

Síntesis y Caracterización de Pigmentos Inorgánicos Azules $\text{CoAl}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$ y $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$ por Combustión en Solución

Synthesis and Characterization of Inorganic Blue Pigments $\text{CoAl}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$ and $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$ by Solution Combustion

Edgar Andrés Chavarriaga Miranda¹, Alex Arbey Lopera Sepúlveda¹, Juan Fernando Montoya Carvajal², Stiven Villada-Gil³, Oscar Jaime Restrepo Baena¹

¹*Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, Medellín, Colombia.*

²*Grupo CIBLA, Facultad de Ingeniería, Corporación Universitaria Lasallista, Caldas – Antioquia, Colombia.*

³*Facultad de Ciencias Básicas, Sociales y Humanas, Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid, Medellín, Colombia.*

eachavar@unal.edu.co, aalopera.ls@gmail.com, jfmont0@gmail.com
svillada@elpoli.edu.co, ojrestre@unal.edu.co

Resumen— Los pigmentos inorgánicos azules con estructura espinela $\text{CoAl}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$ y $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$ se sintetizaron por el método de síntesis de combustión en solución usando glicina como combustible. La estructura cristalina de los polvos sintetizados fue determinada por el método de difracción de rayos X (DRX), el cual mostró la formación de la estructura espinela. La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEBEC) permitió observar que los polvos presentaron porosidad con partículas aglomeradas. La espectroscopía de reflectancia difusa visible mostró bandas de absorción asociadas al Co^{2+} en coordinación tetraédrica. Finalmente, se concluye que la síntesis de combustión en solución permite obtener pigmentos inorgánicos que pueden ser usados en la fabricación de pinturas arquitectónicas.

Palabras clave— Color, espinela, pigmento cerámico, nanopartículas, síntesis de combustión en solución.

Abstract— Inorganic blue pigments with spinel structure $\text{CoAl}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$ and $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$ were synthesized by solution combustion synthesis (SCS) using glycine as a fuel. The powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), which showed the formation of the spinel structures. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) was also used, and the images of microstructure showed the formation of powders with porosity and with agglomeration of the particles. The diffuse reflectance VIS spectroscopy in the range 380 nm to 750 nm showed absorption bands associated with the absorption of Co^{2+} in tetrahedral coordination. We conclude that the solution combustion method allows obtaining inorganic pigments which can be used to make architectural paints.

Keywords —Color, inorganic pigment, nanoparticles, solution combustion, spinel.

I. INTRODUCCIÓN

Los pigmentos inorgánicos son sustancias químicas que se utilizan en la industria o en el arte para dar la coloración a otros cuerpos usando un proceso de dispersión de sus partículas, ya sea en un proceso de coloración en masa, o en forma de recubrimientos superficiales, en aplicaciones decorativas, de protección química para aumentar el ciclo de vida de un producto o para obtener una propiedad determinada como en el caso de los pigmentos magnéticos o fotoluminiscentes [1]. Por tal razón, los pigmentos deben poseer unas características fisicoquímicas determinadas de acuerdo a su aplicación, entre las cuales se encuentran que sean estables a altas temperaturas cuando son usados en aplicaciones de cerámica tradicional, además deben tener una buena resistencia química con los compuestos en los que interfiere [2,3].

Las espinelas son estructuras con fórmula química AB_2O_4 , en la cual hay 64 sitios tetraédricos y 32 sitios octaédricos, de los cuales solo 8 sitios tetraédricos y 16 sitios octaédricos son ocupados por los cationes A^{2+} y B^{3+} , respectivamente, en las espinelas de tipo 2-3 [4,5]. Actualmente, existe un gran interés por encontrar una disminución en las concentraciones de metales de transición, los cuales se encuentran presentes en las estructuras espinelas para dar la coloración en los pigmentos, esto se debe a las restricciones que presentan los dopajes con : Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{2+} , Cr^{3+} [6–8] también se

encuentra un interés por usar métodos de síntesis alternativos al método de reacción en estado sólido que permitan obtener las estructuras deseadas con un menor consumo energético. Varios métodos han sido usados para obtener pigmentos inorgánicos con bajas concentraciones de los cationes cromóforos tradicionales, entre los cuales se pueden resaltar los siguientes: pigmentos azules con composiciones $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ fueron obtenidos por el método del precursor polimérico [9], pigmentos azules $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ se sintetizaron por combustión en solución asistida por microondas [10], pigmentos amarillos $(\text{Ni},\text{Mg})\text{Ti}_2\text{O}_5$ sintetizados por el método de reacción de estado sólido y descomposición de gel citrato [11], pigmentos verdes con composiciones $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ obtenidos por el método de combustión en solución [12].

Entre los anteriores, el método de síntesis de combustión en solución se caracteriza por tener un montaje experimental sencillo, usar reactivos de bajo costo y de abundancia, además, esta ruta de síntesis es un proceso que puede durar minutos para la obtención de la estructura deseada, ya que emplea el calor liberado en la combustión de un combustible con el oxígeno molecular liberado durante la descomposición de los nitratos metálicos usados como precursores [13]. Además, Este método ya ha sido usado en la síntesis de pigmentos inorgánicos, [14,15].

El principal objetivo de esta investigación es la síntesis de pigmentos inorgánicos azules con estructuras espinelas con baja concentración de cobalto $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ y cromo $\text{CoAl}_{1,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_4$, usando el método de síntesis de combustión en solución glicina-nitrato, donde los resultados obtenidos indican la posibilidad de usar estos polvos para la producción de pinturas arquitectónicas.

II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

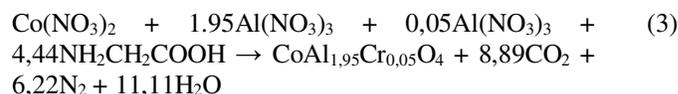
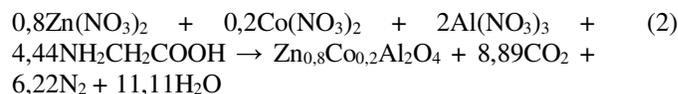
A. Síntesis por combustión en solución

Las estructuras espinelas $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ y $\text{CoAl}_{1,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_4$ fueron sintetizadas por el método de combustión en solución de la siguiente manera. En una síntesis típica para obtener 3 g de cada una de las estructuras, se usaron como precursores de los cationes, los agentes oxidantes: nitrato de zinc hexahidratado $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 99% de pureza), nitrato de cobalto hexahidratado $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (J.T Baker, 99% de pureza), nitrato de cromo nonahidratado $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (R.A Chemicals, 99% de pureza), nitrato de aluminio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 99% de pureza), y como agente reductor se usó el combustible glicina $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (Panreac, 99% de pureza). La relación combustible oxidante fue ajustada usando la relación estequiométrica oxidante a combustible ($O/F=1$) mostrada en la Ecuación 1, la cual emplea el concepto de valencias oxidantes y valencias reductoras, en nuestro caso las valencias oxidantes del $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = -10$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 = -10$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 = -15$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = -15$ y la valencia reductora de $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} = +9$, por lo

tanto, usando la relación $O/F = 1$ [16,13], se pueden encontrar las moles de combustible necesarias para que ocurran las reacciones de combustión completas de las Ecuaciones 2 y 3. Las cantidades empleadas se muestran en la Tabla 1, el procedimiento es como sigue. Inicialmente, los agentes oxidante se pesaron y fueron transferidos a un recipiente de vidrio de 1000 mL y se adicionaron 25 mL de agua desionizada dejándolos en agitación magnética a 200 rpm durante 10 minutos hasta que se disolvieran completamente, a continuación se adicionó el combustible, la anterior solución se calentó en una plancha de calefacción hasta 90°C para que ocurriera una lenta evaporación, con el fin de que se formará un gel compuesto homogéneo entre la glicina y los cationes de los precursores, después, el gel se calentó lentamente hasta la temperatura de 300°C para que se alcanzará la temperatura de ignición del sistema y ocurriera la reacción de combustión, se observó una reacción con presencia de llama, la cual ocurrió en un tiempo inferior a 30 s, después parte del polvo obtenido fue calcinado a 700°C durante un tiempo de 6 h en aire usando un horno eléctrico, con el fin de aumentar la cristalización de la fase obtenida.

$$\frac{O}{F} = \frac{\sum(A)x(\text{Valencia})}{(-1) * \sum(B)x(\text{Valencia})} \quad (1)$$

donde A es el coeficiente de elementos oxidantes en la fórmula química y B coeficiente de elementos reductores en la fórmula química.



| Reactivo | $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ (g) | $\text{CoAl}_{1,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_4$ (g) |
|--|--|---|
| $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 3,81 | --- |
| $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0,93 | 4,95 |
| $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 18,00 | 12,62 |
| $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | --- | 0,35 |
| $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ | 5,33 | 5,67 |

Tabla 1. Cantidades usadas en la síntesis por combustión en solución para obtener 3g de los polvos.

Los pigmentos después de la calcinación fueron usados para fabricar pinturas con base acrílica, la cual fue mezclada con el pigmento y dióxido de titanio (empleado como agente opacificante) durante 5 minutos, y posteriormente empleados para recubrir sustratos de cerámica calcinada.

B. Caracterización estructural, morfológica y óptica

La estructura de los polvos obtenidos por combustión en solución se estudiaron usando difracción de rayos X para polvos. Para este propósito, se utilizó un difractómetro de rayos X de doble círculo multipropósito Xpert-Pro PANalytical con radiación Cu-K α ($\lambda=0,15406$ nm), en un intervalo de difracción de 10-70° (2 θ), y con un paso de 0,026° cada segundo.

El análisis microestructural de los polvos se hizo utilizando un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo marca JEOL, referencia JSM – 6701F, con voltaje de trabajo de 12 kV y corriente eléctrica de 10 μ A para la generación de imágenes.

Los espectros de reflectancia difusa en el visible y las coordenadas colorimétricas en el espacio de color CIE L*a*b* se obtuvieron usando un espectrofotómetro UV-VIS de marca Ocean Optics 2000 con rango espectral entre 200-1110 nm. El montaje experimental empleó una geometría de medida bidireccional 45°:0°, un iluminante CIE D65 y un observador estándar de 10°, de acuerdo con la norma ASTM E308 [17]. Las coordenadas colorimétricas L* entre 0-100 indican la claridad de la muestra, siendo máxima para 100 y mínima en 0, en el caso de a* (+) para roja y a* (-) para verde, finalmente b* (+) para amarillo y b* (-) para azul.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1 se muestra los patrones de DRX para los polvos obtenidos en la síntesis del pigmento con la estructura espinela Zn_{0,8}Co_{0,2}Al₂O₄. Después de que ocurre la reacción de combustión, se puede observar que el polvo es amorfo, aunque se ve una banda de baja intensidad del pico principal de la estructura ZnAl₂O₄ aproximadamente a 2 θ = 37°, lo anterior indica que la fase esperada no se ha formado, esto posiblemente se debe a que la temperatura de llama alcanzada durante la reacción de combustión no fue lo suficientemente alta para obtener la fase deseada, por tal motivo se realizó una calcinación a 700 °C, durante 6 h. Para el polvo calcinado, es importante observar que todos los picos de difracción de la estructura espinela esperada ZnAl₂O₄ con JCPDS número 005-0669 están presentes alrededor de 18.896°, 31.142°, 36.667°, 37.473°, 44.74°, 48.926°, 55.543°, 59.261° y 65.085° (2 θ), los cuales corresponden a los planos cristalinos (111), (220), (311), (222), (400), (311), (422), (511) y (440), respectivamente, indicando la obtención de la fase pura

deseada, dicha estructura pertenece al sistema cristalino cúbico, con grupo espacial Fd3m, y número de grupo espacial: 227.

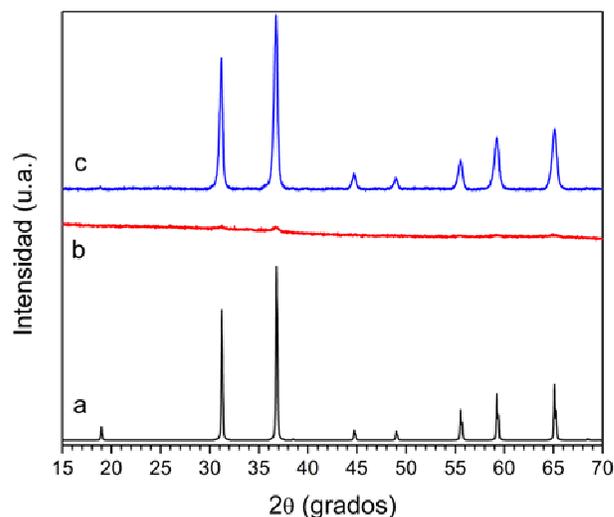


Figura 1. Patrones de DRX para el sistema Zn_{0,8}Co_{0,2}Al₂O₄ a) Patrón JCPDS 005-0669, b) el polvo después de la combustión y c) polvo calcinado.

En la Fig. 2 se muestra el patrones de DRX para los polvo obtenidos en el sistema de CoAl_{1,95}Cr_{0,05}O₄, después de la reacción de combustión, se puede observar que los picos de difracción indexan con los picos de la estructura espinela CoAl₂O₄ con JCPDS número 044-0160, lo cual indica que la fase esperada fue formada después de que ocurre la combustión y que en este caso contrario a la síntesis de la estructura Zn_{0,8}Co_{0,2}Al₂O₄, la temperatura de la combustión fue suficiente para la formación de la fase. El patrón de DRX para los polvos después de la combustión y calcinado muestran la formación de la fase deseada con sistema cristalino cúbica, grupo espacial Fd3m y número de grupo espacial 227, con picos de difracción que se encuentran localizados alrededor de 18.722°, 31.181°, 36.745°, 37.577°, 44.636°, 48.861°, 55.439°, 59.118° and 64.995° (2 θ) los cuales pertenecen a los planos cristalinos (111), (220), (311), (222), (400), (311), (422), (511) y (440) de CoAl₂O₄ (JCPDS número 44-0160).

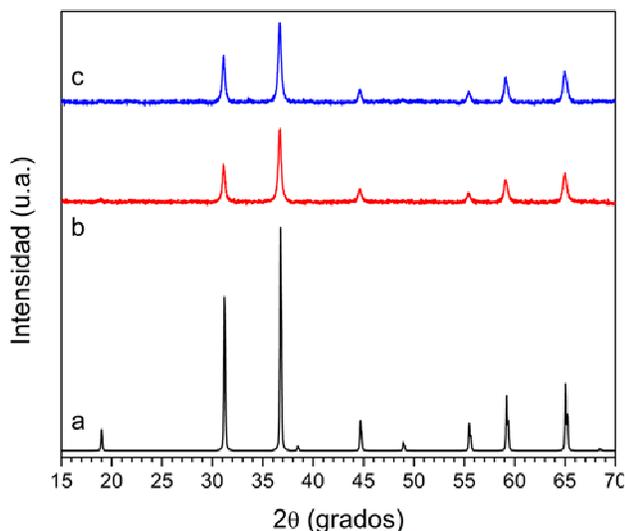


Figura 2. Difractograma de rayos X para el polvo de $\text{CoAl}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$ a) Patrón JCPDS 44-0160, b) el polvo después de la combustión y c) polvo calcinado.

En la Fig. 3 se muestran las imágenes de MEBEC para los polvos obtenidos del sistema con estructura espinela $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$, se puede observar la presencia de porosidad, tanto en los polvos después de la combustión, como en los polvos después de la calcinación, esto también ha sido reportado previamente [13,18] y se asocia a la liberación de gases durante la reacción de combustión, dichas estructuras esponjosas están por lo general compuestas por partículas aglomeradas, las cuales no fueron observadas en las imágenes presentadas para las condiciones de trabajo empleadas, es importante notar que las imágenes son a 33000 aumentos, por lo que sería más recomendable usar un equipo de transmisión de electrones que alcance una mejor resolución, ya que cuando se intentó aumentar los aumentos de las imágenes, la resolución no fue muy buena para distinguir la formación de nanopartículas.

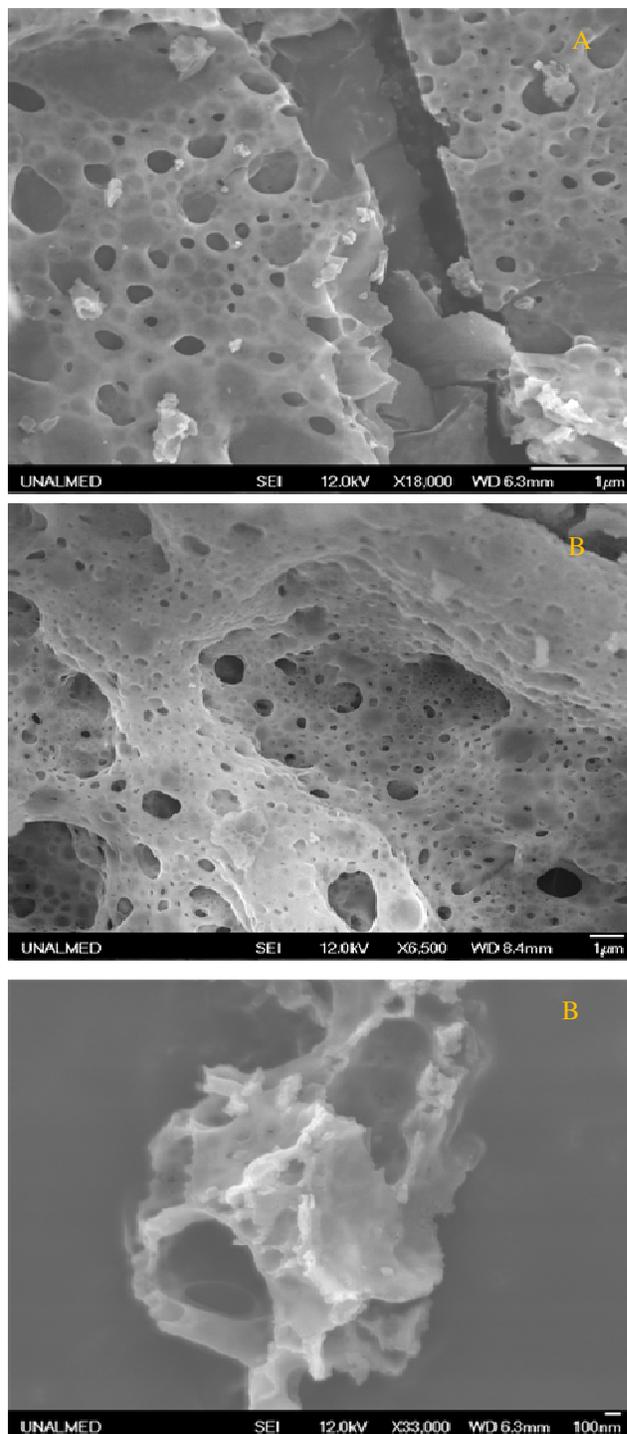


Figura 3. Imágenes de MEBEC para $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$, A) sin calcinar y B) después de calcinar.

En la Fig. 4 se muestran las imágenes de MEBEC para los polvos policristalinos obtenidos con estructura espinela $\text{CoAl}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$, se puede observar la presencia de porosidad como ocurrió en la síntesis del sistema $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$, y como fue discutido previamente, se asocia a la liberación de gases durante la reacción de combustión, también se encontró que para diferentes zonas de la muestra se encuentran partículas con tamaños nanométricos menores de 100 nm, las cuales están aglomeradas debido posiblemente a la alta temperatura alcanzada durante la reacción de combustión. Es interesante observar que es posible formar la fase espinela deseada en una etapa, lo cual no ocurrió en el caso de $\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$, estos resultados muestran la selectividad del método, es decir que hay una dependencia de la composición que se pretende sintetizar, además el hecho de obtener la fase en una etapa, permite un gran ahorro energético respecto al método de reacción de estado sólido, el cual emplea altas temperaturas y largo tiempos en el proceso de síntesis, esto se debe a los requerimientos termodinámicos para la formación de óxidos complejos, y que la cinética del proceso de reacción en estado sólido se caracteriza por ser lenta debido a las bajas difusiones de los iones en el estado sólido, este inconveniente se ha intentado resolver usando fundentes para disminuir la temperatura, o agentes mineralizadores para aumentar la conversión del producto deseado, pero, surge un gran inconveniente porque dichos compuestos son tóxicos o generan impurezas que cambian las propiedades físicas de la fase deseada, finalmente es importante observar que la morfología de las partículas no es regular pero tienden a ser granulares, lo cual indica que el método de síntesis por combustión en solución no permite tener un control adecuado de la morfología del sistema, a no ser que se usen plantillas o adicione sales, como está reportado en la literatura.

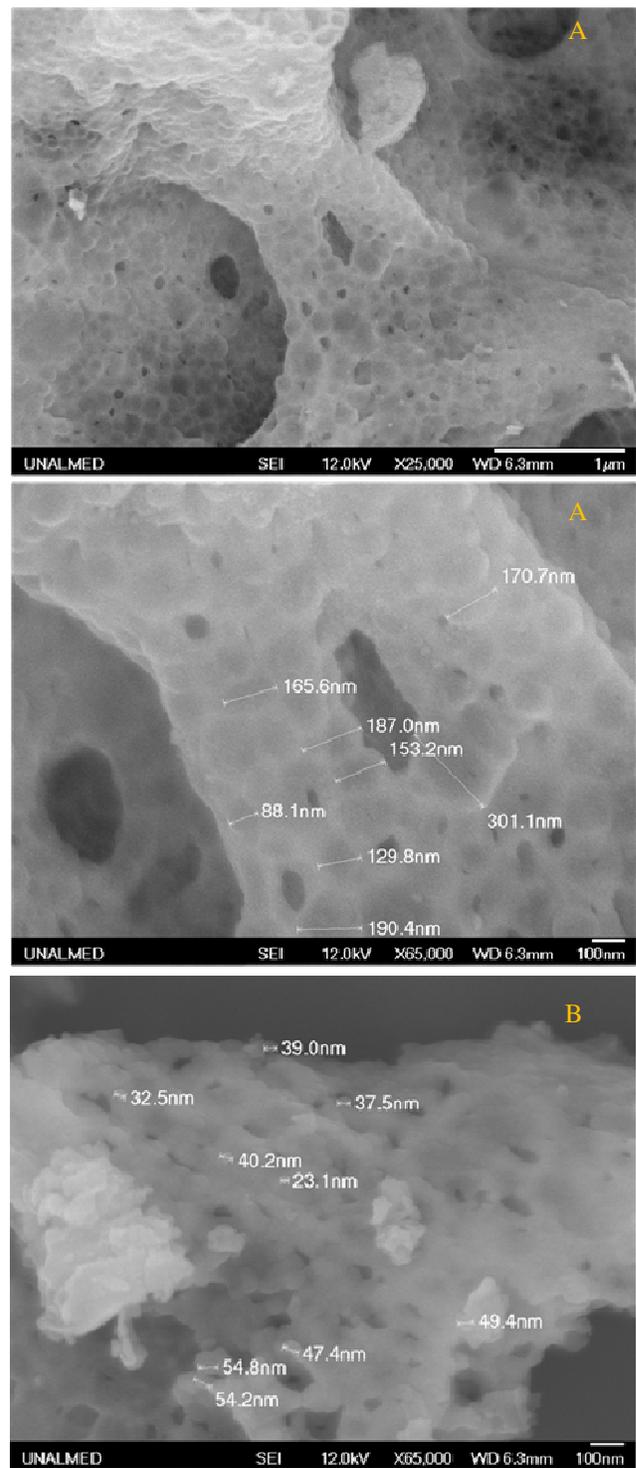


Figura 4. Imágenes de MEBEC para el sistema $\text{CoAl}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$, A) sin calcinar y B) después de calcinar.

La Fig. 5 muestra las imágenes digitales de los pigmentos calcinados a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 6 horas y su aplicación en pinturas acrílicas arquitectónicas.

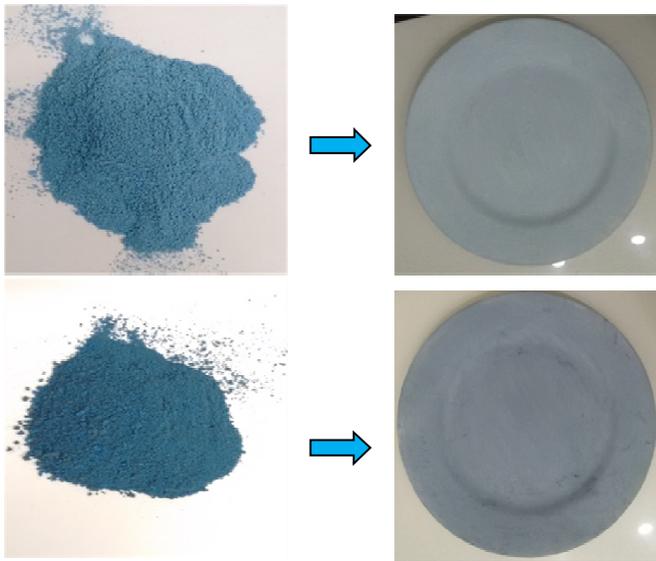


Figura 5. Imágenes digitales de $Zn_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$: a) pigmento en polvo, b) Pintura acrílica con el pigmento, y para el sistema $CoAl_{1.95}Cr_{0.05}O_4$: c) pigmento en polvo, d) Pintura acrílica con el pigmento.

En la Fig. 6. se presentan los espectros de reflectancia difusa en la región visible para los polvos obtenidos con estructura espinela $Zn_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$, es importante resaltar que de acuerdo a los resultados de DRX, los polvos después de la combustión no presentan la obtención de la fase deseada y son amorfos, por tal motivo su espectro de reflectancia no tiene asociada las transiciones características del catión cromóforo Co^{2+} . Se observa que el espectro de los polvos calcinados presentan reflectancias superiores a 80% en la región azul 450-495 nm, lo cual indica que el pigmento es azul con alta claridad.

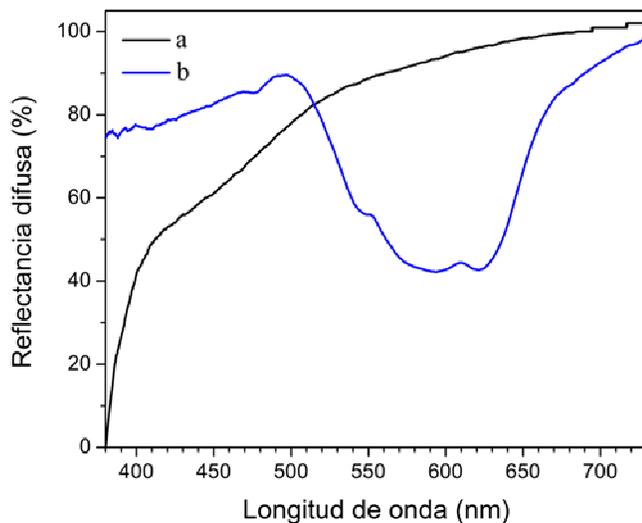


Figura 6. Espectro de reflectancia difusa para los polvos con estructura $Zn_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$ a) después de la combustión y b) calcinado a $700\text{ }^{\circ}C$ durante 3 horas

En la Fig. 7 se presentan los espectros de reflectancia difusa en la región visible para $CoAl_{1.95}Cr_{0.05}O_4$, es importante resaltar que los polvos obtenidos después de la combustión presenta la obtención de la fase deseada, y que por tal motivo su espectro de reflectancia es similar al obtenido para los polvos calcinados, es importante resaltar que los valores para la reflectancia son menores a 35% en la región entre 450 - 495 nm, la cual corresponde a la región azul, también hay reflectancias menores a 40% en la región entre 660 - 750 nm, la cual corresponde a la región del rojo, lo cual indica que el tono de los pigmentos azules no es de alta pureza y tienen baja claridad.

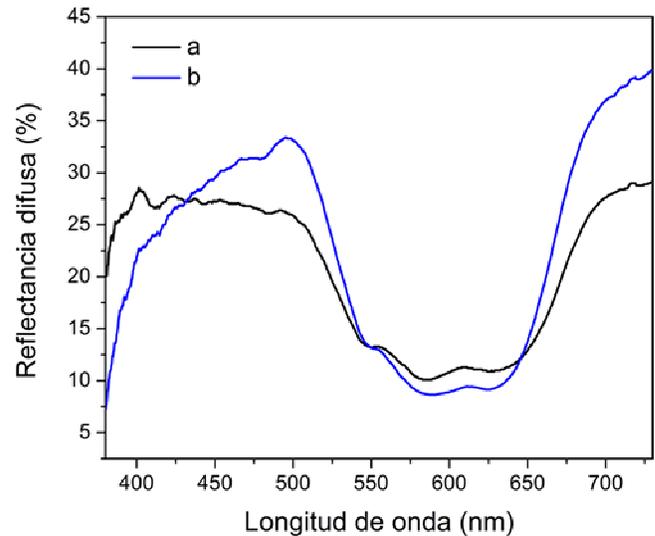


Figura 7. Espectro de reflectancia difusa para los polvos con estructura $CoAl_{1.95}Cr_{0.05}O_4$.

En la Fig. 8 se presentan los espectros de absorción en el visible usando la función de Kubelka- Munk $F(R) = (1-R)^2/2R$ [19] para los polvos obtenidos de la estructura $Zn_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$ y $CoAl_{1.95}Cr_{0.05}O_4$. En el caso del pigmentos con la estructura espinela $Zn_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$ se observan tres absorciones en 549 nm, 581 nm, 627 nm, mientras que para el pigmento con estructura espinela $CoAl_{1.95}Cr_{0.05}O_4$ las 547 nm, 593 nm, 621 nm) $Zn_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$, las cuales están asociadas con las transiciones electrónicas en los orbitales d-d para el Co^{2+} cuando se encuentra en coordinación tetraédrica. Los diagramas de Tanabe-Sugano establecidos para una configuración electrónica $3d^3$, se obtiene una banda que se divide en un triplete debido al acoplamiento Russel Saunders, asociada a la transición permitida por Spin $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$, tal como fue reportado por Gaudon y col.[20], donde encontraron la absorción cerca de 540, 590, and 640 nm, las pequeñas variaciones en los valores de absorción se deben a cambios en las energías de los niveles de energía de los orbitales d, como consecuencia en las diferencias de ambientes químicos por el efecto de campo cristalino, además para $CoAl_{1.95}Cr_{0.05}O_4$ hay una banda de absorción entre 420 nm y 430 nm, asociada a las transiciones de electrones

permitidas por espín $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ en el catión Cr^{3+} cuando se encuentra en coordinación octaédrica [21].

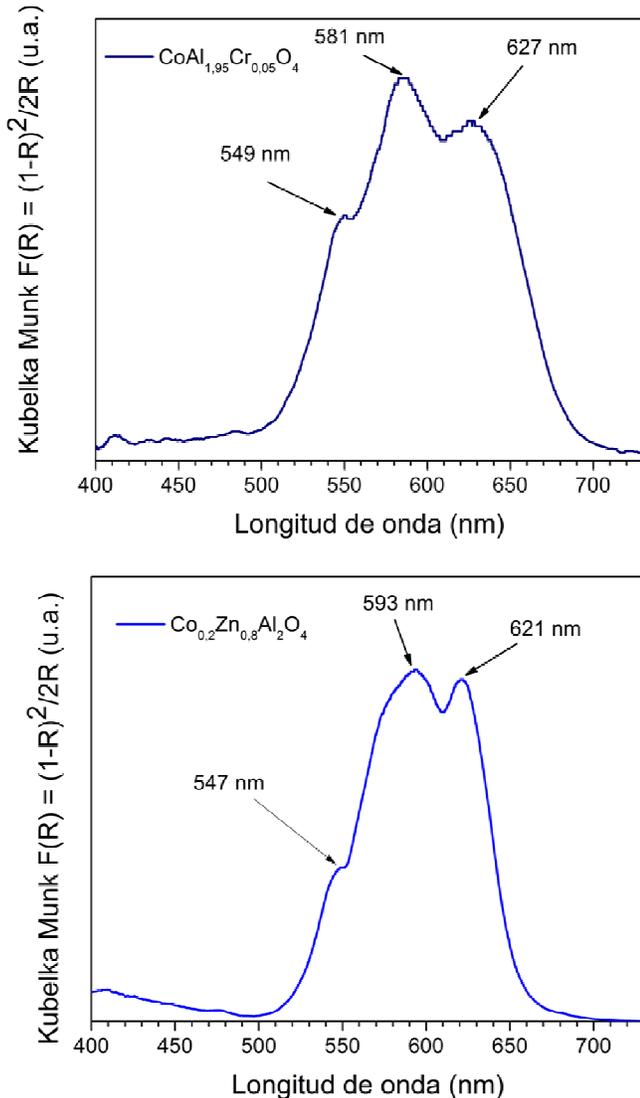


Figura 8. Espectro de absorción visible para los polvos $Zn_{0,8}Co_{0,2}Al_2O_4$ y $CoAl_{1,95}Cr_{0,05}O_4$

En la Fig. 9, se presentan los espectros de reflectancia difusa para las muestras $Zn_{0,8}Co_{0,2}Al_2O_4$ y $CoAl_{1,95}Cr_{0,05}O_4$, se puede observar que presentan espectros con una forma similar, pero hay diferencias en los porcentajes de reflectancia en el visible, siendo más claro el polvo que tiene la composición $Zn_{0,8}Co_{0,2}Al_2O_4$, esto posiblemente dependen de la morfología que tienen los polvos, es decir, la porosidad o el área superficial son centros difusores, lo cual influye en las propiedades de absorción y de dispersión de la radiación electromagnética.

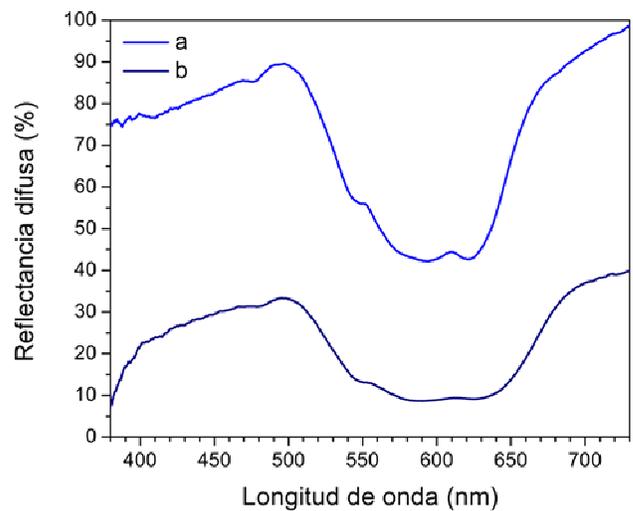


Figura 9. Espectros de reflectancia difusa visible para los pigmentos obtenidos a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas de a) $Zn_{0,8}Co_{0,2}Al_2O_4$ y b) $CoAl_{1,95}Cr_{0,05}O_4$.

En la Tabla 2 se presentan los valores de las coordenadas colorimétricas correspondientes a los polvos antes y después de la calcinación, lo anterior muestra que las coordenadas colorimétricas del polvo $Co_{0,2}Zn_{0,8}Al_2O_4$ presentan diferencias entre el polvo después de la combustión y el calcinado, lo cual como ya fue discutido se debe a que no se forma la fase después de la combustión en solución, es interesante resaltar que cuando se realizó la calcinación la claridad del polvo aumentó, esto es indicado por la coordenada L^* , también que las coordenadas b^* indica que la muestra es azul y a^* tiene una componente roja.

En el caso del polvo $CoAl_{1,95}Cr_{0,05}O_4$, el cual fue obtenido después de la combustión, cuando se calcina la claridad L^* aumenta muy poco, igualmente en el caso de la coordenada b^* , la cual indica su correspondencia con el azul, mientras que la coordenada a^* presenta un aumento significativo negativo, a la componente verde, como se pudo observar en el espectro de reflectancia difusa visible.

| | L^* | a^* | b^* |
|--|-------|--------|--------|
| $Co_{0,2}Zn_{0,8}Al_2O_4$ sin calcinar | 55,44 | 2,67 | 9,60 |
| $Co_{0,2}Zn_{0,8}Al_2O_4$ calcinado | 85,07 | -13,22 | -19,47 |
| $CoAl_{1,95}Cr_{0,05}O_4$ sin calcinar | 47,10 | -6,65 | -21,36 |
| $CoAl_{1,95}Cr_{0,05}O_4$ calcinado | 48,27 | -15,15 | -21,67 |

Tabla 2. Coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* para los polvos obtenidos.

Al comparar las dos muestras calcinadas se aprecia que hay una aproximación en los valores correspondientes a la coordenada b^* indicando el tono azul, además existe una clara diferencia en sus claridades L^* , tal como se pudo apreciar en los espectros de reflectancia difusa y que corresponde a valores de diferencia en factor de reflectancia difusa.

Las coordenadas de color que presentaron los sustratos cerámicos después del proceso de pintado que contiene el pigmento inorgánico $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$ fueron $L^* = 93.42$ (alta claridad), $a^* = -3.11$ (verde) y $b^* = -16.46$ (azul) y la pintura con el pigmento inorgánico $\text{CoAl}_{1,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_4$ $L^* = 89.87$, $a^* = -2.72$ (verde) y $b^* = -19.21$ (azul). El aumento de la coordenada L^* en ambas pinturas se debe a la composición de la misma, la cual posee TiO_2 como opacificante, además hay una disminución de la coordenada b^* azul, pero sin ser muy apreciable, $\Delta b^* = 3.01$ para $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$ $\Delta b^* = 2.46$.

IV. CONCLUSIONES

Los pigmentos inorgánicos azules con estructuras espinelas $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ y $\text{CoAl}_{1,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_4$ fueron sintetizados por el método de síntesis de combustión en solución, los cuales podrían ser importantes para disminuir la cantidad de cobalto y cromo para la obtención de pigmentos azules. La combustión en solución se posiciona como un método de síntesis alternativo al proceso de síntesis por reacción de estado sólido, donde es posible disminuir el consumo energético, además, se mostró la diferencia entre obtener ambas estructuras en una etapa sin necesidad de un proceso de calcinación posterior, lo cual fue evidente para obtener $\text{CoAl}_{1,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_4$, mientras que en el sistema $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ fue necesaria la calcinación a 700°C para formar la fase deseada. Se observaron las transiciones electrónicas del Co^{2+} en coordinación tetraédrica a 549 nm, 581 nm, 627 nm para $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ y 540, 590, and 640 nm para $\text{CoAl}_{1,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_4$, los cuales son los responsables de la absorción de la radiación visible y de la formación de los tonos azules del Co^{2+} , también es resaltar que puede existir una influencia de la morfología lograda en las propiedades ópticas de los polvos cuando se utiliza el método de combustión en solución. Finalmente, la ruta desarrollada se podría emplear en la obtención de pigmentos inorgánicos para ser usados en pinturas acrílicas arquitectónicas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores E. A. Chavarriaga y A. A. Lopera agradecen a COLCIENCIAS-Colombia por la beca de Doctorado Nacional 6172.

REFERENCIAS

- [1] K. Nassau. *The Physics and Chemistry of Color*. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 1983.
- [2] K. Těšitelová, P. Šulcová. "Synthesis and study of $\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ as inorganic pigment". *J Therm Anal Calorim* 2016;125:1047–52. doi:10.1007/s10973-016-5322-0.
- [3] K. KUSUMOTO. "Synthesis of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ solid solutions for environment-friendly orange pigments". *J Ceram Soc Japan* 2017;125:396–8.
- [4] R. Ianoş, M. Bosca, and R. Lazău. "Fine tuning of CoFe_2O_4 properties prepared by solution combustion synthesis". *Ceram Int* 2014;40:10223–9. doi:10.1016/j.ceramint.2014.02.110.
- [5] M. Bini, C. Tondo, D. Capsoni, M.C. Mozzati, B. Albini, and P. Galinetto. "Superparamagnetic ZnFe_2O_4 nanoparticles: The effect of Ca and Gd doping". *Mater Chem Phys* 2018;204:72–82. doi:10.1016/j.matchemphys.2017.10.033.
- [6] N. Zhou, Y. Zhang, S. Nian, W. Li, J. Li, W. Cao, et al. "Synthesis and characterization of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ green pigments with low content cobalt oxide". *J Alloys Compd* 2017;711:406–13. doi:10.1016/j.jallcom.2017.04.015.
- [7] A. Fernández-Osorio, E. Pineda-Villanueva, and J. Chávez-Fernández. "Synthesis of nanosized $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ spinels: New pink ceramic pigments". *Mater Res Bull* 2012;47:445–52. doi:10.1016/j.materresbull.2011.10.024.
- [8] C. Thieme, and C. Rüssel. "Temperature resistant red and purple ceramic pigments based on the solid solution series $\text{BaZn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ and $\text{BaMg}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ ". *Dye Pigment* 2014;111:75–80. doi:10.1016/j.dyepig.2014.06.006.
- [9] L.K.C.de Souza, J.R. Zamian, G.N. da Rocha Filho, L.E.B Soledade, I.M.G. dos Santos, A.G Souza, et al. "Blue pigments based on $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ spinels synthesized by the polymeric precursor method". *Dye Pigment* 2009;81:187–92. doi:10.1016/j.dyepig.2008.09.017.
- [10] R.M. Khattab, H.E.H. Sadek, and A.A. Gaber. "Synthesis of $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ nanospinel pigments by microwave combustion method". *Ceram Int* 2017;43:234–43. doi:10.1016/j.ceramint.2016.09.144.
- [11] M. Llusar, E. García, M.T. García, C. Gargori, J.A. Badenes, G. Monrós. "Synthesis, stability and coloring properties of yellow–orange pigments based on Ni-doped karröoite $(\text{Ni},\text{Mg})\text{Ti}_2\text{O}_5$ ". *J Eur Ceram Soc* 2015;35:357–76. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.010.
- [12] B.D. Hosterman, J.W. Farley, and A.L. Johnson. "Spectroscopic study of the vibrational modes of magnesium nickel chromite, $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ ". *J Phys Chem Solids* 2013;74:985–90. doi:10.1016/j.jpcs.2013.02.017.
- [13] A. Alves, and C.B.F. Bergmann. *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructures Materials*. Berlin: 2013.
- [14] E.A. Chavarriaga, N. Betancur, J.F. Carvajal, and O.J Restrepo. "Síntesis y caracterización de pigmentos tipo espinela CuCr_2O_4 a través del método

- autocombustión en solución". *Rev Lasallista Investig* 2012;9:76–83.
- [15] R. Ianoş, and R. Lazău. "Chromium-doped calcium zirconate – A potential red shade pigment: Preparation, characterization and testing". *Dye Pigment* 2014;105:152–6. doi:10.1016/j.dyepig.2014.02.007.
- [16] N.A. Backmann. "Stoichiometric coefficient reflecting the elemental composition of fuel and oxidizer". *Combust Explos Shock Waves* 1968;4:16–9.
- [17] ASTM. Standard Practice for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System. E308 2014:1–44. doi:10.1520/E0308-13.2.
- [18] E.A. Chavarriaga, J.F. Carvajal, and O.J. Restrepo. "Effect of the Fuels Glycine, Urea and Citric Acid on Synthesis of the Ceramic Pigment $ZnCr_2O_4$ by Solution Combustion". *Mater Res.* 2015; 18(5): 1038-1043. doi:10.1590/1516-1439.019915.
- [19] R. López, and R. Gómez. "Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO_2 : A comparative study". *J Sol-Gel Sci Technol* 2012;61:1–7. doi:10.1007/s10971-011-2582-9.
- [20] M. Gaudon, A. Apeceixborde, M. Ménétrier, A. Le Nestour, and A. Demourgues. "Synthesis temperature effect on the structural features and optical absorption of $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ oxides". *Inorg Chem* 2009;48:9085–91. doi:10.1021/ic900482v.
- [21] M.A. Tena, R. Mendoza, J.R. García, and S. García-Granda. "Influence of the structure of $CrPO_4$ on the formation of $CrV_xP_{1-x}O_4$ solid solutions and their colour". *Ceram Int* 2017;43:11488–94. doi:10.1016/j.ceramint.2017.05.323.