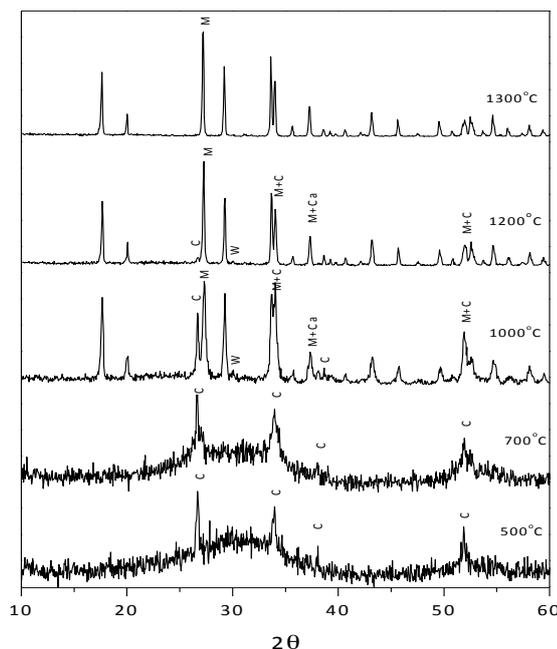


Figura 2.23 Diagramas de difracción de rayos X de la muestra CrM1.5 calentada a distintas temperaturas. Los picos más intensos de las distintas fases han sido marcados con los siguientes símbolos: M, Malayaita (CaSnSiO_3); C, casiterita (SnO_2); Ca, Óxido de Calcio (CaO).

Para el estudio sistemático del efecto del contenido en cromo sobre el color desarrollado se empleó una relación molar Cr/Sn en el rango del 1 al 10% (relación nominal Cr/Sn). Los valores de los parámetros $L^*a^*b^*$ de estas muestras calcinadas a 1300°C se muestran también en la Tabla 2.7 y los colores correspondientes se representan en la Figura 2.22. Se encontró que al aumentar la concentración nominal de cromóforo del 1 al 5%, la luminosidad disminuyó notablemente (de 59.0 a 49.0) y el parámetro a^* aumentó de 16.6 a 21.4, es decir, aumentó la intensidad del color rojo. Un aumento posterior del contenido en Cr (10%) dio lugar a una disminución del parámetro a^* (desde 21.4 hasta 16.5) indicando una disminución de la tonalidad roja.

Por lo expuesto anteriormente, se puede concluir que el pigmento óptimo preparado mediante el método de pirólisis de aerosoles se obtiene usando una relación molar Cr/Sn $\approx 5\%$ y una temperatura de calcinación de 1300°C .

Cuando se compararon los parámetros $L^*a^*b^*$ de este pigmento óptimo con los de una muestra comercial (Tabla 2.7, Figura 2.24), se observó que los valores de la luminosidad (L^*) y de la componente roja (a^*) eran inferiores para esta última, lo cual podría ser debido a la

presencia de una pequeña cantidad de Cr_2O_3 (verde) en exceso, no detectado mediante difracción de rayos X, probablemente como consecuencia de la mayor concentración de cromo y de la presencia de fases sin reaccionar (SiO_2 y SnO_2) en la muestra comercial (Figura 2.2).

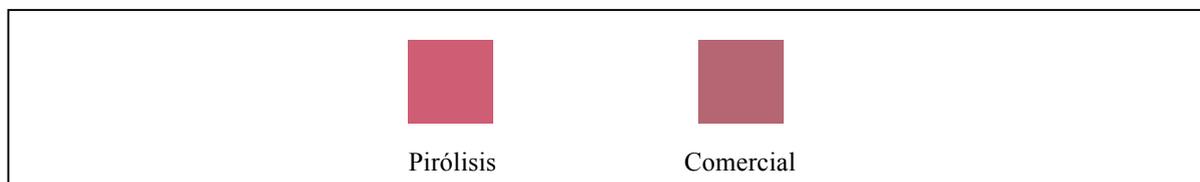


Figura 2.24 Color del pigmento óptimo de Cr-malayaita preparado por pirólisis de aerosoles, y de una muestra comercial.

Por tanto, podemos concluir que el método de pirólisis de aerosoles permite obtener el pigmento Cr-malayaita a menor temperatura que la requerida mediante el procedimiento tradicional, y sin necesidad de añadir fundentes, presentando unas características cromáticas incluso superiores a las de los pigmentos comerciales.

2.2.2.3. Pigmento de cromo-pirocloro ($\text{Cr-Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$)

La evolución del color con la temperatura de calcinación para este pigmento se estudió para una muestra con una relación Cr/pirocloro $\approx 5\%$ (CrP5). Se observó (Figura 2.25) que esta muestra, que originalmente presentaba un color amarillo, desarrolló una tonalidad rosa a 900°C , simultáneamente al proceso de cristalización de la fase pirocloro (Figura 2.26).

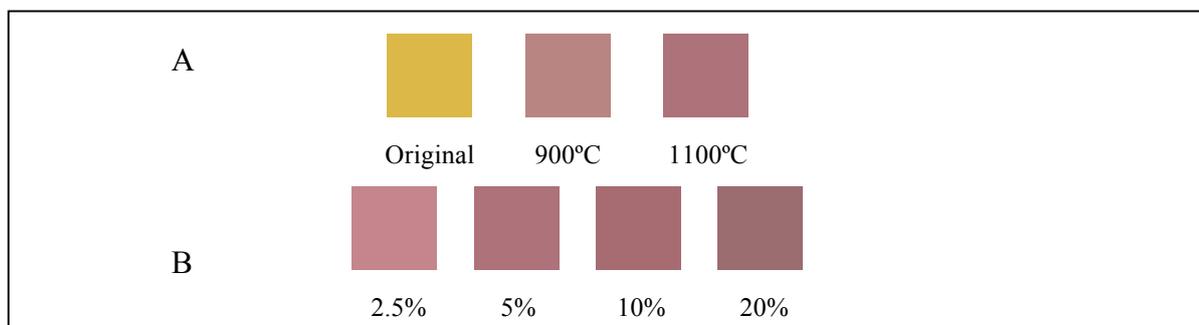


Figura 2.25. Evolución del color de las muestras de Cr-pirocloro preparadas por pirólisis de aerosoles: A) con la temperatura de calcinación para la muestra CrP5 ($\text{Cr/Y}=4.8\%$). B) con el contenido en Cr para una temperatura de calcinación de 1100°C .

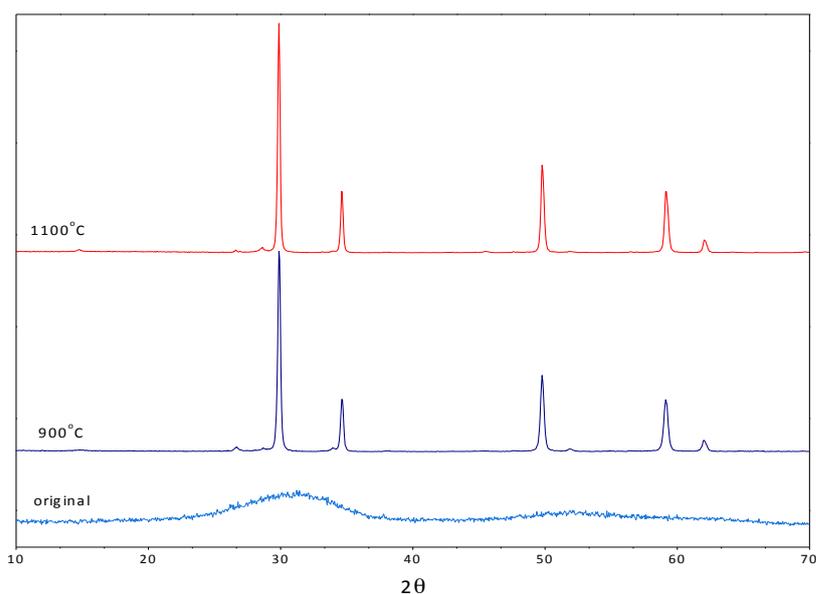


Figura 2.26 Diagramas de difracción de rayos x de la muestra CrP5 original y calcinada a distintas temperaturas.

Asimismo, se detectó que el parámetro L^* disminuía y a^* aumentaba al elevar la temperatura de calcinación de 900 a 1100°C, es decir, el color se hacía más rojo y más intenso (Tabla 2.8), por lo que se consideró que la temperatura óptima de calcinación era 1100°C.

Tabla 2.8 Contenido en Cr y coordenadas cromáticas de las muestras de Cr-pirocloro preparadas mediante pirólisis de aerosoles calcinadas a diferentes temperaturas y mediante el método tradicional.

Muestra	Relación molar Cr/Y (nominal)	Relación molar Cr/Y (XRF)	T ^a (°C)	L*	a*	b*
CrP5	0.050	0.048	original	75.3	1.9	26.5
“	“	0.046	900°C	59.1	8.5	3.2
“	“	0.044	1100°C	52.6	10.9	0.7
CrP2.5	0.025	0.023	1100°C	60.8	10.7	1.5
CrP10	0.100	0.082	1100°C	49.9	11.3	1.2
CrP20	0.200	0.186	1100°C	48.6	8.8	1.7
TCrP5	0.050	0.048	1400°C	48.5	10.7	1.8

El espectro visible obtenido para el pigmento CrP5 calcinado a 1100°C presentaba una banda centrada a 520 nm muy similar a la del pigmento de Cr-malayaita aunque más ancha en la región de mayor longitud de onda (Figura 2.19), responsable de la tonalidad rosa de este

pigmento. Sin embargo, en dicho espectro se observó, parcialmente debido a nuestras condiciones de medida (400-800 nm), una absorción adicional, la cual se ha reportado en trabajos previos que tiene su máximo a 370 nm [55] y, por tanto, su contribución al color es menos significativa. Estas dos absorciones fueron atribuidas por Pavlov y col. [55] a las transiciones electrónicas ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (520 nm) y ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (370 nm) de Cr(III) en coordinación octaédrica.

El efecto de la concentración de cromo sobre los parámetros $L^*a^*b^*$ de las muestras calcinadas a 1100°C se presenta en la Tabla 2.8, en la que se puede observar que al aumentar el contenido de cromo desde 0.023 hasta 0.044 no se detectaron variaciones significativas de los parámetros a^* y b^* , si bien la luminosidad disminuyó (de 60.8 a 52.6) indicando un aumento de la intensidad del color. Un aumento posterior de dicho contenido de 0.044 a 0.082 no produjo cambios importantes en ninguno de los parámetros $L^*a^*b^*$ y por tanto, en el color. Finalmente, para contenidos de cromo mayores (0.186), el valor del parámetro del parámetro rojo (a^*) disminuyó (desde 11.3 a 8.8) indicando una ligera disminución de la tonalidad roja (Figura 2.25), la cual podía atribuirse a la contribución al color de una pequeña cantidad de óxido de cromo (verde) que fue detectado en esta muestra mediante difracción de rayos X (Figura 2.27).

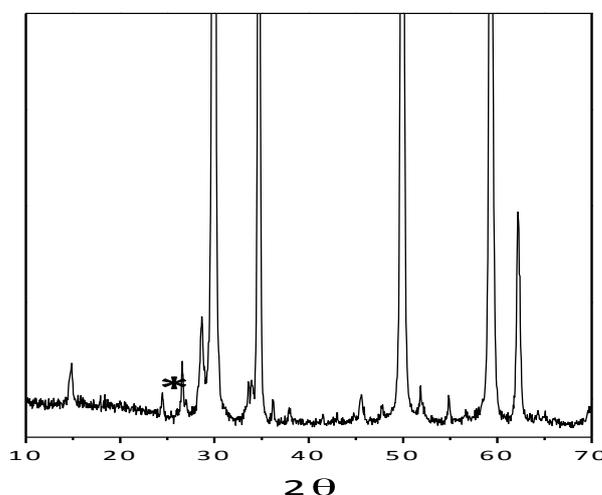


Figura 2.27 Diagrama de difracción de rayos x de la muestra CrP20 calcinada a 1100°C. El pico más intenso de la fase α - Cr_2O_3 se ha marcado con un asterisco.

Este resultado indica que el método de pirólisis de aerosoles produce un pigmento de $\text{Cr-Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ óptimo cuando se utiliza una relación molar $\text{Cr/Y} \approx 5\%$ y una temperatura de calcinación posterior de 1100°C .

Hay que mencionar que este pigmento óptimo presenta unos valores de los parámetros $L^*a^*b^*$ (Tabla 2.8) y un color (Figura 2.28) muy similares a los del pigmento preparado mediante el método cerámico tradicional por calcinación de los precursores correspondientes a 1400°C , (TCrP5, Tabla 2.8). Por tanto, el método de pirólisis de aerosoles es también más adecuado para la síntesis del pigmento de cromo-pirocloro ya que permite desarrollar el color y la estructura deseadas a menor temperatura que la requerida mediante el procedimiento tradicional sin necesidad de añadir fundentes.



Figura 2.28 Color del pigmento óptimo de Cr-pirocloro preparado por pirólisis de aerosoles, y de una muestra preparada por el método tradicional con el mismo contenido en cromo.

2.2.2.4. Análisis comparativo de las propiedades ópticas de los pigmentos basados en cromo

Hay que recordar que uno de los objetivos de esta tesis doctoral consiste en el desarrollo de nuevos pigmentos rojos con mayor pureza cromática, para lo cual, una de las estrategias propuestas era modificar el campo cristalino de los iones cromo mediante un cambio de la composición de la matriz huésped; para ello, se eligió el sistema cromo-pirocloro de itrio y estaño ($\text{Cr-Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$). En la discusión que precede a este apartado se han presentado los valores de los parámetros $L^*a^*b^*$ de los sistemas preparados, sin embargo, para un análisis comparativo de las características cromáticas de los pigmentos basados en cromo es más ilustrativo comparar los valores de saturación o pureza (c) y tono o matiz (h) de los colores, los cuales están relacionados con los parámetros $L^*a^*b^*$ según las expresiones siguientes:

$$c = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (1)$$

$$h = \arctg(b^*/a^*) \quad (2)$$

Los valores de c pueden oscilar entre 0 y 100, el valor inferior corresponde a tonalidades grises, y el máximo a los colores puros. Los valores de h varían entre 0 y 360°. En la Figura 2.29 se representan estos parámetros c y h , así como su relación con los parámetros a^* y b^* .

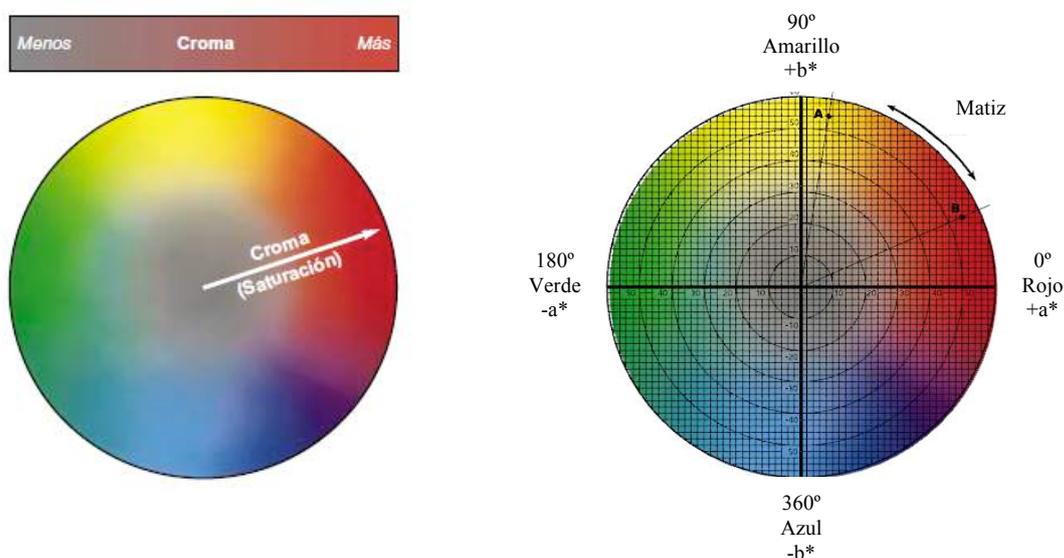


Figura 2.29 Representación de los parámetros de saturación (c) y tono (h).

Los valores de c y h obtenidos aplicando las ecuaciones (1) y (2) para los pigmentos óptimos de los tres sistemas estudiados se presentan en la Tabla 2.9. Como puede observarse, de acuerdo con las paletas de color representadas en las Figuras 2.21, 2.24 y 2.28, el valor de h corresponde a una tonalidad más violeta para el pigmento de casiterita ($h = 324^\circ$), mientras que para los sistemas de malayaita y pirocloro este valor es muy similar ($h = 2.9$ y 3.4° , respectivamente) y corresponde a una tonalidad rosa y, por tanto, más rojiza (Figura 2.30).

Tabla 2. 9 Valores de saturación y tono calculados para los pigmentos óptimos de los pigmentos óptimos de los sistemas basados en cromo.

Muestra	c	h
CrC41300°C	11.4	324°
CrM51300°C	21.4	2.9°
CrP51100°C	10.9	3.4°

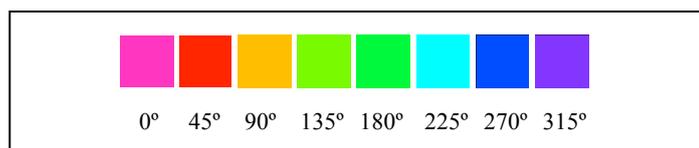


Figura 2.30 Representación de distintos valores del tono (h).

Hay que hacer notar que aunque los últimos pigmentos (Cr-malayaita y Cr-pirocloro) presentan un tono muy similar, el valor de saturación para el pigmento de malayaita es muy superior (21.4) al de pirocloro (10.9) y, por tanto, dicho pigmento no puede considerarse una alternativa interesante, desde el punto de vista cromático, a los utilizados habitualmente en la industria cerámica.

2.2.3. Pigmento de praseodimio-ceria (Pr-CeO₂)

Como en el caso de los pigmentos de Cr-casiterita, las muestras de Pr-ceria resultantes del proceso de pirólisis de aerosoles eran ya cristalinas y en este caso estaban constituidos por la fase cúbica del CeO₂ (tipo fluorita) (Figura 2.8). Sin embargo, a diferencia de los primeros, los polvos de Pr-CeO₂ presentaban un color rojo más anaranjado que el de los pigmentos basados en cromo (Figura 2.31), el cual es característico de este sistema [56]. Como se ilustra en la Tabla 2.10 para la muestra PrC6 (relación Pr/Ce = 0.063), dicho color varió ligeramente en tonalidad e intensidad con un tratamiento térmico posterior a temperatura creciente.

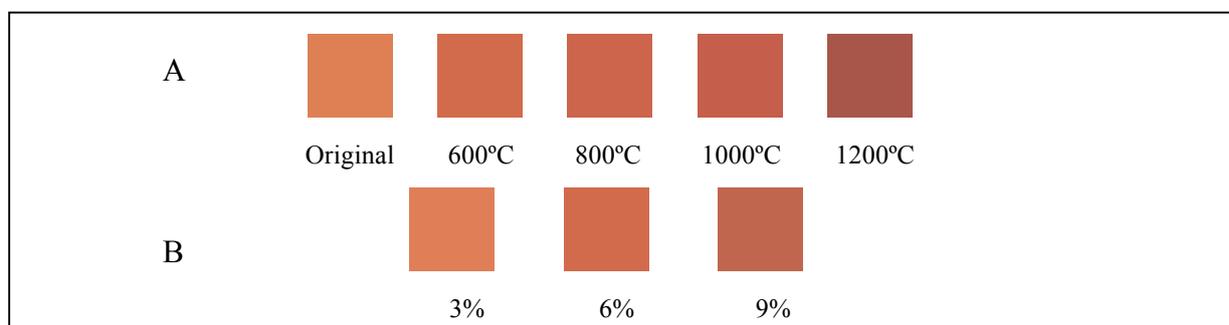


Figura 2.31 Evolución del color de las muestras de Pr-ceria preparadas por pirólisis de aerosoles: A) con la temperatura de calcinación para la muestra PrC6 (Pr/Ce=6%). B) con el contenido en Pr para una temperatura de calcinación de 600°C.

En concreto, se encontró que el parámetro de la luminosidad (L*) disminuía (desde 60.6 hasta 42.7) al aumentar la temperatura hasta 1200°C, mientras que la componente roja

del color (a^*) aumentó ligeramente (de 15.5 a 18.0) después de calentar a 600°C, permaneció constante en el rango de 600-1000°C, y, finalmente, disminuyó al valor inicial (15.8) al calcinar a 1200°C. Simultáneamente, la componente amarilla (b^*) disminuyó progresivamente de 14.9 a 8.1 al aumentar la temperatura a 1200°C.

Tabla 2. 10 Contenido en Pr y coordenadas cromáticas de las muestras de Pr-ceria preparadas mediante pirólisis de aerosoles calcinadas a diferentes temperaturas y de una muestra preparada mediante el método tradicional.

Muestra	Relación molar Pr/Ce (nominal)	Relación molar Pr/Ce (XRF)	T ^a (°C)	L*	a*	b*
PrC6	0.06	0.063	original	60.6	15.5	14.9
“	“	-	600	53.7	18.0	13.4
“	“	-	800	51.5	17.9	12.2
“	“	-	1000	48.6	18.2	11.0
“	“	-	1200	42.7	15.8	8.1
PrC3	0.03	0.031	600	61.2	16.3	14.2
PrC9	0.09	0.091	600	50.3	16.1	10.8
TPrC 6	0.06	0.062	1200	43.5	11.2	7.0

A la vista de estos resultados para estudiar el efecto de la concentración de cromóforo (en el rango 3-9% de Pr) sobre el color de estos pigmentos, todas las muestras se calcinaron a 600°C ya que a esta temperatura el valor de la componente roja del color (a^*) del pigmento PrC6 era más elevado (Tabla 2.10). Se observó que el aumento de la concentración de Pr produjo una disminución de la luminosidad (L^*), resultando un color más intenso (Figura 2.31). Sin embargo, el valor de a^* presentaba un máximo para una relación Pr/Ce del 6% disminuyendo para contenidos de Pr mayores. Este efecto estaba acompañado también de una disminución de b^* , lo cual dio lugar a un color más acromático para altos contenidos en praseodimio (Tabla 2.10).

Por todo ello, puede concluirse que las condiciones óptimas de preparación del pigmento de Pr-ceria mediante el método de pirólisis implican una relación molar Pr/Ce \approx 0.06 y una temperatura de calcinación posterior de 600°C, pues en estas condiciones se obtiene el valor más alto para el parámetro rojo ($a^* = 18.0$) con el mínimo contenido de Pr. Hay que mencionar que como se observa en la Figura 2.32, el color rojo-anaranjado de los pigmentos de Pr-ceria está asociado a una banda ancha de absorción en su espectro visible en

el rango 400-650 nm, la cual es atribuida por diversos autores a un proceso de transferencia de carga entre los orbitales del ion óxido y los orbitales f del catión Pr^{3+} [29, 56, 57].

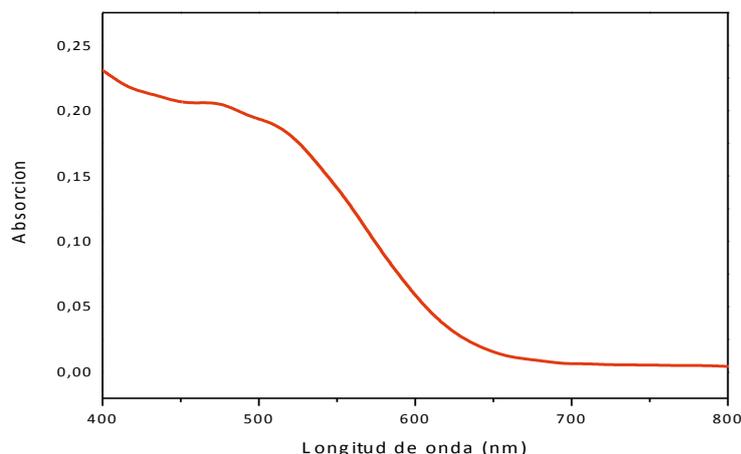


Figura 2.32 Espectro visible de absorción medido para la muestra PrC6 calcinada a 600°C.

Es importante hacer notar que, cuando se comparó este pigmento óptimo con una muestra TPrC6 preparada mediante el método cerámico tradicional a 1200°C con el mismo contenido en Pr, se observó que el parámetro de la componente roja (a^*) era muy superior (18.0) para la muestra preparada mediante pirólisis de aerosoles (Tabla 2.10) y, por tanto, ésta presentaba un color más rojo (Figura 2.33). Este comportamiento manifiesta claramente que el método de pirólisis de aerosoles es más adecuado para la obtención de pigmentos de Pr-ceria ya que produce colores más rojos y a mucha menor temperatura (600°C). No obstante, hay que mencionar que a pesar de que estos pigmentos presentan valores aceptables del parámetro rojo (a^*), su limitada estabilidad térmica podría ser un inconveniente para su aplicación en la decoración de materiales cerámicos. De hecho, Masó y col. [58] han estudiado recientemente la aplicabilidad de estos pigmentos de Pr-CeO₂ para colorear esmaltes cerámicos usando fritas transparentes y opacas encontrando que en la mayor parte de los casos se producían pérdidas de color durante el proceso de esmaltado que podrán ser atribuidas a dicha inestabilidad térmica.

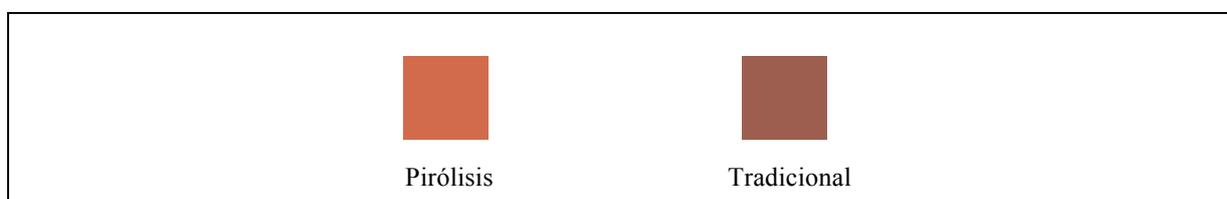


Figura 2.33 Color del pigmento óptimo de Pr-ceria preparado mediante pirólisis de aerosoles y de un pigmento obtenido por el método cerámico tradicional a 1200°C con el mismo contenido en Pr.

2.3 ESTADO DE OXIDACIÓN DEL ION CROMÓFORO Y SU DISTRIBUCIÓN EN LA MATRIZ HUÉSPED

Como se ha mencionado en la introducción de esta memoria, uno de los objetivos más importantes de esta tesis doctoral es la determinación del estado de oxidación del ion cromóforo y su distribución en la red huésped, aspectos de gran interés básico y aplicado, ya que están directamente relacionados con el origen del color de los pigmentos y de su comportamiento durante el procesado, y sobre los que aún existe una gran controversia en la literatura. Con este propósito, se llevó a cabo un análisis cristalquímico detallado de los pigmentos óptimos preparados mediante pirólisis de aerosoles para cada sistema.

2.3.1. Pigmento de manganeso-corindón ($\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$)

Con objeto de obtener información sobre la distribución de los cationes de manganeso en la matriz de alúmina se registró en primer lugar el espectro XPS del pigmento óptimo (muestra MnA5 calcinada a 900°C) (Figura 2.34), y se cuantificó la relación molar Mn/Al en la superficie de las partículas a partir de las intensidades de los picos de Mn2p y Al2p observados. El valor obtenido (0.017) era muy similar a la relación Mn/Al másica obtenida mediante fluorescencia de rayos X (0.021), lo cual estaría de acuerdo con una distribución homogénea del cromóforo en la matriz de alúmina.

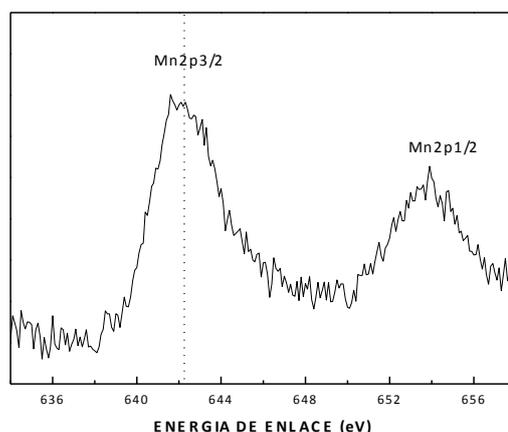


Figura 2.34 Espectro XPS para la muestra MnA5 calcinada a 900°C .

La medida de los parámetros de celdilla del pigmento y su comparación con los de una muestra de alúmina sin dopar (Tabla 2.11) pusieron de manifiesto una expansión de la celdilla unidad del corindón como consecuencia del dopado con Mn, evidenciando la formación de una disolución sólida. Teniendo en cuenta el valor de los radios iónicos del Al(III) (0.53 Å) y de los cationes de Mn en los estados de oxidación más probables (0.67 Å para Mn(II); 0.58 Å, para Mn(III) y 0.54 Å, para Mn(IV)) [59], esta expansión indicaría, además, la presencia de Mn divalente y/o trivalente.

Tabla 2. 11 Parámetros de celdilla medidos para el pigmento óptimo de Mn-alúmina y para un blanco de alúmina sin dopar y relaciones molares Mn/Al obtenidas mediante fluorescencia de rayos X (XRF) y espectroscopia XPS para dicho pigmento.

	Relación molar Mn/Al (XRF)	Relación molar Mn/Al (XPS)	a = b (Å)	c (Å)
Blanco	-	-	4.761 (1)	12.999 (2)
MnA5900°C	0.021	0.017	4.771 (1)	13.019 (2)

El análisis de la energía de enlace (E.E.) del pico Mn2p_{3/2} del espectro XPS permitió, además, descartar la presencia de Mn(II), al menos en la superficie de las partículas del pigmento. Así, el valor de dicha magnitud (642.1 eV) era ~1 eV menor que el esperado para el manganeso divalente (640.9 eV), no detectándose un pico satélite a mayor E.E. ($\Delta E \approx 6$ eV) característico de esta especie [60]. También es importante señalar que la energía de enlace observada estaba comprendida entre los valores correspondientes al Mn(III) (641.8 eV) y Mn(IV) (642.5 eV) [60]. No obstante, con objeto de confirmar este resultado y teniendo en cuenta que la diferencia entre estos valores es muy pequeña y que la espectroscopia XPS es una técnica de análisis de superficies, se llevó a cabo un estudio más exhaustivo del estado de oxidación del Mn en este pigmento mediante espectroscopia de absorción de rayos X (XAS).

El espectro XANES en el umbral K del Mn registrado para este pigmento se muestra en la Figura 2.35 junto con los espectros de tres referencias de Mn en distintos estados de oxidación (MnO, Mn₂O₃ y MnO₂). Como puede observarse, la estructura del espectro del pigmento presenta claras diferencias cuando se compara con la de los espectros de las referencias, las cuales son más notables en el caso del Mn(II). Además, el valor del umbral de absorción determinado para el pigmento a partir de la derivada de su espectro XANES,

presentaba un valor (6554 eV) intermedio entre los correspondientes a los patrones de Mn(III) (6552 eV) y Mn(IV) (6556.4 eV) seleccionados. Este comportamiento, que está de acuerdo con las observaciones llevadas a cabo mediante espectroscopia XPS, podría ser debido a la presencia de una mezcla de iones Mn(III) y Mn(IV), o bien un estado de oxidación del Mn intermedio entre Mn(III) y Mn(IV).

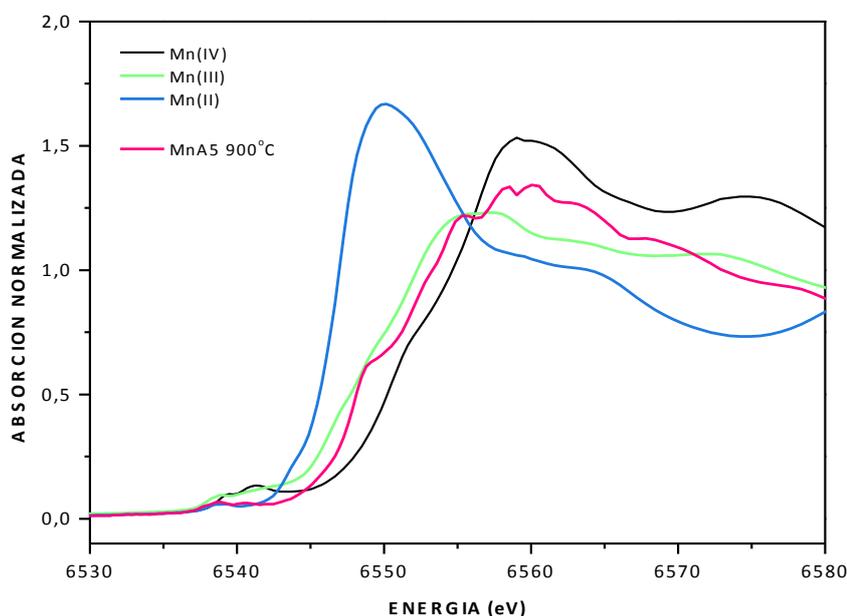


Figura 2.35 Espectros XANES registrados para el pigmento óptimo de Mn-alúmina obtenido mediante pirólisis de aerosoles (muestra MnA5 calcinada a 900°C) y para los patrones de Mn divalente (MnO), trivalente (Mn₂O₃) y tetravalente (MnO₂).

El análisis de las oscilaciones EXAFS en el umbral K de absorción del Mn aportó información adicional sobre las características estructurales de este pigmento. Así, la pseudo-función de distribución radial obtenida a partir de dichas oscilaciones (sin corrección del desplazamiento de fase), mostraba dos esferas de coordinación para el Mn a 1.61 Å y 2.38 Å (Figura 2.36). La primera correspondería a los enlaces Mn-O en los huecos octaédricos de la red cristalina de la alúmina, mientras que la segunda estaría asociada a los segundos vecinos del Mn en dicha red (Figura 2.37), los cuales, según la estructura del corindón [61], consisten en cuatro cationes. En la disolución sólida del pigmento, estos cationes podrían ser exclusivamente de Al, en el caso de que todos los cationes de Mn estuvieran bien dispersos en la matriz de alúmina, o bien de Mn o mezclas de Al y Mn, en el caso de que estos últimos estuvieran agrupados.

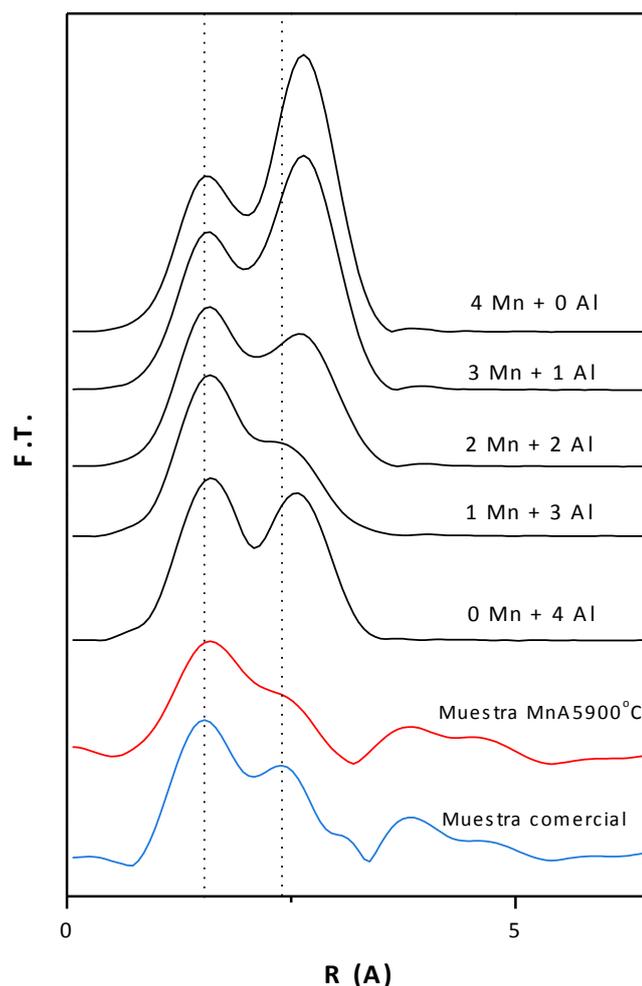


Figura 2.36 Pseudo-funciones de distribución radial (T.F.) obtenidas a partir de las oscilaciones EXAFS en umbral K del Mn no corregidas, para la muestra Mn5 calcinada a 900 °C, y para una muestra comercial. También se incluyen las curvas calculadas con el código FEFF para distintas configuraciones de la segunda esfera de coordinación del Mn.

Esta situación compleja haría muy difícil el ajuste del espectro EXAFS por lo que se decidió llevar a cabo, en primer lugar, un tratamiento teórico de dicha función de distribución mediante un procedimiento “ab initio”, consistente en la simulación, mediante el código de FEFF 7.0 [62], de las curvas de T.F. teóricas correspondientes a los distintos entornos de coordinación posibles para la segunda esfera del manganeso: 4 cationes Al; 3 cationes Al y 1 Mn; 2 cationes Al y 2 Mn; 1 catión Al y 3 Mn; ó 4 cationes Mn. Se encontró que el mejor acuerdo entre la curva teórica y la simulada (Figura 2.36) correspondía a una segunda esfera de coordinación formada por un catión Mn y tres Al, por lo que se puede concluir que los cationes Mn se encuentran apareados en la red de corindón.

A partir de esta situación, se procedió a ajustar el espectro EXAFS, encontrándose el mejor ajuste (Figura 2.38) para una primera esfera de coordinación octaédrica formada por átomos de oxígeno a 1.945 Å, una segunda esfera de coordinación formada por un átomo de Mn a una distancia de 2.801 Å, y tres de Al a 2.889 Å, lo cual estaría de acuerdo con la expansión de la celdilla del corindón en el pigmento respecto a un blanco de alúmina, pues en este último las distancias Al-O y Al-Al son 1.911 Å y 2.754 Å, respectivamente [63]. Este resultado permite atribuir las características estructurales del espectro XANES de este pigmento a la existencia de un estado de oxidación del Mn intermedio entre Mn(III) y Mn(IV) que sería consecuencia de la presencia de tres cationes Al(III) en la segunda esfera de coordinación del Mn, los cuales presentan un carácter ácido tipo Lewis de mayor dureza que el del Mn(III), y, por tanto, originarían enlaces Mn(III)-O de carácter más iónico que los que constituyen el Mn₂O₃ de referencia.

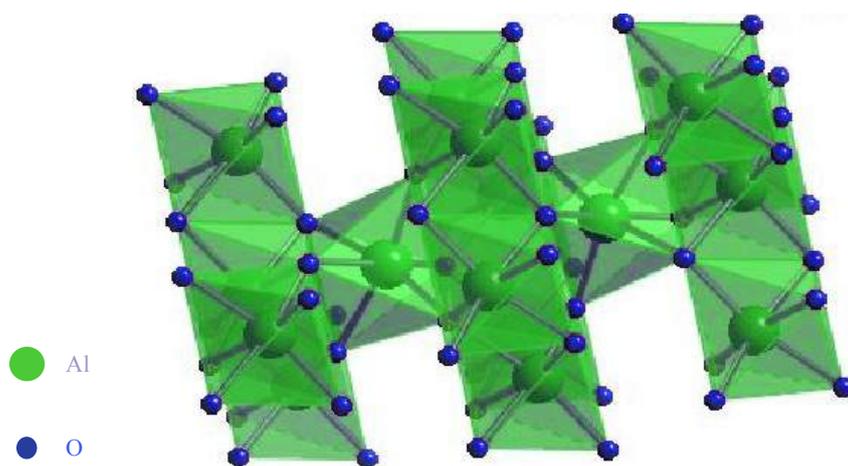


Figura 2.37 Estructura del corindón (α -Al₂O₃).

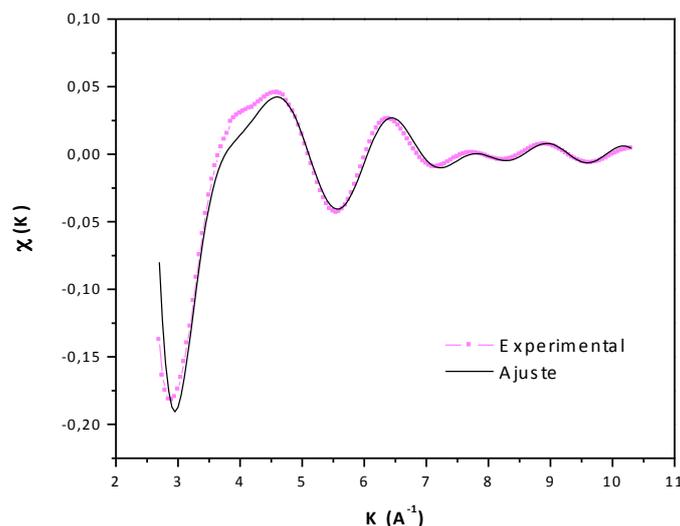


Figura 2.38 Ajuste de la inversa de la curva T.F. obtenida a partir de las oscilaciones EXAFS en el umbral K del Mn.

Finalmente, se llevó a cabo un análisis análogo del espectro EXAFS de la muestra comercial con objeto de explicar las mejores características cromáticas de ésta con respecto a las del pigmento preparado mediante pirólisis de aerosoles. Este análisis puso de manifiesto que la principal diferencia entre ambos pigmentos era que la intensidad del pico correspondiente de la segunda esfera de coordinación en la pseudo-función de distribución radial de las oscilaciones (sin corrección de desplazamiento de fase) era mayor para el pigmento comercial indicando que la composición de esta esfera era intermedia entre la correspondiente a un átomo de Mn y tres de Al, y dos de Mn y dos de Al (Figura 2.36). Ello indica un mayor grado de agregación de los cationes Mn de la muestra comercial, lo cual no es sorprendente dada la mayor cantidad de Mn introducida en disolución sólida en la matriz de corindón como consecuencia del uso de fundentes, siendo ésta, por tanto, la principal causa de la mayor intensidad del color del pigmento comercial.

Por tanto, el análisis cristalquímico de los pigmentos de Mn-corindón sintetizados ha permitido confirmar que el color rosa característico de estos pigmentos tiene su origen en la formación de disoluciones sólidas de iones Mn en la red cristalina de alúmina y afirmar por primera vez que estos iones presentan un estado de oxidación intermedio entre trivalente y tetravalente, no encontrándose totalmente dispersos sino agrupados en parejas en dicha red. Además, dicho análisis ha puesto de manifiesto que en los pigmentos comerciales, los cuales presentan un color más intenso que los preparados mediante pirólisis de aerosoles, el grado de

agrupamiento de los cationes Mn es mayor que en los preparados por pirólisis, lo que se justificaría por el mayor contenido en Mn en los primeros, como consecuencia del empleo de fundentes para su preparación.

2.3.2. Pigmentos basados en cromo

2.3.2.1. Pigmento de cromo-casiterita (Cr-SnO₂)

La relación molar Cr/Sn en la superficie de las partículas medida a partir de los picos Cr2p y Sn3d del espectro XPS del pigmento óptimo de Cr-casiterita (muestra CrC4 calcinada a 1300°C) era ligeramente superior (0.065) al valor másico obtenido mediante XRF (0.043), lo cual podría indicar un ligero enriquecimiento de Cr en las capas más externas de las partículas del pigmento (Tabla 2.12). Además, la posición del pico Cr2p (577.1 eV) sería consistente con la existencia de Cr en un estado de oxidación trivalente [64]. Estos resultados estarían de acuerdo con la afirmación de J. W. Mellor [42], según la cual este pigmento está formado por partículas finamente divididas de óxido de cromo depositadas en la superficie de los granos de óxido de estaño. Sin embargo, a partir de estos datos no se puede descartar la presencia de Cr(IV) en el pigmento pues la energía de enlace de esta especie es similar a la del Cr(III) [64].

Tabla 2. 12 Parámetros de celdilla medidos para el pigmento óptimo de Cr-casiterita y para un blanco de casiterita sin dopar, y relaciones molares Cr/Sn obtenidas mediante fluorescencia de rayos X (XRF) y espectroscopia XPS para dicho pigmento.

	Relación molar Cr/Sn (XRF)	Relación molar Cr/Sn (XPS)	a = b (Å)	c (Å)
Blanco	-	-	4.7376 (2)	3.1867 (1)
CrC4 1300°C	0.050	0.065	4.7370 (5)	3.1865 (3)

Es importante mencionar que el origen del color violeta desarrollado de forma transitoria durante la calcinación de este pigmento en el rango 700-1000°C (Tabla 2.6, Figura 2.18), pudo explicarse mediante el análisis detallado de los espectros XPS registrados después de este tratamiento. Como se observa en la Figura 2.39, en el pico Cr2p_{3/2} correspondiente a

las muestras calcinadas a estas temperaturas se encuentran claramente solapados dos picos, uno a 577.1 eV debido a Cr(III) o Cr(IV), como ya se ha discutido anteriormente, y otro a 580 eV que se asocia a especies de Cr(VI) [64], las cuales serían responsables de dicho color violeta ya que tanto este segundo pico como el color desaparecieron de forma simultánea al calcinar a $>1000^{\circ}\text{C}$.

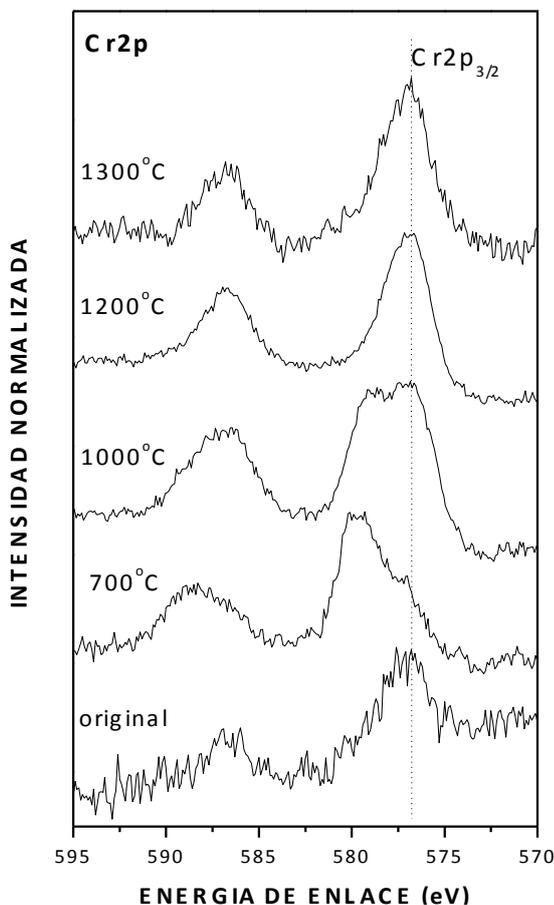


Figura 2.39 Espectros XPS de la muestra CrC₄ original y calcinada a distintas temperaturas.

El estudio de los parámetros de celdilla del pigmento nos proporcionó información adicional acerca de la distribución del cromo en la matriz de casiterita. Así, se observó que dichos parámetros disminuían ligeramente respecto a los de un blanco de casiterita, si bien dicha disminución estaba dentro del error experimental (Tabla 2.12). Por tanto, teniendo en cuenta que los valores de los radios iónicos del Cr tanto trivalente (0.62\AA) como tetravalente (0.55\AA) son inferiores al del Sn(IV) (0.69\AA) [59], puede concluirse que la mayor parte del

cromo se encuentra fuera de la red de casiterita. No obstante, la ligera contracción de celdilla detectada parece indicar la presencia de una pequeña cantidad de Cr en disolución sólida, probablemente en estado tetravalente, pues, según se ha descrito para monocristales, en la red de casiterita sólo se incorpora una cantidad extremadamente pequeña de Cr(III) (250 ppm, relación molar Cr/Sn=0.00078) [65]). La cantidad de Cr(IV) en disolución sólida puede determinarse usando la Ley de Vegard (dado que los óxidos CrO₂ y SnO₂ son isoestructurales), obteniéndose una relación de Cr/Sn molar muy inferior (Cr/Sn = 0.002) al valor másico determinado para esta muestra (Cr/Sn = 0.043). Este resultado descarta las sugerencias de Tcheichvili y col. [36] y de Escribano y col. [43], según las cuales el pigmento de Cr-casiterita consiste en una disolución sólida de Cr(III) en SnO₂, así como las de Kato y col. [40], quienes concluyen que el pigmento consiste exclusivamente en una disolución sólida de Cr(IV) en SnO₂.

Con objeto de clarificar el estado de oxidación del cromo en este pigmento, se registró su espectro XANES en el umbral K del cromo y se comparó con los de dos referencias de cromo en estado de oxidación (III) (Cr₂O₃) y (IV) (CrO₂) (Figura 2.40). Hay que mencionar que la energía del umbral de absorción del Cr(III) (6005.6 eV) es muy similar a la del Cr(IV) (6006.4 eV) por lo que estas dos especies no pueden distinguirse fácilmente a partir de esta magnitud [66]. Sin embargo, el análisis de la estructura de los espectros XANES sí proporcionó información sobre el estado de oxidación del cromo. Así, el espectro del pigmento presentaba un prepico a 5994 eV que también se detecta en el espectro del CrO₂ y que se atribuye a especies de Cr en un entorno de simetría sin centro de inversión [67], como es el caso de los octaedros distorsionados de la estructura tipo rutilo de dicho óxido (4 enlaces Cr-O a 1.9008 Å y 2 enlaces Cr-O a 1.9048 Å) [68], o de la casiterita (4 enlaces Sn-O a 2.04496 Å y 2 enlaces Sn-O a 2.0613 Å) [69] (Figura 2.41). Por tanto, la presencia de este prepico sugiere que este pigmento contiene cationes Cr(IV), bien dispersos en la estructura de casiterita o bien en forma de CrO₂. No obstante, la menor intensidad del prepico observado en el espectro del pigmento, cuando se compara con el de dicho óxido de referencia, parece indicar que también existen otras especies de cromo, probablemente trivalente, cuyo espectro XANES no difiere mucho del de Cr(IV), excepto en la presencia del prepico.

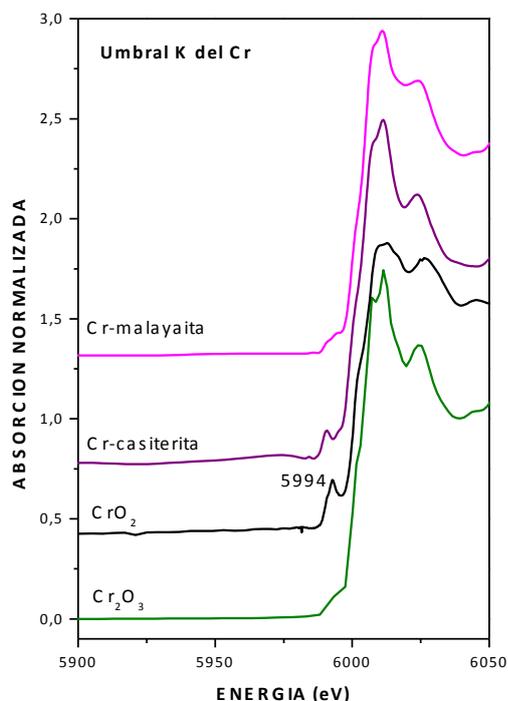


Figura 2.40 Espectros XANES registrados para los pigmentos óptimos de Cr-casiterita y Cr-malayaita y para los patrones de Cr(III) (Cr_2O_3) y Cr(IV) (CrO_2).

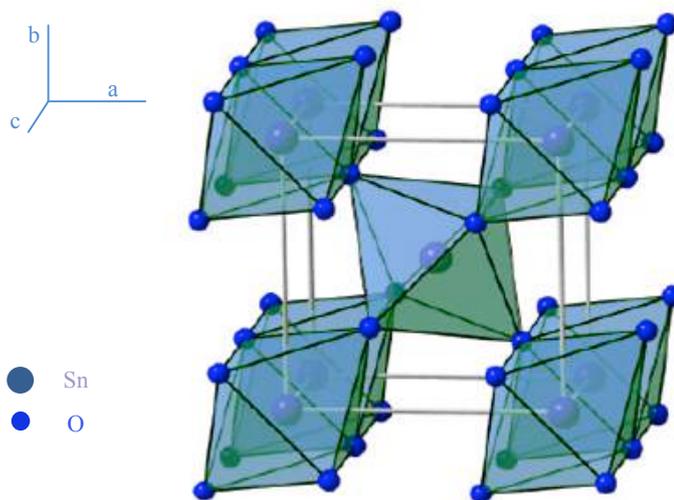


Figura 2.41 Estructura tipo rutilo de la casiterita.

Estos resultados fueron confirmados mediante medidas de magnetización frente al campo magnético aplicado a temperaturas crecientes (5, 10 y 20K), llevadas a cabo para este pigmento. A primera vista, las curvas de magnetización obtenidas (Figura 2.42) son características de sustancias paramagnéticas o superparamagnéticas. No obstante, una observación más detallada de la región de bajo campo, puso de manifiesto la existencia de una

cierta remanencia en las curvas correspondientes a las temperaturas más altas, que podía haber sido originada durante la medida llevada a cabo a 5K y que sería indicativa de la existencia de especies ferromagnéticas. Este comportamiento podría explicarse por la presencia de nanopartículas de CrO_2 . Además, es importante hacer notar que dichas curvas se alejaban bastante de las que cabría esperar si todo el cromo estuviera en forma de Cr(IV) (Figura 2.42). Por tanto, se puede afirmar la existencia de otras especies de cromo, que necesariamente deben ser de Cr(III) de acuerdo con los análisis anteriormente presentados.

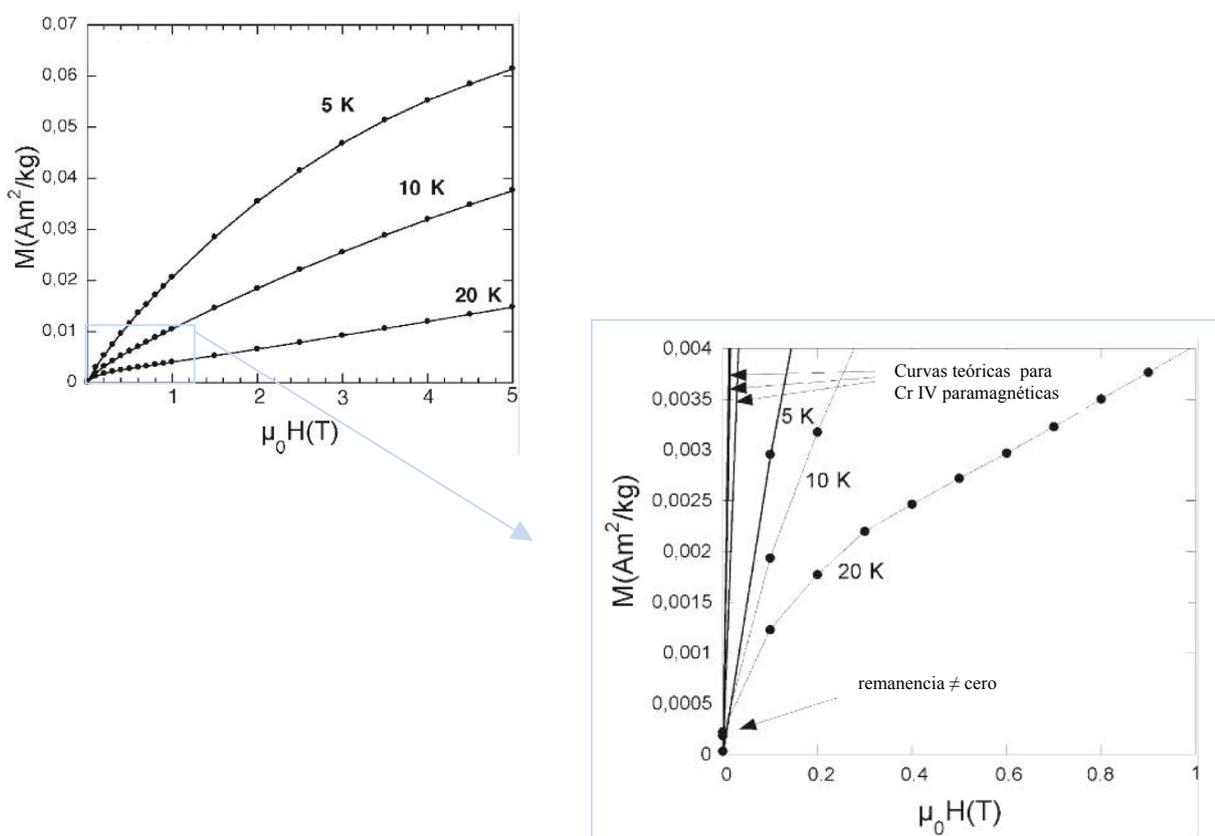


Figura 2.42 Magnetización del pigmento óptimo de Cr-casiterita en función del campo aplicado a diferentes temperaturas. La región correspondiente a los valores de campo bajo ha sido ampliada para una mejor observación. Las líneas continuas representan el comportamiento teórico esperado si todo el cromo presente en la muestra estuviera en forma de Cr(IV) paramagnético.

Con el objetivo de obtener información sobre las posibles especies de Cr(III) también se analizó este pigmento mediante espectroscopía ESR. El espectro obtenido (Figura 2.43) consistía en una única señal ancha con $g = 1.98$, que ha sido atribuida a especies de Cr(III) sometidas a una fuerte interacción [70], excluyendo, por tanto, la presencia de iones Cr(III) dispersos en la red de casiterita. La posibilidad de que estos cationes Cr(III) estén formando Cr_2O_3 másico también hay que descartarla pues el espectro ESR obtenido para el pigmento

presentaba importantes discrepancias con el reportado para dicho óxido [18]. Por tanto, consideramos que estas especies consisten en agregados de iones Cr(III) en los que la distancia Cr-O, según los datos obtenidos del ajuste de los datos EXAFS (1.95 Å), es muy similar a la correspondiente al óxido de Cr₂O₃ (1.96Å). Estas especies de Cr(III) podrían estar localizadas en la superficie de los granos del pigmento de acuerdo con la relación Cr/Sn obtenida a partir del espectro XPS.

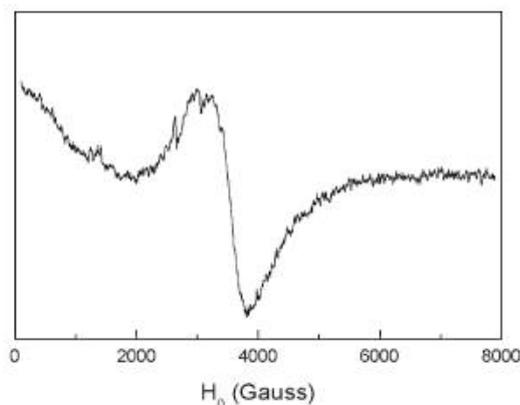


Figura 2.43 Espectro ESR registrado a 300K para el pigmento óptimo de Cr-casiterita.

En conclusión, el pigmento de cromo-casiterita contiene diversas especies de cromo:

- Agregados de Cr(III) con una distancia de enlace Cr-O similar a la del Cr₂O₃.
- Cationes Cr(IV) disueltos en la red de la casiterita.
- Nanopartículas de CrO₂.

Hay que hacer notar que la presencia de las dos primeras especies ya había sido sugerida por diversos autores [43,45]. Sin embargo, en este trabajo se han detectado por primera vez especies de CrO₂ las cuales, junto con los cationes Cr(IV) disueltos, deben tener una influencia importante sobre el color violeta observado, ya que la calcinación de la muestra CrC4 a 1300°C en atmósfera inerte (corriente de nitrógeno), llevada a cabo con objeto de impedir la oxidación del Cr(III) de partida a Cr(IV), dio lugar a un producto que presentaba el color verde característico del Cr₂O₃. Por tanto, como consecuencia de este análisis también podemos concluir que la banda de absorción que presenta este pigmento a ≈ 560 nm, principal responsable del color, sería debida fundamentalmente al Cr(IV) octaédrico (probablemente a la transición $^3T_{1g} \rightarrow ^3T_{2g}$ [71]), mientras que el hombro a ≈ 700 nm podría ser debido a la transición $^4A_{2g} \rightarrow ^2T_{1g}$ prohibida por espín de Cr(III), de acuerdo con atribuciones previas [45].

2.3.2.2. Pigmento de cromo-malayaita (Cr-CaSnSiO₅)

La relación molar cromóforo/matriz medida en la superficie para este pigmento a partir de los picos Cr2p y Sn3d del espectro XPS era ligeramente superior (0.064) a la obtenida mediante fluorescencia de rayos X (0.044), lo que parece indicar que las capas más externas de los granos del pigmento podrían estar ligeramente enriquecidas en cromo. No obstante, la comparación de los parámetros cristalográficos medidos para el pigmento óptimo de Cr-malayaita (muestra CrM5 calcinada a 1300°C) con los de un blanco sin dopar puso de manifiesto una contracción de la celdilla unidad de la malayaita (Tabla 2.13) que evidencia claramente la formación de una disolución sólida, confirmando los resultados previamente publicados por diversos autores [36-41].

Tabla 2. 13 Parámetros de celdilla medidos para el pigmento óptimo de Cr-malayaita y para un blanco de malayaita sin dopar, y relaciones molares Cr/Sn obtenidas mediante fluorescencia de rayos X (XRF) y espectroscopia XPS para dicho pigmento.

	Relación molar Cr/Sn (XRF)	Relación molar Cr/Sn (XPS)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Blanco	-	-	7.159 (1)	8.902 (1)	6.675 (1)
CrM5 1300°C	0.044	0.064	7.153 (1)	8.896 (2)	6.672 (2)

Con objeto de establecer de forma más precisa la localización de los cationes cromo en la estructura de la malayaita [72], la cual presenta tres sitios cristalográficos posibles (tetraedros de Si, octaedros de Sn y poliedros irregulares de Ca heptacoordinado) (Figura 2.44), se procedió previamente a determinar el estado de oxidación de este cromóforo, el cual, como se ha mencionado anteriormente, es aun materia de controversia.

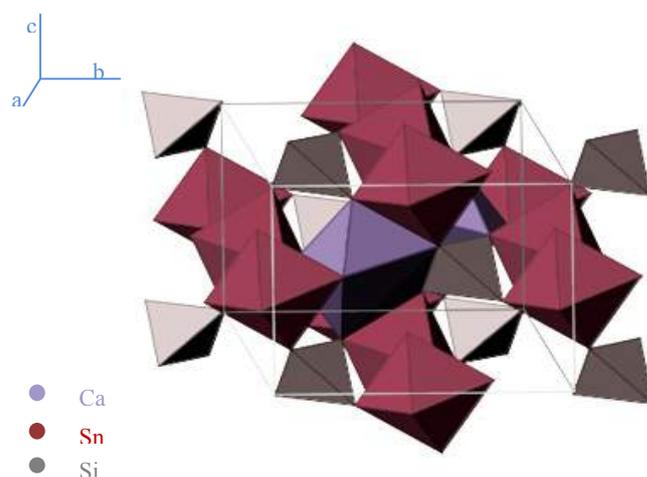


Figura 2.44 Estructura de la malayaita.

Una primera información sobre este aspecto se obtuvo a partir de la energía de enlace (577.1 eV) del pico $\text{Cr}2p_{3/2}$ del espectro XPS (Figura 2.45), la cual reveló que este pigmento contiene especies de Cr(III) y/o Cr(IV) , (pues, como se ha mencionado anteriormente, esta técnica no permite distinguir entre ambos estados de oxidación), y descartó la presencia de cromo en estados de oxidación mayores. Por tanto, teniendo en cuenta la contracción de celdilla detectada, la sustitución de iones Si(IV) por los iones de cromo debe ser descartada dado que el radio de los iones Cr(III) , (0.62 Å) y Cr(IV) (0.44 Å, en coordinación tetraédrica) es mayor que el del Si (0.26 Å). Por tanto, sólo quedarían dos sitios posibles; los del Sn(IV) o los del Ca(II) , cuyos radios iónicos son mayores (0.69 Å y 1.07 Å, respectivamente) que los de Cr(IV) en coordinación octaédrica (0.55 Å) [59].

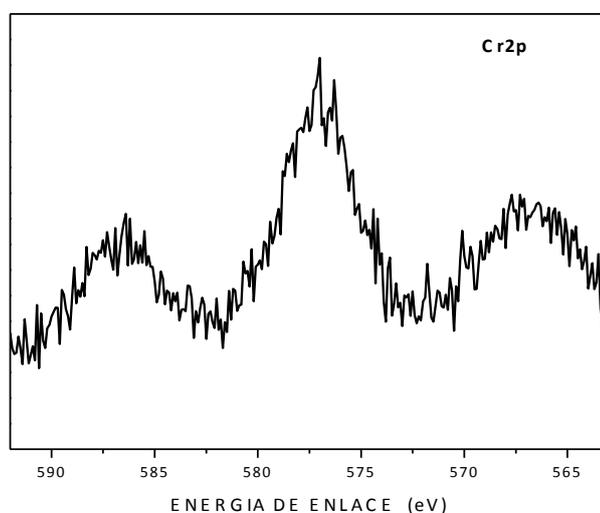


Figura 2.45 Espectro XPS para la muestra CrM5 calcinada a 1300°C .

Los resultados obtenidos mediante espectroscopia XPS sobre el estado de oxidación del cromóforo fueron confirmados por el análisis del espectro XANES del pigmento en el umbral K del cromo (Figura 2.40) en el que se detectó que la posición del umbral de absorción era similar a la observada para el pigmento de casiterita, y, por tanto, consistente con un estado de oxidación (III) o (IV). Por otra parte, en dicho espectro no se observó el prepico a 5594 eV, característico del cromo en sitios cristalográficos no centrosimétricos lo que descartaría la sustitución no sólo del Si tetraédrico, de acuerdo con la contracción de celdilla observada, sino del Ca , dado que el poliedro de coordinación de Ca(II) en la

malayaita es muy irregular [72], y no presenta centro de inversión. Por tanto, quedarían los sitios octaédricos del Sn como los únicos que pueden ocupar las especies de cromo en la red de malayaita, lo cual fue posteriormente confirmado a partir del análisis de las oscilaciones EXAFS registradas para este pigmento. Así, el mejor ajuste de los datos se consiguió para una distancia Cr-O en primera esfera de coordinación de 2.007 Å, la cual es ligeramente menor a la del enlace Sn-O (2.042 Å) en la red de malayaita y muy diferente a la del Si-O (1.64 Å) y Ca-O (2.48 Å) (Figura 2.44).

Las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura llevadas a cabo para este pigmento permitieron clarificar el estado de oxidación del cromo. Así, el valor del momento magnético efectivo por ion cromo obtenido ($2.36 \mu_B$) a partir de la curva de susceptibilidad (Figura 2.46) era mucho más parecido al valor teórico del Cr(IV) ($2.82 \mu_B$) que al del Cr(III) ($3.87 \mu_B$) [73], indicando que el estado de oxidación de cromo más probable en este pigmento es el tetravalente. Por otra parte, la curva obtenida presentaba un comportamiento típico de la ley de Curie, indicando que las especies Cr(IV) paramagnéticas se encuentran dispersas en la red de casiterita, lo cual estaría de acuerdo con la ausencia de remanencia en las medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado (Figura 2.47). Hay que mencionar que a partir de estos resultados, Costa y col. [71] han podido asignar sin ambigüedad la banda a ≈ 560 nm del espectro visible de este pigmento (Figura 2.19) responsable de su color rosa, a la transición ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ de Cr(IV) en coordinación octaédrica.

Por tanto, puede concluirse que el pigmento de Cr-malayaita contiene mayoritariamente iones Cr(IV) dispersos en la red de malayaita ocupando fundamentalmente las posiciones del Sn(IV), lo cual contrasta con afirmaciones previas según las cuales los iones Cr(IV) ocuparían los huecos tetraédricos de Si [39]. Hay que mencionar que Cruciani y col. [74] han estudiado recientemente el estado de oxidación y la localización de los iones Cr en el pigmento de Cr-malayaita mediante técnicas de difracción de rayos X y de neutrones, usando muestras preparadas por el método cerámico tradicional. Estos autores han confirmado nuestros resultados atribuyendo el color rosa en estos pigmentos a Cr(IV) octaédrico, aunque también detectaron la presencia de una pequeña cantidad de Cr(III) octaédrico y de Cr(IV) tetraédrico que no son deseables, ya que las bandas de absorción de esta última especie se localizan en la región del infrarrojo cercano y por tanto no influyen en el color. Este comportamiento supone una prueba adicional de las ventajas del método

desarrollado en este trabajo para la síntesis del pigmento de Cr-malayaita frente al método cerámico tradicional.

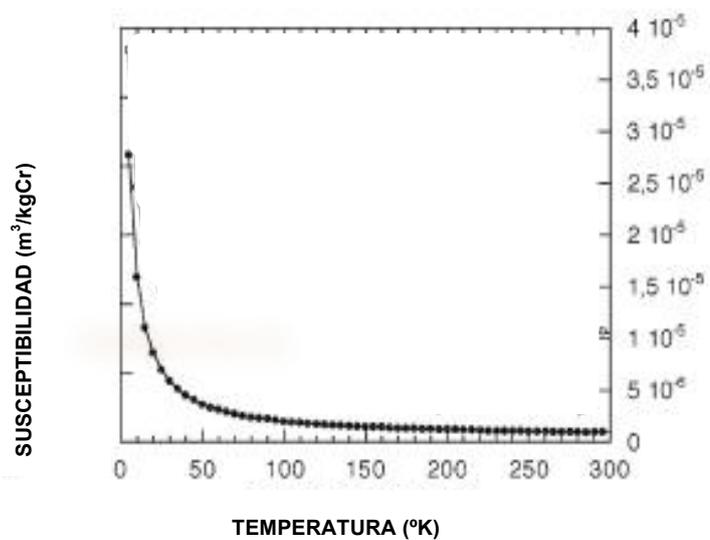


Figura 2.46 Susceptibilidad magnética medida en función de la temperatura para la muestra del pigmento óptimo de Cr-malayaita.

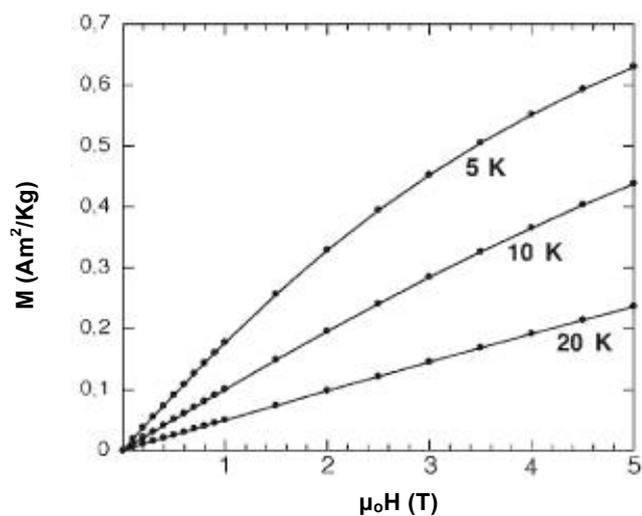


Figura 2.47 Magnetización del pigmento óptimo de Cr-malayaita (muestra CrM5 calcinada a 1300°C) en función del campo aplicado a diferentes temperaturas.

2.3.2.3. Pigmento de cromo-pirocloro ($\text{Cr-Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$)

La relación molar Cr/Y medida a partir de los picos Cr2p e Y3d del espectro XPS registrado para el pigmento óptimo de $\text{Cr-Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (muestra CrP5 calcinada a 1100°C) era muy superior (0.140) a la obtenida mediante XRF (0.044) indicando un claro enriquecimiento de cromo en las capas más externas de las partículas, lo cual estaría de acuerdo con la formación de un pigmento de tipo mordiente. Sin embargo, la medida de los parámetros de celdilla puso claramente de manifiesto la existencia de una disolución sólida de cationes cromo en la red de pirocloro que estaría de acuerdo con los resultados previamente publicados por Pavlov y col. [23], ya que se detectó una disminución progresiva del parámetro a de la celdilla cúbica de esta fase al aumentar la concentración de cromo hasta una relación molar Cr/Y = 0.082 (Tabla 2.14). El aumento posterior de esta magnitud (Cr/Y = 0.186) no dio lugar a un aumento significativo de dicho parámetro por lo que se puede estimar que el límite de solubilidad del Cr en la red de pirocloro debe encontrarse entre 0.082 y 0.186 (relación molar Cr/Y).

Tabla 2. 14 Parámetros de celdilla obtenidos para el pigmento de $\text{Cr-Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ con distinto contenido en cromo. También se incluyen las relaciones Cr/Y medido mediante XRF para estos pigmentos y la obtenida mediante XPS para el pigmento óptimo de pirocloro.

	Relación molar Cr/Y (XRF)	Relación molar Cr/Y (XPS)	a (Å)
Blanco	-	-	10.3783 (4)
CrP2.5 1100°C	0.023	-	10.3640 (5)
CrP5 1100°C	0.044	0.140	10.3553 (4)
CrP10 1100°C	0.082	-	10.3453 (6)
CrP20 1100°C	0.186	-	10.3400 (10)

Al igual que en los casos de los pigmentos de casiterita y malayaita, para este pigmento se observó un pico Cr2p en el espectro XPS cuya energía de enlace (577.1 eV) era consistente con la presencia de cationes Cr(III) y/o Cr(IV). El momento magnético efectivo por ion cromo obtenido a partir de la medida de susceptibilidad magnética en función de la temperatura (Figura 2.48) fue prácticamente idéntico ($2.83 \mu_B$) al valor teórico esperado para el Cr(IV) ($2.82 \mu_B$) [73], lo que nos permitió identificar sin ambigüedad el estado de

oxidación del cromo en este pigmento. Por otra parte, la curva de susceptibilidad registrada presenta una dependencia con la temperatura del tipo Curie (Figura 2.48) característica de un comportamiento ideal paramagnético, consistente con la presencia de iones Cr(IV) aislados.

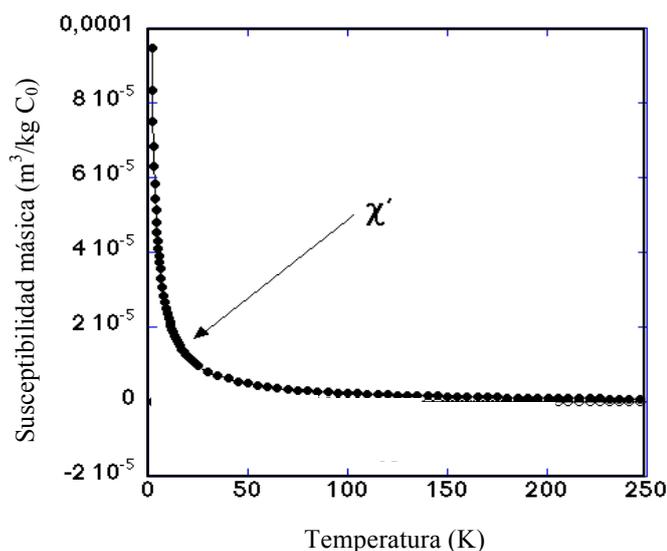


Figura 2.48 Susceptibilidad magnética en función de la temperatura medida para el pigmento óptimo de Cr-pirocloro (muestra CrP5 calcinada a 1100°C).

Para este sistema, no se pudo confirmar la información anterior mediante el análisis de los espectros XANES y EXAFS, el cual no pudo llevarse a cabo de forma adecuada pues los espectros registrados no presentaban calidad suficiente, debido a que gran parte de la radiación X es absorbida en este caso por la matriz por contener ésta elementos de peso atómico elevado (fundamentalmente el Y). No obstante, teniendo en cuenta que el radio iónico de los cationes Cr(IV) en coordinación octaédrica (0.55 Å) es mucho más parecido al del Sn(IV) (0.69 Å) que al del Y(III) (0.104 Å), puede admitirse que los iones Cr(IV) sustituyen al Sn(IV) octaédrico (Figura 2.49). Estos resultados han sido confirmados por Matteucci y col. mediante difracción de neutrones en un trabajo reciente [75], los cuales, a la vista de este resultado, atribuyeron la banda que aparece a 520 nm en su espectro visible (Figura 2.19) a la transición ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ del Cr(IV) octaédrico, también presente en el caso del pigmento Cr-malayaita.

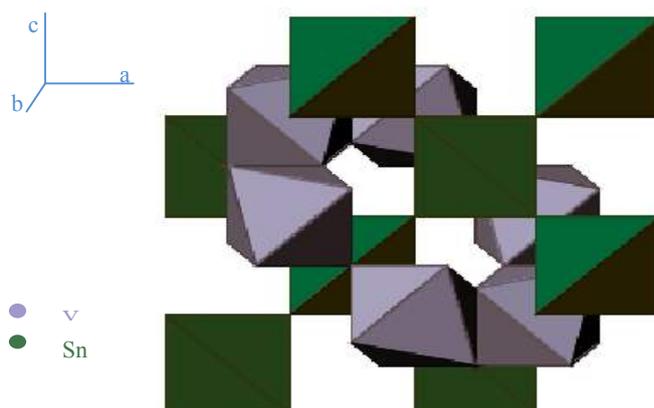


Figura 2.49 Estructura tipo pirocloro del $Y_2Sn_2O_7$.

2.3.2.4. Análisis comparativo de las características cristaloquímicas de los pigmentos basados en cromo

El análisis cristaloquímico de los pigmentos basados en cromo anteriormente presentado permite extraer las siguientes conclusiones:

- El color rosa de los pigmentos de cromo en matrices basadas en óxidos mixtos de base estaño ($CaSnSiO_5$ y $Y_2Sn_2O_7$) es debido a la presencia de especies $Cr(IV)$ disueltas en la red cristalina de la matriz ocupando las posiciones octaédricas del $Sn(IV)$, las cuales originan una banda de absorción en la región verde (centrada entre 510-560 nm) en su espectro visible, atribuida a la transición ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ de dichas especies.
- Mediante la sustitución del entorno octaédrico distorsionado de la malayaita (distancias de enlace Sn-O: 1.9469, 1.9469, 2.0866, 2.0866, 2.0920 y 2.0920 Å; distancia media = 2.042 Å) [72] por el más regular (seis enlaces Sn-O iguales) del pirocloro ($Y_2Sn_2O_7$) en el que la distancia de enlace Sn-O es ligeramente menor (2.0351 Å) [55], no es posible mejorar la tonalidad roja ni la pureza cromática del color rosa asociada al $Cr(IV)$. Hay que mencionar que Crucciani y col. han calculado recientemente el parámetro Δ_o del campo del cristal para el $Cr(IV)$ en muestras de malayaita con distinto contenido en cromo [74] y en la fase pirocloro estudiada [75] a partir de sus espectros ópticos, encontrando que los valores de esta magnitud, y por

tanto de la fuerza del campo cristalino, eran superiores en el caso de la malayita ($20060\text{-}20320\text{ cm}^{-1}$) a los del pirocloro ($19710\text{-}19830\text{ cm}^{-1}$). Este comportamiento sugiere que para mejorar la tonalidad rosa del pigmento de Cr-malayita habría que buscar estructuras huésped en las que fuera posible acomodar iones Cr(IV) en un campo cristalino octaédrico de mayor fuerza que el asociado a la estructura de la malayita.

- Los pigmentos de Cr-casiterita también contienen iones Cr(IV) en disolución sólida con la red de casiterita. Sin embargo, en este pigmento están presentes otras especies adicionales de cromo (pequeñas entidades de CrO_2 y agregados de Cr(III)) que podrían ser responsables del matiz más violáceo de estos pigmentos cuando se compara con los de malayita y pirocloro.

2.3.3. Pigmento de praseodimio-ceria (Pr-CeO_2)

Con objeto de analizar la formación de disoluciones sólidas en este sistema, se midió, en primer lugar, el parámetro a de la celdilla cúbica del CeO_2 para la muestra PrC6 calcinada a 1200°C (relación Pr/Ce = 0.063) (Tabla 2.15), encontrándose un ligero aumento del mismo respecto al de un blanco de CeO_2 , que se encontraba dentro del error experimental. Con la intención de hacer más evidente esta variación, también se midió dicho parámetro para la muestra más concentrada en Pr (PrC9 calcinada a 1200°C , relación Pr/Ce = 0.091) observándose una ligera contracción de celdilla que también estaba dentro del error experimental (Tabla 2.15). Estas pequeñas variaciones podrían ser debidas a la similitud entre los valores de los radios iónicos de los cationes Ce y Pr [59], por lo que no se descartaría la existencia de una disolución sólida en este pigmento, la cual pudo ser confirmada mediante el estudio de la evolución térmica de una mezcla de CeO_2 y Pr_6O_{11} con la estequiometría del pigmento con mayor contenido en Pr (TPrC9). Así, en los difractogramas registrados para esta mezcla calcinada a temperaturas crecientes (Figura 2.50), se observó que los picos de difracción de la fase del óxido de praseodimio (Pr_6O_{11}) desaparecían a 1200°C , siendo esta la temperatura requerida para el desarrollo del color rojo, lo cual indica que dicho color está asociado a la formación de una disolución sólida. De acuerdo con estos resultados, la relación molar Pr/Ce (0.11), obtenida a partir de los picos Pr3d y Ce3d del espectro XPS registrado para la muestra PrC9 calcinada a 1200°C fue similar a la relación másica (0.091).

Tabla 2.15 Parámetros de celdilla medidos para los pigmentos Pr-CeO₂ y para un blanco de ceria sin dopar y relaciones molares Pr/Ce obtenidas mediante fluorescencia de rayos X (XRF) y espectroscopia XPS.

	Relación molar Pr/Ce (XRF)	Relación molar Pr/Ce (XPS)	a (Å)
Blanco CeO ₂	-	-	5.4143 (5)
PrC61200°C	0.063	-	5.4147 (5)
PrC91200°C	0.091	0.11	5.4135 (5)

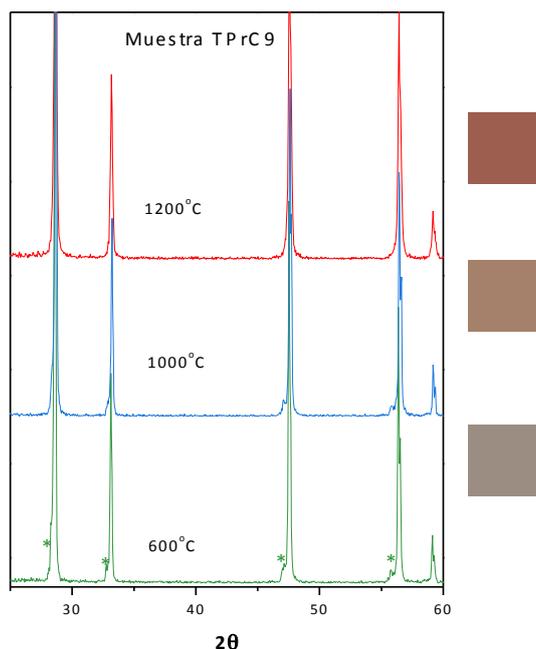


Figura 2.50 Difractogramas para una muestra preparada mediante el método cerámico tradicional calcinada a distintas temperaturas. Los picos correspondientes a la fase Pr₆O₁₁ se han marcado con asterisco.

Quedaría, por tanto, por explicar la variación anómala de los parámetros de celdilla al aumentar la cantidad de Pr (aumento de a para una relación Pr/Ce = 0.06 y disminución de a para Pr/Ce = 0.09), aspecto que será abordado más adelante una vez analizado el estado de oxidación del praseodimio en estos pigmentos. Con este objetivo, se analizó en primer lugar el espectro XPS del pigmento óptimo. Hay que indicar que los picos Pr3d del espectro XPS del Pr(III) y del Pr(IV) presentan una estructura y una energía de enlace muy similares. Sin embargo, es bien conocido que el espectro de los cationes Pr(IV) presenta también un pico adicional a 980 eV [26] que no se observó para nuestro pigmento (Figura 2.51) por lo que puede asumirse que, al menos la superficie de las partículas de este pigmento, sólo contiene Pr trivalente.

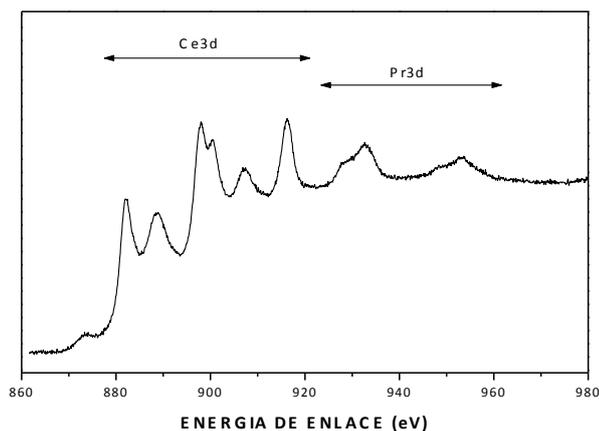


Figura 2.51 Espectro XPS para la muestra PrC6 calcinada a 600°C.

El análisis adicional de estos pigmentos mediante espectroscopia XANES proporcionó mayor información sobre el estado de oxidación del Pr. En la Figura 2.52 se muestran los espectros XANES en el umbral L_{III} de Pr registrados para pigmentos de Pr-ceria obtenidos en distintas condiciones (muestra PrC6 calcinada a 600°C y a 1200°C, y muestra PrC9 calcinada a 1200°C) junto con los correspondientes a las referencias de praseodimio trivalente (acetato de Pr(III)) y tetravalente (Pr_6O_{11}) seleccionadas.

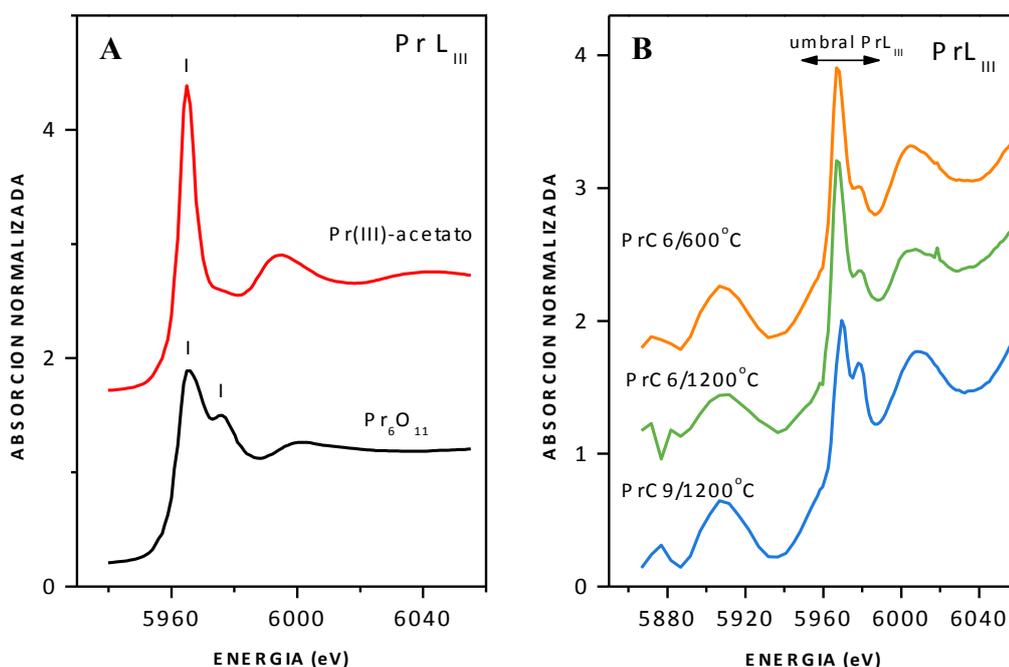


Figura 2.52 Espectros XANES en el umbral L_{III} de Pr para las muestras de referencia acetato de Pr (III) y Pr_6O_{11} (A) y para las muestras PrC6 y PrC9 calcinadas a distintas temperaturas (B).

En primer lugar, hay que hacer notar que el espectro correspondiente a la referencia del Pr(III) presenta un único pico a 5966.4 eV [76], mientras que el del Pr_6O_{11} presenta dos picos a 5965.9 y 5977eV, siendo este doblete característico de la presencia de especies Pr(IV) [76, 77]. Por tanto, aunque la referencia de Pr(IV) contiene una importante cantidad (33.3%) de Pr(III) además del Pr(IV) mayoritario (66.6 %), el segundo pico es una indicación clara de la presencia de Pr(IV). Como puede observarse en la Figura 2.52b, el espectro XANES del pigmento óptimo (muestra Pr/Ce = 0.06 calcinada a 600°C) mostraba claramente el doblete característico de Pr(IV), si bien la intensidad del segundo pico era inferior a la correspondiente al Pr_6O_{11} de referencia, indicando que este pigmento contiene una mezcla de Pr(III) y Pr(IV) con una proporción Pr(IV)/Pr(III) menor que la correspondiente a dicho óxido (2/1). Al aumentar la temperatura de calcinación de esta muestra a 1200°C, se detectó un aumento de la intensidad del pico de Pr (IV) indicando un aumento de la proporción Pr(IV)/Pr(III). El aumento de la relación Pr/Ce nominal, dio lugar a un comportamiento similar. Estos resultados son coherentes con la ligera variación de los parámetros de celdilla unidad (Figura 2.53) observados (Tabla 2.15). Así, teniendo en cuenta que el radio iónico del Ce(IV) (0.92Å) es menor que el del Pr(III) (1.013Å) y mayor que el del Pr(IV) (0.90Å), el efecto que produciría cada uno de estos cationes de Pr sobre los parámetros de la celdilla unidad al formar la disolución sólida es contrapuesto, por lo que, en nuestro caso, la variación neta de estos parámetros debe ser muy pequeña ya que todas las muestras analizadas contienen una mezcla de Pr(III) y Pr(IV). Este mismo argumento permite explicar la ligera contracción de celdilla detectada para la muestra más concentrada (PrC9 calcinada a 1200°C), pues ésta presenta una proporción relativa Pr(IV)/Pr(III) mayor que la muestra más diluida en Pr (PrC6, 1200°C) para la cual se observó una expansión de celdilla.

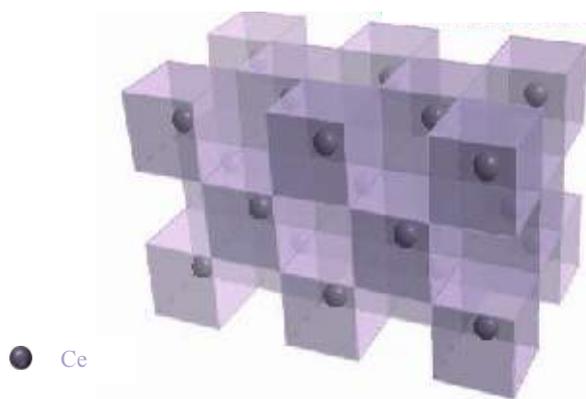


Figura 2.53 Estructura tipo fluorita del CeO_2 .

Estas variaciones detectadas en la proporción Pr(IV)/Pr(III) en función de la temperatura de calcinación y el contenido en Pr, también serían la causa de las variaciones de tonalidad del color rojo observadas para este pigmento en función de las condiciones de preparación (Tabla 2.10 y Figura 2.31).

CAPÍTULO 3: CONCLUSIONES GENERALES

CONCLUSIONES GENERALES

1. Se ha desarrollado un método de síntesis de pigmentos cerámicos de diferente composición y estructura cristalina ($\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$, Cr-SnO_2 , Cr-CaSnSiO_5 , $\text{Cr-Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ y Pr-CeO_2) y con color rojizo de tonalidad rosa o anaranjada, basado en la pirólisis (a 600°C) de aerosoles líquidos generados a partir de disoluciones acuosas de las sales metálicas apropiadas. Este proceso produce sólidos amorfos, los cuales desarrollan las fases cristalinas de interés y el color deseado cuando se someten a un tratamiento térmico posterior.
2. Para todos los sistemas estudiados, este método de síntesis conlleva una disminución importante de la temperatura de calcinación con respecto a la requerida por el método tradicional y/o la eliminación del uso de fundentes, lo cual representa una importante ventaja del método propuesto desde el punto de vista económico y medioambiental. Este comportamiento es atribuido al alto grado de homogeneidad química de las partículas producidas mediante pirólisis que favorece el proceso de difusión necesario para la formación de las fases cristalinas y el desarrollo del color.
3. Los sólidos resultantes del proceso de pirólisis están constituidos por partículas esféricas con un tamaño máximo $\approx 10 \mu\text{m}$. Esta morfología se mantiene después del tratamiento térmico posterior en el caso de los pigmentos de $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$, Pr-CeO_2 y $\text{Cr-Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, mientras que en los pigmentos de Cr-SnO_2 y Cr-SnCaSiO_5 se produce un proceso de sinterización, como consecuencia de la menor temperatura de fusión de estas fases, que conduce a la formación de partículas irregulares. No obstante, el tamaño de grano se mantiene en el rango en que los pigmentos desarrollan sus características óptimas ($<10 \mu\text{m}$) sin requerir tratamiento mecánico, lo cual constituye una ventaja económica adicional del método aquí propuesto.
4. Los pigmentos de $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$ preparados mediante pirólisis de aerosoles desarrollan una tonalidad rosa, principalmente debida a especies de Mn(III) incorporadas a la red de corindón en disolución sólida, que sólo es perceptible tras ser estos sometidos a un proceso de lavado con HCl para eliminar especies residuales de manganeso. Estos

cationes de Mn(III) se encuentran agrupados en forma de pares en la red huésped. La cantidad máxima de Mn que puede ser incorporada a la red de corindón mediante este método es inferior al contenido en este catión de los pigmentos comerciales, lo que justifica el color más intenso de estos últimos. Este comportamiento es atribuido al uso de fundentes para la síntesis de los pigmentos comerciales, los cuales generan una fase líquida durante el tratamiento térmico que favorece el proceso de difusión requerido para la formación de la disolución sólida.

5. El pigmento de Pr-CeO₂ desarrolla una tonalidad roja-anaranjada intensa y atractiva, la cual está originada por una mezcla de cationes de Pr(III) y Pr(IV) disueltos en la red de ceria. La proporción Pr(IV)/Pr(III) aumenta con el contenido en Pr y con la temperatura de calcinación, dando lugar a variaciones de tonalidad. Esta limitada estabilidad térmica podría causar inconvenientes para su aplicación en la decoración de materiales cerámicos.
6. Los pigmentos basados en cromo desarrollan coloraciones de matiz rosáceo en todas las estructuras estudiadas, las cuales están principalmente asociadas a la formación de disoluciones sólidas de cationes Cr(IV) en la matriz huésped (Cr-SnO₂, Cr-CaSnSiO₅ y Cr-Y₂Sn₂O₇) los cuales están localizados en las posiciones octaédricas de los cationes Sn(IV), y son responsables de una banda de absorción centrada en la región verde del espectro visible.
7. Los pigmentos de Cr-casiterita contienen, además, especies de cromo adicionales (pequeñas entidades de CrO₂ y agregados de iones Cr(III)) que podrían ser responsables del matiz más violáceo de estos pigmentos cuando se compara con los de malayaita y pirocloro. No obstante, los diferentes valores de la distancia de enlace Cr-O en las diferentes estructuras conllevarían una diferente intensidad del campo cristalino alrededor de los cationes Cr(IV), lo cual también contribuiría a dichas variaciones de matiz.
8. De los pigmentos basados en cromo preparados, el que desarrolla una coloración rosa más intensa y de tonalidad más rojiza es el de malayaita (con un 4.4% molar de iones cromo). Las características cromáticas de este pigmento son además superiores a las de los pigmentos comerciales de este mismo sistema, los cuales contienen una

cantidad muy superior de cromo (7.8%), constituyendo este hecho una ventaja adicional importante de la aplicación del método de pirólisis de aerosoles a la síntesis de este pigmento, desde el punto de vista económico y medioambiental.

CAPÍTULO 4: BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. P. Escribano, J. Carda, E. Cordoncillo, “Esmaltes y Pigmentos Cerámicos”, Enciclopedia Cerámica, Tomo I, Faenza Editrice Ibérica, S.L., Castellón, 2001. 1a. página 206. 1b. página 212. 1c. página 248.
2. F. H. Norton, “Cerámica Fina” Ediciones Omega S,A. Barcelona, 1988. Página 212.
3. P. Tartaj, C. J. Serna, J. Soria, M. Ocaña, J. Mater. **13**, 413 (1998).
4. P. Tartaj, T. González-Carreño, C. J. Serna y M. Ocaña, J. Sol. State. Chem. **128**, 102-108 (1997).
5. T. Demiray, D. K. Nath, F. A. Hummel, J. Am. Ceram. Soc., **53 (1)**, 1 (1970).
6. “DCMA Classification and Chemical Description of the Mixed Metal Oxide Inorganic Colored Pigments”, 2ª ed, Metal Oxides and Ceramics Colors Subcomité. Dry Color Manufacturer’s Assn, Washington DC (1982).
7. P. Escribano, J. Carda, E. Cordoncillo, “Esmaltes y Pigmentos Cerámicos”, Enciclopedia Cerámica, Tomo II, Faenza Editrice Ibérica, S.L., Castellón, 2001. Página 131.
8. R. A. Eppler, Journal of The American Society **53 (8)**, 457 (1970).
9. G. Monrós, J. Carda, M. A. Tena y P. Escribano, Journal of the European Ceramic Society **11**, 77-86 (1993).
10. R. A. Eppler, Ceramic Bulletin **66 (11)**, 1600 (1987).
11. C. F. Bohren, D. R. Huffman, “Absorption and scattering of light by small particles”, John Wiley and Sons, 1983. Página 57.
12. G. Monrós, J. Carda, M. A. Tena, P. Escribano, J. Alarcón, Br. Ceram. Trans. J. **90**, 157 (1991).
13. G. Monrós, J. Carda, M. A. Tena, P. Escribano, V. Cantavella, J. Alarcón, Mat. Res. Bull. **27**, 753 (1992).
14. M. P. Pechini, Patente N°: US3330697 julio 11 (1967).
15. A. Garcia, M. Llusar, S. Sorli, J. Calbo, M.A. Tena, G. Monrós, Journal of the European Ceramic Society, **23 (11)**, 1829 (2003).
16. A. Garcia, M. Llusar, J. Badenes, M.A. Tena, G. Monrós, Journal of sol-gel Science and Technology, **27 (3)**, 267 (2003).
17. P. Tartaj, C. Serna, M. Ocaña, J. Am. Ceram. Soc. **78 (5)**, 1147 (1995).

18. M. Ocaña, A. R. González-Elipe, M. Andrés-Vergés, P. Tartaj, C. J. Serna, V. Orera, *Journal of the European Ceramic Society* **18**, 821 (1998).
19. M. Ocaña, M. Martínez-Gallego, *Colloid Polym Sci.* **275**, 1010 (1997).
20. B. J. Ingebretsen, E. Matijevic, *J. Colloid and Interface Sci.* **100**, 1 (1984).
21. G. L. Messing, S. C. Zhang, G. V. Jayanthi, *J. Am. Ceram. Soc.* **76 (11)**, 2707 (1993).
22. G. Streatfield, *Trans. Br. Ceram. Soc.* **89 (5)**, 177 (1990).
23. R. S. Pavlov, J. B. Carda, V. Blasco, Hohembergerger, *J. Am. Ceram. Soc.* **85 (5)**, 1197 (2002).
24. R. Olazcuaga, A. El Kira, G. Le Flem, P. Maestro, *C. R. Acad. Sc. Paris*, t. **303 (serie II)**, 5 (1986).
25. R. Olazcuaga, G. Le Polles, A. El Kira, G. Le Flem, P. Maestro, *Journal of solid state chemistry* **71**, 570 (1987).
26. M. Y. Sinev, G. W. Grham, L. P. Haak, M. Shelef, *J. Mater. Res.* **11 (8)**, 1960-1971 (1996) f.
27. P. Sulcová, M. Trojan, Z. Solc, *Dyes and pigments* **37**, 65 (1998).
28. F. Bondioli, A. Bonamartini, T. Manfredini, C. Leonelli, R. Bertocello, *Chem. Mater.* **12**, 324 (2000).
29. F. Bondioli, T. Manfredini, *The American Ceramic Society Bulletin* 68-70 february (2000).
30. S. T. Aruna, S. Ghosh, K. C. Patil, *Internacional Journal of Inorganic Materials* **3**, 387 (2001).
31. N. Masó-Carcasés, H. Beltrán, B. Julián, P. Escribano, E. Cordoncillo, *Key Engineering Materials* **206-213**, 2149 (2002).
32. W. Low, J. T. Suss, *Phys. Rev.*, **119**, 132 (1960).
33. D. S. McClure, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2757 (1962).
34. N. Laurance, J. Lamde, *Phys. Rev.*, **132**, 1029 (1963).
35. N. C. Wildblood, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **72**, 31 (1973).
36. L. Tcheichvili, W. A. Weyl, *The glass industry* **44**, 234 (1963).
37. Y. Gohshi, A. Ohtsuka, *Spectrochim. Acta.* **28B**, 179 (1978).
38. P. Escribano, C. Guillem, J. Alarcón, *Ceramic Bull.* **63**, 1492 (1984).
39. A. M. Heyns, P. M. Harden, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 277 (1999).
40. M. Kato, H. Unuma, M. Takahashi, *J. Ceram. Soc. Japan* **108**, 478 (2000).

41. R.S. Pavlov. "Búsqueda, evaluación y desarrollo de nuevos pigmentos cerámicos de tonalidad roja. Estudio de la cristalografía y de las propiedades ópticas de óxidos dopados con cromo" Tesis Doctoral Universidad Jaume I, 2002.
42. J. W. Mellor, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **36**, 16 (1936-1937).
43. P. Escribano, M. C. Guillem, C. Guillem, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* **82**, 208 (1983).
44. F. Ren, S. Ishida, N. Takeuchi, *Ceram. Bull.* **71**, 759 (1992).
45. B. Julián, H. Beltrán, E. Cordoncillo, P. Escribano, J.V. Folgado, M. Vallet-Regí, R.P. del Real, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2694 (2002).
46. J.R. McBride, K.C. Hass, B.D. Poindexter, W.H. Weber, *Appl. Phys.* **76** (4), 2435 (1994).
47. JCPDF N° 10-173. Corindón.
48. JCPDF N° 21-1250. Casiterita.
49. JCPDF N° 25-176. Malayaita.
50. JCPDF N° 20-1418. Pirocloro.
51. JCPDF N° 34-394. Fluorita.
52. CIE, "Recommendations on uniform color spaces, color difference equation, psychometric color terms" Supplement n° 2 of CIE Publ. n°15 (E1-1.31) Bureau de la CIE, Paris, 1971.
53. JCPDF N° 18-803. Espinela Mn.
54. E. Meyer-Simon, H. Mann, A. Ruecker. Patente US 3330678 (1967).
55. R.S. Pavlov, V.B. Marzá y J.B. Carda, *J. Mater. Chem.* **12**, 2825 (2002).
56. R. Olazcuaga, *Pigmentos Rojos con Elementos de Transición o Tierras Raras para Cerámica de Alta Temperatura* Capítulo V, pág. 93-109, Publicado en "Nuevos Pigmentos y Tecnologías de Esmaltes y Pigmentos Cerámicos". J. Carda, J. Alarcón y J. Rincón eds. Coeditan: Sociedad Española de Cerámica y Vidrio y Faenza Editrice Ibérica S.A., Castellón España, 1992.
57. G. George, P. Prabhakar Rao, M. Lakshminpathi Reddy, *Chemistry Letters*, **35** (12), 1412 (2006).
58. N. Masó, H. Beltrán, R. Muñoz, B. Julián, J.B. Carda, P. Escribano, E. Cordoncillo, *J. Am. Ceram. Soc.* **86** (3) 425 (2003).
59. R. D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta Cryst.* **B25**, 925 (1969).
60. V. di Castro, G. J. Polzonetti, *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **48**, 117 (1989).
61. D. E. Cox, A. R. Moodenbaugh, A. W. Sleight, H. Y. Chen, *National Bureau of Standards* **567**, 189 (1980).

62. S. I. Zabinski, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, M. J. Eller, *Phys. Rev. B*, **52**, 2995 (1995).
63. E. N. Maslen, V. A. Streltsov, *Acta Cryst. B*, **49**, 973 (1993).
64. S.C. York, M.W. Abee, D.F. Cox, *Surf. Sci.* **437**, 386 (1999).
65. S. L. Hou, R. W. Summitt, R. F. Tucker, *Phys Rev*, 154 (1967).
66. D. P. Sujatha, H. D. Gafney, V. Petricevic, R. R. Alfano, D. He, K. E. Miyano, *Chem Mater* **12**, 1378 (2000).
67. Y. G. Choi, K. H. Kim, Y. S. Han, J. Heo, *Chem Phys Letters*, 329 (2000).
68. W. H. Cloud, D. S. Schreiber, K. R. Babcock, *Journal of applied Physics* **33**, 1193 (1962).
69. M. Klementova, M. Riedler, Z. Weiss, *International Journal of Inorganic Materials* **45**, 155 (2000).
70. G. Little Flower, M. Srinivasa Reddy, G. Sahaya Baskaran, N. Veeraiah, *Optical Material* **30**, 357 (2007).
71. G. Costa, M. J. Ribeiro, J. A. Labrincha, M. Dondi, F. Matteucci, G. Cruciani, *Dyes and Pigments* **78**, 157 (2008).
72. J. B. Higgins, F. K. Ross., *American Mineralogist* **62**, 801 (1977).
73. D. H. Martin. *Magnetism in solids*; p. 205. MIT Press, Cambridge, M.A. (1967).
74. G. Cruciani, M. Dondi, M. Ardit, T.S. Lyubenova, J.B. Carda, F. Matteucci, A.L. Costa, *Materials Research Bulletin* **44**, 1778 (2009).
75. F. Matteucci, G. Cruciani, M. Dondi, G. Baldi, A. Barzanti, *Acta Materialia* **55**, 2229 (2007).
76. A. Bianconi, *Phys. Rev.* **B 35**, 806 (1987).
77. E. Alleno, *Physica B* 259-261, 530 (1999).

CAPÍTULO 5: PUBLICACIONES

5.1. LISTADO DE PUBLICACIONES

1. *Aerosol-derived Mn-doped Al₂O₃ pink pigments prepared in the absence of fluxes.* E.López-Navarrete, M.Ocaña. *Dyes and Pigments* 61, 279-286 (2004).
2. *Chemical state and distribution of Mn ions in Mn-doped α -Al₂O₃ solid solutions prepared in the absence and the presence of fluxes.* E.López-Navarrete, A. Caballero, A. R. González-Elipe, M.Ocaña. *Journal of the European Ceramic Society* 24, 3057-3062 (2004).
3. *Non-conventional synthesis of Cr-doped SnO₂ pigments.* E.López-Navarrete, A. R. González-Elipe, M.Ocaña. *Ceramics Internacional* 29, 385-392 (2003).
4. *A simple procedure for the preparation of Cr-doped sphene pigments in the absence of fluxes.* E.López-Navarrete, M.Ocaña. *Journal of the European Ceramic Society* 22, 353-359 (2002).
5. *Oxidation state and localization of chromium ions in Cr-doped cassiterite and Cr-doped malayaite.* E.López-Navarrete, A. Caballero, V.M. Orera, F.J.Lázaro, M.Ocaña. *Acta Materialia* 51, 2371-2381 (2003).
6. *Preparation through Aerosols of Cr-doped Y₂Sn₂O₇ (Pyroclhore) Red-Shade Pigments and determination of the Cr Oxidation State.* E.López-Navarrete, V. M. Orera, J.B. Carda, M.Ocaña. *Journal of American Ceramic Society*, 87 (2), 2108-2113 (2004).
7. *Low temperature preparation and structural characterization of Pr-doped ceria solid solutions.* E.López-Navarrete, A. Caballero, A. R. González-Elipe, M.Ocaña. *J.Mater. Res.* 17 (4), 797-804 (2002).

5.2. PUBLICACIONES

