



**Programa de doctorado en Ciencias**

**Escuela de Doctorado de la Universitat Jaume I**

**PIGMENTOS MULTIFUNCIONALES SOSTENIBLES  
CON ESTRUCTURA PIROCLORO Y PEROVSQUITA**

**Memoria presentada por Maria Fortuño Morte  
para optar al grado de doctora por la Universitat Jaume I**

**Maria Fortuño Morte Dra. Eloísa Cordoncillo Cordoncillo Dr. Héctor Beltrán Mir**

**Castelló de la Plana, junio de 2022**



## **Licencia Creative Commons**



Licencia CC Reconocimiento - Compartir igual (BY-SA)

## **Financiación recibida**

No se ha contado con fondos de financiación de agencias públicas ni privadas.



## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, quiero agradecer la oportunidad y la ayuda que me han proporcionado en todo momento Eloísa Cordoncillo Cordoncillo y Héctor Beltrán Mir, los directores de la presente Tesis Doctoral.

Me gustaría hacer extensiva mi gratitud al resto de compañeros del grupo de Química del Estado Sólido de la Universitat Jaume I; principalmente a Pablo y a Emerson por la colaboración prestada.

Además, también agradezco a los diferentes técnicos del Servei Central d'Instrumentació Científica de la Universitat Jaume I, al grupo de Química Inorgánica Medioambiental y Materiales Cerámicos, a la Universitat de Barcelona y a la Universitat d'Alacant, la facilidad con la que han puesto a mi disposición las diferentes técnicas de caracterización empleadas en el presente trabajo.

Por último, quiero dar las gracias a mis padres y recordar a mi abuela por el apoyo que me han dado en todo momento.



## RESUMEN

La preocupación por la ecología y las prácticas sostenibles están presentes en nuestros días. En el sector de la industria química y, por tanto, en la fabricación de materias primas para la industria cerámica, la sostenibilidad también es un desafío constante y, por tanto, poco a poco se modifican los procesos de producción con el fin de proteger el medioambiente y la salud de las personas. Este objetivo ya forma parte del plan de trabajo de la mayoría de las empresas del sector, comprometidas con la innovación y la producción sostenible. Así, la industria cerámica está inmersa en un período innovador con el fin de hacer frente a los desafíos que plantea el mundo actual.

Debido a la necesidad de obtener productos sostenibles y con propiedades de igual o mejor calidad que los existentes, la investigación evoluciona y los productos cerámicos obtenidos también. En particular, los pigmentos inorgánicos se utilizan en muchas aplicaciones en la industria cerámica. Es importante señalar que, a menudo, los pigmentos cerámicos están constituidos por compuestos que contienen iones cromóforos tóxicos, por ejemplo el cadmio, que es un elemento utilizado para conseguir pigmentos rojos. Para reducir la toxicidad de los pigmentos es necesario eliminar, en la medida de lo posible, la presencia de elementos tóxicos como manganeso, bario, vanadio, níquel, cadmio y cromo.

Así pues, un pigmento eficaz y de calidad además de tener buen poder colorante, buena reproducibilidad, buena estabilidad química y térmica, es necesario que su toxicidad sea baja, su coste asequible y pueda aplicarse en diferentes campos, es decir, presente multifuncionalidad.

En base a lo expuesto, esta tesis se centra, dentro del área de la Química Inorgánica, en la síntesis, caracterización y aplicación de pigmentos inorgánicos sostenibles. Así, se han elegido dos estructuras cristalinas tipo para albergar elementos cromóforos, la estructura pirocloro cuya estequiometría es  $A_2B_2O_7$  y la estructura perovskita con estequiometría  $ABO_3$ .

Este trabajo está estructurado en cuatro partes. En la primera, de carácter introductorio, se hace referencia a los pigmentos inorgánicos, sus posibles aplicaciones y, más en concreto a los pigmentos inorgánicos rojos y negros, debido a su toxicidad; también se adentra en detallar las dos estructuras cristalinas tipo elegidas por su versatilidad composicional y, finalmente, en el método de síntesis de coprecipitación, utilizado en este trabajo (*Capítulo 1*). A continuación, se describen los objetivos generales de la Tesis Doctoral (*Capítulo 2*).

La tercera parte se centra en los resultados obtenidos en el desarrollo de pigmentos con estequiometría  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  dopada con hierro (*Capítulo 3*), estequiometría  $\text{LnFeO}_3$  ( $\text{Ln}$  = lantánido o itrio) (*Capítulo 4*) y estequiometría  $\text{GdFeO}_3$  dopada con  $\text{Ca(II)}$  y  $\text{Zn(II)}$  (*Capítulo 5*), para su aplicación como pigmentos cerámicos multifuncionales. Al inicio de cada uno de los capítulos se ha plasmado un pequeño resumen con los principales resultados obtenidos. Los estudios descritos en cada uno de los capítulos mencionados en este párrafo se han publicado en las revistas *Journal of Alloys and Compounds*, *Journal of Materiomics* y *Ceramics International*, respectivamente, de alto índice de impacto en este campo.

Finalmente, en el *Capítulo 6*, correspondiente a la última parte de la Tesis, se exponen las conclusiones extraídas a lo largo del trabajo de investigación realizado.



# ÍNDICE

<b>1</b>	<b><i>Introducción</i></b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Pigmentos inorgánicos</b>	<b>3</b>
1.1.1	Normativa vigente en España relacionada con los pigmentos inorgánicos	5
1.1.2	Posibles aplicaciones de los pigmentos inorgánicos	7
<b>1.2</b>	<b>Fundamentos del color en los pigmentos inorgánicos</b>	<b>10</b>
1.2.1	Propiedades ópticas de los pigmentos inorgánicos	11
<b>1.3</b>	<b>Pigmentos inorgánicos sostenibles</b>	<b>22</b>
<b>1.4</b>	<b>Pigmentos inorgánicos rojos</b>	<b>23</b>
1.4.1	Pigmentos rojizos tradicionales	23
1.4.2	Pigmentos rojizos de baja toxicidad	23
<b>1.5</b>	<b>Pigmentos inorgánicos negros</b>	<b>25</b>
1.5.1	Pigmentos negros tradicionales	25
1.5.2	Pigmentos negros de menor toxicidad que los tradicionales	27
<b>1.6</b>	<b>Estequiometría <math>A_2B_2O_7</math></b>	<b>31</b>
1.6.1	Pigmentos basados en la estequiometría $A_2B_2O_7$	34
<b>1.7</b>	<b>Estequiometría <math>ABO_3</math></b>	<b>38</b>
1.7.1	Pigmentos basados en la estequiometría $AFeO_3$	44
<b>1.8</b>	<b>Método de coprecipitación</b>	<b>48</b>
<b>2</b>	<b><i>Objetivos generales</i></b>	<b>51</b>
<b>3</b>	<b><i>Pigmentos con estequiometría <math>Pr_2Zr_2O_7</math> dopada con Fe(III)</i></b>	<b>55</b>
<b>3.1</b>	<b>Introducción</b>	<b>57</b>
<b>3.2</b>	<b>Objetivos</b>	<b>59</b>
<b>3.3</b>	<b>Método experimental</b>	<b>60</b>
<b>3.4</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>64</b>
3.4.1	Caracterización estructural y microestructural	64
3.4.2	Caracterización óptica	70
3.4.3	Aplicación de los pigmentos en un esmalte cerámico, en una pintura y en un polímero	79

<b>4</b>	<b><i>Pigmentos con estequiometría LnFeO<sub>3</sub></i></b>	<b>85</b>
4.1	<b>Introducción</b>	<b>87</b>
4.2	<b>Objetivos</b>	<b>90</b>
4.3	<b>Método experimental</b>	<b>91</b>
4.4	<b>Resultados y discusión</b>	<b>94</b>
4.4.1	Caracterización estructural y microestructural	94
4.4.2	Caracterización óptica	103
4.4.3	Aplicación de los pigmentos en una pintura y en dos esmaltes cerámicos	109
4.4.4	Evaluación de la estabilidad térmica y química de los pigmentos	122
<b>5</b>	<b><i>Pigmentos con estequiometría GdFeO<sub>3</sub> dopada con Ca(II) y Zn(II)</i></b>	<b>125</b>
5.1	<b>Introducción</b>	<b>127</b>
5.2	<b>Objetivos</b>	<b>128</b>
5.3	<b>Método experimental</b>	<b>129</b>
5.4	<b>Resultados y discusión</b>	<b>131</b>
5.4.1	Caracterización estructural y microestructural	131
5.4.2	Caracterización óptica	145
5.4.3	Aplicación de los pigmentos en un esmalte cerámico	149
5.4.4	Mecanismo de coloración de los pigmentos	151
5.4.5	Evaluación de la estabilidad térmica y química de los pigmentos	154
5.4.6	Espectroscopia de reflectancia NIR de los pigmentos negros y de sus esmaltes	156
<b>6</b>	<b><i>Conclusiones generales</i></b>	<b>159</b>
	<b><i>Referencias</i></b>	<b>163</b>
	<b><i>Anexos</i></b>	<b>189</b>
	<b>Anexo I: Técnicas de caracterización</b>	<b>191</b>
AI.1	Difracción de rayos X (DRX)	191
AI.2	Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX)	194
AI.3	Espectroscopia Raman	196
AI.4	Fotoluminiscencia	197
AI.5	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	198
AI.6	Espectroscopia UV-Visible-NIR (UV-Vis-NIR)	199
AI.7	Medidas colorimétricas	199

AI.8 Análisis simultáneo de la termogravimetría (TG) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC)	200
<b>Anexo II: Artículos científicos publicados</b>	<b>201</b>



# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Espectro electromagnético.	11
<b>Figura 1.2.</b> Espectro de absorción de un compuesto rojizo que contiene Fe(III) como único ion cromóforo.	13
<b>Figura 1.3.</b> Espectro de reflectancia de un compuesto rojizo que contiene Fe(III) como único ion cromóforo.	14
<b>Figura 1.4.</b> Espacio de color CIEL*a*b*.	18
<b>Figura 1.5.</b> Espectro de color CIEL*C*H°.	19
<b>Figura 1.6.</b> Celda unidad de la estructura pirocloro ordenada del compuesto Yb <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .	31
<b>Figura 1.7.</b> Un octavo de la celda unidad de la estructura pirocloro ordenada del compuesto Yb <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .	32
<b>Figura 1.8.</b> Celda unidad de la estructura fluorita defectuosa del compuesto Y <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .	33
<b>Figura 1.9.</b> Estructura de la estructura perovskita monoclinica laminar del compuesto La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .	33
<b>Figura 1.10.</b> Celda unidad de la perovskita cúbica ABO <sub>3</sub> .	39
<b>Figura 1.11.</b> Celda unidad de ABO <sub>3</sub> con la coordinación de A a 12 O.	39
<b>Figura 1.12.</b> Celda unidad del compuesto BaTiO <sub>3</sub> .	41
<b>Figura 1.13.</b> Estructura cristalina del compuesto CaTiO <sub>3</sub> .	42
<b>Figura 1.14.</b> Estructura cristalina del compuesto FeTiO <sub>3</sub> .	42
<b>Figura 1.15.</b> Celdas unidad de los compuestos LaFeO <sub>3</sub> (a) e YbFeO <sub>3</sub> (b).	44
<b>Figura 1.16.</b> Esquema del método de coprecipitación.	49
<b>Figura 3.1.</b> Esquema para la síntesis de Pr <sub>2</sub> Zr <sub>2-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>7-δ</sub> .	61
<b>Figura 3.2.</b> Ciclo de calcinación para la obtención de los pigmentos.	61
<b>Figura 3.3.</b> Ciclo de cocción para el esmalte.	62
<b>Figura 3.4.</b> Difractogramas de rayos X de los polvos finales.	65
<b>Figura 3.5.</b> Reflexión más intensa y volumen de la celda unidad para las composiciones con $x \leq 0.15$ .	66

<b>Figura 3.6.</b> Imágenes obtenidas con MEB de los polvos finales calcinados a 1200 °C: a) PZ, b) PZF005, c) PZF010 y d) PZF015.	<b>67</b>
<b>Figura 3.7.</b> Espectros Raman de PZ, PZF010 y PZF015; Deconvolución de los espectros Raman de PZ (b) y PZF015 (c).	<b>69</b>
<b>Figura 3.8.</b> Espectros UV-Vis de PZ, PZF005, PZF010 y PZF015.	<b>71</b>
<b>Figura 3.9.</b> a) Espectro de fotoluminiscencia de excitación de PZ; b) Espectros de fotoluminiscencia de emisión de PZ, PZF005, PZF010 y PZF015.	<b>72</b>
<b>Figura 3.10.</b> Espectros XPS de Pr 3 <i>d</i> para PZF010 y PZF015.	<b>73</b>
<b>Figura 3.11.</b> Espectros XPS de Fe 2 <i>p</i> para PZF010 y PZF015.	<b>75</b>
<b>Figura 3.12.</b> Espectros XPS de Fe 3 <i>p</i> para PZF010 y PZF015.	<b>76</b>
<b>Figura 3.13.</b> Color de los pigmentos sintetizados.	<b>78</b>
<b>Figura 3.14.</b> Fotografías y coordenadas cromáticas de la aplicación de los pigmentos en un esmalte, una pintura y un plástico.	<b>80</b>
<b>Figura 3.15.</b> Espectros de reflectancia NIR de los pigmentos PZF010 y PZF015 aplicados en pintura.	<b>82</b>
<b>Figura 3.16.</b> Representación gráfica de los valores de <i>C*</i> y <i>H°</i> para los diferentes pigmentos en polvo y sus aplicaciones en esmalte, plástico y pintura.	<b>83</b>
<b>Figura 4.1.</b> a) Representación general de la estructura cristalina de las ortoferritas AFeO <sub>3</sub> ; b) Detalle de un octaedro FeO <sub>6</sub> que representa los diferentes átomos de oxígeno y sus etiquetas; c) Proyección de los octaedros mostrando el desplazamiento provocado por su inclinación (flechas negras).	<b>89</b>
<b>Figura 4.2.</b> Esquema para la síntesis de AFeO <sub>3</sub> .	<b>92</b>
<b>Figura 4.3.</b> Refinamientos Rietveld de las ortoferritas AFeO <sub>3</sub> (A = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y o Yb).	<b>96</b>
<b>Figura 4.4.</b> Variación del volumen de la celda unidad en función del radio del catión ubicado en A.	<b>97</b>
<b>Figura 4.5.</b> Imágenes adquiridas con el MEB de los polvos sintetizados: a) LaFeO <sub>3</sub> , b) PrFeO <sub>3</sub> , c) NdFeO <sub>3</sub> , d) SmFeO <sub>3</sub> , e) GdFeO <sub>3</sub> , f) TbFeO <sub>3</sub> , g) YFeO <sub>3</sub> , y h) YbFeO <sub>3</sub> .	<b>99</b>
<b>Figura 4.6.</b> Imagen de una región de TbFeO <sub>3</sub> donde se ha llevado a cabo el microanálisis; b) Espectro de EDX para la muestra de TbFeO <sub>3</sub> .	<b>100</b>

<b>Figura 4.7.</b> a) Espectros Raman de $AFeO_3$ ( $A = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y$ o $Yb$ ); b) Deconvolución del espectro Raman de $TbFeO_3$ .	<b>101</b>
<b>Figura 4.8.</b> Espectros de reflectancia en la región de radiación UV-Vis para $AFeO_3$ ( $A = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y$ o $Yb$ ); b) Espectros de absorbancia en la región de radiación UV-Vis para $AFeO_3$ ( $A = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y$ o $Yb$ ).	<b>103</b>
<b>Figura 4.9.</b> Deconvolución del espectro de absorbancia de $TbFeO_3$ .	<b>104</b>
<b>Figura 4.10.</b> Imágenes de los pigmentos en polvo sintetizados.	<b>105</b>
<b>Figura 4.11.</b> Representación de las coordenadas cromáticas de los pigmentos en polvo en función del catión ubicado en $A$ .	<b>107</b>
<b>Figura 4.12.</b> Espectros de reflectancia en la región NIR de los pigmentos sintetizados: a) $LaFeO_3$ , b) $PrFeO_3$ , c) $NdFeO_3$ , d) $SmFeO_3$ , e) $GdFeO_3$ , f) $TbFeO_3$ , g) $YFeO_3$ , y h) $YbFeO_3$ .	<b>108</b>
<b>Figura 4.13.</b> Imágenes de la aplicación de pigmentos sintetizados en pintura.	<b>110</b>
<b>Figura 4.14.</b> Representación de las coordenadas cromáticas de los pigmentos sintetizados aplicados en pintura en función del catión ubicado en $A$ del pigmento $AFeO_3$ .	<b>111</b>
<b>Figura 4.15.</b> Espectros de reflectancia en la región NIR de los pigmentos sintetizados aplicados en pintura: a) $LaFeO_3$ , b) $PrFeO_3$ , c) $NdFeO_3$ , d) $SmFeO_3$ , e) $GdFeO_3$ , f) $TbFeO_3$ , g) $YFeO_3$ , y h) $YbFeO_3$ .	<b>113</b>
<b>Figura 4.16.</b> Espectros de reflectancia NIR del pigmento comercial $Fe-ZrSiO_4$ y el pigmento sintetizado $TbFeO_3$ .	<b>115</b>
<b>Figura 4.17.</b> Variación de la temperatura en el interior de los edificios con el paso del tiempo de un pigmento comercial rojizo y del pigmento sintetizado basado en $TbFeO_3$ . Imagen del material utilizado para estudiar dicha variación de temperatura.	<b>116</b>
<b>Figura 4.18.</b> Imágenes de la aplicación de pigmentos sintetizados en esmaltes.	<b>117</b>
<b>Figura 4.19.</b> Representación de las coordenadas cromáticas de los pigmentos sintetizados aplicados en esmaltes que contienen la frita $A$ en función del catión ubicado en $A$ .	<b>119</b>
<b>Figura 4.20.</b> Representación de las coordenadas cromáticas de los pigmentos sintetizados aplicados en esmaltes que contienen la frita $B$ en función del catión ubicado en $A$ .	<b>120</b>
<b>Figura 4.21.</b> Difractograma del pigmento $YFeO_3$ aplicado en el esmalte que contiene la frita $A$ .	<b>121</b>
<b>Figura 4.22.</b> Curvas TG-DSC para el pigmento en polvo basado en $TbFeO_3$ .	<b>122</b>
<b>Figura 5.1.</b> Esquema para la síntesis de $GdFeO_3$ dopada con $Ca(II)$ y/o $Zn(II)$ .	<b>130</b>

- Figura 5.2.** Difractogramas de rayos X de los pigmentos en polvo calcinados a 1200 °C/12 h: (a) GdFeO<sub>3</sub> dopada con Ca(II), (b) GdFeO<sub>3</sub> dopada con Zn(II), y (c) GdFeO<sub>3</sub> dopada con Ca(II) y Zn(II). **134**
- Figura 5.3.** Refinamientos Le Bail para las composiciones GF, Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B. **136**
- Figura 5.4.** Imágenes adquiridas con el MEB de los pigmentos en polvo sintetizados: (a) GF, (b) Z5B, y (c) C5AZ5B. **137**
- Figura 5.5.** Imagen de una región de C5AZ5B donde se ha llevado a cabo el microanálisis; b) Espectro de EDX para la muestra de C5AZ5B. **138**
- Figura 5.6.** Espectros Raman de GF, Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B. **139**
- Figura 5.7.** (a) Espectros XPS de Fe 2*p* para las muestras que presentan fase única; (b) Deconvolución del espectro XPS de Fe 2*p* para C10AZ5B; Deconvolución del pico Fe 2*p*<sub>3/2</sub> para GF (c), Z5B (d), C5AZ5B (e), C10AZ5B (f). **142**
- Figura 5.8.** Espectros XPS de Fe 3*p* para las muestras que presentan fase única (a) y sus deconvoluciones: GF (b), Z5B (c), C5AZ5B (d) y C10AZ5B (e). **144**
- Figura 5.9.** Espectros de reflectancia en la región de radiación UV-Vis para GF, Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B. **146**
- Figura 5.10.** (a) Espectro de absorbancia en la región de radiación UV-Vis para GF; (b) Espectro de absorbancia en la región de radiación UV-Vis para Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B. **146**
- Figura 5.11.** Imágenes de los pigmentos en polvo GF, Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B junto con las correspondientes coordenadas cromáticas *L\**, *a\**, *b\** y *C\**. **148**
- Figura 5.12.** Valores de *C\** de los pigmentos negros de elevada temperatura desarrollados en el presente siglo. El valor de *C\** del pigmento C10AZ5B se indica con una línea discontinua. **149**
- Figura 5.13.** Imágenes de los esmaltes coloreados con los pigmentos GF, Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B junto con las correspondientes coordenadas cromáticas *L\**, *a\**, *b\** y *C\**. **150**
- Figura 5.14.** Difractograma para el esmalte coloreado con C10AZ5B. **151**
- Figura 5.15.** (a) Difractogramas del pigmento en polvo C10AZ5B y del mismo pigmento tras su oxidación; (b) Desplazamiento de los picos en los difractogramas. **152**
- Figura 5.16.** (a) Espectros XPS de Fe 2*p* para la muestra C10AZ5B antes y después de su oxidación; (b) Deconvolución del espectro XPS de Fe 2*p* para C10AZ5B oxidada. **153**



**Figura 5.17.** Curvas TG-DSC para el pigmento en polvo GF (a) y C10AZ5B (b). **154**

**Figura 5.18.** Espectros de reflectancia en la región NIR de los pigmentos en polvo Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B. **156**

**Figura 5.19.** Espectros de reflectancia en la región NIR de la aplicación de los pigmentos Z5B, C5AZ5B, C10AZ5B y del pigmento negro comercial en el esmalte. **157**



# ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1.</b> Estudios citados sobre pigmentos negros.	<b>27</b>
<b>Tabla 1.2.</b> Estudios citados sobre pigmentos negros de menor toxicidad que los tradicionales.	<b>30</b>
<b>Tabla 1.3.</b> Estudios citados sobre pigmentos basados en la estequiometría $A_2B_2O_7$ .	<b>37</b>
<b>Tabla 1.4.</b> Estudios citados sobre pigmentos basados en la estequiometría $AFeO_3$ .	<b>47</b>
<b>Tabla 3.1.</b> Referencia para cada una de las composiciones preparadas basadas en $Pr_2Zr_{2-x}Fe_xO_{7-\delta}$ .	<b>60</b>
<b>Tabla 3.2.</b> Composición de la frita comercial utilizada.	<b>62</b>
<b>Tabla 3.3.</b> Resultados de EDX para los pigmentos en polvo GF, Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B en % atómico de cada elemento.	<b>68</b>
<b>Tabla 3.4.</b> Energía de enlace (EE) de XPS de Pr $3d_{3/2}$ y Pr $3d_{5/2}$ y sus satélites para PZF005, PZF010 y PZF015.	<b>74</b>
<b>Tabla 3.5.</b> Posición de los picos Fe $2p_{3/2}$ y su satélite para PZF005, PZF010 y PZF015.	<b>75</b>
<b>Tabla 3.6.</b> Áreas de los picos correspondientes a Fe(III) y Fe(II) y relación $[Fe(II)]/[Fe_{total}]$ obtenidas para los espectros XPS de Fe $3p$ para PZF005, PZF010 y PZF015.	<b>77</b>
<b>Tabla 3.7.</b> Coordenadas cromáticas de los pigmentos en polvo preparados.	<b>78</b>
<b>Tabla 3.8.</b> Coordenadas cromáticas de los pigmentos PZF015 y PZF020 aplicados en plásticos a diferentes tiempos.	<b>81</b>
<b>Tabla 4.1.</b> Radios iónicos de los elementos situados en A con estado de oxidación +3 e IC = 12, factor de tolerancia $t$ de las ortoferritas.	<b>88</b>
<b>Tabla 4.2.</b> Composiciones de la frita A y B comercial utilizada.	<b>92</b>
<b>Tabla 4.3.</b> Radios iónicos de los elementos situados en A con estado de oxidación +3 e IC = 12, parámetros refinados de la celda unidad y ángulo de inclinación $\varphi$ de las ortoferritas.	<b>97</b>
<b>Tabla 4.4.</b> Resultados de EDX para las ortoferritas $AFeO_3$ ( $A = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y$ o $Yb$ ) en % atómico de cada elemento.	<b>100</b>

<b>Tabla 4.5.</b> Valores obtenidos experimentalmente de los desplazamientos Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) para los compuestos $A\text{FeO}_3$ ( $A = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y}$ o $\text{Yb}$ ) con grupo espacial $Pbnm$ .	<b>102</b>
<b>Tabla 4.6.</b> Coordenadas cromáticas de los pigmentos en polvo sintetizados.	<b>106</b>
<b>Tabla 4.7.</b> Reflectancia solar NIR de los pigmentos en polvo sintetizados.	<b>109</b>
<b>Tabla 4.8.</b> Coordenadas cromáticas de los pigmentos sintetizados aplicados en pintura.	<b>111</b>
<b>Tabla 4.9.</b> Reflectancia solar NIR de los pigmentos sintetizados aplicados en pintura.	<b>114</b>
<b>Tabla 4.10.</b> Coordenadas cromáticas de los pigmentos sintetizados aplicados en esmaltes.	<b>118</b>
<b>Tabla 4.11.</b> Condiciones de pH de los diferentes medios utilizados para evaluar la estabilidad química, masa final del pigmento en polvo empleado, coordenadas cromáticas y $\Delta E^*$ del pigmento basado en $\text{TbFeO}_3$ para los diferentes medios examinados.	<b>123</b>
<b>Tabla 5.1.</b> Composiciones preparadas basadas en $\text{GdFeO}_3$ dopadas con $\text{Ca(II)}$ y/o $\text{Zn(II)}$ .	<b>129</b>
<b>Tabla 5.2.</b> Radios iónicos de las diferentes especies que ocupan las posiciones $A$ ( $\text{IC} = 12$ ) o $B$ ( $\text{IC} = 6$ ) en las perovskitas con fórmula general $\text{ABO}_3$ . Se ha considerado que los cationes de hierro se encuentran en alto espín.	<b>132</b>
<b>Tabla 5.3.</b> Factor de tolerancia $t$ calculado para las composiciones preparadas.	<b>132</b>
<b>Tabla 5.4.</b> Valores obtenidos para la bondad de ajuste $\chi^2$ y los parámetros refinados para cada celda unidad de las ortoferritas con fase única.	<b>135</b>
<b>Tabla 5.5.</b> Resultados de EDX para los pigmentos en polvo GF, Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B en % atómico de cada elemento.	<b>137</b>
<b>Tabla 5.6.</b> Valores obtenidos experimentalmente de los desplazamientos Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) para los compuestos GF, Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B con grupo espacial $Pbnm$ .	<b>140</b>
<b>Tabla 5.7.</b> Condiciones de pH de los diferentes medios utilizados para evaluar la estabilidad química, masa final del pigmento en polvo empleado, coordenadas cromáticas y $\Delta E^*$ del pigmento C10AZ5B para los diferentes medios examinados tras 30 min y tras 24 h.	<b>155</b>

**Tabla 5.8.** Reflectancia solar NIR y total de los pigmentos en polvo Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B. **157**



## LISTA DE ACRÓNIMOS

ASTM	American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales)
CIE	Commission Internationale d'Eclairage (Comisión Internacional de Iluminación)
DCMA	American Dry Color Manufacturers' Association
DRX	Difracción de Rayos X
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetría Diferencial de Barrido)
EDX	Energía Dispersiva de Rayos X
IC	Índice de Coordinación
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
NIR	Near-Infrared (Región del Infrarrojo Cercano)
PNUMA	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemicals (Registro, Evaluación, Autorización y restricción de Químicos)
SAICM	Strategic Approach to International Chemicals Management (Enfoque Estratégico para la Gestión de Productos Químicos a Nivel Internacional)
SCE	Specular Component Excluded (Componente Especular Excluido)
SCI	Specular Component Included (Componente Especular Incluido)
UNECE	United Nations Economic Commission for Europe (Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa)
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X)





# *CAPÍTULO 1*

## *Introducción*



## 1.1 PIGMENTOS INORGÁNICOS

La palabra *pigmento* proviene del latín *pigmentum* y, originalmente, ya denotaba a una materia colorante. En primer lugar, hay que diferenciar entre pigmentos y colorantes, dos tipos diferentes de sustancias que proporcionan una coloración al medio en el que se aplican. La principal diferencia entre ambas radica en que los pigmentos son insolubles o con alto grado de insolubilidad en el vehículo, sin embargo, los colorantes sí que son solubles en los vehículos en los que se utilizan. Los pigmentos se caracterizan por contener pequeñas partículas prácticamente insolubles en el medio aplicado, presentar una gran dispersión en dicho medio, exhibir una buena intensidad de color y, además, poseer una gran capacidad de coloración.

Basándose en su composición química, los compuestos pigmentantes, se clasifican en orgánicos e inorgánicos. Centrándonos en los pigmentos inorgánicos, estos suelen ser, principalmente, óxidos, aunque también lo son ciertos coloides metálicos y sales metálicas [1] y además, son estables en disolventes orgánicos y presentan mayor estabilidad al calor que los pigmentos orgánicos.

Pigmentos inorgánicos de origen natural se han empleado desde la era prehistórica. Entre ellos, se tiene conocimiento de la utilización de ocre naturales (óxidos de hierro (III) junto con cantidades variables de arcilla) que presentaban tonalidades amarillentas, rojizas o marrones [2,3]. Estos compuestos pigmentantes se han hallado en diferentes pinturas rupestres de España como las de la Cueva de Altamira (Cantabria) que podrían tener unos 30000 años.

Los primeros pigmentos cerámicos que contenían estos ocre naturales y diferentes minerales, se obtuvieron alrededor del año 2000 a.C.; fue a partir de entonces cuando se emplearon, por primera vez, otros compuestos pigmentantes rojizos, violetas y negros para su aplicación en cerámica [4,5]. Con el paso del tiempo, la humanidad se interesó en poder utilizar diferentes colores y, para ello, empezaron a utilizar diferentes pigmentos como el amarillo de sulfuro de arsénico (III) ( $As_2S_3$ ) [6], el rejalgar rojo anaranjado ( $As_4S_4$ ) [7], el amarillo de Nápoles ( $Pb_2Sb_2O_7$ ) [8] y el azul ultramar ( $3Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2Na_2S$ ) [9], entre otros.

Sin embargo, no fue hasta principios del siglo XVIII, cuando nació la industria de los pigmentos con la obtención del azul de Prusia ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ) [10]. A partir de ese momento, los pigmentos inorgánicos adquirieron mayor importancia y, en las últimas décadas, se han convertido en objeto de investigación científica. Así, los principales objetivos de la industria de los pigmentos inorgánicos siempre han sido desarrollar colores con nuevas tonalidades y propiedades ópticas, mejorar las características de los ya existentes y obtener compuestos pigmentantes más económicos con idéntica coloración a los ya empleados.

Actualmente, un pigmento cerámico se define como una sustancia inorgánica que es capaz de desarrollar un color uniforme en una matriz vítrea. Además, este se caracteriza por ser termoestable (estructura cristalina estable a elevadas temperaturas), ser insoluble en la matriz vítrea y no modificar las propiedades de la matriz [11]. Desde el punto de vista estructural, un pigmento cerámico está formado por una red huésped donde se integra el ion cromóforo y los posibles modificadores que contribuyen a la coloración final. En cuanto a los diferentes tipos de pigmentos inorgánicos, estos pueden clasificarse en cuatro tipos [11]:

- a) Pigmentos estructurales. El elemento cromóforo está integrado en la propia estructura.
- b) Disoluciones sólidas de un cromóforo en una red huésped. El elemento cromóforo (habitualmente un metal de transición) se incorpora en la red substituyendo alguno de los cationes formadores de la red cristalina.
- c) Pigmentos encapsulados. El elemento cromóforo está encapsulado dentro de un cristal de la red huésped.
- d) Pigmentos mordientes. El elemento cromóforo está incorporado superficialmente en la estructura receptora.

De todos los pigmentos que se consideran en la clasificación anterior, los compuestos del tipo *c* y *d*, generalmente, presentan problemas de estabilidad en la tonalidad, problemas de estabilidad térmica y problemas debido a la formación de oclusiones de desgasificación.

Como se ha indicado anteriormente, los pigmentos inorgánicos suelen contener como cromóforos a iones de un metal de transición, es decir, a cationes que se caracterizan por poseer electrones en orbitales  $d$ . En estos compuestos se producen transiciones  $d-d$  y transiciones por transferencia de carga [12], fenómenos responsables de la coloración final de un pigmento inorgánico. De hecho, los factores fundamentales que contribuyen a la coloración final de un pigmento son la naturaleza de los iones cromóforos y el número de coordinación, entorno y estado de oxidación de estos. Por otra parte, cabe señalar que ciertos iones de lantánidos, debido a transiciones electrónicas  $f-f$ , también contribuyen a la coloración del compuesto al que pertenecen [13].

Desafortunadamente, los pigmentos inorgánicos, habitualmente, contienen como elementos cromóforos a cationes de metales pesados como el cadmio, el plomo, el cromo, el cobalto, el antimonio o el níquel [14,15], elementos perjudiciales para el medioambiente y la salud humana.

No obstante, desde principios de siglo XXI, la sociedad está concienciada con el medioambiente, y consecuencia de ello, en la industria cerámica, el uso de ciertos iones cromóforos se está regulando, minimizando así, en los últimos años, el manejo de metales pesados [16], nocivos para la salud.

### **1.1.1 Normativa vigente en España relacionada con los pigmentos inorgánicos**

Afortunadamente, tanto a nivel mundial como en particular en Europa, a la vez que se desarrollan y se emplean nuevos productos químicos, también se establecen normas que controlan, regulan, restringen y, en algunos casos, prohíben ciertos elementos químicos para salvaguardar la salud de las personas y proteger el medioambiente. Del mismo modo, en España, el Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico también tiene importantes competencias en materia de riesgo ambiental [17–19]. Así, la normativa que regula estos aspectos tan importantes se indica a continuación:

- El sistema normativo en materia de sustancias químicas es el Reglamento (CE) nº 1907/2006 (Reglamento REACH, acrónimo inglés para Registro, Evaluación, Autorización y restricción de las sustancias y preparados químicos) [20]. La finalidad que tiene el Reglamento REACH es garantizar un nivel de protección de la salud humana y del medioambiente, además de garantizar la libre circulación de sustancias en la Unión Europea, facilitando el acceso a información sobre las mismas.
- Con el objetivo de minimizar los impactos adversos sobre el medioambiente y la salud humana, en 2006 (Dubai), se aprobó el Enfoque Estratégico para la Gestión de Productos Químicos a nivel Internacional, conocido como SAICM [21,22], acuerdo voluntario desarrollado en el marco del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA).
- En cuanto a los metales pesados, como el cromo y el cadmio, su peligrosidad radica en que no pueden ser degradados y tienden a bioacumularse, provocando efectos negativos en la salud humana como dolores crónicos, problemas sanguíneos, respiratorios o renales, entre otros [23,24]. Es importante destacar, que en pequeñas cantidades, ciertos elementos como el cobalto, el manganeso, el cromo y el níquel se consideran elementos esenciales para el organismo, siendo los dos primeros microelementos y los dos últimos oligoelementos. En cambio, estos elementos se consideran peligrosos para la salud cuando la exposición a dichos elementos es frecuente. En concreto, los pigmentos que contienen níquel son carcinógenos [25] y la producción de pigmentos que contienen cobalto producen problemas medioambientalmente serios. Pandey y otros [26] observaron que las plantas que contenían un exceso de Co(II) presentan una coloración morado rojizo en las hojas. Del mismo modo, en la industria cerámica se suele emplear Cr(III) que es inofensivo para la salud humana, pero durante el tratamiento térmico, este puede oxidarse a Cr(IV) y Cr(VI), cationes que se consideran carcinógenos [24]. En cuanto al manganeso [27], la exposición continuada a dicho elemento favorece la degeneración neuronal y afecta a órganos diana, como el hígado donde el Mn(II) y el Mn(III) inhiben su funcionamiento fisiológico normal. Así pues, cabe destacar el Protocolo de Aarhus (Dinamarca) [28] sobre contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia en materia de metales pesados,

que deriva del Convenio de Ginebra [29] sobre contaminación transfronteriza a larga distancia de la Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa (UNECE).

Debido a las exigencias medioambientales, la industria de los pigmentos inorgánicos, está concienciada en desarrollar pigmentos respetuosos con el medioambiente con similares o mejores propiedades ópticas a los ya existentes. Con este fin, muchas investigaciones, al igual que la presente Tesis Doctoral, se centran en emplear redes huésped que contengan elementos alternativos entre los que cabe destacar a los lantánidos que presentan propiedades ópticas únicas y una baja toxicidad [30–36].

### **1.1.2 Posibles aplicaciones de los pigmentos inorgánicos**

Los pigmentos inorgánicos se consideran materias primas que proporcionan una coloración final a los productos en los que se adicionan. Estos compuestos pigmentantes, para ser considerados buenos pigmentos, deben aportar homogeneidad a la masa coloreada, ser química y termodinámicamente estables y proporcionar una gran intensidad de color a la matriz en la que se aplican. Es más, para potenciar su aplicabilidad, los pigmentos además de desarrollar una coloración adecuada, también deben ser capaces de aportar propiedades adicionales, proporcionando un valor añadido a dicho material, es decir, poder ser utilizados como materiales multifuncionales.

Los pigmentos inorgánicos se emplean en una amplia diversidad de utilidades siendo la aplicación en cerámica la más destacada [37–39]. Los pigmentos para cerámica, pueden aplicarse en coloración de azulejos, mosaicos, vidrio, loza y vajillería. Los citados pigmentos, en proporciones de 1–5 % en peso respecto al medio de aplicación, generan una coloración uniforme.

Dentro de la industria cerámica, uno de los principales usos de los pigmentos es colorear vidriados. En este caso, los pigmentos deben ser insolubles en la matriz vítrea, ser estables a elevadas temperaturas, poseer resistencia química y mecánica y presentar una elevada durabilidad [11].

En la actualidad, los pigmentos cerámicos también son el principal componente de las tintas utilizadas para impresión digital en cerámica [40]. Mediante el mecanismo de chorro de tinta se decoran todo tipo de piezas cerámicas de manera totalmente digital y, de este modo, se obtienen productos muy variados entre sí, con efectos decorativos personalizados y, por tanto, se llega a reproducir cualquier diseño que se pretenda. Además, este proceso permite evitar la repetitividad de piezas porque permite realizar diseños de gran tamaño.

Otra aplicación de los pigmentos inorgánicos es su uso para la coloración de plásticos. Hay que tener presente que estos pigmentos poseen mejor estabilidad física y química y, por tanto, mayor resistencia a la intemperie que los pigmentos orgánicos. Debido a ello, los pigmentos inorgánicos pueden emplearse en todo tipo de polímeros [41,42] y, de este modo, aplicarse, por ejemplo, tanto en juguetes o plásticos para contener comida como en mobiliario que se encuentre al aire libre.

Otra aplicación importante que presentan los pigmentos inorgánicos es la de dar color a pinturas de exterior. A la vez que aportan coloración a las pinturas, ciertos pigmentos inorgánicos conocidos como pigmentos refrescantes (*cool pigments*) poseen una elevada reflectancia en la región del infrarrojo cercano (NIR) (750 – 2500 nm) del espectro electromagnético y, por tanto, mediante su utilización se consigue maximizar la reflectancia solar sobre la superficie del producto coloreado [43–46], disminuyendo la absorción del calor. Así, pintar o revestir con azulejos la fachada de un edificio con una pintura para exterior o una baldosa cerámica que contenga pigmentos refrescantes permite disminuir la temperatura interior de dicho edificio [47,48] y, por tanto, el uso de aire acondicionado decrece, especialmente en zonas del planeta con temperaturas elevadas. Como resultado, no se consume tanta energía lo que supone un factor favorable para el medioambiente, concretamente por disminuir una de las principales causas que favorecen la emisión de gases de efecto invernadero que originan el cambio climático [49,50]. Es más, si no se toman medidas, la temperatura global, que durante el último siglo ha ascendido 0.8 °C [51], puede continuar aumentando, provocando graves cambios en el medioambiente [52–54].



Así, los recubrimientos que se realizan con pinturas o baldosas cerámicas que contienen este tipo de pigmentos, pueden presentar resistencia a la intemperie y mayor resistencia térmica. Asimismo, los pigmentos refrescantes son ideales para emplearse en productos plásticos diseñados para utilizarse en el exterior. Del mismo modo, las tintas digitales basadas en pigmentos refrescantes son compatibles con todo tipo de materiales de construcción.

De entre todas las coloraciones de los pigmentos inorgánicos, es importante resaltar que, respecto a cantidad de luz reflejada y absorbida, los pigmentos negros, habitualmente, absorben gran parte de la radiación en la región NIR, del mismo modo que lo hacen con la luz visible, y no presentan una elevada reflectancia NIR. En consecuencia, si estos se aplican en tejados o paredes exteriores de edificios favorecen el efecto de isla de calor urbana, fenómeno de origen térmico que con el cambio climático se ha intensificado en los últimos años y, cuyo rasgo más característico es el aumento de la temperatura en el centro de las ciudades en relación a las áreas próximas [55], como las zonas rurales. Por el contrario, los pigmentos blancos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{TiO}_2$  son los que presentan mayor reflectancia solar en la zona del NIR [56]. Sin embargo, ciertos pigmentos coloreados que se emplean hoy en día también presentan esta propiedad, pero desafortunadamente contienen, como cromóforos, metales pesados perjudiciales para la salud y el medioambiente: es el caso de los iones cromóforos Sb, Cd, Co, Cr, Pb o Ni [57]. Como alternativa, en los últimos años se están realizando estudios para obtener pigmentos refrescantes con una coloración intensa y que además sean sostenibles [58,59].

## 1.2 FUNDAMENTOS DEL COLOR EN LOS PIGMENTOS INORGÁNICOS

Cuando se percibe un color, el ojo recibe un estímulo que es interpretado por el cerebro; se trata de un fenómeno fundamentalmente subjetivo [60]. Así pues, la percepción del color de un compuesto pigmentante depende, además del observador, de otros dos factores como son la luz que ilumina al pigmento y de su naturaleza química.

En cuanto a la luz, esta presenta una doble naturaleza, algunas veces se comporta como si estuviese formada por partículas y en otros casos como una onda. La luz está compuesta por unas partículas en movimiento, denominadas fotones, que se caracterizan por poseer una longitud de onda determinada ( $\lambda$ ) y que se relaciona con la energía de los fotones ( $E$ ) por la ecuación 1.1, donde  $h$  es la constante de Planck y  $c$  la velocidad de la luz en el vacío.

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1.1)$$

Dado que existen diferentes fuentes de iluminación y, por tanto, emiten fotones de diferentes energías, es importante indicar el tipo de iluminación bajo la cual se ve un objeto. Un fotón, al encontrarse con una superficie pigmentada, puede ser absorbido o reflejado por el pigmento o simplemente pasar a través de ella. Pese a ello, solo los fotones reflejados que presentan una longitud de onda en el intervalo de la región visible del espectro electromagnético (380 – 750 nm) son visibles por el ojo humano. Así, el color se define como la percepción del ojo humano de la radiación reflejada en la región comprendida entre 380 y 750 nm del espectro electromagnético. En la Figura 1.1 se representa el espectro electromagnético donde se indica la región correspondiente a luz visible.

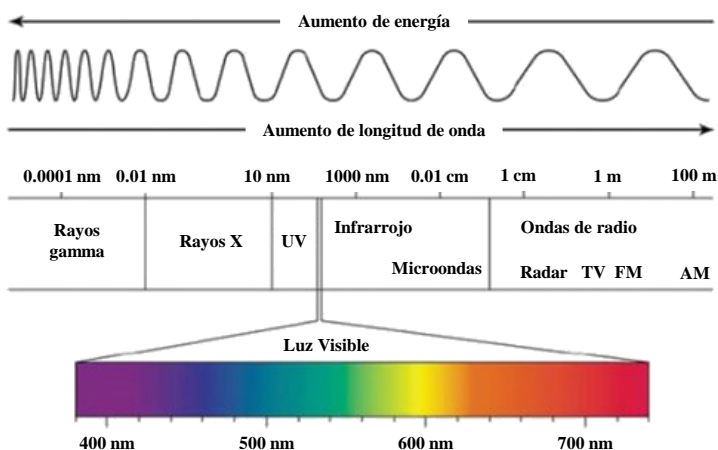


Figura 1.1. Espectro electromagnético.

## 1.2.1 Propiedades ópticas de los pigmentos inorgánicos

Las propiedades ópticas de los pigmentos inorgánicos más interesantes son la absorción y la dispersión de la luz. De entre todas las técnicas de caracterización, la espectroscopia UV-Vis-NIR es la que, en mayor medida, se utiliza para determinar las propiedades ópticas de dichos compuestos. Con ella se pueden obtener espectros de absorbancia y de reflectancia e incluso determinar el color de pigmentos mediante sus coordenadas cromáticas que forman los espacios de color  $CIEL^*a^*b^*$  y  $CIEL^*C^*H^*$ . Seguidamente se describe de forma detallada la absorbancia, la reflectancia y, finalmente, los dos espacios de color indicados previamente.

### 1.2.1.1 Absorbancia

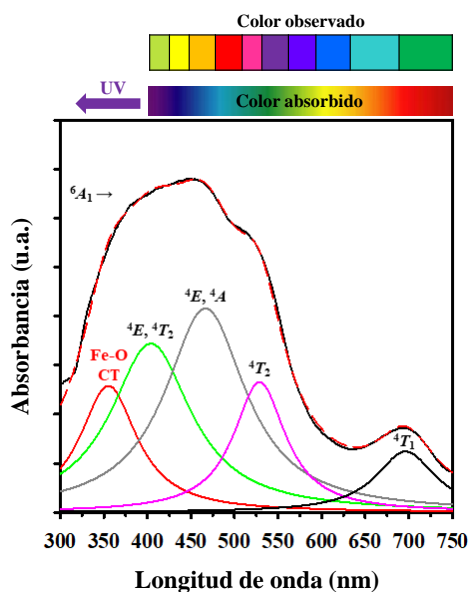
La absorbancia es un concepto que está relacionado con el compuesto pigmentante ya que indica la luz que es absorbida por este. En un espectro de absorbancia se muestra la cantidad de radiación absorbida por el pigmento a diferentes longitudes de onda.

En el caso de llevar a cabo la caracterización de un compuesto que contenga elementos de transición y absorba luz a longitudes de onda comprendidas entre 200

y 1000 nm, en el espectro de absorción resultante se originan bandas de absorción cuyo origen se encuentra en las transiciones electrónicas.

Los compuestos pigmentantes pueden absorber selectivamente longitudes de onda en la zona visible porque los iones de los metales de transición presentan electrones en orbitales  $d$  incompletos, por lo que posibilitan los dos fenómenos responsables del color: las transiciones por transferencia de carga y las transiciones  $d-d$  [12]. En las longitudes de onda comprendidas entre 200 y 350 nm suelen aparecer bandas intensas relacionadas con las transiciones por transferencia de carga, en las que se produce la transición de electrones entre el ion del metal y los ligandos que, aunque habitualmente se generan en la región UV, en ocasiones aparecen en la región visible del espectro electromagnético [60,61].

En cambio, en longitudes de onda superiores se originan bandas debidas a transiciones electrónicas  $d-d$  que son de menor intensidad, porque dichas transiciones están prohibidas por la regla de selección de Laporte [62]. En este tipo de transiciones, un electrón que se encuentra en un estado fundamental es excitado por un fotón a un nivel de mayor energía. Las transiciones  $d-d$ , que son de baja energía comparadas con las transiciones por transferencia de carga, en general, aparecen en la zona visible del espectro electromagnético. Con ello, se explica el origen del color en los pigmentos inorgánicos que contienen metales de transición con orbitales  $d$  incompletos como el Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni o Cu. Como ejemplo de ello, en la Figura 1.2 se muestra la deconvolución del espectro de absorbancia de un compuesto rojo anaranjado que contiene como ion cromóforo al Fe(III). En él se indican las diferentes bandas de absorción que lo componen: la banda que aparece a mayor energía se debe a transferencias de carga  $O_{2p} \rightarrow Fe_{3d}$  y las otras cuatro se asocian a transiciones  $d-d$  del Fe(III) [63], en particular, desde el estado fundamental  ${}^6A_1$  tienen lugar las transiciones  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ ,  ${}^4T_2$ ,  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ ,  ${}^4A$ ,  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$  y  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ .



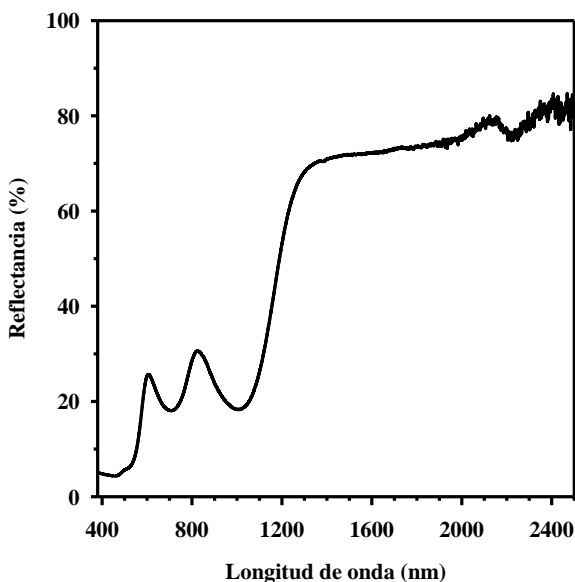
**Figura 1.2.** Espectro de absorción de un compuesto rojizo que contiene Fe(III) como único ion cromóforo.

Respecto a las absorciones de un ion lantánido, estas son débiles debido a que las transiciones electrónicas  $f-f$  también están prohibidas por la regla de selección de Laporte, pero para estos es menos efectiva debido a la débil interacción del campo cristalino [13]. A diferencia de las bandas anchas generadas por iones de metales de transición, en estos casos se originan bandas de absorción estrechas donde cada grupo de líneas se corresponde con una transición entre dos  $^{2S+1}L_J$  multipletes  $4f$  y, cada línea es una transición de campo cristalino. Como consecuencia de las transiciones  $f-f$ , estos iones pueden originar tonalidades pálidas y de baja intensidad.

### 1.2.1.2 Reflectancia

La reflectancia es otra de las propiedades ópticas que proporciona información interesante acerca de un pigmento y suele expresarse como un porcentaje. Haciendo uso de un espectrofotómetro se obtiene un espectro de reflectancia, es decir, la representación gráfica de la cantidad de luz reflejada por un compuesto en función de la longitud de onda (Figura 1.3). Cuanto más se aproxime el espectro a un valor del 100 % de reflectancia, menos cantidad de luz absorberá dicho compuesto y podrá considerarse un pigmento refrescante (*cool pigment*) si la reflectancia de luz

en la región del NIR ( $\lambda = 750$  y  $2500$  nm) es elevada. En el caso del espectro de reflectancia representado en la Figura 1.3, que pertenece al mismo compuesto cuyo espectro de absorción se ha representado en la Figura 1.2, se observa que el compuesto estudiado refleja una elevada cantidad de radiación, llegándose a alcanzar valores de un 80 % de reflectancia en la región del NIR.



**Figura 1.3.** Espectro de reflectancia de un compuesto rojizo que contiene Fe(III) como único ion cromóforo.

En particular, el espectro de luz solar está compuesto por un 5 % de luz ultravioleta (UV), un 43 % de luz visible (Vis) y un 52 % de luz de la región del NIR [64], es decir, la mitad de la energía del sol proviene de las radiaciones del NIR. A pesar de que la posición del sol y las condiciones atmosféricas como las nubes, la humedad, el viento y la temperatura, influyen en la reflectancia solar de un material, estas radiaciones generan un calentamiento en la superficie del material que está expuesto a la luz solar. En consecuencia, además de evaluar el espectro de reflectancia de un material, es interesante saber determinar la reflectancia solar de cualquier pigmento que pueda utilizarse para colorear las superficies de materiales expuestos al sol, es decir, la capacidad que tiene el compuesto de reflejar la radiación solar.

Los espectrofotómetros de medición de reflectancia proporcionan valores para cada longitud de onda en una potencia constante en todo el espectro evaluado. Sin embargo, la intensidad de la radiación solar que llega a la superficie terrestre no es constante a lo largo del espectro. En consecuencia, para determinar la reflectancia solar de un pigmento, los valores de reflectancia espectral deben recogerse de acuerdo con la intensidad de la radiación solar para cada longitud de onda del espectro y, para ello se ha establecido un espectro solar estándar en la norma ASTM G173-03 [65].

Así pues, a partir del espectro de reflectancia, se puede conocer el valor la reflectancia solar de un pigmento en porcentaje (%). Los valores de la reflectancia solar total ( $R_{\text{solarT}}$ ), la reflectancia solar en el intervalo del visible ( $R_{\text{solarVIS}}$ ) y la reflectancia solar en el intervalo del NIR ( $R_{\text{solarNIR}}$ ) de un compuesto se calculan a partir de las ecuaciones 1.2 – 1.4. En todas ellas se lleva a cabo el cociente de dos integrales definidas: la integral de la reflectancia ( $r(\lambda)$ ,  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ) obtenida a partir del espectrofotómetro y la irradiación solar estándar ( $i(\lambda)$ ,  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$ ) dividida entre la integral de  $i(\lambda)$  que se obtiene a partir de un estándar como es el ASTM G173-03 [65] (empleado en la presente Tesis Doctoral). Respecto a los límites de integración utilizados, en cada caso se recogen todas las longitudes de onda que delimitan cada intervalo del espectro electromagnético, es decir, para determinar la  $R_{\text{solarT}}$ ,  $R_{\text{solarVIS}}$  y  $R_{\text{solarNIR}}$  de un pigmento, los límites de integración son 380 – 2500 nm, 380 – 750 nm y 750 – 2500 nm, respectivamente.

$$R_{\text{solarT}} = \frac{\int_{380}^{2500} r(\lambda) \cdot i(\lambda) d\lambda}{\int_{380}^{2500} i(\lambda) d\lambda} \quad (1.2)$$

$$R_{\text{solarVIS}} = \frac{\int_{380}^{750} r(\lambda) \cdot i(\lambda) d\lambda}{\int_{380}^{750} i(\lambda) d\lambda} \quad (1.3)$$

$$R_{\text{solarNIR}} = \frac{\int_{750}^{2500} r(\lambda) \cdot i(\lambda) d\lambda}{\int_{750}^{2500} i(\lambda) d\lambda} \quad (1.4)$$

Cuanto mayor sea el porcentaje de reflectancia solar obtenido para la superficie de un material, menor será la energía térmica que dicha superficie transmitirá, por lo que al estar expuesta al sol, su temperatura aumentará menos.

Asimismo, como se expone en el apartado 1.2.1.3, las coordenadas cromáticas de un pigmento (proporcionadas por un colorímetro o un espectrofotómetro) también se obtienen a partir de su espectro de reflectancia porque este está estrechamente relacionado con el color.

### 1.2.1.3 Colorimetría

Anteriormente se ha indicado que la percepción de un color determinado es un fenómeno subjetivo; varias personas suelen percibir un mismo color de manera diferente.

Sin embargo, un aspecto fundamental en la investigación científica es la reproducibilidad, por lo que en el campo de los pigmentos inorgánicos es muy importante poder reproducir un sistema pigmentante y, por tanto, que siempre posea el mismo color. En consecuencia, es necesario expresar el color de este de manera precisa usando estándares comunes y uniformes, es decir, es esencial estudiar la medida del color de forma objetiva. La disciplina científica que se encarga de ello es la colorimetría basándose en diferentes principios siendo uno de ellos la teoría tricromática, es decir, cualquier color se produce a partir de tres colores primarios: azul, verde y rojo [66].

Con el fin de medir el color de un compuesto, se emplean instrumentos de medición como son colorímetros y espectrofotómetros, siendo estos últimos los más precisos para el control del color. Los espectrofotómetros, para proporcionar resultados colorimétricos, iluminan la muestra con un iluminante específico, recogen la luz



reflejada de esta en una esfera de integración y miden la reflectancia total de la misma a lo largo de todas las longitudes de onda que se encuentran en el intervalo de la región visible del espectro electromagnético (380 – 750 nm).

Así pues, a lo largo de la historia, con el objetivo de determinar con precisión el color de cualquier materia, se han ido definiendo diferentes sistemas de orden del color. De todos ellos, a continuación, se detallan dos de los sistemas más utilizados actualmente en la medición del color desarrollados por la *Commission Internationale d'Eclairage* (CIE), autoridad internacional en luz, iluminación, color y espacios de color [67].

En 1931, la CIE estandarizó los sistemas de orden de color especificando la fuente de luz, el observador y la metodología empleada para describir el color mediante valores. Para ello, dicha comisión aprovechó el conjunto de los tres colores primarios para construir unas nuevas coordenadas de color X,Y,Z (valores triestímulos positivos) y, a partir de estas, pudo detallar matemáticamente diferentes sistemas de color entre los que se encuentran el espacio de color CIEL\*a\*b\*, desarrollado en 1976 y el espacio de color CIEL\*C\*H°, definido en 1986, ambos ampliamente utilizados en el campo de los pigmentos cerámicos para expresar resultados del color en términos numéricos.

### **Espacio de color CIEL\*a\*b\***

El espacio de color CIEL\*a\*b\* (Figura 1.4) es un sistema cartesiano formado por tres ejes, un eje vertical ( $L^*$ ) para conocer la luminosidad y dos horizontales ( $a^*$  y  $b^*$ ), perpendiculares entre sí, para determinar la cromaticidad. En este sistema de color, el parámetro  $L^*$  define la claridad, la  $a^*$  indica el contenido de rojo o verde y la  $b^*$  va referida al contenido de amarillo o de azul de un color [68].

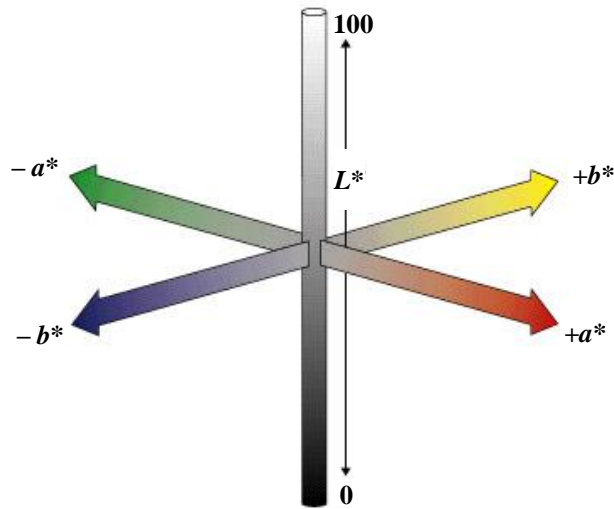


Figura 1.4. Espacio de color CIEL\*a\*b\*.

En la Figura 1.4 se aprecian que los valores de  $L^*$  de un color varían desde 0 para un negro hasta 100 para un blanco. En el eje  $a^*$  se observa que un valor negativo de este indica que el pigmento presenta coloración verde y un valor positivo indica que es roja. Asimismo, los valores negativos en el eje  $b^*$  indican que el compuesto toma una coloración azul, mientras que los valores positivos indican que este es amarillo.

Determinar las coordenadas cromáticas de un pigmento también es importante para comparar coloraciones, por ejemplo, para conocer si, con el paso del tiempo, presenta buena estabilidad química frente al ataque de ácidos o bases, es decir, si su color perdura bajo el efecto de los mismos. Como el ojo humano, no es suficientemente sensible a pequeñas fluctuaciones de color, es necesario comparar las coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  de un pigmento. Para ello es útil determinar la diferencia de color CIEL\*a\*b\* ( $\Delta E^*$ ) de un pigmento, que se obtiene a partir de la ecuación 1.5 [69]:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1.5)$$

donde  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  y  $\Delta b^*$  son las variaciones de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ , respectivamente. Dos colores son diferentes a partir de  $\Delta E^* > |\pm 1.22|$  [11]. No obstante, es fundamental estudiar la estabilidad química a partir de las coordenadas cromáticas, sin menospreciar las diferencias visuales del observador.

### Espacio de color CIEL\*C\*H°

En el sistema de color CIEL\*C\*H° se emplean coordenadas polares ( $L^*$ ,  $C^*$  y  $H^\circ$ ) que se obtuvieron a partir del espacio de color descrito anteriormente. Del mismo modo que en el sistema de color CIEL\*a\*b\*, el parámetro  $L^*$  define la claridad, la  $C^*$  indica la saturación y la  $H^\circ$ , expresada como medida angular, precisa la tonalidad del color [70]. Como se observa en la Figura 1.5, el valor de  $C^*$  representa la distancia desde el eje de luminosidad ( $L^*$ ), adquiriendo un valor de 0 sobre el citado eje  $L^*$  y, cuanto más alto es el valor de  $C^*$  más saturado es el color. Respecto al parámetro  $H^\circ$ , este puede tomar valores entre  $0^\circ$  y  $360^\circ$ . Cuando  $H^\circ = 0^\circ$ , el material presenta una coloración magenta; si  $H^\circ = 45^\circ$ , el pigmento obtenido es rojo; si  $H^\circ = 90^\circ$ , el color obtenido es amarillo; un pigmento verde supone un ángulo  $H^\circ$  de  $180^\circ$  y, finalmente, un valor de  $270^\circ$  para  $H^\circ$  indica que el compuesto pigmentante es azul [71].

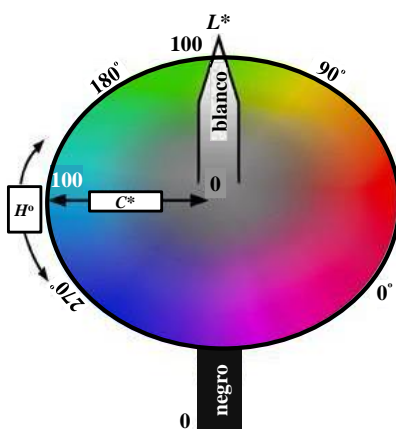


Figura 1.5. Espectro de color CIEL\*C\*H°.

La relación que existe entre los dos parámetros introducidos en este sistema de color ( $C^*$  y  $H^\circ$ ) y los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  del sistema de color CIEL\*a\*b\* se indica en las ecuaciones 1.6 y 1.7.

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (1.6)$$

$$H^\circ = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (1.7)$$

En cuanto a los instrumentos de medida del color empleados corrientemente en el desarrollo de pigmentos inorgánicos, los colorímetros evalúan directamente valores triestímulo y los espectrofotómetros miden a cada longitud de onda la intensidad de radiación absorbida por el compuesto y estos datos los transforman en valores triestímulo. Así, tanto los colorímetros como los espectrofotómetros determinan con precisión el color de un pigmento ya que facilitan valores para las coordenadas en las que se basan los sistemas CIE ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  y  $H^\circ$ ).

Las condiciones de la superficie de un objeto pueden influir en la apariencia del color de los objetos, por lo que para poder evaluar su color es importante tener en cuenta que hay dos formas en que la luz refleja en un objeto y se conocen como reflexión especular y reflexión difusa. La reflexión especular ocurre cuando la luz se refleja en el mismo ángulo, pero opuesto a la fuente de luz. Esta reflexión se produce fuertemente en objetos con superficies lisas y brillantes. En cambio, cuando la luz reflejada se dispersa en muchas direcciones, se denomina reflexión difusa y se produce fuertemente en objetos con superficie mate o irregular.

Así pues, la percepción visual de un color en una superficie brillante difiere de la percepción visual del mismo color en una superficie mate. Instrumentos de medida de las coordenadas cromáticas pueden medir el color verdadero de una superficie independientemente de las condiciones de esta si se emplea el modo de medición Componente Especular Incluido (SCI) que incluye tanto la reflexión de luz especular como la difusa. Sin embargo, con el modo de medición Componente Especular

Excluido (SCE), las coordenadas cromáticas difieren, en función de las características de la superficie coloreada.

Debido a que las mediciones SCI se utilizan para determinar el color verdadero y el modo SCE se emplea para medir la apariencia del color, todas las coordenadas cromáticas en esta Tesis Doctoral se han obtenido empleando el modo de medición SCI.

### 1.3 PIGMENTOS INORGÁNICOS SOSTENIBLES

Generalmente, como se indicó previamente, la mayoría de los pigmentos inorgánicos utilizados contienen elementos de transición perjudiciales tanto para la salud humana como para el medioambiente. Como consecuencia de ello, en los últimos años se están aprobando restricciones referentes al uso de los mismos y, por tanto, existe un importante interés en desarrollar pigmentos inorgánicos sostenibles, objetivo principal de la presente Tesis Doctoral. Los pigmentos inorgánicos, además de ser respetuosos con el medioambiente, deben presentar multifuncionalidad y una buena coloración. En particular, dos coloraciones que suscitan interés en la industria debido a sus problemas tanto de toxicidad como de estabilidad son el rojo y el negro.

Los pigmentos rojos, además de no ofrecer una coloración de elevada pureza, suelen presentar problemas de reproducibilidad, por lo que, uno de los mayores retos de la industria de los pigmentos cerámicos es desarrollar sistemas pigmentantes alternativos con esta coloración.

Caso similar ocurre con los pigmentos de color negro. Actualmente, todavía se emplean compuestos que en su estructura contienen elementos de transición tóxicos y peligrosos para la salud humana y el medioambiente como el níquel [25], el cobalto [26], el cromo [24] y el manganeso [27].

Los antecedentes referentes a los pigmentos de cada una de las coloraciones indicadas se detallan a continuación y, debido a que en la actualidad todavía no se han obtenido pigmentos inorgánicos sostenibles que presenten coloraciones roja y negra, la presente investigación se adentra en el desarrollo de pigmentos multifuncionales con dichas coloraciones.

## 1.4 PIGMENTOS INORGÁNICOS ROJOS

### 1.4.1 Pigmentos rojizos tradicionales

Los pigmentos inorgánicos de tonalidad rojiza que se han empleado tradicionalmente en la industria cerámica, como indica la DCMA (*American Dry Color Manufacturers' Association*) [72], son el rosa con estructura de corindón de cromo alúmina  $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$  [DCMA 03-03-5], rosa con estructura de corindón de manganeso-alúmina  $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$  [DCMA 03-04-5], casiterita malva de cromo-estaño  $\text{Cr-SnO}_2$  [DCMA 11-23-5], esfena rosa de cromo-estaño  $\text{Cr-CaSnSiO}_5$  [DCMA 12-25-5] y espinela rosa de cromo-alúmina  $\text{Zn(Al,Cr)}_2\text{O}_4$  [DCMA 13-32-5]. Dichos compuestos se han utilizado durante años, pero desarrollan una coloración anaranjada o rosácea y, además, contienen en su estructura elementos, como el cromo [24] y el manganeso [27], muy perjudiciales para el medioambiente y el ser humano. Actualmente, el sulfoseleniuro de cadmio encapsulado en una matriz de zircón ( $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}@Zr\text{SiO}_4$ ) es el único pigmento que presenta una coloración rojo intenso puro [73], pero a pesar de ello, también presenta problemas ambientales debido a su elevada toxicidad [23].

### 1.4.2 Pigmentos rojizos de baja toxicidad

Con el fin de obtener pigmentos rojos respetuosos con el medioambiente, una de las alternativas más utilizadas hoy en día es emplear el Fe(III) como ion cromóforo debido a su gran disponibilidad en la naturaleza en forma de óxidos y su precio relativamente bajo. La coloración rojiza que se obtiene en los compuestos pigmentantes que contienen dicho catión es debida a las transiciones  $3d-3d$  del Fe(III) y a las transferencias de carga  $\text{O}_{2p} \rightarrow \text{Fe}_{3d}$  [63].

Uno de los pigmentos cerámicos con baja toxicidad que contiene hierro y se está empleando, hoy en día, de forma generalizada en la industria cerámica es el óxido mixto de zirconio y silicio (zircón) dopado con hierro  $\text{Fe-ZrSiO}_4$  [DCMA 14-44-5], también conocido como *pink coral*. Si bien se emplea como pigmento de coloración rojiza, el color final de este compuesto no es rojo puro como la coloración del

sulfoseleniuro de cadmio, sino que se trata de un pigmento con una coloración rojo anaranjado. Además, este también es difícil de reproducir en comparación con la estabilidad de otros pigmentos. Los primeros estudios realizados para conocer el mecanismo de reacción para la formación de este compuesto fueron llevados a cabo por Eppler y otros [74,75], quienes afirmaron que, durante la reacción, la sílice era transportada hasta el  $ZrO_2$ . Posteriormente, en diferentes estudios, se ha comprobado que la coloración de este pigmento está condicionada por diferentes factores como el método de síntesis y, en gran medida, por la morfología y el tamaño de las partículas de los reactivos ( $SiO_2$ ,  $ZrO_2$  y el precursor de Fe(III)) [76–78]. Además, también existen controversias respecto al mecanismo de coloración del pigmento y el estado de oxidación del hierro en la estructura [79–81].

Respecto a estudios referentes al mecanismo de coloración del pigmento  $Fe-ZrSiO_4$ , a partir de los resultados obtenidos mediante espectroscopia Mössbauer, se ha aceptado que en dicho pigmento el hierro se encuentra en estado de oxidación III [82] y la coloración suele atribuirse a la encapsulación del  $Fe_2O_3$  en los cristales de  $ZrSiO_4$  [78,83]. Investigadores como Berry [84] o Chi-Huang Li [85] atribuyen el color rojo final a una interacción superficial entre el  $Fe_2O_3$  y el  $ZrO_2$  y, Tartaj y otros [86] sugieren que se forma una disolución sólida entre el Fe(III) y el  $ZrO_2$  tetragonal y una transformación de las partículas de  $\gamma-Fe_2O_3$  a  $\alpha-Fe_2O_3$ , responsables de dicha coloración. Otro aspecto que presenta controversia es si el Fe(III) se encuentra en posiciones intersticiales o sustitucionales [84,87,88].

Teniendo en cuenta las controversias existentes sobre el mecanismo de coloración del pigmento  $Fe-ZrSiO_4$  y, por tanto, los problemas en cuanto a su reproducibilidad, uno de los principales desafíos de la industria cerámica es desarrollar pigmentos sostenibles de color rojo intenso con buena reproducibilidad [89,90], siendo este uno de los objetivos de la presente Tesis Doctoral.



## 1.5 PIGMENTOS INORGÁNICOS NEGROS

### 1.5.1 Pigmentos negros tradicionales

Como se indica en la clasificación de pigmentos DCMA [72], los pigmentos negros que se han empleado tradicionalmente en la industria cerámica son compuestos con estructura cristalina tipo espinela ( $AB_2O_4$ ): espinela negra de cromo-cobre  $CuCr_2O_4$  [DCMA 13-38-9], espinela negra de hierro-cobalto  $(Fe,Co)Fe_2O_4$  [DCMA 13-39-9], espinela negra de hierro, cobalto y cromo  $(Fe,Co)(Fe,Cr)_2O_4$  [DCMA 13-40-9], espinela negra de hierro-manganeso  $(Fe,Mn)(Fe,Mn)_2O_4$  [DCMA 13-41-9] y espinela negra de níquel, hierro y cromo  $(Ni,Fe)(Fe,Cr)_2O_4$  [DCMA 13-50-9]. A pesar de que estos compuestos contienen en su estructura elementos altamente tóxicos y peligrosos como el cromo, el cobalto, el manganeso y el níquel, se continúan empleando en la actualidad [91,92].

Por otro lado, en el presente siglo y a pesar de la premisa anterior, se han realizado diferentes investigaciones para mejorar la coloración de los pigmentos negros tradicionales, realizando variaciones en las composiciones. Así, Swiler y otros [91], en el año 2003, patentaron óxidos mixtos de manganeso y tierras raras que contenían en elevada proporción manganeso en su composición. Estudiaron la coloración final de la aplicación de los pigmentos sintetizados en diferentes medios y, de ellos destacan las coordenadas cromáticas obtenidas, con valores de  $a^*$  y  $b^*$  cercanos a cero, para el esmalte que contenía el pigmento basado en un óxido mixto de praseodimio y manganeso, adquiriéndose valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  de 2.85,  $-0.56$  y  $-0.62$ , respectivamente.

En 2013, Ye y otros [93] desarrollaron compuestos pigmentantes con fórmula general  $CuCr_{2-x}Mn_xO_4$  ( $x = 0 - 0.25$ ) y observaron que la adición de manganeso mejoraba la coloración negra de los polvos obtenidos. Para la composición óptima ( $x = 0.25$ ), los valores para  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  fueron 16.90, 0.17 y  $-0.86$ , respectivamente.

Posteriormente, Dondi y otros (2013) [94] sintetizaron espinelas negras en el sistema Co-Cr-Fe-Mn para definir las composiciones que presentaban mejor coloración y, además, estudiar la interacción del pigmento con el esmalte. Los esmaltes aplicados

en baldosas de gres porcelánico que contenían a los pigmentos  $\text{Co}_{1.0}\text{Fe}_{1.0}\text{Cr}_{1.0}\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$  y  $\text{Co}_{0.667}\text{Mn}_{0.667}\text{Fe}_{0.666}\text{Cr}_{1.0}\text{O}_4$  presentaron las mejores coloraciones negras con valores de  $L^*$  y  $C^*$  de 26.1 y 1.0, 28.1 y 0.9 y 28.3 y 1.0, respectivamente.

En 2015, Holgado y otros [92] desarrollaron pigmentos negros, que tras ser calcinados a 900 °C, presentaban fases cristalinas de NiO y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Los mejores valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  obtenidos fueron 27.28, 0.72 y 0.76, respectivamente. Posteriormente, Vasil'kov y otros [95], en 2017, obtuvieron un pigmento negro a partir de la espinela  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

En cuanto a estudios realizados entre 2019 y 2020, Sangwong y otros [96–98] centraron su investigación en sintetizar pigmentos negros de  $\text{CoFeO}_4$  mediante reacción en estado sólido y, a temperaturas de calcinación de 1000 y 1100 °C, ya que a temperaturas más altas (1200 °C) el pigmento adquiriría una coloración grisácea. Cuando estos compuestos se dopaban con Al(III) aumentaba su reflectancia, pero también su coloración negra se veía afectada [96]. Del mismo modo, sintetizaron  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0 - 1$ ); los resultados más óptimos los obtuvieron para  $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  a 1100 °C con tonalidad grisácea ( $L^*/a^*/b^*$  de 27.67/7.82/2.42) [98]. Tras ello, desarrollaron a 1100 °C dos nuevos pigmentos basados en  $\text{CoFeO}_4$ , unos dopados con MgO y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y, otros dopados con MgO, CaO y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , observándose una mejora en la tonalidad ( $L^*/a^*/b^*$  de 28.09/2.45/3.32 y 24.28/1.24/0.95, respectivamente) [97].

Como se observa en la Tabla 1.1, donde se resumen los estudios que se han descrito previamente, en la mayoría de estos se alcanzó una buena coloración negra, pero se emplean elementos tóxicos (níquel, cobalto, cromo o manganeso) en elevada proporción.

**Tabla 1.1.** Estudios citados sobre pigmentos negros.

Año	Primer autor	Pigmento	$L^*/a^*/b^*$	Referencia
2003	Swiler	Óxido mixto de Pr y Mn	2.85/- 0.56/- 0.62	[91]
2013	Ye	$\text{CuCr}_{1.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_4$	16.90/0.17/- 0.86	[93]
2013	Dondi	$\text{Co}_{0.667}\text{Mn}_{0.667}\text{Fe}_{0.666}\text{Cr}_{1.0}\text{O}_4$	39.6/-/-	[94]
2015	Holgado	NiO y $\text{NiFe}_2\text{O}_4$	27.28/0.72/0.76	[92]
2020	Sangwong	$\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	27.67/7.82/2.42	[98]
2020	Sangwong	$\text{CoFeO}_4$ dopado con MgO, CaO y $\text{Al}_2\text{O}_3$	24.28/1.24/0.95	[97]

### 1.5.2 Pigmentos negros de menor toxicidad que los tradicionales

Hasta el momento, se han llevado a cabo algunos estudios para minimizar la toxicidad de los pigmentos cerámicos negros, pero en ningún caso se ha eliminado por completo el uso de cobalto, manganeso, cromo o níquel.

A continuación, se indican de forma resumida y secuencial los trabajos más importantes que se han llevado a cabo para intentar disminuir la toxicidad de los pigmentos negros que se utilizan tradicionalmente en la industria cerámica y mantener la calidad del color.

Calbo y otros (2004) [99] desarrollaron nuevos pigmentos inorgánicos de coloración negra, empleando el método cerámico tradicional, con el objetivo de minimizar la cantidad de los elementos tóxicos. Con el fin de disminuir la cantidad de cromo, se sintetizaron diferentes composiciones de  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.0 - 2.0$ ) a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , lográndose los mejores resultados para  $x = 1$ ,  $\text{NiFeCrO}_4$ , donde se obtuvo una buena coloración negra ( $L^* = 28$ ,  $a^* = 2$  y  $b^* = 1$ ) con el mínimo contenido de cromo. Para reducir la cantidad de níquel, se sustituyó parte del Ni(II) por Mg(II), obteniéndose un pigmento negro con  $L^* = 29$ ,  $a^* = 2$  y  $b^* = 2$ . Posteriormente, se reemplazó Ni(II) por Mg(II) y Zn(II) y mejoró mínimamente la coloración negra con valores de las coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  de 29, 2 y 1, respectivamente.

Además, Calbo y otros [100] por métodos no convencionales comprobaron que este último pigmento presentaba una coloración negra levemente mejor ( $L^* = 27.6$ ,  $a^* = 1.7$  y  $b^* = 0.8$ ) si se preparaba por la ruta de síntesis sol-gel polimérica, calcinándose a una temperatura máxima de 1000 °C durante 6 horas (h) y empleando un mineralizador.

Continuando con investigaciones similares, en 2013, Melo y otros [101] sintetizaron pigmentos negros con estructura perovskita, empleando lantano y calcio con intención de disminuir el uso de elementos tóxicos. A partir de los compuestos sintetizados con fórmula general  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0-0.4$ ), mediante el método de precursor polimérico, se alcanzaron los mejores resultados de coloración para la composición  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ , calcinada a 800 °C ( $L^* = 36.19$ ,  $a^* = 0.11$  y  $b^* = 0.05$ ).

En 2016, Oka y otros [102] sintetizaron óxidos mixtos de manganeso y calcio ( $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  y  $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ ) mediante reacciones químicas en estado sólido con el fin de comprobar cuál presentaba mejor coloración negra; los mejores resultados se obtuvieron para el compuesto  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ . Con la intención de obtener la propiedad adicional en estos pigmentos de aumentar la  $R_{\text{solarNIR}}$ , se llevó a cabo una sustitución parcial de Mn(IV) por Ti(IV),  $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.40$ ). La  $R_{\text{solarNIR}}$  aumentó con la concentración de Ti(IV) para  $0 \leq x \leq 0.35$  siendo la composición  $\text{Ca}_2\text{Mn}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_4$  la más óptima con  $L^* = 23.8$ ,  $a^* = 4.45$  y  $b^* = 2.83$  y una  $R_{\text{solarNIR}}$  de 66.2 %.

Además, estos mismos autores [103], en 2019, con el fin de mejorar la coloración negra obtenida en el estudio expuesto anteriormente sin disminuir la reflectancia de los pigmentos negros en la zona NIR, sintetizaron nuevas composiciones, en las que introdujeron Zn(II) en la posición del Mn(IV), con fórmula general  $\text{Ca}_2\text{Mn}_{0.85-x}\text{Ti}_{0.15}\text{Zn}_x\text{O}_{4-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ). Los mejores resultados se obtuvieron para el pigmento  $\text{Ca}_2\text{Mn}_{0.77}\text{Ti}_{0.15}\text{Zn}_{0.08}\text{O}_{3.92}$  con valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  de 23.2, 2.81 y 0.83, respectivamente y una  $R_{\text{solarNIR}}$  de 74.6 %.

Suwan y otros (2017) [104] sintetizaron pigmentos negros basados en la estructura espinela  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , dopados con  $\text{Co(II)}$  a 1000 y 1100 °C, obteniendo los mejores resultados ( $L^* = 25.6$ ,  $a^* = 1.6$ ,  $b^* = 0.1$ ) para la muestra de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  que contenía un 16.7 % de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en peso, calcinada a 1000 °C.

En 2020, Fujimura y otros [105] patentaron un pigmento negro con estructura cristalina principal tipo perovskita que, al menos, contenía en su composición calcio, titanio y manganeso y, en algunos casos, bismuto y/o aluminio para mejorar su estabilidad frente a ácidos. Este pigmento toma valores de  $L^* < 20$ ,  $a^*$  está entre  $-0.5$  y  $1.5$  y  $b^*$  entre  $-0.5$  y  $1.0$ . Una de las principales características que presentó este pigmento negro fue su  $R_{\text{solarNIR}}$ , superior al 35 %. Sin embargo, este pigmento también contenía en su composición química una elevada cantidad de manganeso, elemento altamente tóxico.

En 2021, Monrós y otros [106] sintetizaron pigmentos negros basados en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dopada con  $\text{Cr}$ ,  $\text{YMnO}_3$ ,  $\text{Sr}_4\text{CuMn}_2\text{O}_9$  y  $\text{Sr}_2(\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Ge}_2\text{O}_7$ . El pigmento  $\text{Sr}_4\text{CuMn}_2\text{O}_9$ , calcinado a 1000 °C, con un valor de  $C^*$  de 9.6 presentó la mayor  $R_{\text{solarNIR}}$  (51 %) y el pigmento basado en  $\text{Fe}_{1.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_3$ , calcinado a 1200 °C, presentó la mejor coloración negra con valores de  $L^* = 42.3$ ,  $a^* = -0.3$ ,  $b^* = 0.6$  y  $C^* = 0.7$  y una  $R_{\text{solarNIR}}$  de 23 %.

Cabe resaltar que en los últimos años se han llevado a cabo diferentes estudios con el objetivo de obtener pigmentos negros a partir de residuos industriales ricos en cromo, cromo y níquel o, cromo y cobalto [107–111]. De esta forma se aprovechan residuos de industrias como de lozas, cuero curtido, aceros y galvanizados. Por ejemplo, con el uso de cuero rico en cromo [108], se obtiene un pigmento negro con valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  de 22.22, 0.07 y  $-0.23$ , respectivamente. A pesar de ello, estos elementos continúan siendo perjudiciales para el humano y el medioambiente.

Como se ha podido observar en las investigaciones indicadas anteriormente, en todos los casos continúan presentes los elementos tóxicos que se emplean para desarrollar un pigmento negro. A continuación, en la Tabla 1.2 se resumen todos los trabajos indicados en este apartado.

**Tabla 1.2.** Estudios citados sobre pigmentos negros de menor toxicidad que los tradicionales.

Año	Primer autor	Pigmento	$L^*/a^*/b^*$	Referencia
2004	Calbo	$\text{NiFeCrO}_4$	28/2/1	[99]
		$\text{NiFeCrO}_4$ donde el Ni(II) se sustituye por Mg(II) y Zn(II)	29/2/1	
2006	Calbo	$\text{NiFeCrO}_4$ donde el Ni(II) se sustituye por Mg(II) y Zn(II)	27.6/1.7/0.8	[100]
2013	Melo	$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$	36.19/0.11/0.05	[101]
2016	Oka	$\text{Ca}_2\text{Mn}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_4$	23.8/ 4.45/2.83	[102]
2017	Suwan	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ dopado con Co(II)	25.6/1.6/0.1	[104]
2019	Oka	$\text{Ca}_2\text{Mn}_{0.77}\text{Ti}_{0.15}\text{Zn}_{0.08}\text{O}_{3.92}$	23.2/2.81/0.83	[103]
2021	Monrós	$\text{Fe}_{1.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_3$	42.3/- 0.3/0.6	[106]

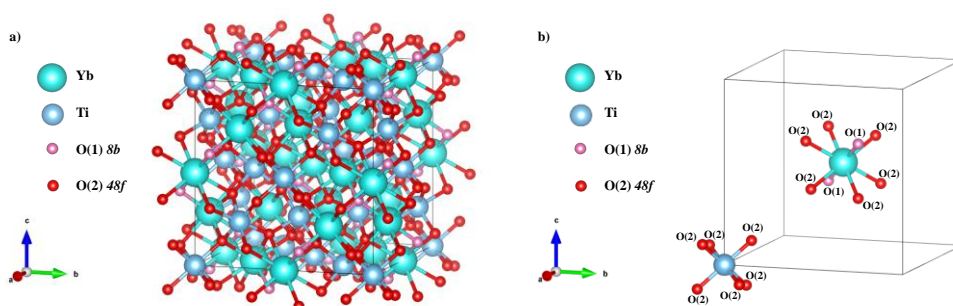
Teniendo en cuenta todos los antecedentes, la obtención de nuevos pigmentos negros sostenibles es un reto a conseguir y, por tanto, formará parte de los objetivos propuestos en estos estudios.

Una vez expuestos los antecedentes de los pigmentos con coloración rojiza y negra, en la presente Tesis Doctoral, para desarrollar pigmentos inorgánicos sostenibles que puedan generar tonalidades interesantes, se han elegido compuestos con estequiometría  $A_2B_2O_7$  (pirocoloro, fluorita defectuosa) y  $ABO_3$  (perovskita) por su versatilidad y la facilidad de incorporar en su estructura elementos como los lantánidos y el hierro, ion cromóforo principal.

## 1.6 ESTEQUIOMETRÍA $A_2B_2O_7$

Los compuestos con fórmula general  $A_2B_2O_7$  pueden presentar estructuras cristalinas tipo pirocloro, fluorita defectuosa o perovskita laminar, en función de factores intrínsecos como la relación de radios entre los iones  $A$  y  $B$ , y extrínsecos como el método y las condiciones de síntesis. Habitualmente, los cationes  $A$  y  $B$  suelen ser trivalentes y tetravalentes, respectivamente: pirocloro III-IV ( $A^{III}$ )<sub>2</sub>( $B^{IV}$ )<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [112]. Ocasionalmente, también se forman compuestos con fórmula general ( $A^{II}$ )<sub>2</sub>( $B^V$ )<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, donde  $A$  y  $B$  se encuentran en estado de oxidación II y V, respectivamente, obteniéndose un pirocloro II-V [112]. Pero de aquí en adelante, el presente escrito se centra en los pirocloros III-IV.

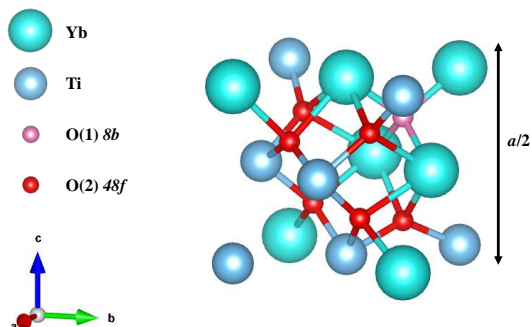
A pesar de que los óxidos con fórmula general ( $A^{III}$ )<sub>2</sub>( $B^{IV}$ )<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pueden alcanzar grados variables de desorden estructural, idealmente adquieren estructura tipo pirocloro con simetría cúbica, grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  y  $Z = 8$  [113]. En este tipo de compuestos, como se muestra en la Figura 1.6 donde se representa la celda unidad del pirocloro  $Yb_2Ti_2O_7$ ,  $A$  es un catión trivalente con índice de coordinación (IC) 8 y generalmente suele ser un lantánido o el itrio, y  $B$  es un catión tetravalente con IC 6, por lo que suele ser un metal de transición.



**Figura 1.6.** Celda unidad de la estructura pirocloro ordenada del compuesto  $Yb_2Ti_2O_7$ .

Los cationes  $A$  y  $B$  están ubicados en las posiciones de Wyckoff  $16d$  ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) y  $16c$  ( $0,0,0$ ), respectivamente. Además, los aniones de O(1) ocupan la posición  $8b$  ( $3/8, 3/8, 3/8$ ) y los aniones O(2) se encuentran en la posición  $48f$  ( $x, 1/8, 1/8$ ). En las estructuras pirocloro completamente ordenadas, la posición  $8a$  ( $1/8, 1/8, 1/8$ ) está

desocupada [114]. Para apreciar mejor el hueco existente en la posición  $8a$ , en la Figura 1.7 se representa un octavo de la celda unidad del compuesto  $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .



**Figura 1.7.** Un octavo de la celda unidad de la estructura pirocloro ordenada del compuesto  $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

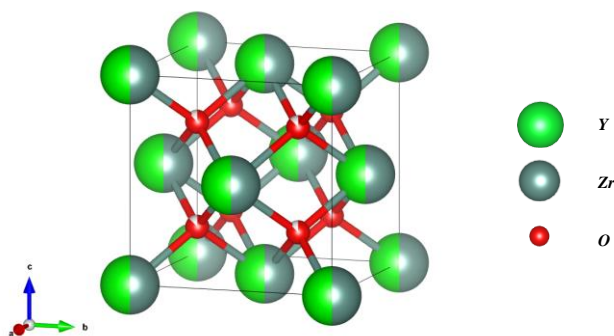
Sin embargo, existen sistemas  $A_2B_2O_7$  desordenados como las estructuras cristalinas tipo fluorita defectuosa o la perovskita laminar. Existe una regla de relación de radios simple que proporciona un criterio útil para determinar el tipo de estructura que se podría obtener y, que se desarrolla a continuación.

En primer lugar, hay que tener presente que la estabilidad de la estructura cristalina tipo pirocloro reside entre la relación de los radios iónicos  $A$  y  $B$  ( $r_A/r_B$ ). Cuando esta relación está comprendida entre 1.46 y 1.78, el compuesto resultante es estable [112].

En cambio, si la relación de radios  $r_A/r_B$  es inferior a 1.46 se espera obtener una estructura cristalina tipo fluorita defectuosa. En sistemas desordenados como es el caso de la estructura tipo fluorita defectuosa, el IC para los cationes  $A$  y  $B$  está alrededor de 7 y la estructura cúbica presenta el grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  [112]. En este tipo de estructuras, la posición  $8a$  está parcialmente ocupada y, en cambio, en las posiciones  $48f$  y  $8b$  se generan vacantes.

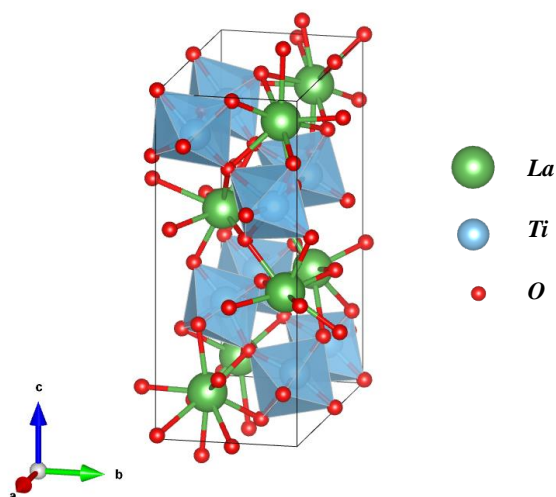
Consecuencia de ello, las posiciones de los cationes  $A$  y  $B$  se consideran cristalográficamente equivalentes y presentan un mayor grado de simetría. Como ejemplo, en la Figura 1.8 se representa la celda unidad del compuesto  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  con estructura cristalina tipo fluorita defectuosa.





**Figura 1.8.** Celda unidad de la estructura fluorita defectuosa del compuesto  $Y_2Zr_2O_7$ .

Por el contrario, en el otro extremo de esta regla, nos encontramos en la situación en la que la relación  $r_A/r_B$  es superior a 1.78; en este caso, el óxido mixto adquiere estructura cristalina tipo perovskita monoclinica laminar con grupo espacial  $P2_1$  [115]. En la Figura 1.9 se representa el compuesto  $La_2Ti_2O_7$  que presenta dicha estructura cristalina.



**Figura 1.9.** Estructura de la estructura perovskita monoclinica laminar del compuesto  $La_2Ti_2O_7$ .

Así pues, debido a la versatilidad que presentan los compuestos  $A_2B_2O_7$  para incorporar en su composición una gran gama de cationes en las posiciones  $A$  y  $B$  y, por consiguiente, adoptar diferentes estructuras cristalinas, su uso se ha generalizado en los últimos años. Consecuentemente, se han desarrollado nuevos materiales con

propiedades ópticas [116,117], eléctricas [118–120], magnéticas [121] y/o catalíticas [122,123] muy interesantes. De todos ellos, a continuación, se proporciona más información sobre pigmentos inorgánicos basados en compuestos cuya red huésped tiene la estequiometría  $A_2B_2O_7$ .

Concretamente, en este trabajo, con el objetivo de obtener un pigmento sostenible y teniendo en cuenta los estudios previos que se indican a continuación, se eligió el Fe(III) como ion cromóforo.

### 1.6.1 Pigmentos basados en la estequiometría $A_2B_2O_7$

En los compuestos  $A_2B_2O_7$ ,  $A$  suele ser una tierra rara y  $B$  un metal de transición. En consecuencia, compuestos con esta estequiometría pueden incorporar en su estructura iones cromóforos, para posibilitar la obtención de materiales pigmentantes con menor toxicidad, alternativos a los tradicionales.

En los últimos quince años, diferentes grupos de investigación se han centrado en el desarrollo de nuevos pigmentos inorgánicos con fórmula general  $A_2B_2O_7$ . A continuación se detallan las características principales de los estudios realizados por diferentes autores.

Un pigmento rosado intenso ( $L^* = 78.37$ ,  $a^* = 23.04$ ,  $b^* = -4.07$ ) con fórmula  $Er_2Ti_2O_7$  fue sintetizado mediante la metodología sol-gel a 700 °C por Martos y otros en 2008 [33]. En este caso, a mayores temperaturas, se produjo una pérdida en la intensidad del color debida al aumento en el tamaño de partícula y a la transición de estructura fluorita defectuosa a pirocloro que modificaba el entorno de los iones Er(III) y, por tanto, variaba la covalencia en el enlace Er-O. Un año más tarde, el mismo grupo de investigación [124] desarrolló otro pigmento rosa intenso con fórmula  $Er_2Ti_{2-x}Zr_xO_7$  ( $x = 0.0, 0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0$ ). En este caso, mediante el mismo método de síntesis (sol-gel), se introdujo zirconio en la estructura con la finalidad de que el color rosa intenso del pigmento  $Er_2Ti_2O_7$  fuese estable a temperaturas superiores a 700 °C. Se comprobó que, aumentando la temperatura, la incorporación de Zr(IV) evitaba la transición de la fluorita defectuosa a pirocloro y, por tanto, el color del pigmento en polvo también permanecía estable. De las

diferentes composiciones,  $\text{Er}_2\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{1.4}\text{O}_7$  presentó la coloración más óptima. Así, en este estudio se obtuvo un pigmento rosa intenso de bajo impacto ambiental.

Con posterioridad, Gargori y otros [125], en 2010, desarrollaron un nuevo pigmento cerámico de coloración amarilla con estructura pirocloro por el método cerámico convencional a una temperatura de calcinación de 1200 °C con fórmula general  $\text{Ca}_x\text{Y}_{2-x}\text{V}_x\text{Sn}_{2-x}\text{O}_7$ . El límite de disolución sólida fue  $x = 0.16$ . Además, el poder pigmentante de la composición más óptima ( $x = 0.16$ ) mejoró notablemente empleando el método de coprecipitación, alcanzándose valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  para el esmalte coloreado con dicho pigmento de 85.7, 1.1 y 34.5, respectivamente.

En la última década, concretamente en 2012, Stránská y otros [126] sintetizaron pigmentos de coloración amarillo anaranjado y fórmula  $\text{Er}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$  con  $x = 0.1, 0.3, 0.5$  y  $0.7$  a diferentes temperaturas de calcinación comprendidas entre 1350 y 1550 °C. El pigmento que presentó una coloración anaranjada más intensa fue el sintetizado por reacción en estado sólido que tenía un contenido de molibdeno de  $x = 0.5$  que se calcinó a una temperatura máxima de 1450 °C (valores de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  y  $H^\circ$  de 80.76, 12.99, 50.55, 52.19 y 75.59, respectivamente).

En 2016 Tesitelová y otros [127] sintetizaron un nuevo pigmento cerámico amarillo de baja toxicidad basado en la composición  $\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  empleando el método de síntesis convencional en estado sólido y calcinando a diferentes temperaturas, comprendidas entre 850 y 1000 °C. En ningún caso se consiguió fase única de  $\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ . En este estudio, la coloración amarillo intenso, se conservó cuando los pigmentos se aplicaron en un polímero, obteniéndose la mayor intensidad de color a 800 °C ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  y  $C^*$  de 80.44, 9.29, 70.16 y 70.77, respectivamente). Aunque la intensidad de color disminuía si se aplicaba a un esmalte ( $C^* = 35.31$ , para una temperatura de calcinación de 800 °C), estos pigmentos se caracterizan por presentar una buena estabilidad a altas temperaturas, hecho que posibilita su aplicación en esmaltes cerámicos.

Huang y otros [58] desarrollaron en 2017 pigmentos con alta reflectancia basados en la estructura  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  dopados con Pr(IV) y Tb(IV), es decir,  $\text{La}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Pr}_x\text{O}_7$  y  $\text{La}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Tb}_x\text{O}_7$  con  $x = 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ . Dichas sustituciones

producían cambios de color en los pigmentos, desde amarillo para  $x = 0$  hasta naranja oscuro para  $x = 0.5$ .

Un caso particular que resulta de interés en esta Tesis Doctoral para la síntesis de nuevos pigmentos rojizos son los compuestos con fórmula general  $A_2Zr_2O_7$ . En la bibliografía consultada se encuentran tres trabajos sobre pigmentos basados en dicha composición, cuyos resultados se detallan en los siguientes párrafos.

En el trabajo desarrollado por Stránská y otros en 2013 [34] se sintetizaron pigmentos cerámicos de alta temperatura, basados en  $Ln_2Zr_2O_7$  ( $Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb$  y  $Lu$ ); dichos pigmentos siempre iban acompañados de fases secundarias minoritarias de otros óxidos. Los resultados más prometedores se obtuvieron mediante reacción en estado sólido y con una temperatura de calcinación máxima de  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . Se obtuvieron pigmentos amarillos en todos los casos, excepto en los pigmentos basados en  $Er_2Zr_2O_7$  y  $Ho_2Zr_2O_7$  que presentaron tonalidades anaranjadas.

En cuanto a las investigaciones realizadas por Jovaní y otros en 2016 y 2018 [41,128], se sintetizaron pigmentos respetuosos con el medioambiente de coloración rojiza basados en la composición química general  $Y_2Zr_2O_7$  dopados con Fe(III) y Tb(III) y, con Fe(III) y Pr(III). En todos los casos se empleó el método de síntesis sol-gel.

En el primer estudio [128], empleando una temperatura de calcinación de  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , se obtuvo un pigmento rojizo refrescante con fórmula general  $Y_{2-x}Tb_xZr_{2-y}Fe_yO_{7-y/2}$  ( $x = 0, 0.25$  e  $y = 0.15, 0.25, 0.35$ ) que presentó estructura cristalina tipo fluorita defectuosa y un tamaño de partícula entre  $0.5 - 1.5\text{ }\mu\text{m}$ . En cuanto al color de los pigmentos en polvo, la presencia de terbio y de hierro favorecía una mejor coloración roja, por lo que  $Y_{1.75}Tb_{0.25}Zr_{1.65}Fe_{0.35}O_{6.825}$  presentó la mejor coloración rojiza ( $L^*/a^*/b^*$  de  $70/23/38$ ). Además, se estudió el estado de oxidación del hierro y del terbio y se relacionó con el color final del pigmento, obteniéndose para esta composición la mayor proporción de cationes Fe(III) y Tb(IV). Tras la aplicación de este pigmento en una frita y una pintura transparentes, este presentó una buena estabilización del color. Además,  $Y_{1.75}Tb_{0.25}Zr_{1.65}Fe_{0.35}O_{6.825}$  podía considerarse un

pigmento refrescante porque para su aplicación en pintura se alcanzaron valores de reflectancia en la zona infrarroja ( $R_{NIR}$ ) del 70 %.

Respecto al segundo estudio llevado a cabo por Jovaní y otros [41], empleando una temperatura de calcinación de 1400 °C, se sintetizó un pigmento refrescante de color rojo anaranjado con fórmula general  $Y_{2-x}Pr_xZr_{2-y}Fe_yO_{7-y/2}$  ( $x = 0.15, 0.25, 0.35$  e  $y = 0.15, 0.25, 0.35$ ) que también presentó estructura cristalina tipo fluorita defectuosa. En este caso, también se estudió el estado de oxidación del hierro y del praseodimio en cada composición obtenida y, se concluyó que en todos los casos se producía una reacción de oxidación-reducción parcial: parte del Pr(III) se oxidaba a Pr(IV) y, por tanto, parte del Fe(III) se reducía a Fe(II). Se estudió la aplicación de los diferentes pigmentos en una frita, una pintura y un polímero (polimetilmetacrilato, PMMA) transparentes, obteniéndose en todos los casos una buena estabilidad. La composición  $Y_{1.75}Pr_{0.25}Zr_{1.75}Fe_{0.25}O_{6.875}$  presentó la coloración rojiza más óptima ( $L^*/a^*/b^*$  del pigmento en polvo de 47/15/23). Además, esta formulación presentó una buena  $R_{NIR}$  en su aplicación en pintura, alcanzando valores en torno al 80 %.

Un resumen de los estudios sobre pigmentos basados en la estequiometría  $A_2B_2O_7$  citados previamente se muestra en la Tabla 1.3.

**Tabla 1.3.** Estudios citados sobre pigmentos basados en la estequiometría  $A_2B_2O_7$ .

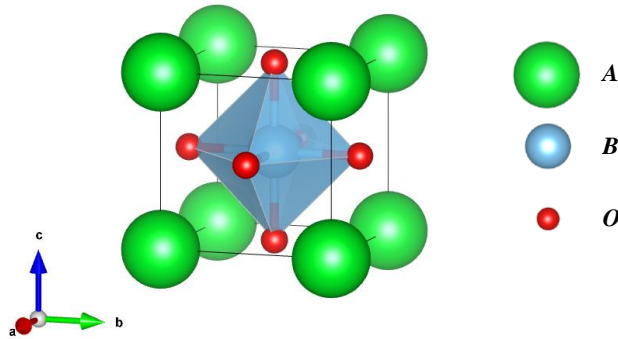
Año	Primer autor	Pigmento	Color	Referencia
2008	Martos	$Er_2Ti_2O_7$	Rosa	[33]
2009	Martos	$Er_2Ti_{0.6}Zr_{1.4}O_7$	Rosa	[124]
2010	Gargori	$Ca_{0.16}Y_{1.84}V_{0.16}Sn_{1.84}O_7$	Amarillo	[125]
2012	Stránská	$Er_2Ce_{1.5}Mo_{0.5}O_7$	Amarillo anaranjado	[126]
2016	Tesitelová	$Bi_2Ce_2O_7$	Amarillo	[127]
2017	Huang	$La_2Ce_2O_7$	Amarillo	[58]
		$La_2Ce_{1.5}Pr_{0.5}O_7$	Naranja oscuro	
		$La_2Ce_{1.5}Tb_{0.5}O_7$		
2013	Stránská	$Ln_2Zr_2O_7$	Amarillo o naranja	[34]
2016	Jovaní	$Y_{1.75}Tb_{0.25}Zr_{1.65}Fe_{0.35}O_{6.825}$	Rojizo	[128]
2018	Jovaní	$Y_{1.75}Pr_{0.25}Zr_{1.75}Fe_{0.25}O_{6.875}$	Rojo anaranjado	[41]

## 1.7 ESTEQUIOMETRÍA $ABO_3$

En el año 1839, Gustav Rose descubrió el mineral  $CaTiO_3$  en los montes Urales y lo denominó perovskita en honor al mineralogista ruso Count Lev Aleksevich von Perovski [129]. Desde entonces, los óxidos con estructura tipo perovskita ( $ABO_3$ ) han suscitado especial interés en el campo de la química inorgánica y en la ciencia de los materiales.

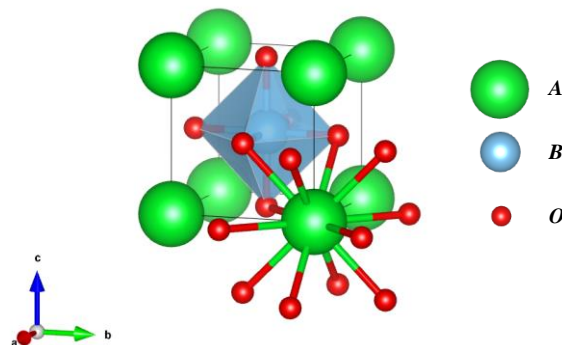
Dichos óxidos son compuestos con fórmula general  $ABO_3$ , donde  $A$  y  $B$  son cationes de tamaños muy diferentes; siendo  $A$  mucho más grande que  $B$ . Existe una amplia diversidad de compuestos con esta estequiometría porque la suma de las cargas de los cationes  $A$  y  $B$  es VI y se alcanza con diferentes combinaciones de elementos químicos en las posiciones  $A$  y  $B$  ( $A^I B^V O_3$ ,  $A^{II} B^{IV} O_3$  y  $A^{III} B^{III} O_3$ ) [130]. Además, como consecuencia de ello, las perovskitas adquieren diferentes estructuras cristalinas.

Las perovskitas, idealmente, presentan estructura cristalina cúbica con grupo espacial  $Pm-3m$  [131]. La celda unidad de una perovskita ideal (Figura 1.10) está compuesta por ocho átomos de  $A$  que se sitúan en los vértices del cubo que representa la celda unidad, un átomo de  $B$  que se encuentra en el centro del cubo y seis átomos de  $O$  que se posicionan en el centro de las caras. De este modo, solo  $1/8$  de cada átomo de  $A$  y  $1/2$  de cada átomo de  $O$  forma parte de la celda unidad porque cada átomo  $A$  se sitúa en los vértices y está compartido con otros ocho cubos y, cada átomo de  $O$  que se encuentra en las caras está compartido con otro cubo, por lo que la celda unidad de una perovskita está compuesta por un átomo de  $A$ , un átomo de  $B$  y tres átomos de  $O$ , obteniéndose la fórmula general  $ABO_3$ .



**Figura 1.10.** Celda unidad de la perovskita cúbica  $ABO_3$ .

Así, la estructura cristalina de una perovskita cúbica se describe como una red tridimensional de octaedros  $BO_6$  donde los cationes  $B^{m+}$  están rodeados por 6 iones  $O^{2-}$  (IC = 6). Además, dichos octaedros se encuentran unidos entre sí mediante los aniones, situándose un catión  $A^{n+}$  en el hueco cubooctaédrico y, a su vez, este está enlazado a 12 iones  $O^{2-}$ , es decir,  $A^{n+}$  posee un IC = 12 (Figura 1.11).



**Figura 1.11.** Celda unidad de  $ABO_3$  con la coordinación de A a 12 O.

En este caso, el tamaño de cada ion que forma la perovskita cúbica es el adecuado para que los cationes A y B estén en contacto con aniones de oxígeno. El radio de los diferentes iones se relaciona mediante la ecuación 1.8, donde  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_O$  son los radios iónicos de los cationes  $A^{n+}$  y  $B^{m+}$  y del  $O^{2-}$ , respectivamente [132].

$$r_O + r_A = \sqrt{2} \cdot (r_O + r_B) \quad (1.8)$$

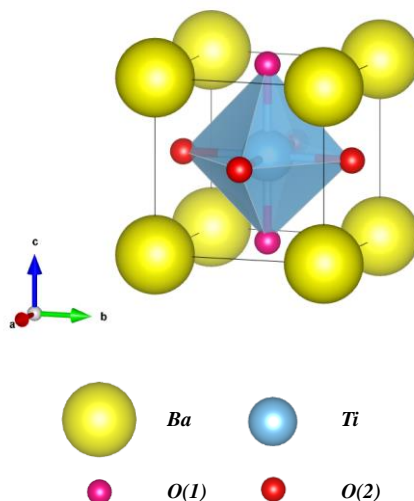
No obstante, la estructura cúbica no es muy común. Debido a la capacidad que presentan las perovskitas de combinar gran parte de los elementos en las posiciones *A* y *B*, se pueden producir distorsiones en los octaedros  $BO_6$  [133,134]. En consecuencia, los compuestos tienden a adquirir otras estructuras cristalinas que difieren de la perovskita cúbica. La estabilidad de dichos compuestos depende del tamaño de los cationes y se determina, de forma aproximada, con el factor de tolerancia de Goldschmidt (*t*) [132]. En la ecuación 1.9 se observa que el radio de los iones involucrados en el compuesto ( $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_O$ ), afecta al valor de *t* obtenido y, por consiguiente, al grado de distorsión de la estructura.

$$t = \frac{r_O + r_A}{\sqrt{2} \cdot (r_O + r_B)} \quad (1.9)$$

La estructura perovskita se conserva cuando los valores de *t* están comprendidos entre 0.75 y 1.13. Concretamente, el compuesto con fórmula química  $SrTiO_3$  y con grupo espacial *Pm-3m* se considera una perovskita ideal, posee estructura cristalina cúbica y un valor de *t* de 1.00 [135]. Este hecho se debe a que el radio iónico de Sr(II), en IC = 12 es de 1.44 Å y el radio iónico de Ti(IV) y del  $O^{2-}$ , en IC = 6, es de 0.605 Å y 1.40 Å, respectivamente [136].

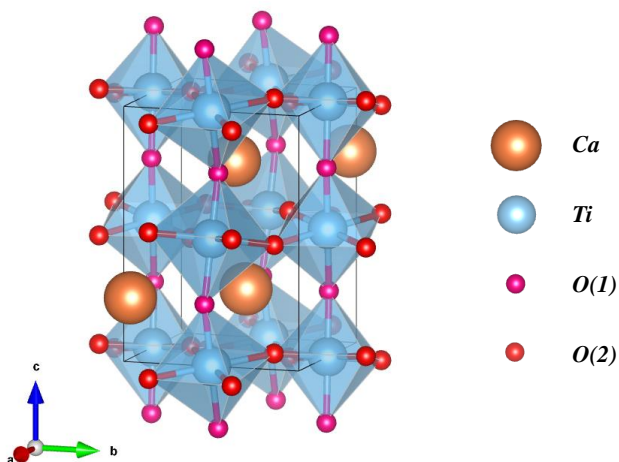
Para perovskitas de fórmula general  $ATiO_3$ , si el radio de  $A^{n+}$  es mayor que el radio de Sr(II) en IC = 12 o, para perovskitas de fórmula general  $SrBO_3$  si el radio de  $B^{m+}$  es menor que el radio de Ti(IV) en IC = 6, el valor de *t* es mayor a 1.00 y los compuestos adquieren estructura cristalina tetragonal [137]. Ejemplo de ello es la perovskita  $BaTiO_3$  que presenta el grupo espacial *P4mm*, cuyo valor de *t* es 1.06 y su estructura cristalina se muestra en la Figura 1.12. En general cualquier perovskita con el radio de  $A^{n+}$  muy grande o el radio de  $B^{m+}$  muy pequeño presentará una estructura cristalina tetragonal.





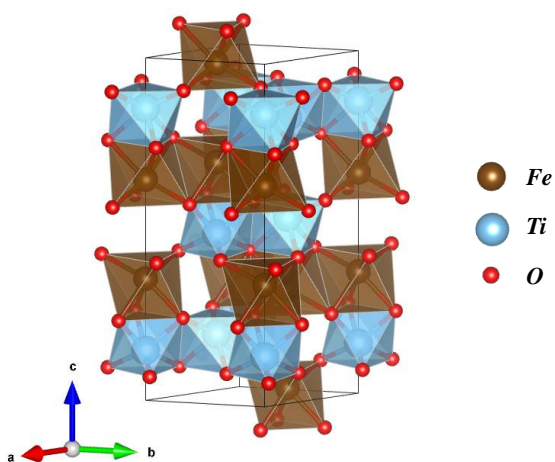
**Figura 1.12.** Celda unidad del compuesto BaTiO<sub>3</sub>.

Por otra parte, para cualquier perovskita de fórmula general  $ATiO_3$ , si el radio de  $A^{n+}$  es menor que el radio de Sr(II) en IC = 12 o, para cualquier perovskita de fórmula general  $SrBO_3$  si el radio de  $B^{m+}$  es mayor que el radio de Ti(IV) en IC = 6, el valor de  $t$  es menor a 1.00 y se produce una distorsión en el octaedro  $BO_6$ . A pesar de ello, si el valor de  $t$  está extremadamente próximo a 1.00, los compuestos todavía adquieren estructura cristalina tipo perovskita y cristalizan en un sistema cúbico [138]. En cambio, si el tamaño de los cationes que forman el compuesto es más diferente y producen mayor distorsión en el octaedro  $BO_6$ , los compuestos adquieren estructura tipo perovskita, pero en este caso, cristalizan en un sistema ortorrómbico con grupo espacial  $Pbnm$  [138]. Ejemplo de ello es la perovskita  $CaTiO_3$  (Figura 1.13) cuyo valor de  $t$  es 0.97. En general cualquier perovskita con el radio de  $A^{n+}$  muy pequeño o el radio de  $B^{m+}$  muy grande presentará una estructura cristalina ortorrómbica.



**Figura 1.13.** Estructura cristalina del compuesto  $\text{CaTiO}_3$ .

Respecto a los casos en los que el valor de  $t$  se encuentra lejos de la unidad, los compuestos con fórmula general  $\text{ABO}_3$  pasan a adquirir otras estructuras cristalinas como la ilmenita [138]. En esta situación se encuentra el  $\text{FeTiO}_3$  con un valor de  $t$  de 0.78, estructura tipo ilmenita y sistema cristalino trigonal con grupo espacial  $R\bar{3}$  (Figura 1.14).



**Figura 1.14.** Estructura cristalina del compuesto  $\text{FeTiO}_3$ .

Así pues, puede afirmarse que las perovskitas con fórmula general  $\text{ABO}_3$  presentan una gran variedad de estructuras cristalinas. Además, la versatilidad que posee este

tipo de estructura cristalina permite la incorporación de diferentes dopantes y, de este modo, modificar las propiedades de los compuestos con estructura perovskita.

En particular, para las perovskitas  $ABO_3$  dopadas en las posiciones  $A/B$  con fórmula general  $(A_{1-x}A'_x)(B_{1-y}B'_y)O_{3-\delta}$ , el valor de  $t$  se determina a partir de la ecuación 1.10:

$$t = \frac{(1-x)R_A + xR_{A'} + R_O}{\sqrt{2}[(1-y)R_B + yR_{B'} + R_O]} \quad (1.10)$$

donde  $R_i$  son los radios iónicos de los correspondientes iones [29].

Para determinar los valores de  $t$ , es necesario conocer  $R_i$  pero en algunos casos, especialmente con  $IC > 8$ , no están incluidos en los datos facilitados por Shannon [31] y, se calculan a partir de la ecuación 1.11, con la que se puede obtener el valor de  $R_i$  para un cierto  $IC$ :

$$R_N = R_{N-1} + \left(\frac{0.00135}{N-1}\right)^{1/3} \quad (1.11)$$

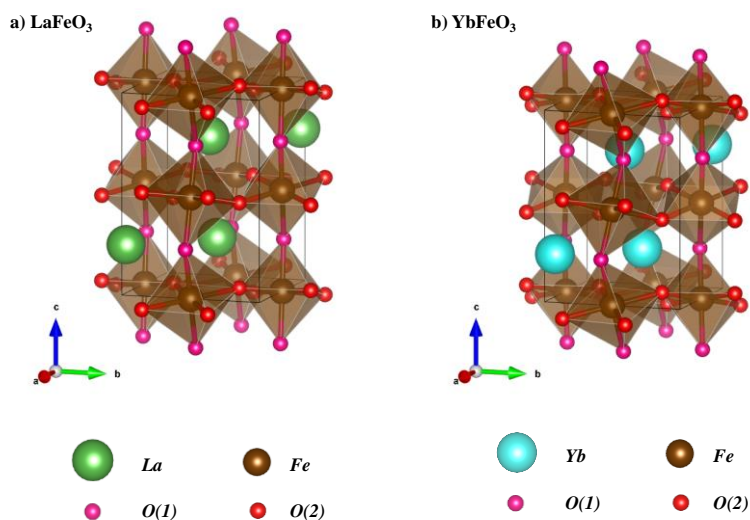
donde  $R_N$  y  $R_{N-1}$  son los radios iónicos de los iones con números de coordinación  $N$  y  $(N-1)$ , respectivamente [32].

Para el caso particular de iones que ocupan la posición  $A$  de una perovskita ( $IC = 12$ ), se pueden calcular los valores de  $R_{12}$  a partir de los  $R_8$  consultados en la base de datos de Shannon [31] porque, la expresión anterior se puede definir como se indica en la ecuación 1.12:

$$R_{12} = R_8 + \sum_{i=8}^{11} \left(\frac{0.00135}{i}\right)^{1/3} \quad (1.12)$$

### 1.7.1 Pigmentos basados en la estequiometría $AFeO_3$

Teniendo presente uno de los principales objetivos de la presente Tesis Doctoral, obtener pigmentos rojizos de baja toxicidad, en este estudio se han seleccionado el subgrupo de perovskitas con fórmula general  $AFeO_3$  donde  $A$  es un lantánido o el itrio. En este caso, los cationes que se encuentran en las posiciones  $A$  y  $B$  tienen IC de 12 y 6, respectivamente. Como se observa en la Figura 1.15, donde se representan las celdas unidad de  $LaFeO_3$  (a) e  $YbFeO_3$  (b), la incorporación en la posición  $A$  de un elemento u otro causa pequeñas modificaciones en la celda unidad y, del mismo modo, en el grado de tolerancia  $t$  de las perovskitas.



**Figura 1.15.** Celdas unidad de los compuestos  $LaFeO_3$  (a) e  $YbFeO_3$  (b).

Concretamente, el grado de tolerancia  $t$  de las diferentes perovskitas estudiadas en el presente trabajo ( $AFeO_3$  con  $A = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y$  e  $Yb$ ) es inferior a 1.00 y tienden a adquirir una estructura ortorrómbica (grupo espacial  $Pbnm$ ). Como consecuencia, los compuestos con fórmula general  $AFeO_3$ , donde  $A$  es un lantánido o el itrio, se conocen como ortoferritas de tierras raras.

De acuerdo con las investigaciones llevadas a cabo recientemente, este tipo de compuestos poseen una gran variedad de propiedades eléctricas, magnéticas,

dieléctricas, ferroeléctricas y/o ópticas, por lo que pueden utilizarse, entre otras aplicaciones, como catalizadores [139,140], sensores [141] o pigmentos sostenibles [142,143].

A pesar de la amplia gama de funcionalidades que presentan los compuestos con fórmula general  $AFeO_3$ , como se presenta a continuación, no se ha prestado especial atención a su utilización como pigmentos inorgánicos multifuncionales; motivo por el que se estudia en la presente Tesis Doctoral.

Las investigaciones en las que se desarrollan pigmentos inorgánicos con estructura perovskita y fórmula general  $AFeO_3$ , siendo  $A$  un lantánido o el itrio se han llevado a cabo fundamentalmente en los últimos quince años y, como se contempla en los estudios más relevantes que se exponen a continuación, en gran parte de ellos no se ha obtenido fase única de la perovskita deseada y en la mayoría de trabajos tampoco se ha realizado un estudio completo de sus propiedades ópticas.

El primer trabajo importante respecto a los pigmentos inorgánicos con fórmula general  $AFeO_3$ , fue desarrollado por Cunha y otros en 2005 [144], quienes sintetizaron el compuesto anaranjado  $LaFeO_3$ , empleando el método Pechini y unas temperaturas de calcinación de 900 °C y 1100 °C. En el año 2008, Dohnalová y otros [145] obtuvieron los pigmentos  $AFeO_3$  ( $A = Gd, La, Yb, Tm$  y  $Lu$ ) por el método cerámico tradicional con temperaturas de calcinación de 900 °C y 1000 °C; en ningún caso se obtuvo fase única de la ortoferrita deseada y, el color del pigmento final variaba dependiendo del lantánido utilizado, desde un color siena claro hasta marrón oscuro. Además, los autores de ambos trabajos indicaron que los pigmentos se oscurecían al aumentar la temperatura de calcinación posiblemente debido a la reducción parcial de  $Fe(III)$  a  $Fe(II)$ .

Sin embargo, Piña y otros [146,147], mediante espectroscopia Mössbauer comprobaron que en los compuestos  $AFeO_3$  con  $A = La, Ho, Er, Sm$  y  $Nd$ , el estado de oxidación del hierro siempre era tres y la coloración rojiza dependía del lantánido empleado en cada caso.

Por tanto, respecto a las propiedades ópticas de los pigmentos  $AFeO_3$ , puede afirmarse que en los estudios descritos previamente, además de estudiar únicamente el color del polvo final, sus conclusiones son contradictorias con respecto al estado de oxidación del hierro.

En posteriores investigaciones, Luxová [148] y Opuchovic [149], además de determinar las coordenadas cromáticas de los pigmentos en polvo de diferentes tonalidades de color marrón rojizo, también estudiaron el desarrollo de color en esmaltes cerámicos de  $PrFeO_3$  y  $AFeO_3$  ( $A = Ce, Pr, Nd, Tb$ ), respectivamente. Sin embargo, en estos trabajos únicamente se obtuvo fase única en los siguientes casos: en la perovskita  $PrFeO_3$  sintetizada por Luxová mediante reacción en estado sólido y calcinada a una temperatura de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  y, en la misma ortoferrita sintetizada por Opuchovic mediante el procedimiento sol-gel a temperaturas de calcinación de  $1400$  y  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Aunque en todos estos estudios se han analizado las propiedades ópticas de los pigmentos rojizos atendiendo a la coloración, medidas de reflectancia no se han llevado a cabo en ningún caso. En cambio, Liu y otros [142], en 2015, desarrollaron pigmentos amarillos y marrones basados en  $LaFe_{1-x}Al_xO_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ ), calcinándolos a una temperatura máxima de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  y sí que se realizó un estudio preciso sobre sus propiedades ópticas. Así, cuando se estudió su reflectancia, se obtuvieron resultados de  $R_{\text{solarNIR}}$  entre  $38.7$  y  $45.8\%$ , por lo que se consideraron pigmentos refrescantes.

Finalmente, en cuanto a las medidas de reflectancia, en 2018, Yuan y otros [150] recubrieron cemento con resinas alquídicas, que contenían los pigmentos de coloración marrón rojizo previamente calcinados a una temperatura de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  con composición en  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) y, obtuvieron una elevada reflectancia en la zona NIR ( $R_{\text{solarNIR}} > 44.1\%$ ), por lo que resultaron pigmentos refrescantes.

Es importante remarcar que, en los dos últimos estudios presentados, debido a que la temperatura de calcinación para estos pigmentos es baja, estos no podrían emplearse

para la obtención de un esmalte coloreado, porque generalmente la mezcla pigmento-frita se calcina a temperaturas superiores a 1000 °C.

Teniendo en cuenta todos los trabajos previos, hasta el momento, no se han llevado a cabo estudios exhaustivos para pigmentos de coloración rojiza con estructura tipo perovskita  $AFeO_3$  ( $A$  = lantánido o itrio) calcinados a altas temperaturas. Como se resume en la Tabla 1.4, desde el punto de vista cristalográfico, en diferentes estudios se obtenían fases secundarias y, además desde el punto de vista aplicativo no se han realizado investigaciones sobre la reflectancia solar que puedan presentar dichos compuestos pigmentantes al aplicarse en diferentes medios.

**Tabla 1.4.** Estudios citados sobre pigmentos basados en la estequiometría  $AFeO_3$ .

Año	Primer autor	A en $AFeO_3$	T (°C)	Fase única	Referencia
2005	Cunha	La	900 y 1100	Sí	[144]
2008	Dohnalová	Gd, La, Yb, Tm o Lu	900 y 1000	No	[145]
2008	Piña	La o Ho	1000	Sí	[146]
2010	Piña	Er, Sm o Nd	1300	No	[147]
2014	Luxová	Pr	1000	Sí	[148]
2015	Opuchovic	Ce, Pr, Nd o Tb	1400 y 1500	Para $A = Pr$	[149]
2015	Liu	$LaFe_{1-x}Al_xO_3$	700	Sí	[142]
2018	Yuan	$Bi_{1-x}La_xFeO_3$	600	No	[150]

Es por ello que en la presente Tesis Doctoral se han sintetizado perovskitas tipo  $AFeO_3$  ( $A$  = lantánido o itrio) y, además se ha llevado a cabo un estudio completo sobre sus propiedades ópticas. Dichos resultados se presentan en el *Capítulo 4* de la presente Tesis Doctoral. Por otro lado, con el fin de mejorar la tonalidad roja obtenida, sorprendentemente, se obtuvieron pigmentos negros basados en el dopaje de las perovskitas  $AFeO_3$  con iones no cromóforos como el Ca(II) y el Zn(II), cuyos resultados se muestran en el *Capítulo 5*.

## 1.8 MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN

La obtención de pigmentos inorgánicos se puede llevar a cabo mediante diferentes métodos de síntesis como son el método cerámico, procedimiento clásico de producción de sólidos, u otros métodos alternativos como la coprecipitación, el método Pechini, el método sol-gel y la síntesis solvotermal. Con estos últimos métodos se pueden obtener compuestos formados por partículas de un tamaño, una porosidad y una morfología más controlados [151–154]. En esta Tesis Doctoral, con el objetivo de sintetizar compuestos pigmentantes con estructuras cristalinas tipo pirocloro ( $\text{Pr}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ ) y tipo perovskita ( $\text{AFeO}_3$ ), el método de síntesis utilizado fue el método de coprecipitación ya que es un método sencillo y con posibilidad de aplicación industrial.

La precipitación química es uno de los procesos químicos más utilizados para generar óxidos mixtos de elevada pureza [151,155]. En ella existen dos etapas básicas: la formación del precipitado y el posterior tratamiento térmico. En particular, el método de coprecipitación no es adecuado para reactivos que presentan una solubilidad y una velocidad de precipitación muy diferentes.

Así, para formar un óxido mixto, la correcta relación estequiométrica de cada una de las sales inorgánicas que contiene alguno de los elementos metálicos que forman parte del compuesto final deseado, se disuelve en el medio apropiado. Las diferentes disoluciones preparadas se mezclan y, posteriormente, se adiciona la cantidad necesaria de un agente precipitante, gota a gota, para tener un control sobre el pH final para que se forme un precipitado [156]. De este modo, el compuesto obtenido presentará partículas de tamaño y forma homogéneo consecuencia de la agitación continua de la mezcla y de la adición gota a gota del agente precipitante [11]. Tras eliminar el sobrenadante del precipitado, este se lava, se seca y, finalmente se realiza el tratamiento térmico.

En la Figura 1.16 se muestran de forma esquemática las diferentes etapas involucradas para la síntesis de un compuesto mediante el método de coprecipitación.



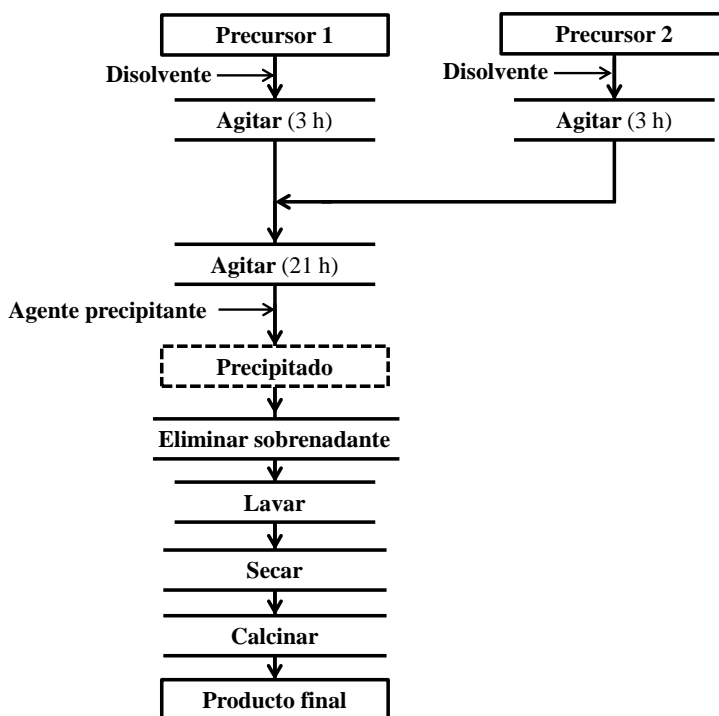


Figura 1.16. Esquema del método de coprecipitación.

Como se ha indicado anteriormente, en este proceso químico se intentan obtener partículas de un tamaño, una forma y una distribución controlada. Para que se lleve a cabo una coprecipitación ideal, en el compuesto precipitado deben integrarse todas las especies iónicas que van a reaccionar y, de esta manera, se consiga un verdadero coprecipitado [157].

Para conseguir precipitados de elevada reactividad, es necesario considerar tres factores que afectan al producto final [158]:

- El agente precipitante. Según el intervalo de pH en que precipitan los diferentes iones, suelen emplearse disoluciones amoniacales de hidróxidos, oxalatos o sulfuros.
- Las condiciones en las que se obtiene la disolución precipitada. Generalmente, se suele trabajar con baja sobresaturación, temperatura ambiente e intensa agitación para obtener compuestos con partículas pequeñas y uniformes.

- El tipo de precursores. Los contraiones que suelen emplearse son nitratos, cloruros y sulfatos porque tienden a precipitar sales básicas.

Cada procedimiento experimental utilizado para la síntesis de los pigmentos desarrollados en este trabajo se detalla en el capítulo correspondiente (3 – 5).

## ***CAPÍTULO 2***

### ***Objetivos generales***



En la actualidad, la sociedad está concienciada con el medioambiente y, en consecuencia, en los países desarrollados se está limitando el uso de ciertos elementos químicos que presentan una elevada toxicidad. Como se ha puesto de manifiesto en el *Capítulo 1* de esta Tesis Doctoral, la industria cerámica se ve afectada porque los pigmentos inorgánicos que se utilizan, habitualmente, contienen elementos perjudiciales para la salud humana y el medioambiente. Consecuencia de ello, es necesario que se lleven a cabo estudios para desarrollar nuevos pigmentos cerámicos más sostenibles que los ya existentes. Además, los nuevos pigmentos deben presentar otras características fundamentales: el color desarrollado por el pigmento debe ser igual o mejor que los ya existentes y, si es posible, debe ser multifuncional y, de este modo, ampliar sus potenciales aplicaciones.

Teniendo en cuenta estas premisas, los principales objetivos de la presente Tesis Doctoral son los siguientes:

- 1) Desarrollar pigmentos inorgánicos respetuosos con el medioambiente basados en la estequiometría  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  dopada con hierro como ion cromóforo y en la estequiometría  $\text{LnFeO}_3$  ( $\text{Ln}$  = lantánido o itrio).
- 2) Realizar una completa caracterización estructural y óptica de cada uno de los nuevos pigmentos sintetizados.
- 3) Estudiar el mecanismo de coloración de los pigmentos que se consideren oportunos considerando el cambio del estado de oxidación de los iones cromóforos que los conforman.
- 4) Ensayar la estabilidad térmica y química de los pigmentos en polvo.
- 5) Evaluar la estabilidad de los pigmentos sintetizados en diferentes medios como esmaltes cerámicos, polímeros y pinturas.
- 6) Considerar la propiedad de ser pigmentos refrescantes (*cool pigment*), es decir, pigmentos de elevada reflectancia.



## ***CAPÍTULO 3***

***Pigmentos con estequiometría***

***$\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  dopada con  $\text{Fe(III)}$***

Pigmentos cerámicos sostenibles de coloración rojo anaranjado y con fórmula general  $\text{Pr}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ) se sintetizaron mediante el método de coprecipitación y se calcinaron a una temperatura máxima de 1200 °C durante 12 h. En todas las composiciones sintetizadas se obtuvo la fase pirocloro  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . No obstante, al aumentar la concentración de hierro, se favorecía una pequeña transición de la estructura cristalina pirocloro a la estructura cristalina fluorita defectuosa. La presencia del hierro en todas las muestras dopadas, origina una reacción de oxidación-reducción parcial entre el praseodimio y el hierro, por lo que el hierro se reduce de Fe(III) a Fe(II) y el praseodimio se oxida de Pr(III) a Pr(IV) y, por tanto, en todas ellas, el hierro y el praseodimio se encuentran en dos estados de oxidación: Fe(II), Fe(III), Pr(III) y Pr(IV). En cuanto al color de los pigmentos, a medida que aumenta la concentración de hierro se mejora la coloración rojo anaranjado. Además de colorear los diferentes medios de aplicación (esmalte, plástico y pintura), los pigmentos preparados pueden considerarse materiales refrescantes al aplicarse en pintura porque se alcanzan valores de  $R_{\text{NIR}}$  de un 70 %. El pigmento PZF020 presenta la mejor coloración rojo anaranjado, tanto en polvo como en los medios en los que se aplicó.

Los resultados de este capítulo se han publicado en el artículo científico *Study of the role of praseodymium and iron in an environment-friendly reddish orange pigment based on Fe doped  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ : A multifunctional material* (Journal of Alloys and Compounds) que puede consultarse a partir de su DOI indicado en el *Anexo II* de la presente Tesis Doctoral.



### 3.1 INTRODUCCIÓN

Teniendo en cuenta la toxicidad y las propiedades ópticas que presentan los pigmentos que se emplean actualmente en la industria cerámica, el presente estudio se centra en el desarrollo, mediante el método de coprecipitación, de nuevos pigmentos cerámicos de tonalidad rojiza respetuosos con el medioambiente con fórmula general  $(A^{III})_2(B^{IV})_2O_7$ . Antes de continuar, cabe recordar que estos compuestos idealmente adquieren estructura cristalina tipo pirocloro, pero también pueden presentar estructura cristalina tipo fluorita defectuosa o perovskita laminar.

En cuanto a la aplicación de estos compuestos como pigmentos, hay que destacar que los compuestos basados en la estequiometría  $A_2B_2O_7$  pueden incorporar fácilmente en su estructura iones cromóforos, por lo que, como se indica en el *Capítulo 1* (apartado 1.6.1), en los últimos años se han obtenido con dicha fórmula general pigmentos de diferentes coloraciones. De todos ellos, cabe resaltar tres trabajos en los que se desarrollan pigmentos basados en la red huésped  $A_2Zr_2O_7$ : Stránská y otros (2013) [34] sintetizaron pigmentos basados en  $Ln_2Zr_2O_7$  ( $Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb$  y  $Lu$ ) alcanzando coloraciones amarillas en todos los casos, excepto en  $Er_2Zr_2O_7$  y  $Ho_2Zr_2O_7$  que presentaron una tonalidad naranja; Jovaní y otros (2016 y 2018) [41,128] sintetizaron pigmentos rojizo anaranjados con estructura tipo fluorita defectuosa basados en  $Y_{2-x}Tb_xZr_{2-y}Fe_yO_{7-\delta}$  e  $Y_{2-x}Pr_xZr_{2-y}Fe_yO_{7-\delta}$ . En estos estudios comprobaron que el estado de oxidación del hierro afectaba a la coloración rojiza del pigmento y dependía de los otros iones presentes en la composición, por lo que la reducción de Fe(III) a Fe(II) se producía por la oxidación del Tb(III) a Tb(IV) y del Pr(III) a Pr(IV), respectivamente. En ambos casos, la presencia de los iones lantánidos promovía reacciones redox que modificaban el estado de oxidación del hierro y, por tanto, la intensidad del color rojo final obtenido.

Teniendo en cuenta los estudios previos, en esta investigación se ha llevado a cabo la síntesis de pigmentos basados en la estequiometría  $Pr_2Zr_{2-x}Fe_xO_{7-\delta}$ . El Fe(III) ha sido el ion cromóforo elegido para desarrollar pigmentos cerámicos rojizos debido a su insignificante toxicidad y su capacidad de proporcionar dicha coloración.

La relación de radios entre el Pr(III) (radio 112.6 pm para un IC = 8) y el Zr(IV) (radio 72 pm para un IC = 6) es 1.56 [136]. Así, la estructura pirocloro debe ser estable para el compuesto  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Sin embargo, el dopaje con Fe(III), con unos radios iónicos de 78 pm para IC de 8 y de 64.5 pm para IC de 6 [136], podría modificar la estabilidad de la estructura pirocloro. La relación de Pr(III)/Pr(IV) también puede llegar a afectar a la presencia de la fase pirocloro o fluorita defectuosa en el sistema  $\text{ZrO}_2 - \text{Pr}_2\text{O}_3$  [159] y, en consecuencia, a la coloración final del pigmento [160,161].

## 3.2 OBJETIVOS

Como se indicó en el *Capítulo 2*, uno de los objetivos principales de este trabajo es desarrollar pigmentos inorgánicos sin la utilización de elementos que presentan una elevada toxicidad. En consecuencia, en este capítulo, los objetivos específicos a alcanzar son los siguientes:

- Optimizar un método de síntesis para la obtención de pigmentos basados en la fórmula general  $\text{Pr}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ .
- Considerar la influencia del contenido en hierro en la posible transición de estructura cristalina pirocloro a estructura cristalina fluorita defectuosa.
- Evaluar cómo afecta al color final del pigmento, tanto la presencia del praseodimio y el hierro en diferentes proporciones, como los diferentes estados de oxidación que presentan dichos elementos en cada compuesto.
- Examinar la interacción de los pigmentos obtenidos en diferentes medios como son una frita, una pintura y un plástico.
- Valorar la potencial aplicación de estos compuestos como pigmentos refrescantes (*cool pigments*).

### 3.3 MÉTODO EXPERIMENTAL

Las composiciones con estequiometría  $\text{Pr}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$  con  $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$  se prepararon mediante el método de coprecipitación. Las referencias utilizadas, a lo largo del capítulo, para cada una de las composiciones se indican en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Referencia para cada una de las composiciones preparadas basadas en  $\text{Pr}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ .

Referencia	Composición
PZ	$\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
PZF005	$\text{Pr}_2\text{Zr}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{6.975}$
PZF010	$\text{Pr}_2\text{Zr}_{1.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{6.95}$
PZF015	$\text{Pr}_2\text{Zr}_{1.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{6.925}$
PZF020	$\text{Pr}_2\text{Zr}_{1.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_{6.90}$
PZF025	$\text{Pr}_2\text{Zr}_{1.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{6.875}$

Los reactivos empleados para obtener las diferentes composiciones fueron  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9 % SigmaAldrich),  $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$  (70 % Alfa Aesar) y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (98 % Strem Chemicals) con grado analítico y sin purificar. Como disolvente se empleó etanol absoluto (99.9 %, Sharlab) y, como agente precipitante hidróxido de amonio (32 %, Sharlab).

En cuanto al procedimiento experimental seguido para la síntesis de las composiciones indicadas previamente, se indica un esquema en la Figura 3.1. Cantidades estequiométricas de los precursores de praseodimio, zirconio y hierro se disolvieron por separado en etanol. Las diferentes disoluciones se agitaron durante 3 h y, posteriormente, las disoluciones que contenían praseodimio y hierro se añadieron a la disolución que contenía zirconio. La mezcla resultante se agitó durante 21 h a temperatura ambiente. Tras ello, se añadió, lentamente, la cantidad necesaria de hidróxido de amonio ajustando el pH a 10 y, de este modo, se obtuvo un precipitado. La mezcla resultante se centrifugó durante 8 minutos (min) a 11000 revoluciones por minuto (rpm), el precipitado se lavó tres veces con etanol y se secó a 100 °C durante 24 h. Finalmente, el sólido obtenido se molturó y se calcinó a una temperatura máxima de 1200 °C durante 12 h; en la Figura 3.2 se muestra el ciclo de calcinación empleado.

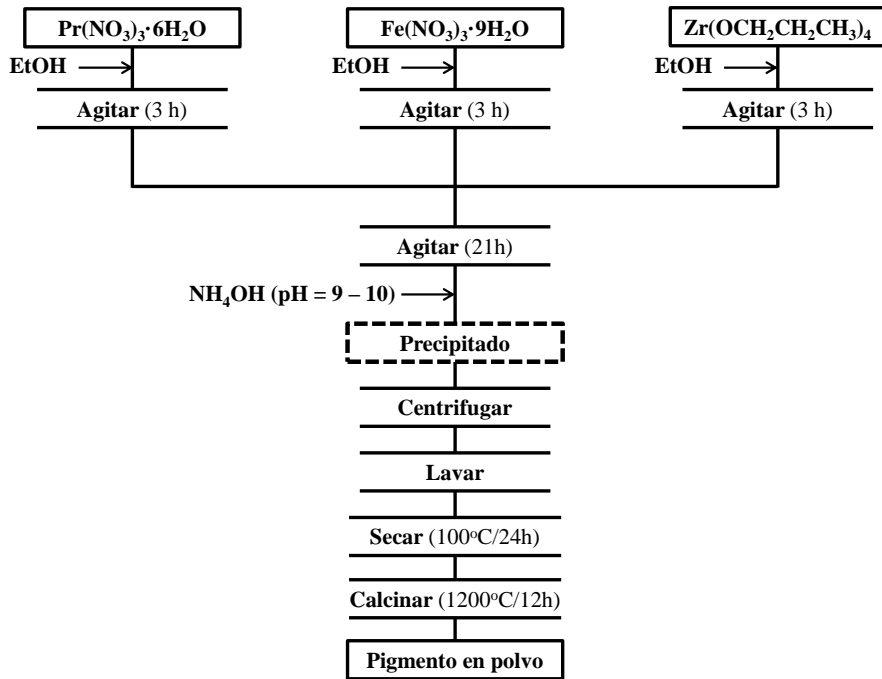


Figura 3.1. Esquema para la síntesis de  $Pr_2Zr_{2-3}Fe_xO_{7-\delta}$ .

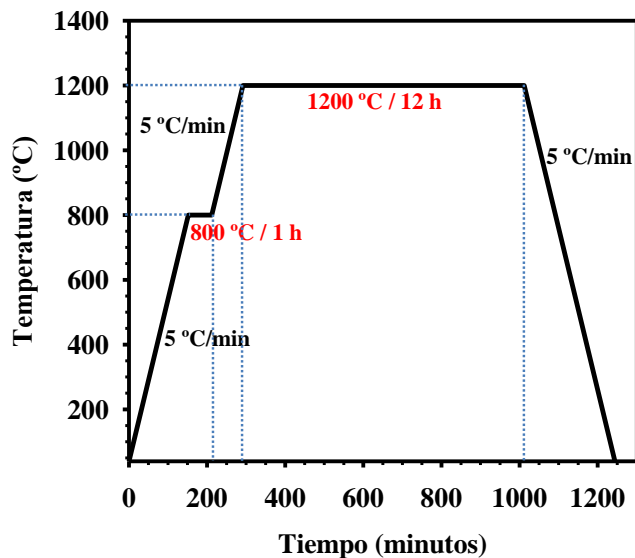


Figura 3.2. Ciclo de calcinación para la obtención de los pigmentos.

Los pigmentos sintetizados se tamizaron para obtener polvo con un tamaño de partícula inferior a 0.06 mm, con el fin de evaluar su aplicación en un esmalte

cerámico, un polímero y una pintura. Para la aplicación del pigmento en un esmalte, se mezcló cada pigmento sintetizado con una frita transparente comercial previamente molturada y micronizada, cuya composición se muestra en la Tabla 3.2 (4 % en peso de pigmento).

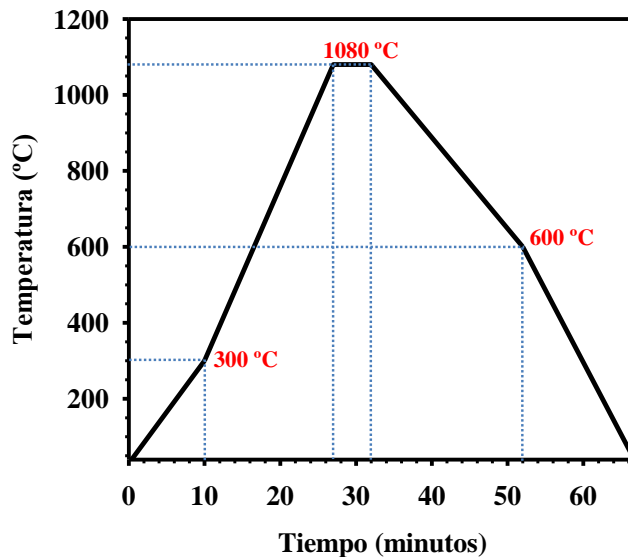
**Tabla 3.2.** Composición de la frita comercial utilizada.

Composición ( % <sub>peso</sub> ) <sup>a</sup>						
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RO <sup>b</sup>	R <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	ZnO	PbO	ZrO <sub>2</sub>
62.3	10.2	5.9	9.3	3.1	9.1	0.1

<sup>a</sup> Los porcentajes no representan análisis cuantitativos

<sup>b</sup> R = metales alcalinos o alcalinotérreos

A continuación, la mezcla homogénea se prensó y, la pastilla resultante de diámetro aproximado de 4 cm se calcinó mediante el ciclo de cocción que se indica en la Figura 3.3, ciclo habitualmente utilizado en la industria cerámica para esmaltes, alcanzándose una temperatura máxima de 1080 °C.



**Figura 3.3.** Ciclo de cocción para el esmalte.

Con la finalidad de estudiar otros medios de aplicación, los pigmentos cerámicos obtenidos (10 % en peso) también se mezclaron con PMMA (99 %, Beuther) y se prensaron en forma de disco cilíndrico empleando 200 bar de presión y una

temperatura de 160 °C. Por otra parte, con la misma proporción de pigmento, este se mezcló con una pintura de siloxano y se aplicaron dos capas de dicha mezcla sobre un soporte cerámico de pasta blanca previamente cocido.

## 3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.4.1 Caracterización estructural y microestructural

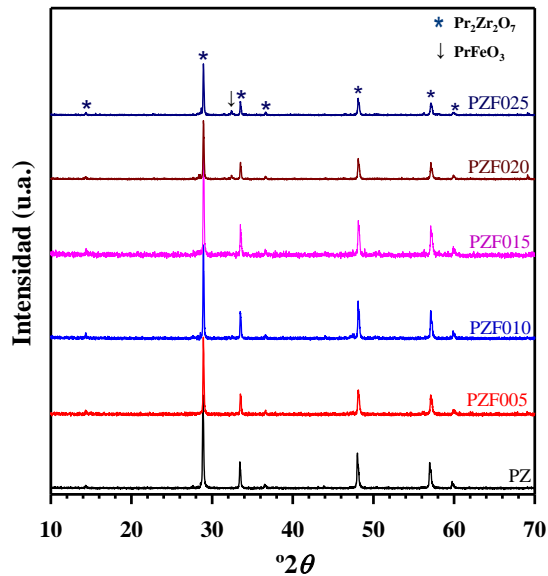
Una vez calcinadas las disoluciones sólidas nominales a 1200 °C, se llevó a cabo una completa caracterización estructural y microestructural mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia Raman.

#### 3.4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X de todas las composiciones sintetizadas se muestran en la Figura 3.4. En todos ellos se obtuvo la fase pirocloro  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [JCPDS-ICDD 20-1362]. Esta se evidencia por la presencia de sus picos característicos marcados con un asterisco en la Figura 3.4 y, en particular, por las reflexiones a  $2\theta \approx 14^\circ$  (111) y  $36^\circ$  (331), características de la estructura tipo pirocloro, superestructura basada en la estructura fluorita del  $\text{ZrO}_2$  cúbico. Estas dos reflexiones aparecen debido a las perturbaciones necesarias para crear esta superestructura a partir de la fluorita ideal, en particular, se deben a la diferencia en el poder de dispersión de los cationes que ocupan las posiciones *A* y *B*, al desplazamiento de los oxígenos y a la distribución de las vacantes de oxígeno [162].

Se aprecia en la Figura 3.4 que en las muestras PZF020 y PZF025 aparece un pico adicional de una fase secundaria minoritaria que se asocia con la fase perovskita ortorrómbica  $\text{PrFeO}_3$  [JCPDS-ICDD 47-65] (se indica en la misma figura con una flecha). De este modo y a partir de los difractogramas obtenidos, también se puede afirmar que la formación de disoluciones sólidas se produce para  $x < 0.2$ .





**Figura 3.4.** Difractogramas de rayos X de los polvos finales.

Una vez determinado el límite de esta disolución sólida, todos los estudios de caracterización realizados a continuación, se llevaron a cabo con las muestras que presentaron, mediante DRX, fase única de pirocloro ( $x < 0.2$ ). Como se muestra en la Figura 3.5, las reflexiones presentan un pequeño desplazamiento hacia ángulos  $2\theta$  mayores a medida que aumenta la cantidad de dopante. Este hecho se explica a partir de la Ley de Bragg (ecuación 3.1):

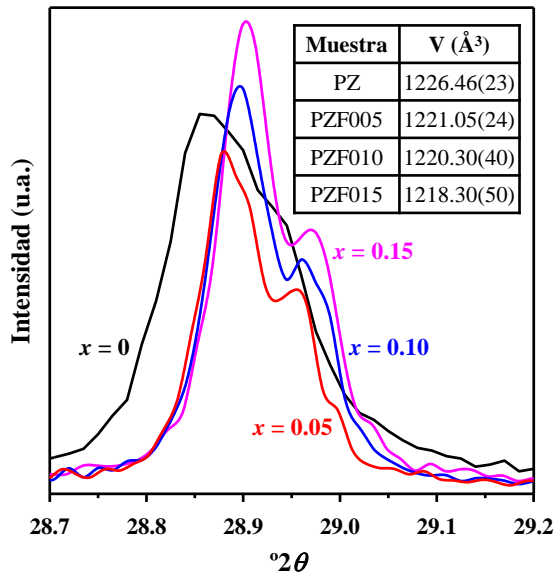
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (3.1)$$

$n$ : número entero

$\lambda$ : longitud de onda de los rayos X

$d$ : distancia interplanar del cristal

$\theta$ : el ángulo de difracción conocido como ángulo de Bragg



**Figura 3.5.** Reflexión más intensa y volumen de la celda unidad para las composiciones con  $x \leq 0.15$ .

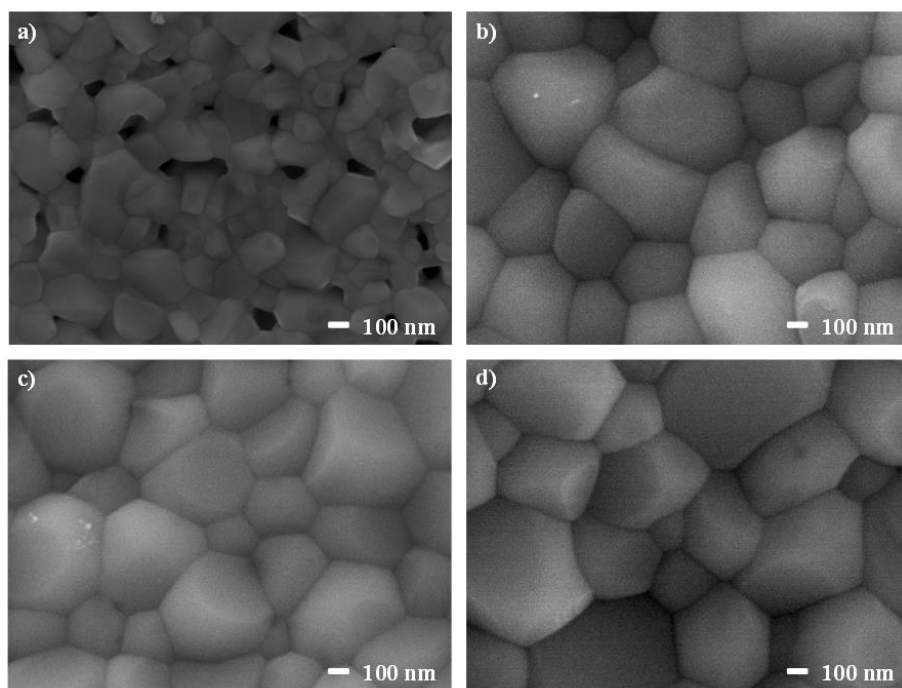
Si se tiene en cuenta que el radio iónico del Zr(IV) para un IC de 6 es 72 pm y, que el radio iónico del Fe(III) es de 64.5 pm si la sustitución tiene lugar en la posición *B* (IC de 6) [136], el radio iónico del Fe(III) es menor que el radio iónico del catión al que sustituye, por lo que cuando tiene lugar dicha sustitución la distancia interplanar *d* disminuye y, por tanto, la posición de los diferentes picos de difracción se desplaza a valores de  $2\theta$  cada vez mayores (Figura 3.5). Este hecho confirma la formación de disolución sólida para  $x < 0.2$ , donde el hierro ha entrado a formar parte de la estructura.

Además, en correlación con los desplazamientos indicados, en la tabla incluida en la Figura 3.5 se observa que a medida que aumenta el contenido en hierro, se produce una disminución del volumen de la celda unidad, por lo que se corrobora que el hierro se introduce en la estructura en la posición del zirconio.

### 3.4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Con objeto de conocer la microestructura y la presencia de fases secundarias que no se hubiesen detectado por DRX, los pigmentos que presentaron fase única (PZ, PZF005, PZF010 y PZF015) fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y analizados por energía dispersiva de rayos X (EDX).

Las imágenes obtenidas con MEB de los pigmentos calcinados PZ, PZF005, PZF010 y PZF015 se muestran en la Figura 3.6. La muestra PZ presenta un tamaño de partícula homogéneo de 100 a 200 nm y, la presencia de hierro supone un aumento considerable en el tamaño de las partículas hasta unos 600 nm, siendo este similar para todas las composiciones dopadas.



**Figura 3.6.** Imágenes obtenidas con MEB de los polvos finales calcinados a 1200 °C: a) PZ, b) PZF005, c) PZF010 y d) PZF015.

Además, mediante microanálisis por EDX se obtuvo la proporción en la que se encuentran los elementos que forman parte de cada composición, ajustándose todos

ellos a sus relaciones estequiométricas. En ningún caso se evidencia la presencia de fases secundarias (Tabla 3.3).

**Tabla 3.3.** Resultados de EDX para los pigmentos en polvo GF, Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B en % atómico de cada elemento.

Muestra	% Atómico*			
	Pr	Zr	Fe	O
PZ	18.0 ± 0.2	18.1 ± 0.3	-	63.9 ± 0.4
PZF005	18.1 ± 0.3	17.6 ± 0.2	0.5 ± 0.1	63.8 ± 0.2
PZF010	18.3 ± 0.3	17.3 ± 0.4	1.0 ± 0.1	63.4 ± 0.5
PZF015	18.3 ± 0.4	16.9 ± 0.5	1.5 ± 0.1	63.3 ± 0.4

\* Contenido medio de los elementos en diferentes puntos de cada muestra.

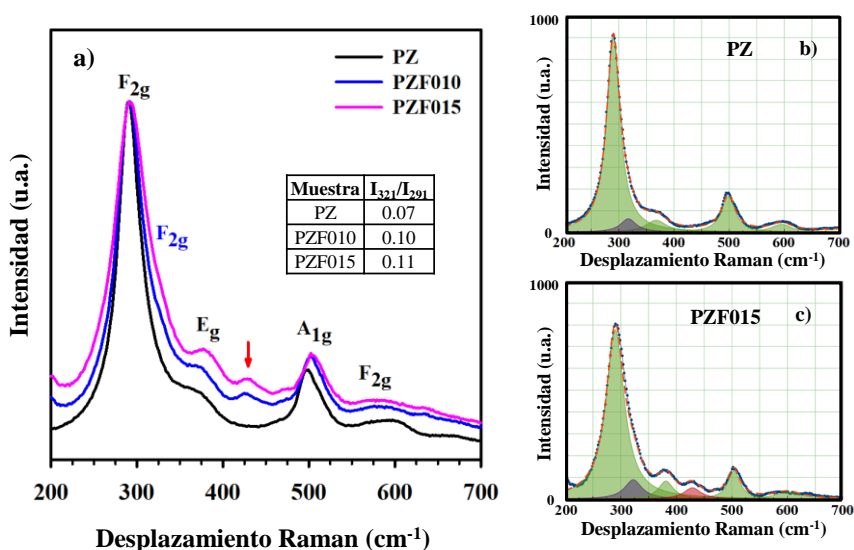
### 3.4.1.3 Espectroscopia Raman

Aunque se ha observado por DRX que las disoluciones sólidas presentan la estructura pirocloro, es interesante emplear otra técnica de caracterización como es la espectroscopia Raman para poder dilucidar si dichas muestras únicamente contienen la estructura cristalina tipo pirocloro o también una fase cristalina tipo fluorita defectuosa. La estructura pirocloro ( $Fd\bar{3}m$ ) muestra seis modos activos en Raman, cuya representación por símbolos de Mulliken es  $\Gamma = A_{1g} \oplus E_g \oplus 4 F_{2g}$ . En cambio, la estructura cristalina tipo fluorita defectuosa ( $Fm\bar{3}m$ ) únicamente presenta un único modo activo en Raman,  $\Gamma = F_{2g}$ .

Así, en la Figura 3.7a se muestran los espectros Raman para las muestras PZ, PZF010 y PZF015. La deconvolución de cada espectro Raman adquirido se llevó a cabo empleando funciones Lorentzianas. Teniendo en cuenta estudios previos [163–165], se asignaron los diferentes modos activos en Raman para cada composición estudiada. En la Figura 3.7b-c se presenta la deconvolución de los espectros Raman de las muestras PZ y PZF015, dos de las muestras cuyos difractogramas de rayos X son característicos de la fase pirocloro.

Con respecto a los modos activos de la estructura pirocloro  $A_2B_2O_7$ , en los espectros de las composiciones estudiadas, solamente, se aprecian cuatro de ellos. El más

intenso es el modo  $F_{2g}$  situado a  $\approx 291\text{ cm}^{-1}$  (principalmente debido a vibraciones de flexión O–A–O). Además, el modo  $A_{1g}$  que se encuentra a  $\approx 498\text{ cm}^{-1}$ , se corresponde con modos de flexión O–B–O del octaedro  $BO_6$  y contribuciones de vibraciones de tensión atribuidas a B–O o A–O. El otro modo  $F_{2g}$  aparece a  $\approx 590\text{ cm}^{-1}$  y se atribuye a vibraciones de tensión de B–O. Finalmente, el modo activo  $E_g$  que se encuentra a  $\approx 375\text{ cm}^{-1}$  se debe principalmente a vibraciones de tensión producidas por B–O, con contribución de vibraciones de tensión causadas por A–O y vibraciones de flexión debidas a O–B–O.



**Figura 3.7.** Espectros Raman de PZ, PZF010 y PZF015; Deconvolución de los espectros Raman de PZ (b) y PZF015 (c).

Además, tanto la muestra PZ como las muestras dopadas con hierro, como se ve en la Figura 3.7b-c, presentan un modo activo sobre  $321\text{ cm}^{-1}$  (color azul) correspondiente al modo  $F_{2g}$ , característico de los compuestos con estructura tipo fluorita defectuosa. Por tanto, en todos los espectros Raman, se han identificado modos activos de la estructura pirocloro y también el único modo activo de la estructura fluorita defectuosa.

Con el objetivo de averiguar si existe alguna relación entre la cantidad de hierro incorporado y la tendencia de la muestra a poseer estructura cristalina tipo fluorita

defectuosa, se tomaron como referencia las intensidades de los dos modos principales de cada estructura cristalina, es decir, los modos que aparecen a  $\approx 321 \text{ cm}^{-1}$  ( $F_{2g}$  de la fluorita defectuosa) y a  $\approx 291 \text{ cm}^{-1}$  ( $F_{2g}$  del pirocloro); se calculó la relación que existía entre dichas intensidades para cada espectro estudiado, cuyo resultado ( $I_{321}/I_{291}$ ) se muestra en la tabla incluida en la Figura 3.7a. Teniendo en cuenta la relación indicada, cuanto menor valor de  $I_{321}/I_{291}$ , mayor proporción de fase pirocloro poseerá el compuesto. A la vista de los resultados obtenidos, se produce un ligero aumento de los valores de  $I_{321}/I_{291}$  a medida que aumenta la cantidad de hierro. Sin embargo, dichos valores están próximos a cero, lo que indica que siempre predomina la fase cristalina tipo pirocloro.

Una diferencia a resaltar entre las muestras dopadas con hierro y la muestra PZ, es la presencia de un modo activo extra sobre  $427 \text{ cm}^{-1}$  (marcado con una flecha roja en la Figura 3.7) en las muestras que contienen hierro, que se corresponde con vibraciones de tensión Fe–O [166].

En resumen, mediante la caracterización por espectroscopia Raman, se observa que, aunque predomina en todas las composiciones la fase pirocloro, al aumentar la presencia de hierro, se favorece una pequeña transición de la estructura cristalina pirocloro a la estructura cristalina fluorita defectuosa.

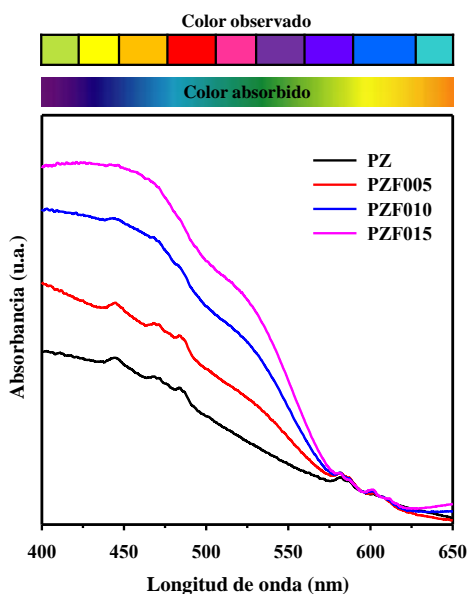
### 3.4.2 Caracterización óptica

Debido a que el hierro y el praseodimio pueden presentar diferentes estados de oxidación y, el color final de cada composición está influenciado no solo por los iones cromóforos que se encuentran presentes en ella, sino también por el estado de oxidación de estos elementos, las muestras sintetizadas se caracterizaron mediante espectroscopia UV-Visible (UV-Vis), espectroscopia de fotoluminiscencia y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

#### 3.4.2.1 Espectroscopia UV-Visible (UV-Vis)

Los compuestos sintetizados que contienen hierro en su composición presentan una coloración rojo anaranjado. Los espectros de absorción en el intervalo de 400 a 650

nm de todas las muestras que no presentaron fase perovskita como fase secundaria (PZ, PZF005, PZF010 y PZF015) se muestran en la Figura 3.8. En todos ellos se aprecia una banda ancha entre 400 y 550 nm que está asociada con diferentes transiciones del hierro y del praseodimio [167–169], pero el solapamiento de dichas transiciones no permite realizar un estudio detallado.



**Figura 3.8.** Espectros UV-Vis de PZ, PZF005, PZF010 y PZF015.

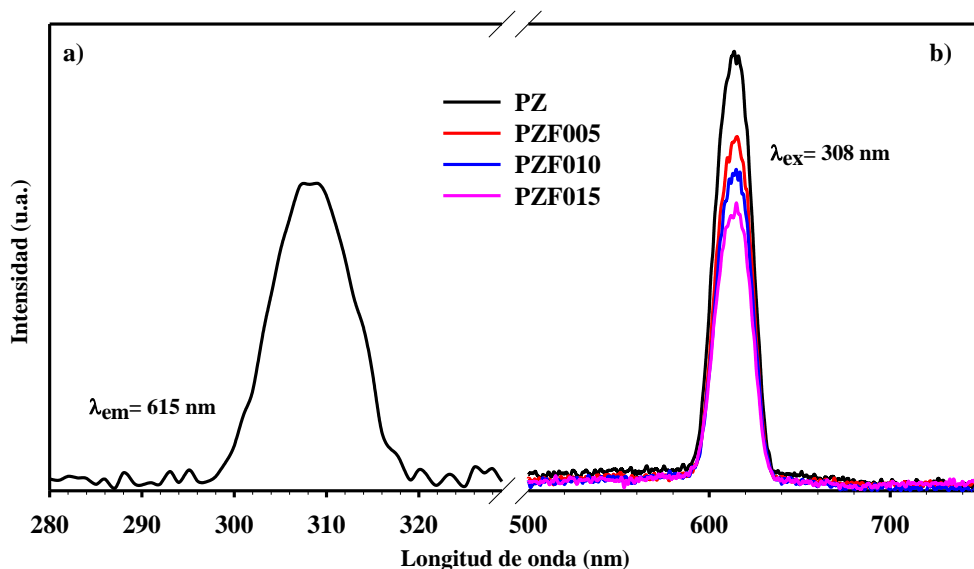
Como se desprende de la Figura 3.8, las muestras PZF010 y PZF015 presentan una banda de absorción en la región del espectro comprendida entre 400 y 575 nm de mayor intensidad que el resto de composiciones. Este aumento de intensidad puede deberse a una mayor concentración de hierro (transiciones  $d-d$  del  $Fe(III)$ ), pero además, también puede estar asociado con transiciones  $4f \rightarrow 5d$  del  $Pr(IV)$ . Este hecho sugiere que las muestras que contienen más hierro, también pueden poseer una mayor población de  $Pr(IV)$ .

En cambio, tanto para la muestra PZ como para la muestra PZF005, se observan con facilidad pequeños picos a 447, 472, 486 y 587 nm, propios de las transiciones  $^3H_4 \rightarrow ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$  y  $^1D_2$  del  $Pr(III)$ , respectivamente [13,170], por lo que la presencia de  $Pr(III)$  es más evidente en estas dos composiciones.

### 3.4.2.2 Espectroscopia de fotoluminiscencia

El Pr(III), a diferencia del Pr(IV), presenta un espectro característico de emisión generando bandas de luminiscencia en las regiones azul-verde (transición  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ ) y roja (transición  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ ) cuando un electrón excitado a estados superiores vuelve a su estado fundamental  $^3H_4$  emitiendo un fotón. La intensidad de las diferentes bandas depende, entre otros factores, de la cantidad de Pr(III) presente en la muestra [171]. Así, las medidas de fotoluminiscencia llevadas a cabo a temperatura ambiente, proporcionan información adicional sobre cómo varía la cantidad de Pr(III) en las cuatro muestras estudiadas.

El espectro de excitación adquirido con una longitud de onda de emisión ( $\lambda_{em}$ ) de 615 nm se muestra en la Figura 3.9a y, en él se observa una banda a 308 nm que se corresponde con los estados  $4f5d$  del Pr(III) [172]. Dicha longitud de onda ( $\lambda_{ex} = 308$  nm) se utilizó para obtener los espectros de emisión en el intervalo de 500 a 750 nm de las diferentes muestras (Figura 3.9b). En todos los espectros se genera una banda con un máximo a 615 nm debida a la transición  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  del Pr(III) [173], por lo que a mayor población de Pr(III) en la muestra, mayor intensidad de dicha banda.



**Figura 3.9.** a) Espectro de fotoluminiscencia de excitación de PZ;  
b) Espectros de fotoluminiscencia de emisión de PZ, PZF005, PZF010 y PZF015.



En los espectros de emisión se observa como la intensidad de la banda de 615 nm, propia del Pr(III), aumenta a medida que disminuye el hierro en las composiciones estudiadas, por lo que los espectros obtenidos confirman que la oxidación del praseodimio Pr(III) se ve favorecida al aumentar la concentración de hierro en las muestras.

### 3.4.2.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Con la finalidad de confirmar los estados de oxidación del praseodimio y estudiar los estados de oxidación del hierro, las muestras que contienen hierro con  $x < 0.2$  se caracterizaron mediante XPS de Pr 3d, Fe 2p y Fe 3p.

Los espectros resultantes del Pr 3d de PZF010 y PZF015 se muestran en la Figura 3.10, donde se observan las energías de enlace para Pr  $3d_{3/2}$  y Pr  $3d_{5/2}$ . Además, en la Tabla 3.4 se indica para cada muestra la posición en que aparecen los picos fotoelectrónicos de Pr  $3d_{3/2}$  y Pr  $3d_{5/2}$ , sus respectivos satélites y la distancia entre cada pico y su satélite. Se obtienen valores prácticamente iguales para todas las composiciones.

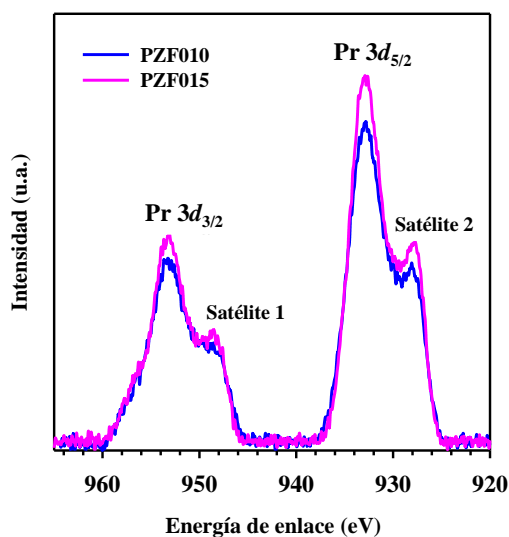


Figura 3.10. Espectros XPS de Pr 3d para PZF010 y PZF015.

**Tabla 3.4.** Energía de enlace (EE) de XPS de Pr  $3d_{3/2}$  y Pr  $3d_{5/2}$  y sus satélites para PZF005, PZF010 y PZF015.

Referencia	EE <sub>Pr 3d<sub>3/2</sub></sub> (eV)	EE <sub>Sat. 1</sub> (eV)	EE <sub>Pr 3d<sub>5/2</sub></sub> (eV)	EE <sub>Sat. 2</sub> (eV)	$\Delta E_1$ (eV) <sup>a</sup>
PZF005	953.48	948.18	932.98	928.48	20.50
PZF010	953.68	948.38	932.88	928.18	20.80
PZF015	953.78	948.78	932.78	927.98	21.00

$$^a \Delta E_1 = EE_{Pr 3d_{3/2}} - EE_{Pr 3d_{5/2}}$$

La energía de enlace asociada para Pr  $3d_{3/2}$  y Pr  $3d_{5/2}$  es de  $(953.65 \pm 0.15)$  eV y  $(932.88 \pm 0.10)$  eV, respectivamente, por tanto, la energía de separación entre ambos picos es de  $(20.7 \pm 0.3)$  eV; los satélites de estos picos se encuentran en  $(948.4 \pm 0.3)$  eV y  $(928.21 \pm 0.25)$  eV, respectivamente.

Para determinar qué estado de oxidación se encontraba en mayor proporción en las muestras, fue necesario tener presente que las energías de enlace de Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pr(III)) y PrO<sub>2</sub> (Pr(IV)) para Pr  $3d_{5/2}$  son 933.4 eV y 935.5 eV, respectivamente, y las energías de separación entre los picos de Pr  $3d_{3/2}$  y Pr  $3d_{5/2}$  son 20.7 eV para el Pr(III) y 17.8 eV para el Pr(IV) [174]. Comparando estos valores con los obtenidos para las composiciones preparadas, se puede afirmar que el Pr(III) predomina en todas las composiciones sintetizadas y, la pequeña cantidad de Pr(IV) con respecto al Pr(III) en estas muestras dificulta el hecho de determinar el Pr(IV) mediante esta técnica de caracterización.

Como el hierro se introduce como dopante y, por tanto, se encuentra en pequeñas concentraciones, se ha estudiado el estado de oxidación del hierro en las diferentes muestras dopadas a partir de los espectros XPS de Fe 2p y Fe 3p. En la Figura 3.11, como ejemplo, se muestran los espectros de Fe 2p para las composiciones PZF010 y PZF015, que tienen una mayor cantidad de hierro.

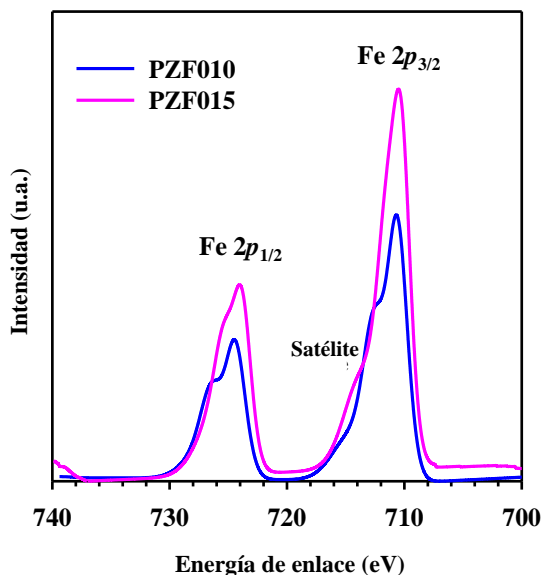


Figura 3.11. Espectros XPS de Fe  $2p$  para PZF010 y PZF015.

En la Tabla 3.5 se indican las energías de enlace en que se encuentran el Fe  $2p_{3/2}$  y el satélite correspondiente, de todas las composiciones dopadas con hierro.

Tabla 3.5. Posición de los picos Fe  $2p_{3/2}$  y su satélite para PZF005, PZF010 y PZF015.

Referencia	Fe $2p_{3/2}$ (eV)	Satélite (eV)
PZF005	711.58	715.04
PZF010	711.08	714.85
PZF015	710.58	713.73

Como las energías de enlace para FeO (Fe(II)) y  $Fe_2O_3$  (Fe(III)) del Fe  $2p_{3/2}$  son 709.7 y 711.2 eV, respectivamente, y los satélites asociados se encuentran en una energía de enlace de 715 y 719 eV, respectivamente [175], al comparar estos valores con los datos de la Tabla 3.5, se confirma que en las composiciones estudiadas coexisten los dos estados de oxidación del hierro porque la energía de enlace para Fe  $2p_{3/2}$  se sitúa en  $(711 \pm 0.4)$  eV, correspondiente al Fe(III) y, en cambio, el satélite se encuentra en  $(714.8 \pm 0.8)$  eV, correspondiente al Fe(II). En consecuencia, se deduce que en todas las muestras el hierro se encuentra en ambos estados de oxidación, Fe(II) y Fe(III).

A fin de determinar qué cantidad de Fe(III) se había reducido a Fe(II), se estudian los espectros XPS de Fe 3*p* obtenidos para las diferentes muestras. En este caso, el pico con menor energía de enlace corresponde al Fe(II) y el pico de mayor energía de enlace se atribuye al Fe(III) [176]. En los espectros XPS de Fe 3*p* para PZF010 y PZF015 (Figura 3.12) se observa que la intensidad correspondiente al Fe(II) es mayor que la intensidad del pico correspondiente al Fe(III).

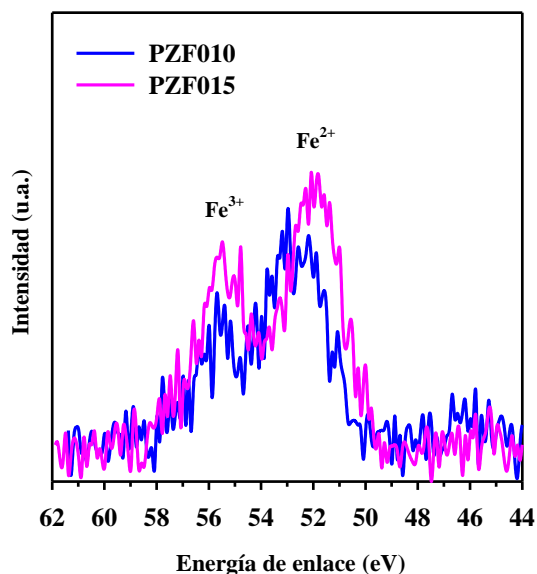


Figura 3.12. Espectros XPS de Fe 3*p* para PZF010 y PZF015.

La posición y el área de los picos para cada estado de oxidación del hierro se indican en la Tabla 3.6. El área de cada pico, obtenida mediante la deconvolución, se empleó para determinar la proporción relativa de Fe(II) y Fe(III) que hay en cada composición formulada. Las energías de enlace del Fe(II) y del Fe(III) se encuentran en  $(52.2 \pm 0.5)$  eV y  $(55.32 \pm 0.21)$  eV, respectivamente. Como se contempla en la Tabla 3.6, en ningún caso se redujo todo el Fe(III) a Fe(II) y a medida que aumenta el dopaje con hierro, disminuye la relación  $[\text{Fe(II)}]/[\text{Fe}_{\text{total}}]$ .

**Tabla 3.6.** Áreas de los picos correspondientes a Fe(III) y Fe(II) y relación [Fe(II)]/[Fe<sub>total</sub>] obtenidas para los espectros XPS de Fe 3p para PZF005, PZF010 y PZF015.

Referencia	Fe(III)		Fe(II)		[Fe(II)]/[Fe <sub>total</sub> ]
	Posición pico (eV)	Área (a.u.)	Posición pico (eV)	Área (a.u.)	
PZF005	55.58	174.80	52.74	953.29	0.85
PZF010	55.38	409.22	52.35	1087.17	0.73
PZF015	55.08	930.60	51.66	1320.66	0.59

Si la relación [Fe(II)]/[Fe<sub>total</sub>] se hubiera mantenido constante, al aumentar la concentración total de hierro, también debería hacerlo la concentración de Fe(II). En cambio, en este caso, al aumentar la cantidad de dopaje con hierro, disminuye la cantidad de Fe(II) respecto a la concentración total de hierro y, en consecuencia, aumenta la población de Fe(III).

Según los resultados, en todas las muestras dopadas, el praseodimio y el hierro se encuentran en dos estados de oxidación: Pr(III), Pr(IV) y Fe(II), Fe(III). En consecuencia, en todas ellas tiene lugar el mecanismo de oxidación-reducción representado por las ecuaciones 3.2 y 3.3:



A medida que se incrementa la cantidad del dopante en las muestras, también lo hace el Fe(III), por lo que cuanto más hierro se incorpora a la red huésped, el rendimiento de la reacción de oxidación-reducción es menor.

#### 3.4.2.4 Medidas colorimétricas

Una vez se ha confirmado el mecanismo de la reacción de oxidación-reducción que tiene lugar en las composiciones sintetizadas, llega el momento de estudiar la coloración final de cada pigmento y, de este modo, relacionarla con la proporción en que se encuentran los cationes cromóforos, es decir, el Fe(II) y el Fe(III).

Las coordenadas cromáticas de los diferentes pigmentos obtenidos, que se determinaron empleando el modo Componente Especular Incluido (SCI), se muestran en la Tabla 3.7. Todas las composiciones presentan valores positivos de las coordenadas cromáticas  $a^*$  y  $b^*$ , por lo que los pigmentos dopados con hierro, como se observa en la Figura 3.13, adquirieron una coloración rojo anaranjado tras su calcinación a 1200 °C.

**Tabla 3.7.** Coordenadas cromáticas de los pigmentos en polvo preparados.

Referencia	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$H^\circ$
PZ	78	3	16	16	79
PZF005	77	7	20	21	72
PZF010	74	10	25	27	70
PZF015	72	12	29	32	67
PZF020	67	16	33	37	65

En particular, a medida que aumenta el dopaje con hierro, también se incrementan los valores de  $a^*$ ,  $b^*$  y  $C^*$ , por lo que los pigmentos presentan un color rojo anaranjado más intenso. En cuanto a la tonalidad del color, el valor de  $H^\circ$  muestra una ligera disminución a medida que aumenta la concentración de hierro y, por tanto, se aproxima más a un valor de  $H^\circ = 45^\circ$  perteneciente a un pigmento rojo.



**Figura 3.13.** Color de los pigmentos sintetizados.

Teniendo en cuenta los resultados, la muestra más rojiza es PZF020. Además, estos resultados pueden entenderse por el hecho de que a bajas concentraciones de hierro (PZF005 y PZF010), hay una mayor concentración de Fe(II) y Pr(III) respecto del total de cada uno de ellos. Las muestras que tienen mayores concentraciones de

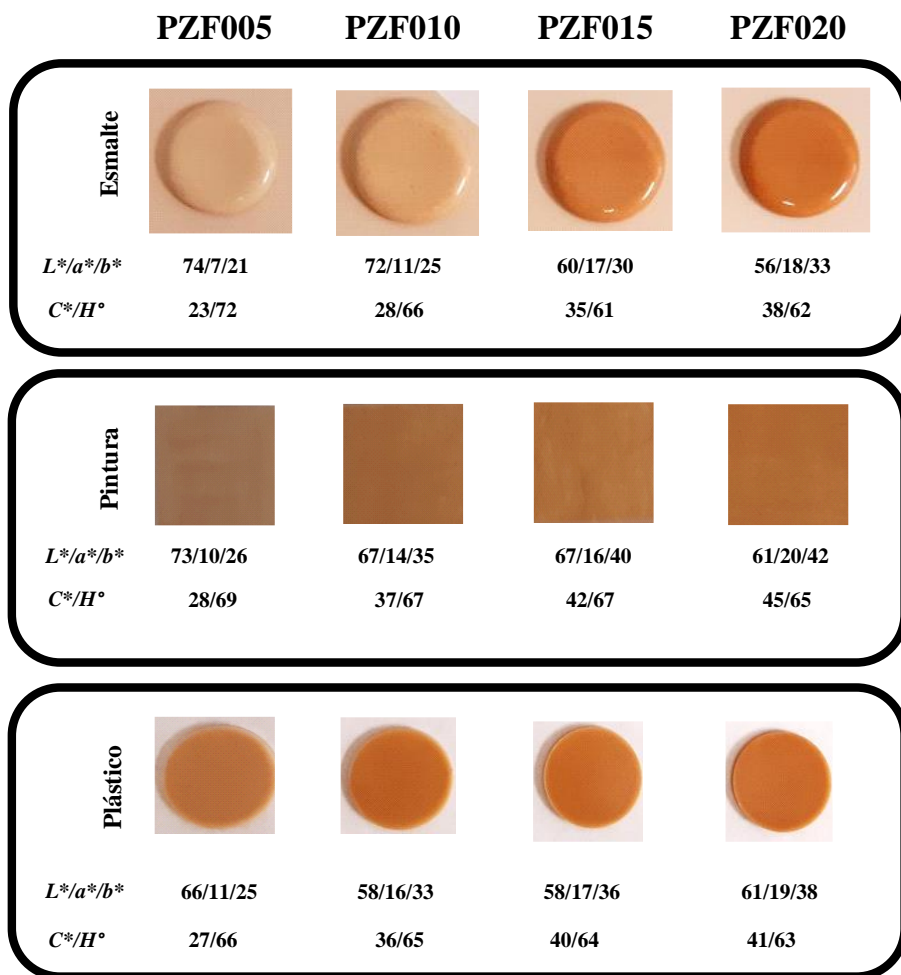
hierro (PZF015 y PZF020) son más rojizas porque la cantidad de Fe(III) es mayor, independientemente del tamaño de partícula que es similar en todas las muestras que contienen hierro en su composición.

### **3.4.3 Aplicación de los pigmentos en un esmalte cerámico, en una pintura y en un polímero**

Tras la caracterización de los pigmentos en polvo, se evaluó la interacción de las composiciones sintetizadas en tres medios: un esmalte, un polímero y una pintura. Se empleó el procedimiento indicado anteriormente en el apartado 3.3.

En la Figura 3.14 se muestra una imagen del resultado obtenido tras aplicar cada composición en los diferentes medios y las coordenadas cromáticas de los espacios de color CIEL\*a\*b\* y CIEL\*C\*H° en cada caso. En todos los medios de aplicación se percibe una buena estabilidad del pigmento ya que se mantiene su coloración. Cuando el pigmento se aplica al esmalte, las coordenadas cromáticas  $a^*$  y  $b^*$  se incrementaron ligeramente respecto a los pigmentos en polvo, pero siguen la misma tendencia. Los valores de  $a^*$ ,  $b^*$  y  $H^\circ$  indican que a medida que aumenta la concentración de hierro, los esmaltes son más rojizos, igual que ocurría en el caso de los pigmentos en forma de polvo.

Respecto a la preparación de plásticos coloreados, los pigmentos sintetizados son compatibles con PMMA, obteniendo coloraciones similares a las de los pigmentos sintetizados. Del mismo modo que sucede con el esmalte cerámico, en los plásticos coloreados se produjo un ligero incremento de la tonalidad rojiza al aumentar el contenido en hierro (Figura 3.14).



**Figura 3.14.** Fotografías y coordenadas cromáticas de la aplicación de los pigmentos en un esmalte, una pintura y un plástico.

Otro aspecto interesante a resaltar es la estabilidad que presentan los plásticos pigmentados al estar expuestos al sol durante diferentes intervalos de tiempo (24, 48 y 72 h). Al medir las coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  de los plásticos coloreados con los pigmentos PZF015 y PZF020 tras cada intervalo (Tabla 3.8), no se observaron variaciones significantes de las mismas. Así, en este medio, el pigmento es resistente a la luz solar.



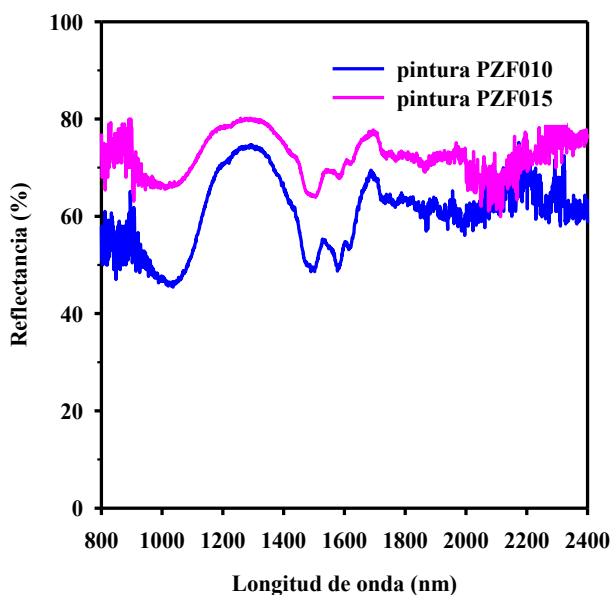
**Tabla 3.8.** Coordenadas cromáticas de los pigmentos PZF015 y PZF020 aplicados en plásticos a diferentes tiempos.

Tiempo (h)	PMMA PZF015			PMMA PZF020		
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$
0	58	17	36	61	20	42
24	58	18	35	61	20	41
48	57	17	35	62	19	42
72	58	16	36	61	20	41

Finalmente, la tercera aplicación que se estudió en estas composiciones fue su estabilidad en pinturas de siloxano. En este caso, también se evaluó la posibilidad de ser utilizados como pigmentos refrescantes.

En cuanto a la coloración de las pinturas junto con el pigmento, se observa una buena estabilidad del color con un ligero aumento en los valores de las coordenadas cromáticas  $a^*$  y  $b^*$  respecto a los pigmentos sintetizados (Figura 3.14).

Para comprobar si los pigmentos sintetizados podían considerarse refrescantes, se estudió la reflectancia en la zona NIR de la pintura coloreada. A modo de ejemplo, se muestran en la Figura 3.15 los espectros de reflectancia en la zona NIR para los pigmentos PZF010 y PZF015 aplicados en la pintura de siloxano, donde se observan valores de reflectancia alrededor del 70 %, siendo este valor prometedor para su posible aplicación como pigmento refrescante.



**Figura 3.15.** Espectros de reflectancia NIR de los pigmentos PZF010 y PZF015 aplicados en pintura.

Teniendo en cuenta que los compuestos pigmentantes sintetizados pueden aplicarse en los diferentes medios estudiados, con el fin de comparar el color de los pigmentos en polvo con la coloración que proporcionan a cada uno de los medios en los que se han aplicado, se determinaron los valores de las coordenadas  $H^\circ$  (tonalidad) y  $C^*$  (saturación) [70], tanto para el pigmento en polvo como para todas las aplicaciones indicadas anteriormente.

Los resultados obtenidos de estas coordenadas para los diferentes pigmentos en polvo y sus aplicaciones se muestran en los gráficos de la Figura 3.16. La intensidad del color ( $C^*$ ) adquirió el menor valor para los pigmentos en polvo y el mayor valor para las pinturas coloreadas. En cambio, los valores correspondientes a la tonalidad del color ( $H^\circ$ ) disminuyeron ligeramente tras la aplicación de los pigmentos en los diferentes medios, por lo que se producía una ligera mejora en la tonalidad rojiza.

En todos los medios de aplicación se observó una buena estabilidad de los pigmentos y las nuevas coordenadas cromáticas siguieron la misma tendencia que en los pigmentos en polvo. Además, como en los tres medios se produjo un aumento de  $a^*$ ,  $b^*$  y  $C^*$  y un descenso de  $H^\circ$ , el color rojizo de los pigmentos mejoró tras su

aplicación en todos los medios, manteniéndose la mejor coloración para PZF015 y PZF020.

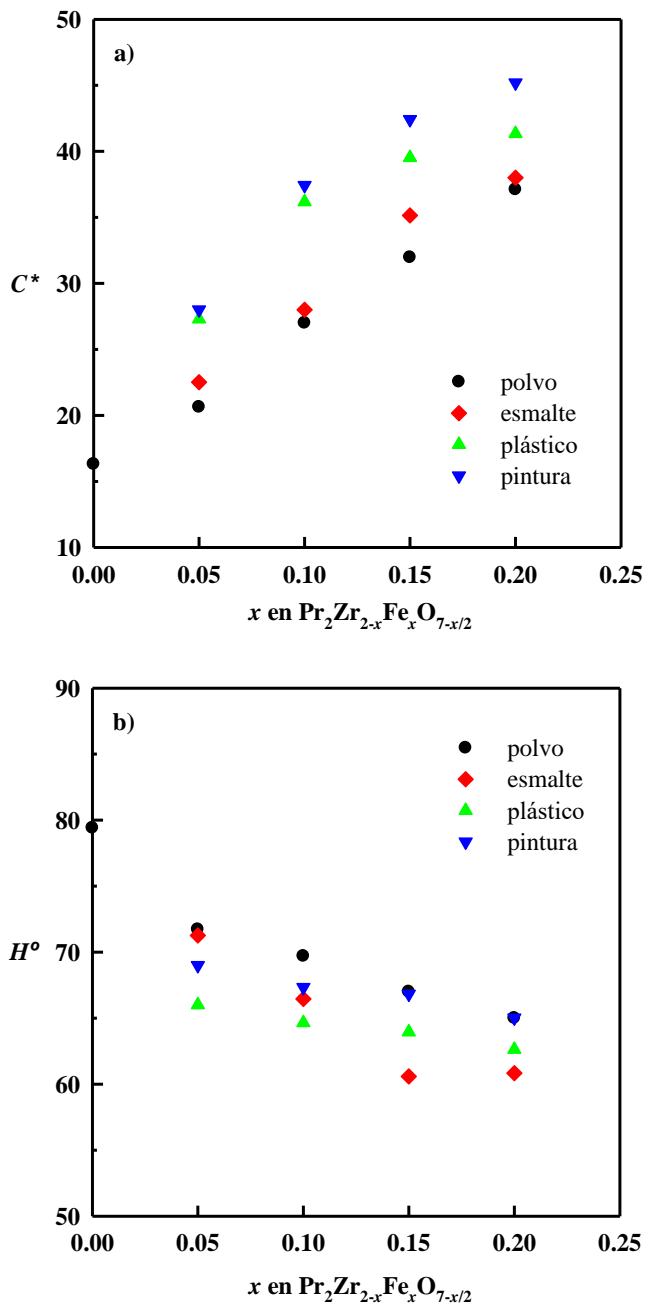


Figura 3.16. Representación gráfica de los valores de  $C^*$  y  $H^\circ$  para los diferentes pigmentos en polvo y sus aplicaciones en esmalte, plástico y pintura.

En resumen, se han desarrollado pigmentos rojizo anaranjados que contienen elementos químicos respetuosos con el medioambiente y, de ellos destaca, aparte de sus diferentes aplicaciones, la característica de ser refrescantes en pinturas para exteriores.

## ***CAPÍTULO 4***

### ***Pigmentos con estequiometría $\text{LnFeO}_3$***

Pigmentos respetuosos con el medioambiente de coloración rojiza, con fórmula general  $AFeO_3$  ( $A = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y$  o  $Yb$ ) se sintetizaron mediante el método de coprecipitación y se calcinaron a una temperatura máxima de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 h. En todas las composiciones sintetizadas se obtuvo fase única de perovskita ortorrómbica con grupo espacial  $Pbnm$ . Los pigmentos presentan buena estabilidad química en agua, medio ácido y medio básico, buena estabilidad térmica entre  $50\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Su aplicación en dos fritas transparentes de diferente composición y en una pintura de siloxano originó coloraciones homogéneas. En particular, los valores más elevados de  $R_{\text{solarNIR}}$  se obtuvieron para los pigmentos  $GdFeO_3$ ,  $TbFeO_3$  e  $YFeO_3$  aplicados en pintura, alcanzándose valores de un 50 %. En un estudio realizado, la diferencia de temperatura interior entre un habitáculo cuya cubierta se coloreó con pintura que contenía pigmento comercial de coloración rojiza y otro donde se utilizó el pigmento basado en  $TbFeO_3$  fue de  $3.2\text{ }^\circ\text{C}$ , siendo inferior la temperatura en la maqueta con  $TbFeO_3$ , por lo que los pigmentos desarrollados podrían considerarse refrescantes. En cuanto a la aplicación de los pigmentos en esmaltes cerámicos, las perovskitas  $GdFeO_3$ ,  $TbFeO_3$  o  $YFeO_3$  presentaron el color rojo más intenso. Así pues, los pigmentos sostenibles desarrollados son buenos candidatos en aplicaciones de alta temperatura y como materiales refrescantes en pinturas.

Los resultados de este capítulo se han publicado en el artículo científico *A new series of environment-friendly reddish inorganic pigments based on  $AFeO_3$  ( $A = Ln, Y$ ) with high NIR solar reflectance* (Journal of Materiomics) que puede consultarse a partir de su DOI indicado en el Anexo II de la presente Tesis Doctoral.

## 4.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo previo se han obtenido pigmentos de tonalidad rojiza con fórmula general  $\text{Pr}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ); se formó disolución sólida hasta un valor de  $x < 0.2$ . Con  $x \geq 0.2$  se obtuvo una pequeña fase secundaria de  $\text{PrFeO}_3$  que podía tener propiedades interesantes.

En particular, en el campo de los pigmentos cerámicos, esta perovskita ha sido sintetizada anteriormente por Luxová y otros [148] mediante reacción en estado sólido y calcinada a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  y, por Opuchovic y otros [149] mediante el procedimiento sol-gel a temperaturas de calcinación de  $1400$  y  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . En ambos casos se determinaron las coordenadas cromáticas de los pigmentos en polvo que presentaban una coloración marrón rojizo y se evaluó el desarrollo de color en esmaltes.

Además de estos dos trabajos, en los otros estudios sobre pigmentos rojizos con estructura tipo perovskita  $\text{AFeO}_3$  ( $A = \text{lantánido o itrio}$ ) sintetizados a altas temperaturas [142,144–147,150], enumerados en el apartado 1.7.1 de la introducción, no se han evaluado de manera exhaustiva sus propiedades ópticas, no se ha estudiado la posibilidad de considerar a estos compuestos pigmentos refrescantes, ni se ha considerado su aplicabilidad en diferentes medios. Es más, en muchos casos, no se ha obtenido fase única de la perovskita  $\text{AFeO}_3$  deseada.

Por consiguiente, el presente capítulo se adentra en el desarrollo, mediante el método de coprecipitación, de nuevos pigmentos sostenibles con fórmula general  $\text{AFeO}_3$  donde  $A = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y o Yb}$ , para poder evaluar su capacidad pigmentante y su multifuncionalidad.

Es importante recordar que la estabilidad de los compuestos con estructura tipo perovskita está estrechamente relacionada con el tamaño de los cationes que los componen y, se determina a partir del factor de tolerancia de Goldschmidt ( $t$ ) [132] que viene definido por la ecuación 1.9 (*Capítulo 1*). La perovskita cúbica ideal ( $\text{SrTiO}_3$ ) adquiere un valor de  $t = 1$ . Si el ion  $A$  es muy grande o  $B$  muy pequeño,

entonces  $t$  es mayor que 1 y las perovskitas adquieren estructura cristalina tetragonal [137]. En el caso opuesto, cuando el ion  $A$  es muy pequeño o  $B$  muy grande, el valor de  $t$  es menor que 1 y los compuestos cristalizan en un sistema ortorrómbico [138].

En la Tabla 4.1 se incluyen el radio iónico (con IC = 12) [177] del lantánido utilizado para cada perovskita desarrollada en la presente investigación, con su respectivo factor de tolerancia  $t$ , calculado a partir de la ecuación 1.9.

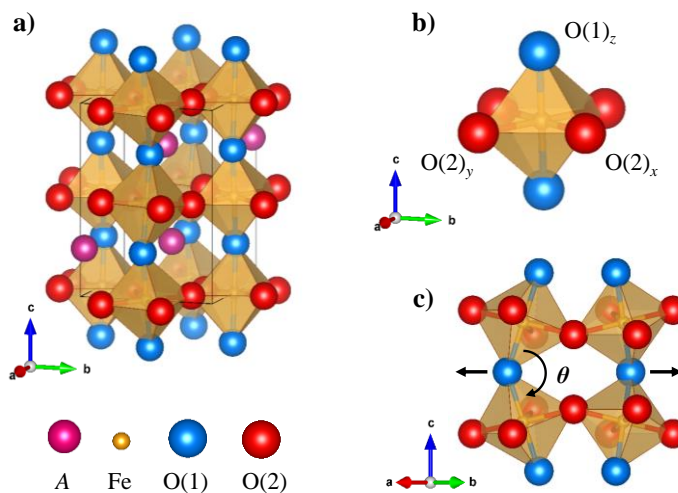
**Tabla 4.1.** Radios iónicos de los elementos situados en  $A$  con estado de oxidación +3 e IC = 12, factor de tolerancia  $t$  de las ortoferritas.

Pigmento	Radio $A^{3+}$ (Å)	$t$
LaFeO <sub>3</sub>	1.36	0.954
PrFeO <sub>3</sub>	1.32	0.941
NdFeO <sub>3</sub>	1.31	0.937
SmFeO <sub>3</sub>	1.28	0.927
GdFeO <sub>3</sub>	1.27	0.923
TbFeO <sub>3</sub>	1.25	0.916
YFeO <sub>3</sub>	1.23	0.909
YbFeO <sub>3</sub>	1.20	0.899

En todos los casos se obtiene un valor de  $t$  inferior, pero muy próximo, a la unidad, manifestando que los compuestos con estequiometría  $AFeO_3$  donde  $A = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y$  o  $Yb$  deben presentar la estructura perovskita ortorrómbica. Como se observa en la Tabla 4.1, el factor de tolerancia  $t$  disminuye con el radio iónico de  $A^{3+}$ . Así pues, cuanto menor sea el radio del ion que se encuentra en la posición  $A$ , mayor probabilidad tiene la perovskita de adquirir estructura tipo ortorrómbica.

Cabe recordar que la perovskita ortorrómbica se deriva de una estructura cristalina tipo perovskita cúbica ideal donde se producen rotaciones en el octaedro  $FeO_6$  y los ángulos de inclinación  $\varphi$  se ajustan al tamaño del lantánido que se encuentra en la posición  $A$  [178] (Figura 4.1). En este tipo de perovskitas los cationes  $A^{3+}$  son más pequeños que los intersticios dodecaédricos y, por consiguiente, el octaedro  $FeO_6$ , Figura 4.1b, se inclina y gira, dando lugar a una estructura ortorrómbica con grupo espacial  $Pbnm$  ( $Pnma$ ) [179], Figura 4.1c.





**Figura 4.1.** a) Representación general de la estructura cristalina de las ortoferritas  $\text{AFeO}_3$ ; b) Detalle de un octaedro  $\text{FeO}_6$  que representa los diferentes átomos de oxígeno y sus etiquetas; c) Proyección de los octaedros mostrando el desplazamiento provocado por su inclinación (flechas negras).

## 4.2 OBJETIVOS

Con el fin de desarrollar pigmentos inorgánicos sin utilizar elementos tóxicos, los objetivos específicos a alcanzar en este capítulo son los siguientes:

- Optimizar un método de síntesis para la obtención de pigmentos rojizos basados en la estructura perovskita con fórmula general  $AFeO_3$  ( $A = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y$  o  $Yb$ ).
- Evaluar las propiedades ópticas de los pigmentos.
- Determinar los factores que afectan a las propiedades ópticas de los pigmentos sintetizados.
- Examinar la interacción de los pigmentos obtenidos con diferentes medios, dos fritas de diferente composición y una pintura.
- Valorar el uso de las perovskitas sintetizadas como pigmentos refrescantes (*cool pigment*).
- Estudiar la estabilidad térmica y química de las perovskitas sintetizadas.

### **4.3 MÉTODO EXPERIMENTAL**

La síntesis de perovskitas con fórmula general AFeO<sub>3</sub> (A = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y o Yb) se llevó a cabo mediante el método de coprecipitación. En concreto, los reactivos utilizados para la obtención de las composiciones indicadas previamente fueron Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (98 %, Sigma-Aldrich) y el precursor del lantánido correspondiente o de itrio, es decir, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.99 %, Sigma-Aldrich), Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.9 %, Sigma-Aldrich), Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.9 %, Strem Chemicals), Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.9 %, Sigma-Aldrich), Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.9 %, Strem Chemicals), Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.9 %, Strem Chemicals), Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (99.9 %, Strem Chemicals) o Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.8 %, Sigma-Aldrich). El disolvente empleado fue etanol absoluto (99.9 %, Sharlab) y, el agente precipitante, hidróxido de amonio (32 %, Sharlab).

Un esquema general del método de síntesis se indica en la Figura 4.2. En resumen, cantidades estequiométricas de los precursores correspondientes se disolvieron por separado en etanol y se agitaron durante 3 h. A continuación, las dos disoluciones se mezclaron y, la disolución resultante se agitó durante 21 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadió, gota a gota, la cantidad necesaria de hidróxido de amonio para ajustar el pH a 10 y obtener un precipitado. Este se centrifugó durante 8 min a 11000 rpm, se lavó tres veces con etanol y se secó a 100 °C durante 24 h. Por último, el sólido obtenido se molturó y se calcinó a una temperatura máxima de 1200 °C durante 12 h con el ciclo de calcinación que se muestra en la Figura 3.2 del capítulo anterior.

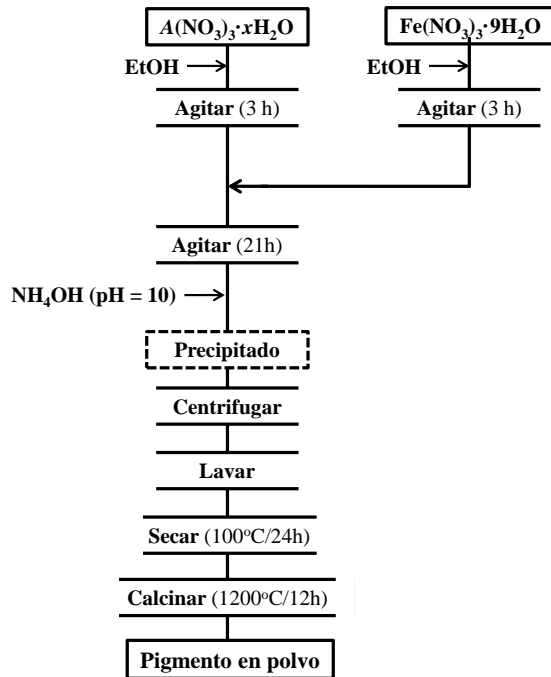


Figura 4.2. Esquema para la síntesis de AFeO<sub>3</sub>.

Con el fin de evaluar las aplicaciones de los pigmentos sintetizados, estos se tamizaron para obtener polvo con un tamaño de partícula inferior a 0.06 mm y, posteriormente, fueron mezclados con una pintura de siloxano y con dos fritas transparentes comerciales de diferente composición.

Con el fin de estudiar cómo influía la composición de la frita en la coloración final de cada pigmento sintetizado, se seleccionaron dos fritas comerciales de diferente composición (Tabla 4.2), siendo la Frita A la utilizada en el capítulo anterior.

Tabla 4.2. Composiciones de la frita A y B comercial utilizada.

Frita	Composición (% peso) <sup>a</sup>						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RO <sup>b</sup>	R <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	ZnO	PbO	ZrO <sub>2</sub>
A	62.3	10.2	5.9	9.3	3.1	9.1	0.1
B	61.6	10.4	13.8	8.4	3.4	2.2	0.2

<sup>a</sup> Los porcentajes no representan análisis cuantitativos

<sup>b</sup> R = metales alcalinos o alcalinotérreos

Para la aplicación de los pigmentos en los diferentes medios (10 % en peso en pintura y 4 % en peso en fritas), se ha seguido exactamente el mismo procedimiento indicado en el *Capítulo 3* y el mismo ciclo de cocción para los esmaltes con una temperatura máxima de 1080 °C (apartado 3.3).

## 4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.4.1 Caracterización estructural y microestructural

Tras la síntesis y calcinación a 1200 °C de los pigmentos basados en  $AFeO_3$  ( $A = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y$  o  $Yb$ ), se realizó su caracterización estructural y microestructural mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia Raman.

#### 4.4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

Todas las perovskitas sintetizadas con estequiometría  $AFeO_3$  donde  $A = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y$  o  $Yb$  presentan fase única (Figura 4.3). Los patrones teóricos utilizados para identificar cada composición preparada fueron:  $LaFeO_3$  [JCPDS-ICDD 74-2203],  $PrFeO_3$  [JCPDS-ICDD 74-1472],  $NdFeO_3$  [JCPDS-ICDD 74-1473],  $SmFeO_3$  [JCPDS-ICDD 74-1474],  $GdFeO_3$  [JCPDS-ICDD 47-67],  $TbFeO_3$  [JCPDS-ICDD 47-68],  $YFeO_3$  [JCPDS-ICDD 86-171] e  $YbFeO_3$  [JCPDS-ICDD 74-1482].

Es bien sabido que el número de coordinación de un cromóforo y su entorno son factores determinantes en la coloración final de un pigmento. El refinamiento de la estructura cristalina mediante el método Rietveld se ha llevado a cabo ya que permite determinar con precisión los parámetros cristalinos de la muestra y disponer de información adicional del entorno del cromóforo. En la Figura 4.3 se muestran los difractogramas de rayos X con el refinamiento Rietveld junto con el valor de  $\chi^2$  para todos los compuestos calcinados a 1200 °C. En el refinamiento por el método Rietveld es fundamental conocer el valor del parámetro  $\chi^2$  porque este aporta información sobre la bondad del ajuste y se define como el cuadrado del cociente entre el factor  $R$  del perfil ponderado ( $R_{wp}$ ) y el factor  $R$  esperado ( $R_{exp}$ ) (ecuación 4.1). Para obtener un buen refinamiento, el valor de  $R_{wp}$  tiene que ser similar al valor de  $R_{exp}$ . En consecuencia,  $\chi^2$  debe ser próximo a la unidad, aunque se considera que el refinamiento es adecuado si este se encuentra entre 1 y 2.

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (4.1)$$

Los valores obtenidos de  $\chi^2$ , Figura 4.3, confirman que los refinamientos llevados a cabo por el método de Rietveld fueron correctos. Todos los compuestos sintetizados presentan fase única, ajustándose dicha fase, en todos los casos, a patrones teóricos de estructura cristalina tipo perovskita ortorrómbica con grupo espacial  $Pbnm$ . En esta investigación se lleva a cabo el estudio con el grupo espacial  $Pbnm$ , que equivale al  $Pnma$  al permutar los ejes cristalográficos [180].

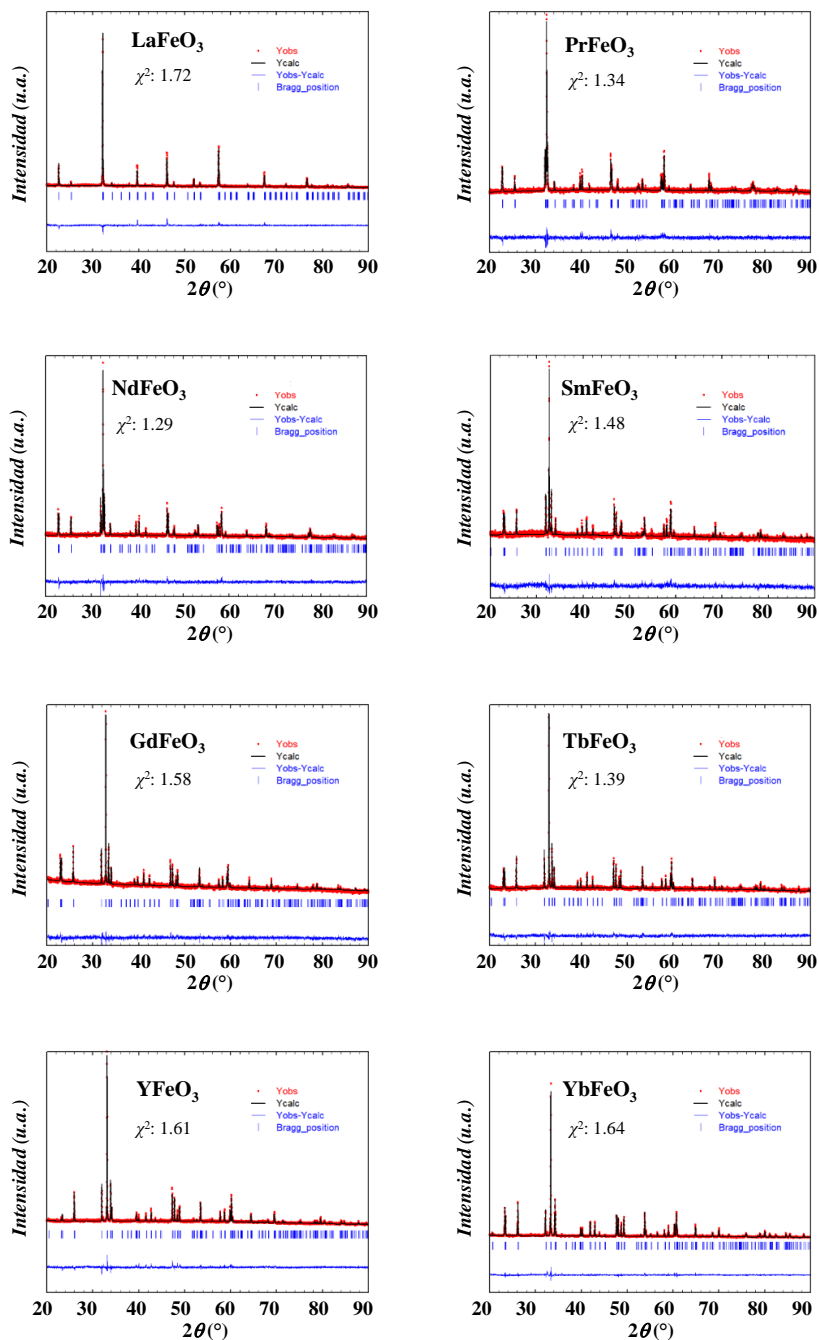


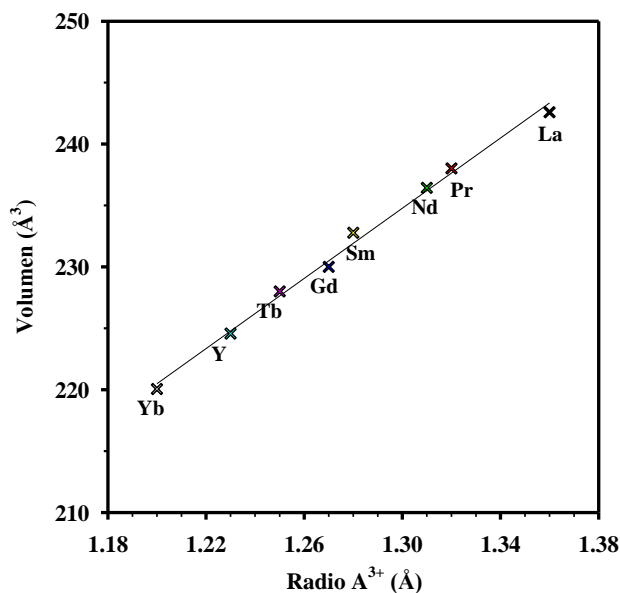
Figura 4.3. Refinamientos Rietveld de las ortoferritas  $A\text{FeO}_3$  ( $A = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y}$  o  $\text{Yb}$ ).



En la Tabla 4.3 se indican los radios iónicos de los elementos situados en A con estado de oxidación +3 e IC = 12, los parámetros refinados de la celda unidad para cada ortoferrita  $\text{AFeO}_3$  y el ángulo de inclinación  $\varphi$  de las mismas. En particular, la Figura 4.4 revela que a medida que disminuye el radio iónico del elemento situado en A, también lo hace el volumen de la celda unidad, por lo que existe una relación lineal entre ambas variables.

**Tabla 4.3.** Radios iónicos de los elementos situados en A con estado de oxidación +3 e IC = 12, parámetros refinados de la celda unidad y ángulo de inclinación  $\varphi$  de las ortoferritas.

Pigmento	Radio $A^{3+}$ (Å)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )	$\varphi$ (°)
$\text{LaFeO}_3$	1.36	5.5545(2)	5.5624(3)	7.8518(3)	242.59(3)	9.4
$\text{PrFeO}_3$	1.32	5.4843(2)	5.5732(2)	7.7875(2)	238.02(2)	13.0
$\text{NdFeO}_3$	1.31	5.4531(2)	5.5844(2)	7.7642(3)	236.44(3)	14.0
$\text{SmFeO}_3$	1.28	5.3986(2)	5.5947(2)	7.7070(3)	232.78(3)	15.6
$\text{GdFeO}_3$	1.27	5.3490(2)	5.6078(2)	7.6677(3)	230.00(3)	18.6
$\text{TbFeO}_3$	1.25	5.3288(1)	5.5985(1)	7.6424(2)	228.00(1)	19.6
$\text{YFeO}_3$	1.23	5.2816(1)	5.5915(1)	7.6041(2)	224.57(1)	20.9
$\text{YbFeO}_3$	1.20	5.2315(2)	5.5567(2)	7.5697(1)	220.05(2)	19.3



**Figura 4.4.** Variación del volumen de la celda unidad en función del radio del catión ubicado en A.

La distorsión octaédrica afecta a las propiedades de la perovskita, principalmente a la polarización de la estructura y se estima a partir del ángulo de inclinación octaédrico ( $\varphi$ ) de acuerdo con la ecuación 4.2:

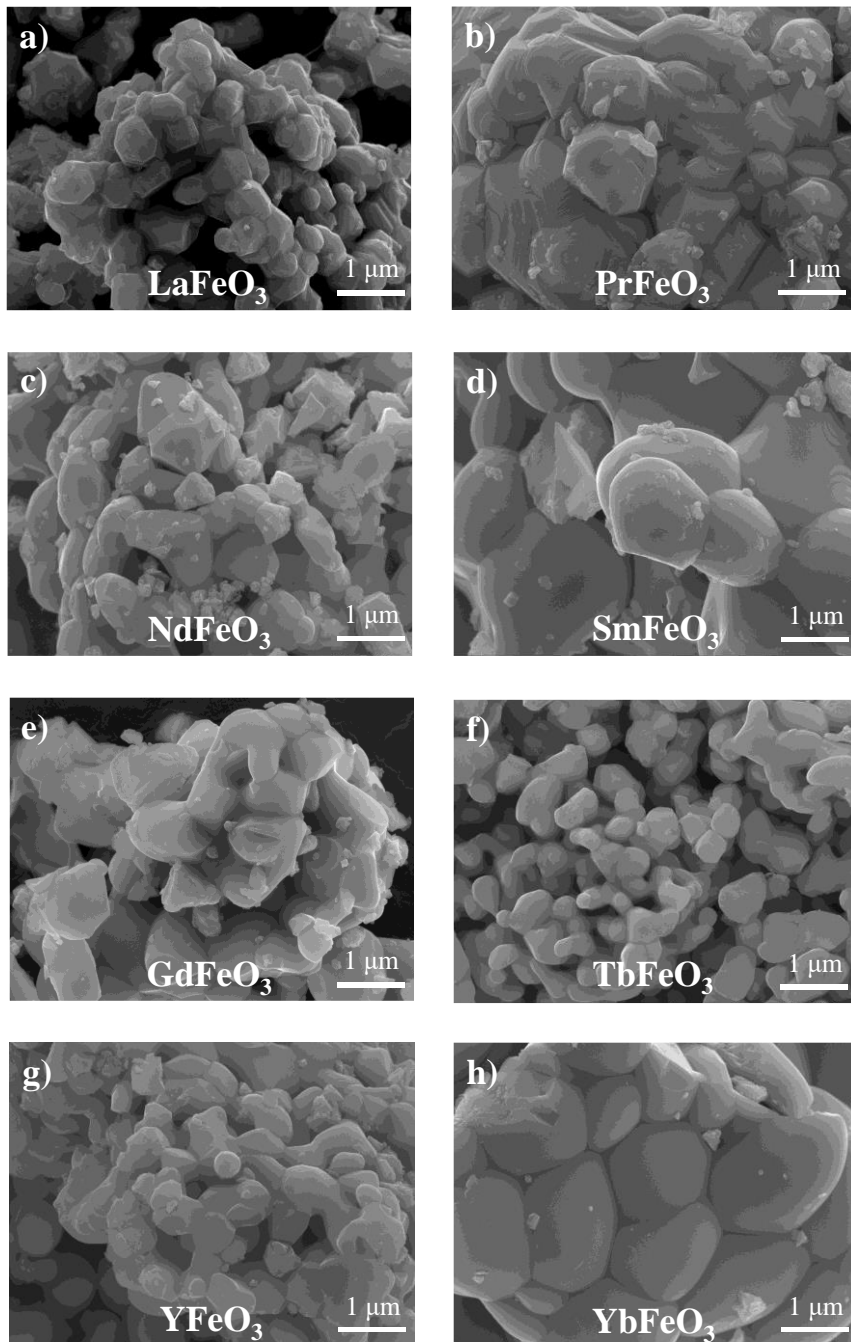
$$\varphi = \frac{180^\circ - \theta}{2} \quad (4.2)$$

donde  $\theta$  es el ángulo de enlace Fe–O–Fe a lo largo de la dirección  $c$  (Figura 4.1c) que se obtiene mediante la representación gráfica de la estructura cristalina, empleando los datos obtenidos con el refinamiento Rietveld.

En la Tabla 4.3 se observa una clara tendencia, el ángulo de inclinación  $\varphi$  octaédrico es mayor a medida que disminuye el radio iónico del catión que se encuentra en la posición A, excepto para YbFeO<sub>3</sub> donde se aprecia una pequeña desviación. En consecuencia, los pequeños cambios en la polarización de la estructura ortorrómbica pueden estar estrechamente relacionados con las variaciones de color de los pigmentos en polvo preparados porque el solapamiento, entre los orbitales  $d$  de Fe<sup>3+</sup> y los orbitales  $p$  de O<sup>2-</sup>, se ve afectado por la inclinación octaédrica [179]. Además, las distorsiones en los octaedros FeO<sub>6</sub> también pueden influir en la absorción en la zona NIR.

#### 4.4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

A fin de conocer la microestructura de los compuestos sintetizados, los pigmentos se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB). Se ve en la Figura 4.5 que todas las ortoferritas poseen una morfología similar, aunque cada compuesto presenta un tamaño diferente de partícula. El mayor tamaño de partícula, alrededor de 1  $\mu\text{m}$ , le corresponde a PrFeO<sub>3</sub>, SmFeO<sub>3</sub> e YbFeO<sub>3</sub>; en cambio, las partículas de las perovskitas LaFeO<sub>3</sub>, TbFeO<sub>3</sub> e YFeO<sub>3</sub> poseen el menor tamaño. El resto de pigmentos, NdFeO<sub>3</sub> y GdFeO<sub>3</sub>, presentan un tamaño de partícula intermedio.



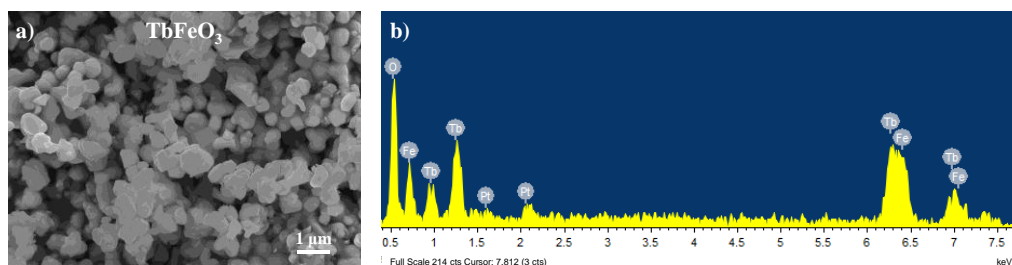
**Figura 4.5.** Imágenes adquiridas con el MEB de los polvos sintetizados: a)  $\text{LaFeO}_3$ , b)  $\text{PrFeO}_3$ , c)  $\text{NdFeO}_3$ , d)  $\text{SmFeO}_3$ , e)  $\text{GdFeO}_3$ , f)  $\text{TbFeO}_3$ , g)  $\text{YFeO}_3$ , y h)  $\text{YbFeO}_3$ .

Además, mediante EDX, tras determinar en diez zonas diferentes de cada compuesto la proporción de los elementos que lo conforman, se garantizó una distribución homogénea de los elementos, sin detectarse la presencia de ninguna fase secundaria. Los valores medios obtenidos a partir del análisis de EDX para cada composición se indican en la Tabla 4.4. A modo de ejemplo, en la Figura 4.6 se muestra un espectro de EDX para la perovskita TbFeO<sub>3</sub> junto con la región donde se ha realizado el microanálisis.

**Tabla 4.4.** Resultados de EDX para las ortoferritas AFeO<sub>3</sub> (A = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y o Yb) en % atómico de cada elemento.

Muestra	% Atómico*			A/Fe
	A	Fe	O	
LaFeO <sub>3</sub>	20.9 ± 0.2	19.8 ± 0.2	59.3 ± 0.4	1.1
PrFeO <sub>3</sub>	21.1 ± 0.3	20.5 ± 0.4	58.4 ± 0.6	1.0
NdFeO <sub>3</sub>	20.5 ± 0.3	19.8 ± 0.3	59.7 ± 0.5	1.0
SmFeO <sub>3</sub>	20.3 ± 0.2	20.1 ± 0.3	59.6 ± 0.4	1.0
GdFeO <sub>3</sub>	20.4 ± 0.3	19.4 ± 0.4	60.2 ± 0.5	1.0
TbFeO <sub>3</sub>	20.8 ± 0.3	19.9 ± 0.3	59.3 ± 0.5	1.1
YFeO <sub>3</sub>	21.3 ± 0.5	19.2 ± 0.4	59.5 ± 0.5	1.1
YbFeO <sub>3</sub>	21.9 ± 0.2	19.4 ± 0.4	58.7 ± 0.5	1.1

\* Contenido medio de los elementos en diferentes puntos de cada muestra.

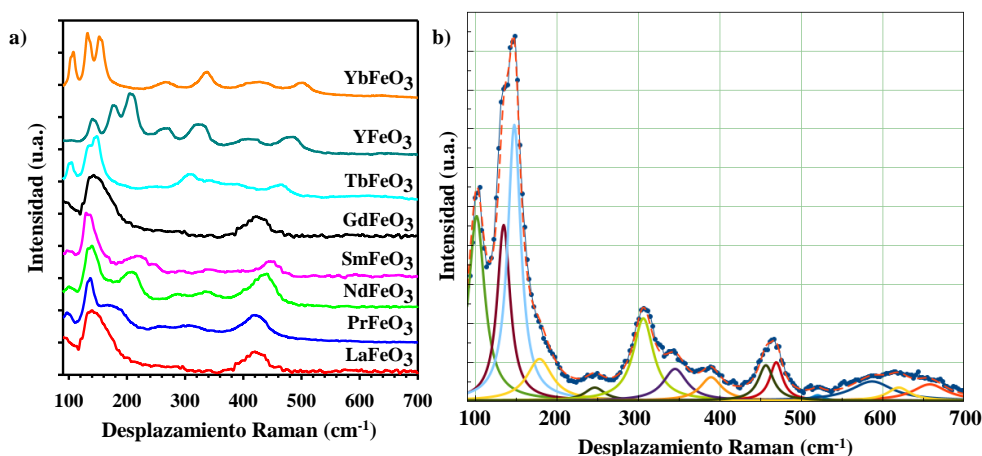


**Figura 4.6.** Imagen de una región de TbFeO<sub>3</sub> donde se ha llevado a cabo el microanálisis;  
b) Espectro de EDX para la muestra de TbFeO<sub>3</sub>.

Como se observa en todas las relaciones de A/Fe, los compuestos tienen proporciones atómicas muy similares de lantánido/itrio y hierro. Además, la proporción atómica de ambos cationes y de oxígeno se corresponden con la composición estequiométrica de la perovskita AFeO<sub>3</sub>.

### 4.4.1.3 Espectroscopia Raman

Con el fin de ratificar que los compuestos sintetizados presentaban una estructura tipo perovskita ortorrómbica, se empleó la espectroscopia Raman (Figura 4.7a). Las ortoferritas  $\text{AFeO}_3$  con grupo espacial  $Pbnm$  tienen veinticuatro modos activos en Raman, cuya representación por símbolos de Mulliken es  $\Gamma = 7 A_g \oplus 7 B_{1g} \oplus 5 B_{2g} \oplus 5 B_{3g}$  [181]. Teniendo en cuenta estudios previos sobre espectroscopia Raman en perovskitas con fórmula general  $\text{AFeO}_3$  [182,183], los modos activos por debajo de  $200 \text{ cm}^{-1}$  se atribuyen, principalmente, a desplazamientos de los iones en la posición  $A$  consecuencia de vibraciones de tensión  $A\text{--O}$ . Entre  $200$  y  $350 \text{ cm}^{-1}$ , aparecen los modos activos atribuidos a la inclinación del octaedro  $\text{FeO}_6$  y, los modos activos entre  $350$  y  $500 \text{ cm}^{-1}$  se corresponden con vibraciones de flexión de los oxígenos de dicho octaedro. Finalmente, los modos activos debidos a vibraciones de tensión  $\text{Fe--O}$  se encuentran por encima de  $500 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 4.7.** a) Espectros Raman de  $\text{AFeO}_3$  ( $A = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y}$  o  $\text{Yb}$ );  
b) Deconvolución del espectro Raman de  $\text{TbFeO}_3$ .

Para identificar la posición en que se encontraban los diferentes modos activos en Raman, como se contempla en la Figura 4.7b para el caso del compuesto  $\text{TbFeO}_3$ , se llevó a cabo la deconvolución de cada espectro adquirido, empleando para ello funciones Lorentzianas. La posición en que se sitúan los modos activos en Raman para las perovskitas sintetizadas, que se corresponden con los de la bibliografía consultada [178,182,184], se muestran en la Tabla 4.5. Todos los modos que se

predecían no se identificaron, posiblemente porque algunos están enmascarados por la superposición de bandas o porque su intensidad está por debajo del límite de detección.

**Tabla 4.5.** Valores obtenidos experimentalmente de los desplazamientos Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) para los compuestos  $A\text{FeO}_3$  ( $A = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y o Yb}$ ) con grupo espacial  $Pbnm$ .

Simetría	LaFeO <sub>3</sub>	PrFeO <sub>3</sub>	NdFeO <sub>3</sub>	SmFeO <sub>3</sub>	GdFeO <sub>3</sub>	TbFeO <sub>3</sub>	YFeO <sub>3</sub>	YbFeO <sub>3</sub>
A <sub>g</sub> (1)	92	97	99	97	99	102	99	106
A <sub>g</sub> (2)		136	151	133	137	135		132
A <sub>g</sub> (3)	202	186	209	247			266	264
A <sub>g</sub> (4)	253							336
A <sub>g</sub> (5)			334	390	397	390	391	
A <sub>g</sub> (6)		430						416
A <sub>g</sub> (7)		414	417				416	501
B <sub>1g</sub> (1)								
B <sub>1g</sub> (2)					153	179	207	152
B <sub>1g</sub> (3)		308		296	293	307	324	
B <sub>1g</sub> (4)	340			342		346		
B <sub>1g</sub> (5)	407					457		
B <sub>1g</sub> (6)		519	529	531		521		
B <sub>1g</sub> (7)			569			620		
B <sub>2g</sub> (1)	156	162		151		148	177	
B <sub>2g</sub> (2)		259	289	217	235	247		
B <sub>2g</sub> (3)			439					
B <sub>2g</sub> (4)	426							438
B <sub>2g</sub> (5)	583	584		593	588	588		567
B <sub>3g</sub> (1)	140		137				141	
B <sub>3g</sub> (2)	289							
B <sub>3g</sub> (3)								
B <sub>3g</sub> (4)	463			447	452	470	480	
B <sub>3g</sub> (5)	661	685		658	661	658	644	635

Las diferencias observadas entre los espectros Raman de las ortoferritas  $A\text{FeO}_3$  sintetizadas pueden estar motivadas por las diferentes distorsiones que provoca, en cada compuesto, el ion lantánido o el itrio ubicado en la posición A. Estos resultados

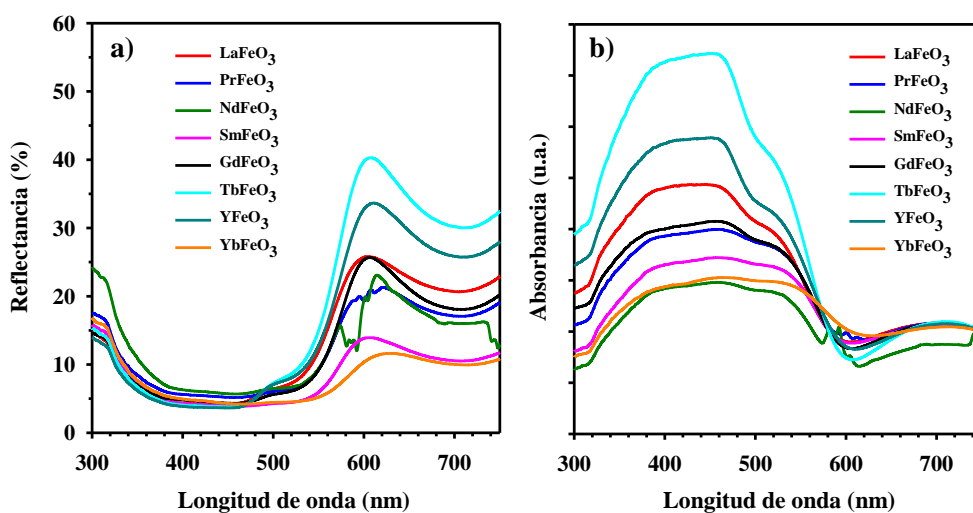
corroboran los resultados obtenidos mediante el método Rietveld de refinamiento de los difractogramas de rayos X.

## 4.4.2 Caracterización óptica

Las propiedades ópticas de los pigmentos en forma de polvo calcinados a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  se estudiaron mediante espectroscopia UV-Vis y, para determinar el color se emplearon los espacios de color  $\text{CIEL}^*a^*b^*$  y  $\text{CIEL}^*C^*H^\circ$ . Además, también se examinan los resultados obtenidos mediante espectroscopia de reflectancia en la zona NIR.

### 4.4.2.1 Espectroscopia UV-Visible (UV-Vis)

El color final de los polvos calcinados a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  está estrechamente relacionado con los espectros de absorbancia y de reflectancia. En la Figura 4.8 se muestran dichos espectros en el intervalo comprendido entre 300 y 750 nm, correspondiéndose con la zona UV-Vis.



**Figura 4.8.** Espectros de reflectancia en la región de radiación UV-Vis para  $\text{AFeO}_3$  ( $A = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y o Yb}$ ); b) Espectros de absorbancia en la región de radiación UV-Vis para  $\text{AFeO}_3$  ( $A = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y o Yb}$ ).

Se observa en la Figura 4.8a que en todos los espectros de reflectancia apareció una banda más intensa en una longitud de onda alrededor de los 600 nm que confirma la coloración rojiza en los pigmentos sintetizados. Respecto a los espectros de absorbancia (Figura 4.8b), todas las muestras exhibieron un mismo perfil, donde predomina una intensa banda entre 350 y 600 nm.

En la Figura 4.9, a modo de ejemplo, se muestra la deconvolución del espectro de absorbancia del TbFeO<sub>3</sub> donde se aprecian las cinco bandas que lo forman. La absorbancia máxima se observa a unos 475 nm, correspondiéndose a la absorción del color azul, por lo que se corrobora que los pigmentos presentan una coloración rojo anaranjado.

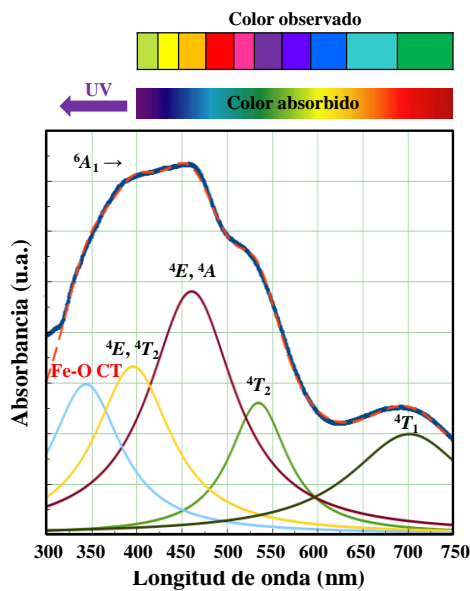


Figura 4.9. Deconvolución del espectro de absorbancia de TbFeO<sub>3</sub>.

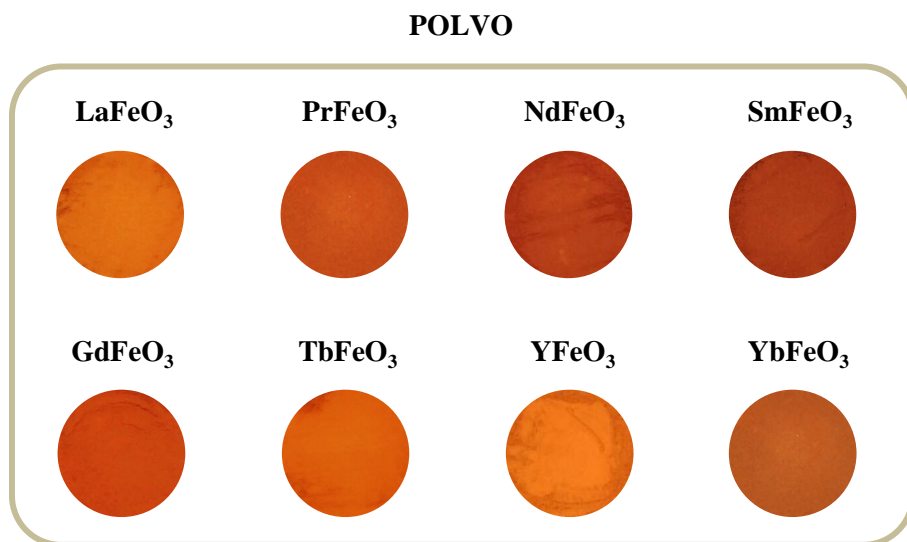
La banda que aparece a menor longitud de onda ( $\lambda \approx 350$  nm), se debe a transferencias de carga  $O_{2p} \rightarrow Fe_{3d}$  [63]. Las otras cuatro bandas, que se encuentran a menor energía, se asocian a transiciones  $d-d$  del Fe(III), concretamente, a las transiciones  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ ,  ${}^4T_2$ ,  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ ,  ${}^4A$ ,  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$  y  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  que aparecen en longitudes de onda de 400, 460, 540 y 700 nm, respectivamente [63]. En cuanto a la absorción de radiación debida a los lantánidos trivalentes, esta es muy débil porque las transiciones  $f-f$  están prohibidas por las reglas de selección de paridad de



Laporte. Los iones lantánidos trivalentes originan líneas de absorción que se encuentran entre 300 nm y 580 nm [13] que son difíciles de apreciar en las ortoferritas a causa de las bandas anchas generadas por el hierro.

#### 4.4.2.2 Medidas colorimétricas

Tras analizar los espectros característicos de cada perovskita, se determinaron sus propiedades colorimétricas a partir de los parámetros que definen los sistemas de color  $\text{CIE}L^*a^*b^*$  y  $\text{CIE}L^*C^*H^\circ$ . Las coordenadas cromáticas se obtuvieron empleando el modo SCI. En la Figura 4.10 se muestran los pigmentos y en la Tabla 4.6 las coordenadas cromáticas asociadas a cada uno de ellos.



**Figura 4.10.** Imágenes de los pigmentos en polvo sintetizados.

**Tabla 4.6.** Coordenadas cromáticas de los pigmentos en polvo sintetizados.

Pigmento en polvo	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$H^\circ$
LaFeO <sub>3</sub>	55.48	16.83	26.27	29.28	56.13
PrFeO <sub>3</sub>	52.37	16.02	19.18	23.65	49.26
NdFeO <sub>3</sub>	50.43	14.36	14.34	21.99	45.84
SmFeO <sub>3</sub>	51.06	13.70	14.76	18.73	46.86
GdFeO <sub>3</sub>	54.99	19.14	23.64	30.45	51.41
TbFeO <sub>3</sub>	60.47	21.94	32.22	40.26	56.01
YFeO <sub>3</sub>	59.91	20.01	30.96	35.90	56.45
YbFeO <sub>3</sub>	47.52	11.35	8.65	13.77	36.97

Las composiciones adquirieron valores de  $L^*$  comprendidos entre 47.52 y 60.47. Los valores de  $a^*$  y  $b^*$  variaban de 11.35 a 21.94 (rojo) y de 8.65 a 32.22 (amarillo), respectivamente. En cuanto a las otras coordenadas de color,  $C^*$  tomó valores entre 13.77 y 40.26 (al aumentar el valor de  $C^*$ , mayor intensidad en el color) y,  $H^\circ$  se situaba entre 36.97° y 56.45° (magenta = 0°, rojo = 45° y amarillo = 90°). En particular, como se observa en las gráficas de la Figura 4.11, las perovskitas GdFeO<sub>3</sub>, TbFeO<sub>3</sub> e YFeO<sub>3</sub> tenían los mayores valores de  $a^*$  (parámetro rojo) y  $C^*$  (intensidad). Las ortoferritas NdFeO<sub>3</sub> y SmFeO<sub>3</sub>, con valores de  $H^\circ$  próximos a 45° (rojo), presentan la coloración más rojiza. Es importante señalar que todos los compuestos con estructura perovskita adquirieron mejor coloración rojiza que los pirocloros desarrollados previamente (consultar Tabla 3.7 del Capítulo 3).

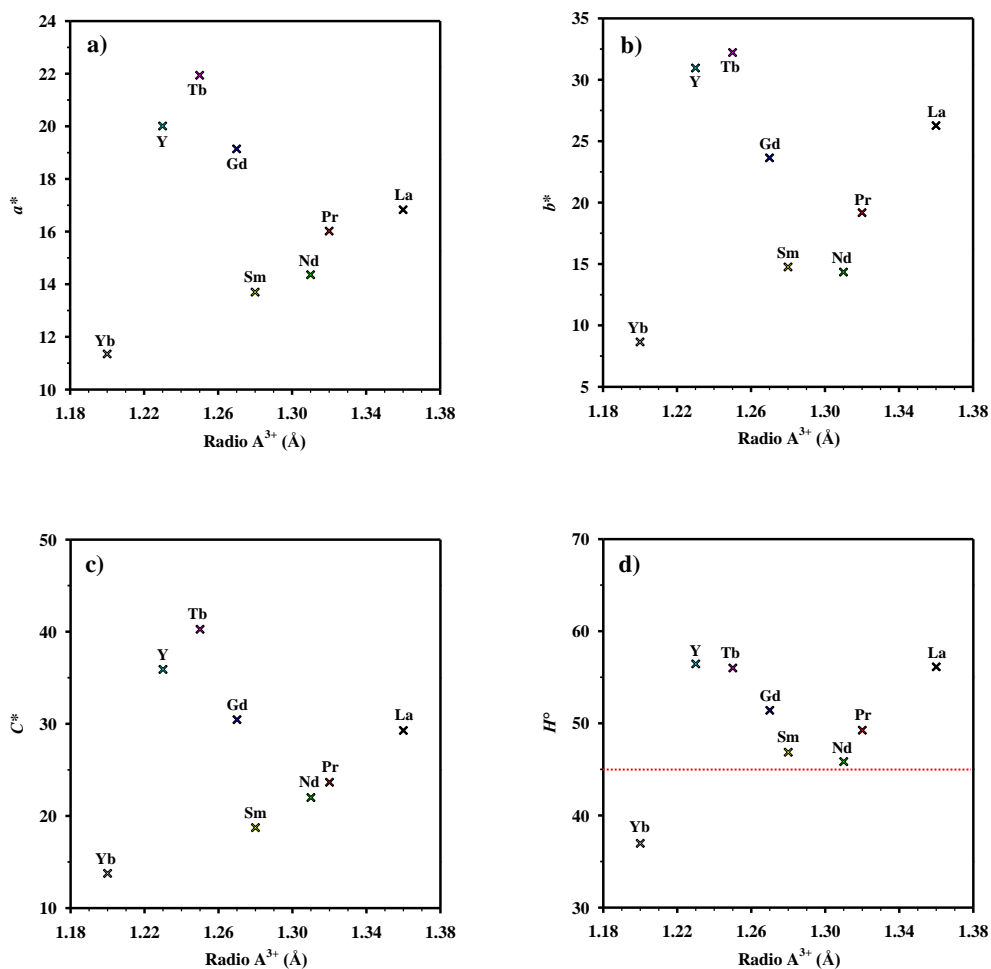
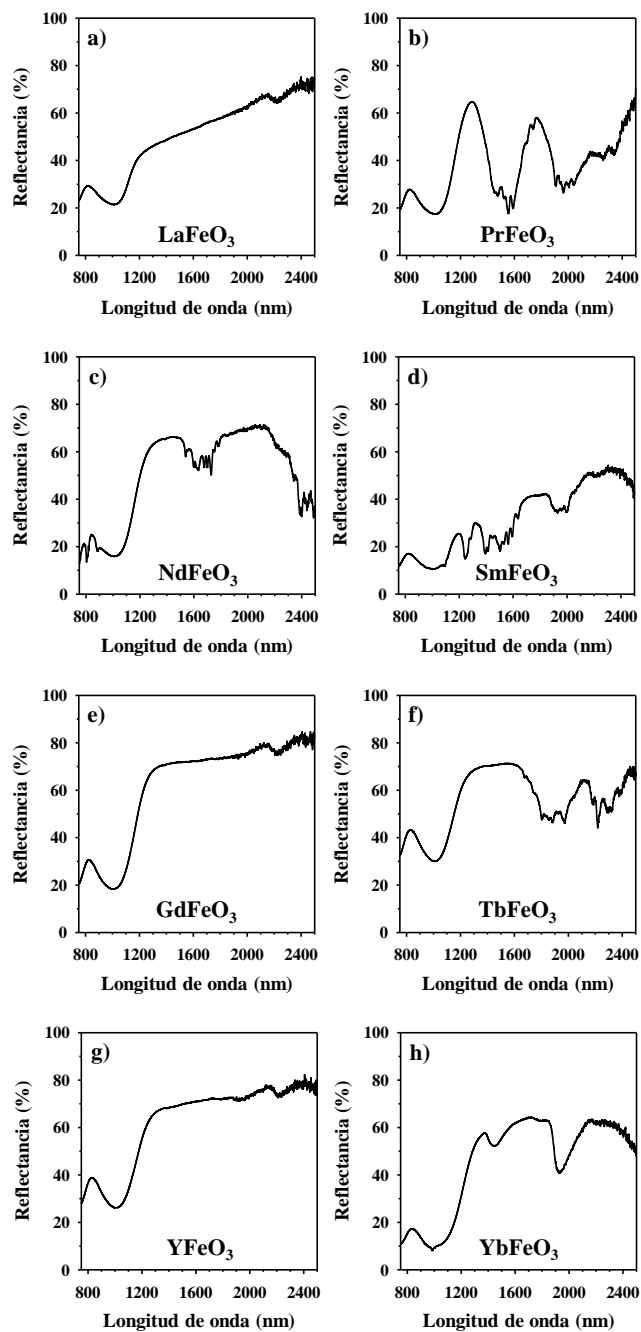


Figura 4.11. Representación de las coordenadas cromáticas de los pigmentos en polvo en función del catión ubicado en A.

#### 4.4.2.3 Espectroscopia de reflectancia NIR

Con objeto de tener mayor conocimiento sobre las propiedades ópticas que presentan las perovskitas sintetizadas, se consideró interesante estudiar los espectros de reflectancia en la zona NIR. En este caso sí que se obtuvieron diferencias significativas entre los espectros de las diferentes ortoferritas (Figura 4.12); los polvos finales que presentaron mayor reflectancia NIR, con valores alrededor del 75 %, fueron  $\text{GdFeO}_3$ ,  $\text{TbFeO}_3$  e  $\text{YFeO}_3$ .



**Figura 4.12.** Espectros de reflectancia en la región NIR de los pigmentos sintetizados: a)  $\text{LaFeO}_3$ , b)  $\text{PrFeO}_3$ , c)  $\text{NdFeO}_3$ , d)  $\text{SmFeO}_3$ , e)  $\text{GdFeO}_3$ , f)  $\text{TbFeO}_3$ , g)  $\text{YFeO}_3$ , y h)  $\text{YbFeO}_3$ .

Además, a partir de estos espectros se puede determinar la reflectancia solar de cada pigmento preparado. En la Tabla 4.7 se muestran los valores de reflectancia solar en la zona NIR.

**Tabla 4.7.** Reflectancia solar NIR de los pigmentos en polvo sintetizados.

<b>Pigmento en polvo</b>	<b><math>R_{\text{solarNIR}}</math> (%)</b>
$\text{LaFeO}_3$	37
$\text{PrFeO}_3$	33
$\text{NdFeO}_3$	36
$\text{SmFeO}_3$	21
$\text{GdFeO}_3$	43
$\text{TbFeO}_3$	48
$\text{YFeO}_3$	47
$\text{YbFeO}_3$	30

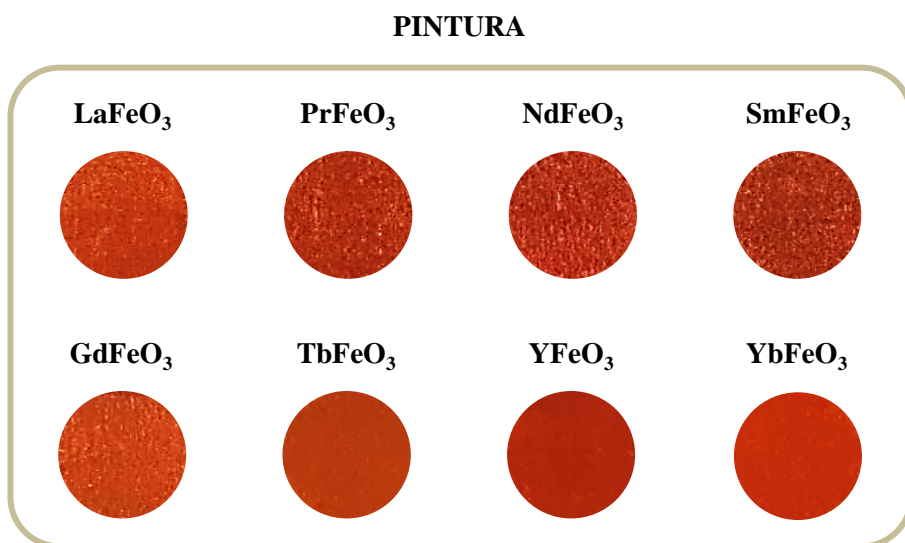
Como podía preverse con los espectros de reflectancia en la zona NIR de la Figura 4.12, las perovskitas  $\text{GdFeO}_3$ ,  $\text{TbFeO}_3$  e  $\text{YFeO}_3$  fueron las que adquirieron mayores porcentajes de  $R_{\text{solarNIR}}$ , con valores de 43 %, 48 % y 47 %, respectivamente. Así, estas perovskitas son buenas candidatas para su aplicación como pigmentos refrescantes.

#### **4.4.3 Aplicación de los pigmentos en una pintura y en dos esmaltes cerámicos**

Tras estudiar las propiedades colorimétricas de los pigmentos en polvo, es fundamental conocer cómo se comportan estos compuestos en diferentes medios en los que se pueden aplicar. En concreto, se examina la aplicación de los pigmentos calcinados a 1200 °C en una pintura de siloxano (pigmento al 10 % en peso), a fin de optar a utilizarse como pigmentos refrescantes y, por otra parte, en dos fritas transparentes comerciales de diferente composición (pigmento al 4 % en peso) a una temperatura de cocción máxima de 1080 °C, para su uso como materia prima para obtener productos rojizos a altas temperaturas.

### 4.4.3.1 Evaluación de la aplicación de los pigmentos en una pintura

Para estudiar la aplicación de los pigmentos en una pintura se empleó el procedimiento indicado anteriormente en el apartado 4.3. Como se muestra en la Figura 4.13, todos los pigmentos presentaron buena estabilidad en la pintura; manteniendo el color o mejorándolo.

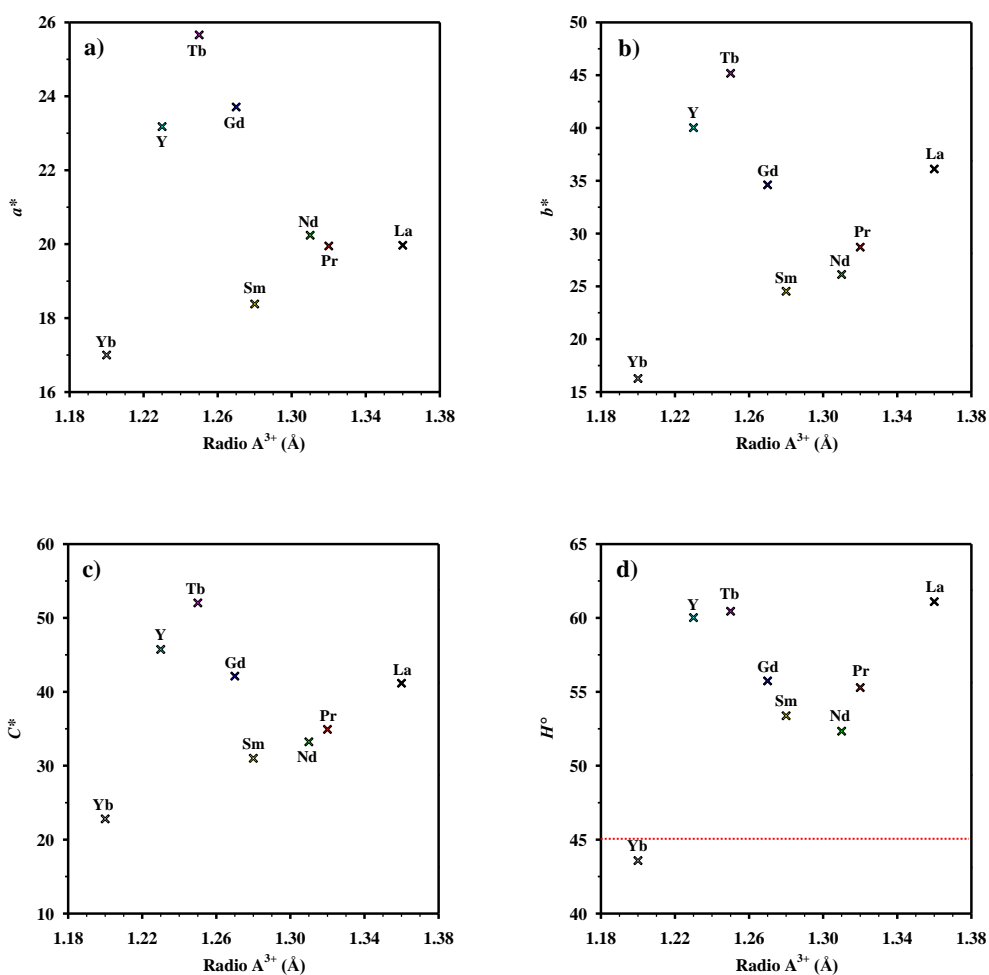


**Figura 4.13.** Imágenes de la aplicación de pigmentos sintetizados en pintura.

Las pinturas adquirieron colores homogéneos y tonalidad rojiza. En la Tabla 4.8 se muestran los parámetros  $CIEL^*a^*b^*$  y  $CIEL^*C^*H^\circ$  obtenidos para todas las pinturas coloreadas y, además, en las gráficas de la Figura 4.14, se puede observar cómo varían las coordenadas  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  y  $H^\circ$ , en función del catión ubicado en A. Los valores de  $L^*$ , que se encuentran entre 36.83 y 52.75, disminuyeron en comparación con los pigmentos en polvo. Sin embargo,  $a^*$  y  $b^*$  tomaron valores desde 17.00 a 25.66 (rojos) y desde 16.28 a 45.17 (amarillos), respectivamente: los valores de estos parámetros se vieron incrementados respecto a los pigmentos en polvo, siendo el cambio más significativo para  $b^*$ . En consecuencia, los parámetros  $C^*$  y  $H^\circ$ , en general, siguieron la misma tendencia y se incrementaron sus valores. En concreto, las pinturas coloreadas con  $NdFeO_3$ ,  $SmFeO_3$  e  $YbFeO_3$  presentaron los valores de  $H^\circ$  más próximos a  $45^\circ$  y, por tanto, la coloración más rojiza.

**Tabla 4.8.** Coordenadas cromáticas de los pigmentos sintetizados aplicados en pintura.

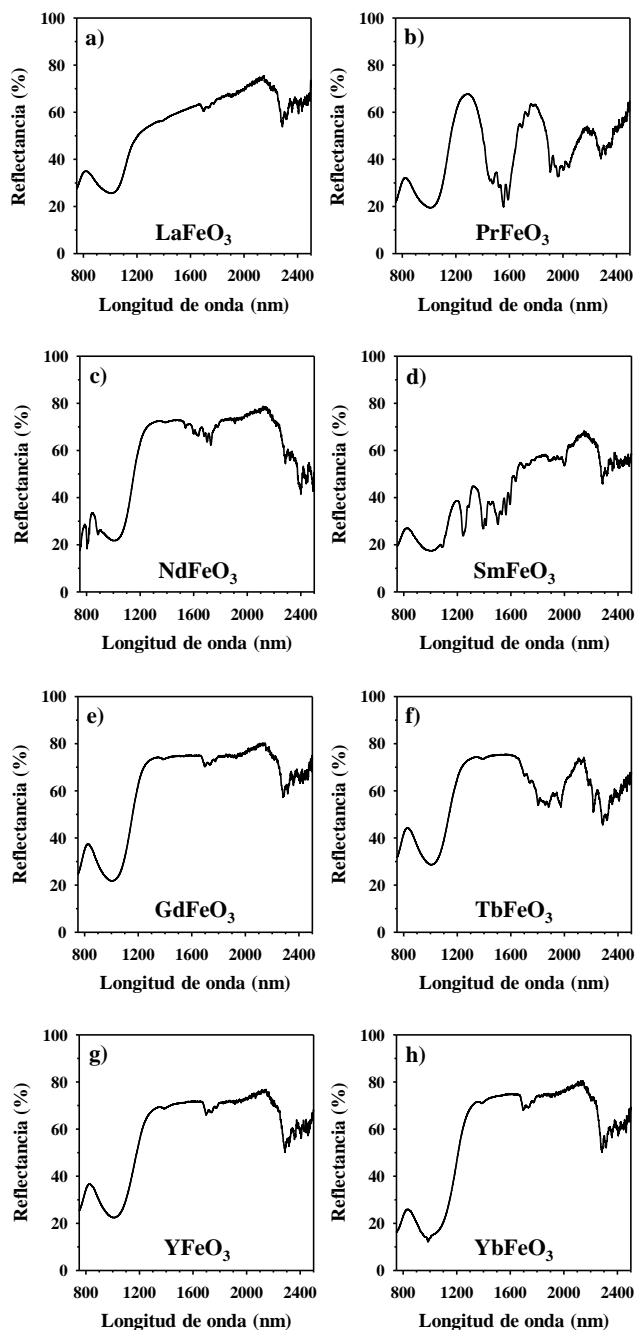
Pintura	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$H^\circ$
$\text{LaFeO}_3$	48.10	19.97	36.12	41.17	61.10
$\text{PrFeO}_3$	44.66	19.95	28.72	34.91	55.29
$\text{NdFeO}_3$	45.98	20.24	26.13	33.23	52.34
$\text{SmFeO}_3$	43.29	18.38	24.54	31.00	53.38
$\text{GdFeO}_3$	47.12	23.71	34.61	42.12	55.74
$\text{TbFeO}_3$	52.75	25.66	45.17	52.04	60.45
$\text{YFeO}_3$	49.36	23.18	40.03	45.74	60.02
$\text{YbFeO}_3$	36.83	17.00	16.28	22.81	43.58



**Figura 4.14.** Representación de las coordenadas cromáticas de los pigmentos sintetizados aplicados en pintura en función del catión ubicado en A del pigmento  $\text{AFeO}_3$ .

Debido a que los pigmentos sintetizados presentan buena reflectancia solar NIR, tras la aplicación de los mismos en pintura, se determinaron los espectros de reflectancia NIR de las pinturas coloreadas. Como se puede ver en la Figura 4.15, estos son bastante similares a los obtenidos para los pigmentos en polvo (Figura 4.12), pero con un ligero aumento en el porcentaje de reflectancia, alcanzándose en algunos casos valores cercanos al de  $R_{NIR}$  de 80 %.





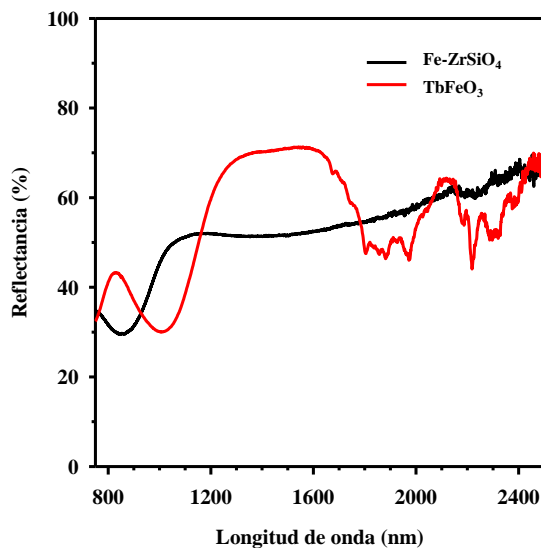
**Figura 4.15.** Espectros de reflectancia en la región NIR de los pigmentos sintetizados aplicados en pintura: a)  $\text{LaFeO}_3$ , b)  $\text{PrFeO}_3$ , c)  $\text{NdFeO}_3$ , d)  $\text{SmFeO}_3$ , e)  $\text{GdFeO}_3$ , f)  $\text{TbFeO}_3$ , g)  $\text{YFeO}_3$ , y h)  $\text{YbFeO}_3$ .

En relación con estos resultados, los valores de reflectancia solar para las pinturas coloreadas (Tabla 4.9) sufren, mayoritariamente, un incremento tras la aplicación de los pigmentos en pintura. Los valores de reflectancia solar más elevados en pintura se han obtenido de nuevo en  $\text{GdFeO}_3$ ,  $\text{TbFeO}_3$  e  $\text{YFeO}_3$ , con 47 %, 50 % y 45 %, respectivamente.

**Tabla 4.9.** Reflectancia solar NIR de los pigmentos sintetizados aplicados en pintura.

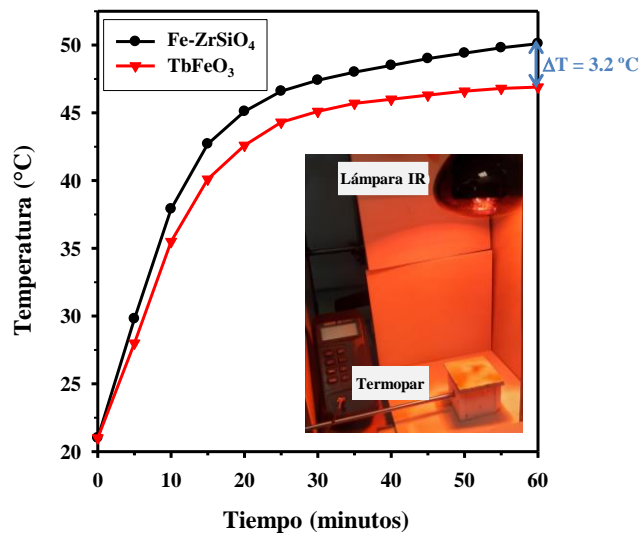
<b>Pintura</b>	<b><math>R_{\text{solarNIR}}</math> (%)</b>
$\text{LaFeO}_3$	43
$\text{PrFeO}_3$	37
$\text{NdFeO}_3$	44
$\text{SmFeO}_3$	31
$\text{GdFeO}_3$	47
$\text{TbFeO}_3$	50
$\text{YFeO}_3$	45
$\text{YbFeO}_3$	39

Con la finalidad de confirmar la utilización de los compuestos preparados como pigmentos refrescantes, se llevó a cabo un estudio con la mezcla de pintura y pigmento basado en la estructura cristalina  $\text{TbFeO}_3$  (muestra que presentó el valor de  $R_{\text{solarNIR}}$  más elevado). Se hicieron dos maquetas de habitáculos con paredes blancas de poliestireno expandido (dimensiones: 5.5 cm  $\times$  5.5 cm  $\times$  7.5 cm y grosor: 0.7 cm), cubiertas con el revestimiento cerámico coloreado: una de ellas con la mezcla pintura- $\text{TbFeO}_3$  y, la otra con pintura-pigmento rojizo comercial basado en  $\text{Fe-ZrSiO}_4$  (DCMA 14-44-5). Los espectros de reflectancia NIR de ambos pigmentos en forma de polvo se pueden comparar en la Figura 4.16. Ambas maquetas fueron expuestas a luz infrarroja (lámpara Philips, 250 W) y, partiendo de la temperatura ambiente y haciendo uso de un termopar tipo T de baja temperatura, se estudió la variación de temperatura dentro de los habitáculos con el paso del tiempo.



**Figura 4.16.** Espectros de reflectancia NIR del pigmento comercial Fe-ZrSiO<sub>4</sub> y el pigmento sintetizado TbFeO<sub>3</sub>.

Como se muestra en la Figura 4.17, se recogieron datos de temperatura cada cinco minutos durante una hora. La temperatura interior de la estructura cuya cubierta se pintó con la mezcla que contenía el pigmento comercial, en todos los registros, fue superior a la temperatura interior de la estructura cuya cubierta se pintó con la mezcla que contenía el pigmento sintetizado. Entre ambos edificios se llegó a alcanzar una diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) de 3.2 °C a los 60 minutos, cuando la temperatura interior de la estructura cuyo recubrimiento contenía TbFeO<sub>3</sub> llegó a permanecer prácticamente constante con el paso del tiempo. A partir de estos resultados, se confirma que los pigmentos rojizos sintetizados podrían ser utilizados como materiales refrescantes.



**Figura 4.17.** Variación de la temperatura en el interior de los edificios con el paso del tiempo de un pigmento comercial rojizo y del pigmento sintetizado basado en TbFeO<sub>3</sub>. Imagen del material utilizado para estudiar dicha variación de temperatura.

#### 4.4.3.2 Evaluación de la aplicación de los pigmentos en esmaltes cerámicos

Respecto a la aplicación de los pigmentos en esmaltes cerámicos, en la Figura 4.18 se muestran las imágenes de los esmaltes coloreados aplicados en soportes cerámicos tras la cocción a 1080 °C, empleando dos fritas transparentes de diferente composición.



**Figura 4.18.** Imágenes de la aplicación de pigmentos sintetizados en esmaltes.

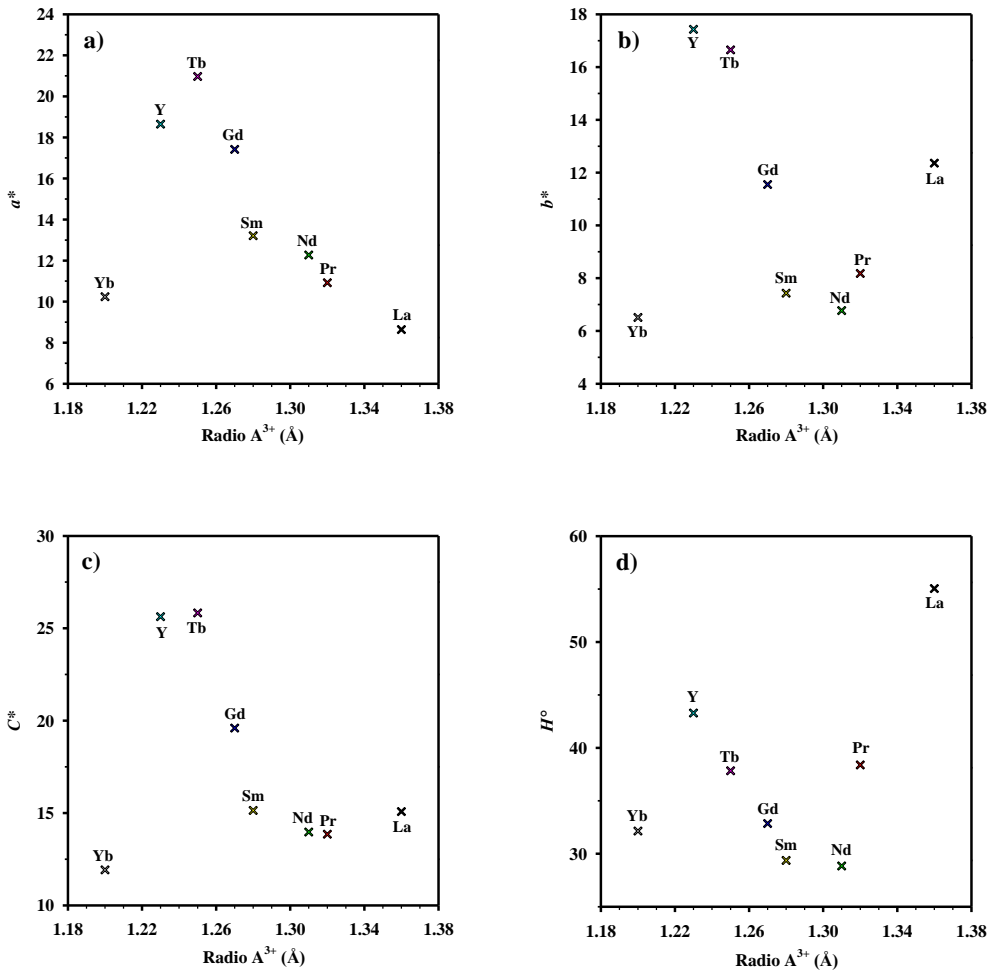
Los esmaltes obtenidos desarrollan una coloración homogénea sobre el soporte cerámico en que se aplican, pero existen diferencias de tonalidad en función de la frita utilizada. Las nuevas coordenadas cromáticas tras la aplicación de todas las composiciones sintetizadas en esmaltes cerámicos, se indican en la Tabla 4.10.

**Tabla 4.10.** Coordenadas cromáticas de los pigmentos sintetizados aplicados en esmaltes.

Muestra	Frita A					Frita B				
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$H^\circ$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$H^\circ$
LaFeO <sub>3</sub>	45.55	8.64	12.36	15.08	55.05	48.72	10.49	2.49	12.29	15.86
PrFeO <sub>3</sub>	35.27	10.92	8.18	13.85	38.39	40.07	13.90	0.90	12.09	4.51
NdFeO <sub>3</sub>	32.19	12.27	6.77	13.97	28.85	37.78	13.13	-1.25	13.33	354.21
SmFeO <sub>3</sub>	31.18	13.21	7.43	15.14	29.37	38.56	13.02	1.28	13.08	5.52
GdFeO <sub>3</sub>	32.30	17.42	11.55	19.60	32.86	41.64	14.77	6.17	15.80	22.23
TbFeO <sub>3</sub>	33.84	20.97	16.65	25.83	37.84	44.68	14.39	7.60	16.28	27.94
YFeO <sub>3</sub>	34.33	18.65	17.43	25.63	43.29	42.89	13.16	8.53	15.67	33.10
YbFeO <sub>3</sub>	30.72	10.24	6.51	11.92	32.15	38.59	9.32	-1.27	9.46	352.56

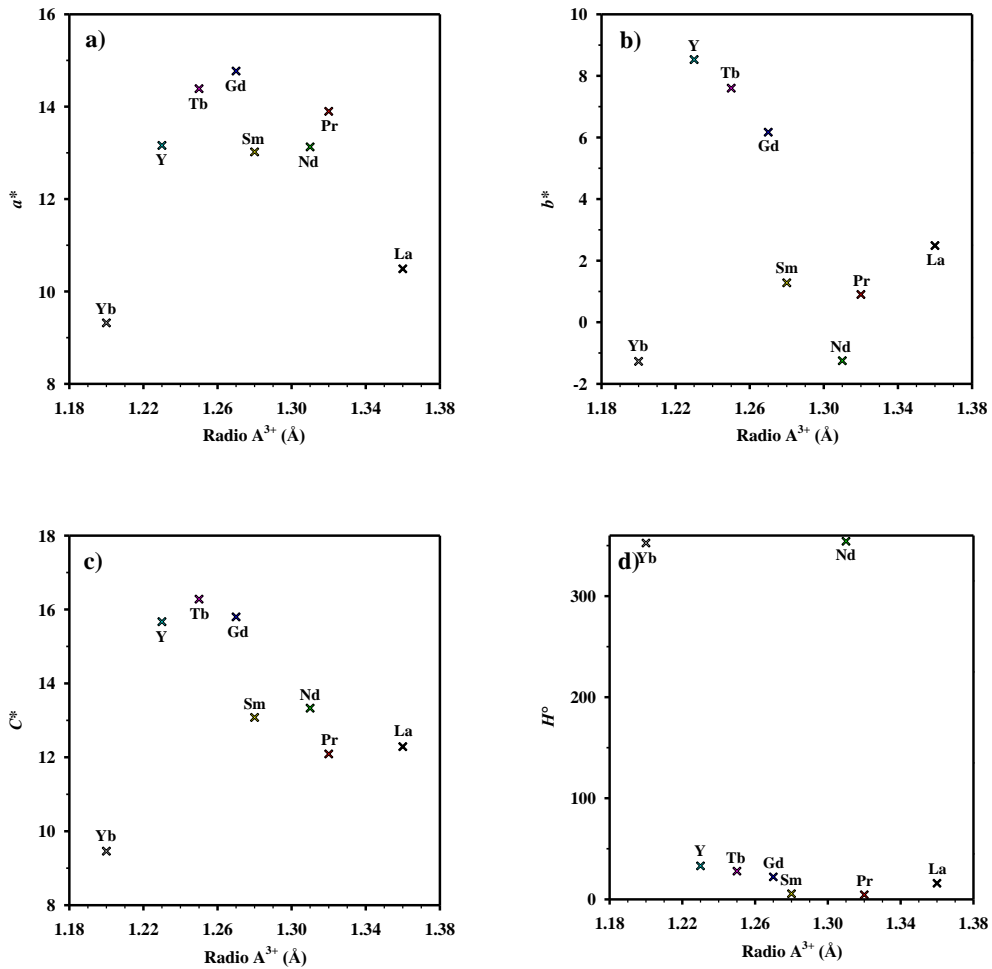
En primer lugar, si se comparan estas coordenadas cromáticas con las de los pigmentos en polvo (Tabla 4.6), en ambos esmaltes se produce una ligera disminución en los valores de los parámetros  $L^*$  y  $a^*$ . El significativo cambio de tonalidad en los esmaltes se asocia con importantes variaciones en el parámetro  $b^*$  y, teniendo en cuenta las ecuaciones 1.9 y 1.10, los parámetros  $H^\circ$  y  $C^*$  también se ven afectados.

Con el fin de interpretar mejor los resultados obtenidos, en las gráficas de la Figura 4.19 y Figura 4.20, se observa cómo varían los valores de  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  y  $H^\circ$  en función del catión ubicado en A, para la Frita A y la Frita B, respectivamente.



**Figura 4.19.** Representación de las coordenadas cromáticas de los pigmentos sintetizados aplicados en esmaltes que contienen la frita A en función del catión ubicado en A.

En los esmaltes que contienen la frita A, los valores de  $a^*$  disminuyen menos que los de  $b^*$  en comparación con las coordenadas cromáticas de los pigmentos en polvo, por lo que se obtiene una mejor coloración roja en la aplicación de los pigmentos en esmalte. Los esmaltes coloreados con los pigmentos basados en  $\text{GdFeO}_3$ ,  $\text{TbFeO}_3$  o  $\text{YFeO}_3$  presentan los mayores valores de  $a^*$  y  $C^*$  y, muestran el color rojo más intenso.

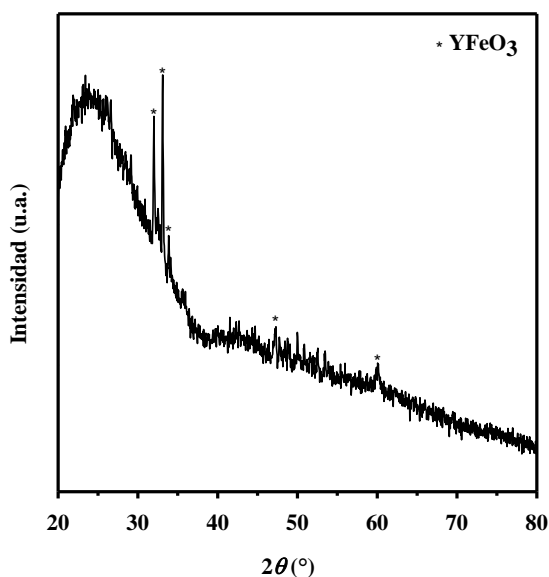


**Figura 4.20.** Representación de las coordenadas cromáticas de los pigmentos sintetizados aplicados en esmaltes que contienen la frita *B* en función del catión ubicado en *A*.

Los esmaltes que contienen la frita *B* tienen valores de  $b^*$  bajos, comprendidos entre  $-1.27$  y  $8.53$ . En particular, las muestras con las perovskitas  $\text{NdFeO}_3$  e  $\text{YbFeO}_3$  adquirieron valores negativos de  $b^*$  ( $b^* < 0$ , color azul). El parámetro de color  $C^*$  es inferior en los esmaltes que contenían la frita *B* que en los que contenían la frita *A* y  $H^\circ$  más cercana a  $0^\circ/360^\circ$ , luego el color de los esmaltes que contenían la frita *B* era menos intenso y de una tonalidad más magenta.



De esta forma, en estos esmaltes se produce un cambio de color asociado a una posible interacción del pigmento con la frita. Sin embargo, una posible disolución sólida formada a partir de los componentes de las fritas es muy difícil de determinar por la poca cantidad de pigmento utilizado respecto a la frita (4 % en peso). A pesar de ello, mediante DRX se comprobó que la fase cristalina de perovskita ortorrómbica y grupo espacial  $Pbnm$  de los pigmentos sintetizados se conservaba tras la cocción a 1080 °C, lo que indicaba una buena estabilidad del pigmento en dicha frita. En la Figura 4.21, a modo de ejemplo, se muestra el difractograma obtenido del esmalte que contiene la frita A y el pigmento  $\text{YFeO}_3$  y, se observan los picos principales de la perovskita junto con el típico halo amorfo de la matriz vítrea, como sucede en el resto de esmaltes coloreados. En consecuencia, aunque se produce una interacción entre las fritas y los pigmentos que modifica el entorno cristalino del elemento cromóforo y que altera el color final del esmalte, la fase cristalina del pigmento se mantiene tras la cocción del esmalte coloreado.



**Figura 4.21.** Difractograma del pigmento  $\text{YFeO}_3$  aplicado en el esmalte que contiene la frita A.

Los pigmentos sintetizados presentan una coloración rojiza que mejora notablemente en su aplicación en esmaltes y, en particular cuando se emplea la frita A.

#### 4.4.4 Evaluación de la estabilidad térmica y química de los pigmentos

Un aspecto fundamental a evaluar de los pigmentos es la estabilidad química y térmica de los compuestos pigmentantes desarrollados. Para ello, se seleccionó el pigmento que presentó la mayor  $R_{\text{solarNIR}}$ , es decir, el compuesto basado en la ortoferrita  $\text{TbFeO}_3$ . La estabilidad térmica de dicho pigmento se evaluó a partir de un análisis simultáneo de la termogravimetría (TG) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC), desde los 50 °C a los 1200 °C (Figura 4.22). Los resultados obtenidos indican que existe un cambio insignificante en el peso de la muestra sin observarse ninguna transición de fase. Por tanto el pigmento basado en la perovskita  $\text{TbFeO}_3$  es térmicamente estable en el intervalo de temperatura estudiado.

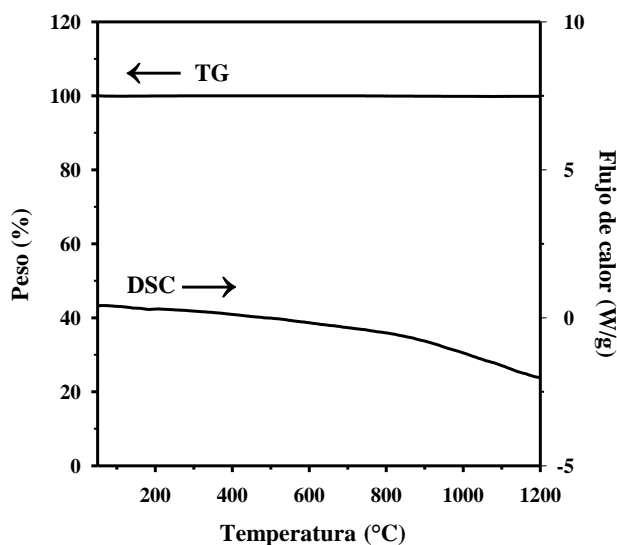


Figura 4.22. Curvas TG-DSC para el pigmento en polvo basado en  $\text{TbFeO}_3$ .

Respecto a la estabilidad química del pigmento basado en la composición  $\text{TbFeO}_3$ , esta se determinó a partir de la persistencia de la coloración del compuesto en polvo al estar expuesto a tres medios distintos, agua, un medio ácido (disolución de  $\text{HNO}_3$ , 5 % en peso) y uno básico (disolución de  $\text{NaOH}$ , 5 % en peso). El procedimiento consistió en dispersar tres muestras de 0.2500 g del pigmento en polvo, una en cada

medio durante 30 min, mediante agitación magnética. Posteriormente, las muestras se filtraron, se lavaron con agua destilada, se secaron y se determinaron, de nuevo, las respectivas masas y sus coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ . En la Tabla 4.11, para cada muestra de  $\text{TbFeO}_3$ , se indican: masa final, coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  y diferencia total de color ( $\Delta E^*$ ), tras el tratamiento en las diferentes disoluciones. Como se indicó en la introducción (*Capítulo 1*), la  $\Delta E^*$  se define como la raíz cuadrada de la suma del cuadrado de los incrementos de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  y se calcula a partir de la ecuación 1.5 [69]. En todos los casos se aprecia una insignificante pérdida de masa y pequeñas variaciones en los parámetros de color estudiados y, como consecuencia, pequeños  $\Delta E^*$ . Por ende, el pigmento basado en la perovskita  $\text{TbFeO}_3$  es químicamente estable en agua, en medio ácido y en medio básico.

**Tabla 4.11.** Condiciones de pH de los diferentes medios utilizados para evaluar la estabilidad química, masa final del pigmento en polvo empleado, coordenadas cromáticas y  $\Delta E^*$  del pigmento basado en  $\text{TbFeO}_3$  para los diferentes medios examinados.

Medio	pH	$m_{\text{final}}$ (g)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*$
Aire	-	0.2500	60.47	21.94	32.22	-
Acido	0.27	0.2445	60.27	21.54	32.29	0.45
Base	13.52	0.2454	60.33	21.48	31.97	0.54
Agua	6.28	0.2476	60.80	21.83	32.54	0.47

Teniendo en cuenta todos los resultados, se han desarrollado pigmentos refrescantes sostenibles de coloración rojiza que pueden emplearse tanto en la coloración de pinturas de siloxano como esmaltes. En particular, los pigmentos basados en las ortoferritas  $\text{GdFeO}_3$ ,  $\text{TbFeO}_3$  e  $\text{YFeO}_3$  presentaron el color rojo más intenso al aplicarse en esmalte (frita A) y, además, sus valores de  $R_{\text{solarNIR}}$  al aplicarse en pintura fueron los más elevados.



## ***CAPÍTULO 5***

***Pigmentos con estequiometría  $GdFeO_3$   
dopada con  $Ca(II)$  y  $Zn(II)$***

Pigmentos sostenibles con fórmula general  $\text{GdFeO}_3$  dopados con  $\text{Ca(II)}$  y/o  $\text{Zn(II)}$  se sintetizaron mediante el método de coprecipitación y se calcinaron a una temperatura máxima de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Las composiciones  $\text{GdFeO}_3$  y  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Fe}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})\text{O}_{2.975-x/2}$  ( $x = 0.00, 0.05, 0.10$ ) presentaron fase única de perovskita ortorrómbica con grupo espacial  $Pbnm$ . La incorporación de  $\text{Ca(II)}$  y/o  $\text{Zn(II)}$  en la perovskita  $\text{GdFeO}_3$  favorece la reducción de  $\text{Fe(III)}$  a  $\text{Fe(II)}$  y, además, genera una distorsión local de la estructura cristalina con un importante cambio de color en los pigmentos, desde rojo a negro de elevada pureza. La excelente coloración de los pigmentos negros preparados se confirmó con los valores de  $a^*$  y  $b^*$  obtenidos próximos a cero. Se lograron valores de saturación ( $C^*$ ) entre  $-0.40$  y  $1.22$ . En las composiciones con  $x = 0.05$  y  $x = 0.10$  se alcanzaron valores de  $C^*$  de  $-0.40$  y  $0.42$ , respectivamente, mejorando en ambos casos la coloración de un pigmento negro comercial, utilizado como referencia, que contiene elementos perjudiciales para la salud ( $C^*$  es de  $0.65$ ).

Todos los pigmentos sintetizados presentaron buena estabilidad térmica y química. Asimismo fueron estables al aplicarse en un esmalte comercial, alcanzando los valores más bajos de  $C^*$  para la muestra con  $x = 0.10$ . En cuanto a la  $R_{\text{solarNIR}}$  de los pigmentos negros aplicados en el esmalte, se adquirieron valores de un  $5\%$  tanto para los pigmentos sintetizados como para el esmalte negro que contiene el pigmento comercial. Así pues, se han preparado pigmentos negros sostenibles basados en la perovskita  $\text{GdFeO}_3$  dopada con  $\text{Ca(II)}$  y/o  $\text{Zn(II)}$  que ofrecen una óptima coloración negra, una correcta reflectancia y se pueden utilizar en aplicaciones de elevada temperatura como son los esmaltes cerámicos.

Los resultados de este capítulo se han publicado en el artículo científico *The influence of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  doping on the development of sustainable pigments based on  $\text{GdFeO}_3$  perovskite: From a reddish colour towards a pure black* (Ceramics International) que puede consultarse a partir de su DOI indicado en el Anexo II de la presente Tesis Doctoral.

## **5.1 INTRODUCCIÓN**

En los capítulos previos se ha mostrado que tanto la estructura pirocloro como la estructura perovskita pueden ser buenas redes huésped para incorporar en su estructura iones cromóforos como el Fe(III) que proporciona a los mismos una coloración rojiza, lo que conlleva a su aplicación como pigmentos cerámicos. Las coloraciones más rojas se logran con los compuestos basados en la estructura perovskita AFeO<sub>3</sub> (A = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y o Yb), posiblemente, porque la cantidad de hierro y, por tanto, la de Fe(III), presente en las muestras es mayor que en los pigmentos basados en la estructura cristalina tipo pirocloro.

Focalizando la investigación en las perovskitas, el pigmento basado en GdFeO<sub>3</sub> fue uno de los que presentó mejor reflectancia NIR y su coloración roja mejoró notablemente al ser aplicado en un esmalte. Ya que el entorno de coordinación del ion cromóforo Fe(III) puede influir en la coloración final del pigmento, sería interesante estudiar cómo influye la incorporación de una pequeña cantidad de iones no cromóforos en la coloración final de la perovskita GdFeO<sub>3</sub>, con el fin de distorsionar la estructura cristalina de la perovskita ortorrómbica. En particular, en este capítulo, el Ca(II) y el Zn(II) se han elegido como iones dopantes de la perovskita GdFeO<sub>3</sub> porque estos iones no son tóxicos ni cromóforos y, además, presentan un único estado de oxidación, hecho que limita los factores que puedan afectar al cambio de color que se puede originar.

## 5.2 OBJETIVOS

Objetivo de la presente Tesis Doctoral es obtener nuevos pigmentos inorgánicos sostenibles. En consecuencia, los objetivos específicos a alcanzar en este capítulo son:

- Optimizar un método de síntesis para la obtención de pigmentos basados en la estructura perovskita  $\text{GdFeO}_3$  dopada con  $\text{Ca(II)}$  y/o  $\text{Zn(II)}$ .
- Determinar las propiedades ópticas de los pigmentos obtenidos.
- Establecer un posible mecanismo de coloración.
- Analizar la interacción de los pigmentos obtenidos con una fritada.
- Valorar la aplicación de las perovskitas sintetizadas como pigmentos refrescantes (*cool pigment*).
- Estudiar la estabilidad térmica y química de las perovskitas sintetizadas.



### 5.3 MÉTODO EXPERIMENTAL

El método de coprecipitación, como se ha indicado en el *Capítulo 1*, fue el elegido para llevar a cabo la síntesis de pigmentos inorgánicos basados en la estructura  $GdFeO_3$  dopada con  $Ca(II)$ ,  $Zn(II)$  o codopada con ambos cationes. Las composiciones preparadas con su correspondiente referencia se indican en la Tabla 5.1. La referencia para la muestra sin dopar son las iniciales de los metales que conforman la perovskita  $GdFeO_3$ , y las referencias empleadas para el resto de muestras se establecen a partir de las iniciales de los dopantes, es decir, *C* para  $Ca(II)$  y *Z* para  $Zn(II)$  con su proporción *y*, la inicial *A* o *B* que indica la posición de la perovskita en la que se ha incorporado el correspondiente catión.

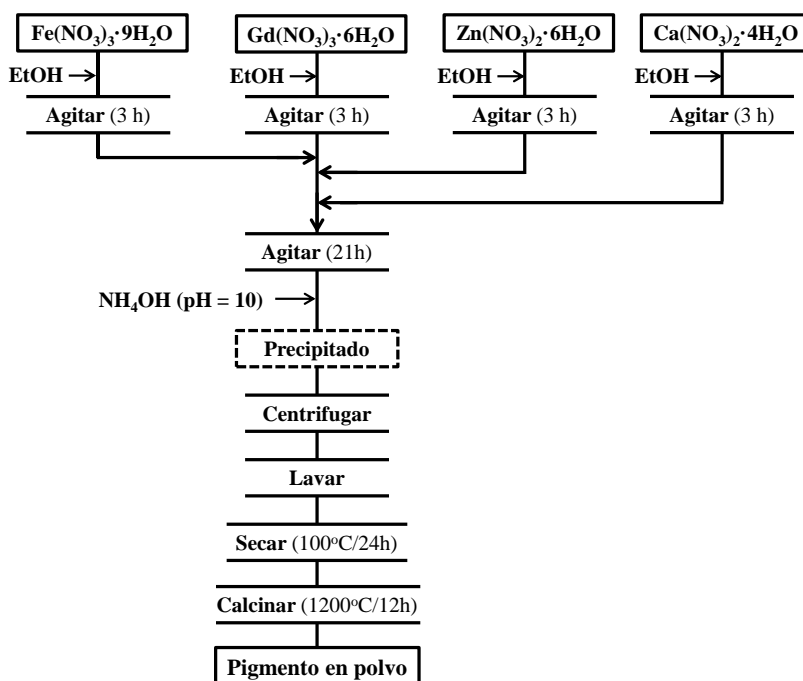
**Tabla 5.1.** Composiciones preparadas basadas en  $GdFeO_3$  dopadas con  $Ca(II)$  y/o  $Zn(II)$ .

Muestras	Fórmula general	x	y	Composición nominal	Referencia
$GdFeO_3$	$GdFeO_3$	0	0	$GdFeO_3$	GF
$GdFeO_3$ dopadas con $Ca(II)$	$(Gd_{1-x}Ca_x)FeO_{3-x/2}$	0.02	0	$(Gd_{0.98}Ca_{0.02})FeO_{2.99}$	C2A
		0.05		$(Gd_{0.95}Ca_{0.05})FeO_{2.975}$	C5A
$GdFeO_3$ dopadas con $Zn(II)$	$Gd(Fe_{1-y}Zn_y)O_{3-y/2}$	0	0.05	$Gd(Fe_{0.95}Ca_{0.05})O_{2.975}$	C5B
		0.05	0	$(Gd_{0.95}Zn_{0.05})FeO_{2.975}$	Z5A
$GdFeO_3$ dopadas con $Ca(II)$ y $Zn(II)$	$(Gd_{1-x}Ca_x)(Fe_{1-y}Zn_y)O_{3-x/2-y/2}$	0.05	0.05	$Gd(Fe_{0.95}Zn_{0.05})O_{2.975}$	Z5B
		0.10		$Gd(Fe_{0.90}Zn_{0.10})O_{2.95}$	Z10B
		0.15		$(Gd_{0.95}Ca_{0.05})(Fe_{0.95}Zn_{0.05})O_{2.95}$	C5AZ5B
		0.20		$(Gd_{0.90}Ca_{0.10})(Fe_{0.95}Zn_{0.05})O_{2.925}$	C10AZ5B
				$(Gd_{0.85}Ca_{0.15})(Fe_{0.95}Zn_{0.05})O_{2.90}$	C15AZ5B
				$(Gd_{0.80}Ca_{0.20})(Fe_{0.95}Zn_{0.05})O_{2.875}$	C20AZ5B

Los precursores utilizados para preparar las diferentes composiciones fueron:  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (99.9%, Sigma-Aldrich),  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (98%, Sigma-Aldrich),  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (99%, Strem Chemicals) y  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (98%, Labkem). Además, se empleó etanol absoluto (99.9 %, Sharlab) como disolvente e hidróxido de amonio (32 %, Sharlab) como agente precipitante.

Un esquema general del método de síntesis se indica en la Figura 5.1. En primer lugar, cantidades estequiométricas de los precursores correspondientes se disolvieron por separado en etanol y se agitaron durante 3 h. En concreto, para obtener 4 g de cada pigmento, se utilizaron 80 mL de etanol para disolver los precursores de gadolinio y hierro, y 40 mL de etanol fueron suficientes para la disolución de los reactivos que contenían calcio y zinc. Después de 3 h, las

diferentes disoluciones se mezclaron y, la mezcla resultante se agitó durante 21 h a temperatura ambiente. A continuación, se añadió, gota a gota, la cantidad suficiente de hidróxido de amonio para ajustar el pH a 10 y obtener un precipitado. Posteriormente, este se centrifugó durante 4 min a 11000 rpm, se lavó tres veces con etanol y se secó a 100 °C durante 24 h. Finalmente, el sólido obtenido se molturó y se calcinó durante 12 h a una temperatura máxima de 1200 °C con el ciclo de calcinación que se presentó en la Figura 3.2 del *Capítulo 3*.



**Figura 5.1.** Esquema para la síntesis de  $\text{GdFeO}_3$  dopada con  $\text{Ca(II)}$  y/o  $\text{Zn(II)}$ .

Con el fin de evaluar la aplicación de los pigmentos preparados en esmaltes, se ha seguido el procedimiento indicado en los capítulos previos. Los pigmentos en polvo finales se tamizaron para obtener polvo con un tamaño de partícula inferior a 0.06 mm y, posteriormente, se mezclaron al 4 % en peso con la frita transparente comercial previamente molturada y micronizada cuya composición se muestra en la Tabla 3.2, haciendo uso de un molino de bolas de ágata. Dichos esmaltes fueron tratados térmicamente empleando el ciclo de cocción que se muestra en la Figura 3.3, con una temperatura máxima de 1080 °C.

## 5.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.4.1 Caracterización estructural y microestructural

Después de la síntesis de los pigmentos basados en la perovskita  $GdFeO_3$  dopada con  $Ca(II)$  o/y  $Zn(II)$ , se llevó a cabo su caracterización estructural y microestructural mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia Raman y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Como se ha indicado anteriormente, es interesante determinar el factor de tolerancia de Goldschmidt  $t$  porque permite arrojar luz sobre la estabilidad y la distorsión de la estructura cristalina que pueden presentar las composiciones sintetizadas. Una perovskita ideal toma un valor de  $t = 1$ , en cambio, si  $t$  es distinto pero está próximo a la unidad la perovskita tiene una estructura distorsionada como la tetraédrica o la ortorrómbica [133]. Al igual que para las perovskitas con fórmula general  $ABO_3$ , para las perovskitas dopadas con fórmula general  $(A_{1-x}A'_x)(B_{1-y}B'_y)O_{3-\delta}$ , el factor de tolerancia de Goldschmidt  $t$  puede determinarse a partir de los radios iónicos de los elementos que conforman la perovskita mediante la ecuación 1.10.

En la Tabla 5.2 se muestran los radios iónicos  $R_6$  y  $R_{12}$  de los iones que forman parte de las perovskitas sintetizadas obtenidos de la base de datos de Shannon [136] o calculados a partir de la ecuación 1.12. En ella se han indicado los radios iónicos  $R_6$  y  $R_{12}$  porque independientemente de la fórmula propuesta, los dopantes ( $Ca(II)$  y  $Zn(II)$ ) podrían ocupar, en perovskitas con fórmula general  $ABO_3$ , las posiciones  $A$  ( $R_{12}$ ) o  $B$  ( $R_6$ ) indistintamente y, además, se ha considerado el hierro en alto espín para dos estados de oxidación ( $Fe(II)$  y  $Fe(III)$ ). De este modo, se tienen en cuenta los radios iónicos para las diferentes posibilidades que pudieran tener lugar.

**Tabla 5.2.** Radios iónicos de las diferentes especies que ocupan las posiciones A (IC = 12) o B (IC = 6) en las perovskitas con fórmula general  $ABO_3$ . Se ha considerado que los cationes de hierro se encuentran en alto espín.

Especie iónica	Posición A (Å)	Posición B (Å)
Gd <sup>3+</sup>	1.27	0.938
Fe <sup>2+</sup>	1.13	0.78
Fe <sup>3+</sup>	0.99	0.645
Ca <sup>2+</sup>	1.34	1.00
Zn <sup>2+</sup>	1.11	0.74

A partir de los radios iónicos y la ecuación 1.10 que permite obtener el valor de  $t$  para perovskitas dopadas, en la Tabla 5.3 se indica el factor de tolerancia  $t$  obtenido para cada composición formulada; en todos los casos se obtiene un valor de  $t$  alrededor de 0.92, por lo que se sugiere que no ha habido una importante distorsión de la red huésped en comparación con el compuesto sin dopar (GdFeO<sub>3</sub>). En todos los casos,  $t$  era menor, pero muy próxima a 1, por lo que los iones A son más pequeños que los intersticios dodecaédricos. En consecuencia, los octaedros de FeO<sub>6</sub> se inclinan, por lo que las perovskitas presentan una estructura ortorrómbica con grupo espacial  $Pbnm$  [179]. Es importante mencionar que estos resultados de  $t$  están referidos a las fórmulas teóricas que se indican en la Tabla 5.1.

**Tabla 5.3.** Factor de tolerancia  $t$  calculado para las composiciones preparadas.

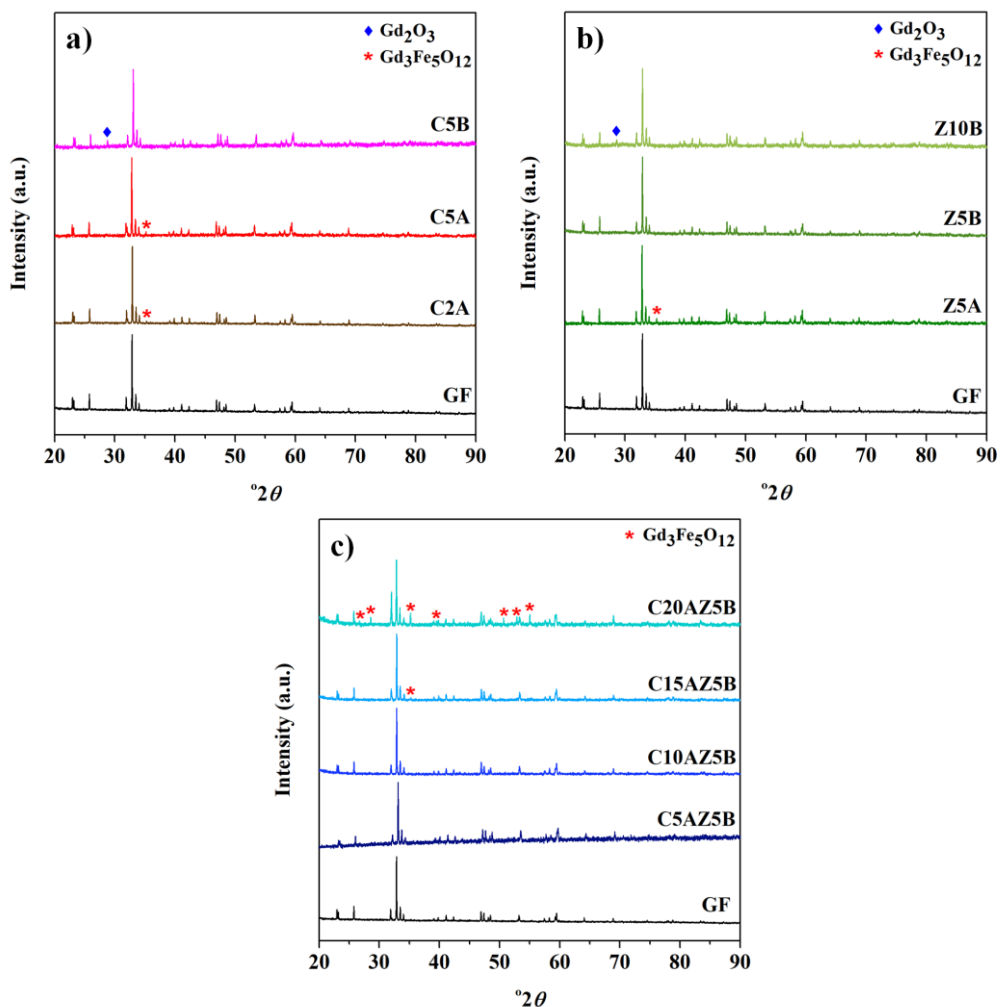
Referencia	$t$
GF	0.923
C2A	0.924
C5A	0.924
C5B	0.915
Z5A	0.920
Z5B	0.921
Z10B	0.918
C5AZ5B	0.922
C10AZ5B	0.923
C15AZ5B	0.925
C20AZ5B	0.926

### 5.4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X de los pigmentos en polvo calcinados a 1200 °C se muestran en la Figura 5.2. En todas las composiciones sintetizadas se identifican las reflexiones características de la perovskita  $GdFeO_3$  con grupo espacial  $Pbnm$  [JCPDS-ICDD 47–67], pero los difractogramas de algunas muestras dopadas también reflejan pequeños picos atribuidos a fases secundarias.

En concreto, las perovskitas de  $GdFeO_3$  dopadas con  $Ca(II)$  en la posición  $A$  o  $B$  (Figura 5.2a) muestran en todos los casos fases secundarias, siendo estas  $Gd_3Fe_5O_{12}$  [JCPDS-ICDD 48–77] o  $Gd_2O_3$  [JCPDS-ICDD 12–797], respectivamente. En cuanto a las perovskitas de  $GdFeO_3$  dopadas con  $Zn(II)$  (Figura 5.2b), cuando el dopante se incorpora en la posición  $A$ , se forma una fase secundaria para  $x = 0.05$  (Z5A) de  $Gd_3Fe_5O_{12}$  [JCPDS-ICDD 48–77]; mientras que si este sustituye al hierro con  $y = 0.05$  (Z5B) no se forman fases secundarias. Aun así, cuando la concentración de zinc se incrementa hasta  $y = 0.10$  (Z10B), aparece un pequeño pico correspondiente a  $Gd_2O_3$  [JCPDS-ICDD 12–797]. Así se confirma que la única muestra dopada con un catión que presenta fase única de perovskita ortorrómbica es la Z5B.

Respecto a las composiciones en las que ambos dopantes se encuentran presentes, el  $Ca(II)$  en la posición  $A$  y el  $Zn(II)$  en la posición  $B$  (Figura 5.2c), se forma fase única de perovskita  $GdFeO_3$  [JCPDS-ICDD 47–67] en las composiciones con referencia C5AZ5B y C10AZ5B. En cambio, en las composiciones que tienen una elevada concentración de  $Ca(II)$  ( $x = 0.15$  y  $0.20$ ), además de la fase perovskita  $GdFeO_3$  [JCPDS-ICDD 47–67], se forma una fase secundaria de  $Gd_3Fe_5O_{12}$  [JCPDS-ICDD 48–77]. Por tanto, la presencia de zinc en la estructura facilita la incorporación de calcio a la misma, posiblemente debido a las distorsiones generadas en la red cristalina.



**Figura 5.2.** Difractogramas de rayos X de los pigmentos en polvo calcinados a 1200 °C/12 h: (a) GdFeO<sub>3</sub> dopada con Ca(II), (b) GdFeO<sub>3</sub> dopada con Zn(II), y (c) GdFeO<sub>3</sub> dopada con Ca(II) y Zn(II).

A partir de los resultados previos, el estudio se centrará en los cuatro pigmentos que únicamente presentan fase única de perovskita ortorrómbica GdFeO<sub>3</sub> [JCPDS-ICDD 47–67], es decir, las muestras con referencia GF, Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B. Para finalizar la caracterización mediante DRX, los difractogramas obtenidos se refinaron mediante el método Le Bail (Figura 5.3) y los parámetros refinados para cada celda unidad se muestran en la Tabla 5.4. A diferencia del método de refinamiento Rietveld, en el método de Le Bail se mantiene constante el factor de estructura y, por tanto, no se necesitan definir las posiciones atómicas, hecho que

resulta interesante dada la posible controversia sobre la posición que ocupan los dopantes (calcio y zinc).

**Tabla 5.4.** Valores obtenidos para la bondad de ajuste  $\chi^2$  y los parámetros refinados para cada celda unidad de las ortoferritas con fase única.

Muestra	$\chi^2$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )
GF	1.38	5.3529	5.6120	7.6734	230.52
Z5B	1.30	5.3509	5.6120	7.6688	230.29
C5AZ5B	1.21	5.3462	5.6008	7.6592	229.34
C10AZ5B	1.28	5.3515	5.5987	7.6654	229.68

Los valores obtenidos para la bondad de ajuste ( $\chi^2$ ) confirman que los refinamientos se han realizado correctamente, se corrobora que en todas estas composiciones se ha obtenido la estructura cristalina tipo perovskita ortorrómbica con grupo espacial  $Pbnm$  y se observa una disminución del volumen de la celda unidad para las perovskitas dopadas.

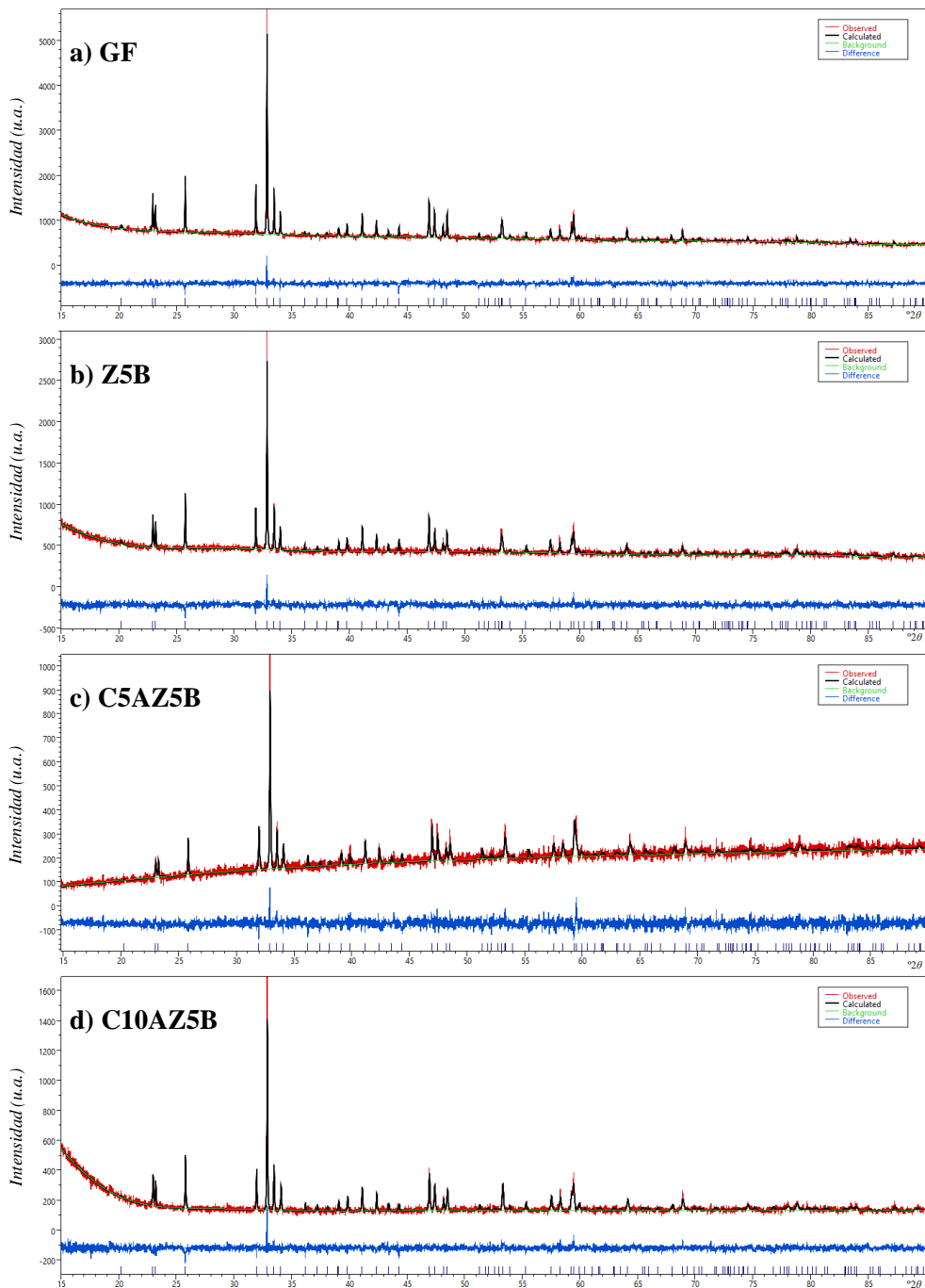
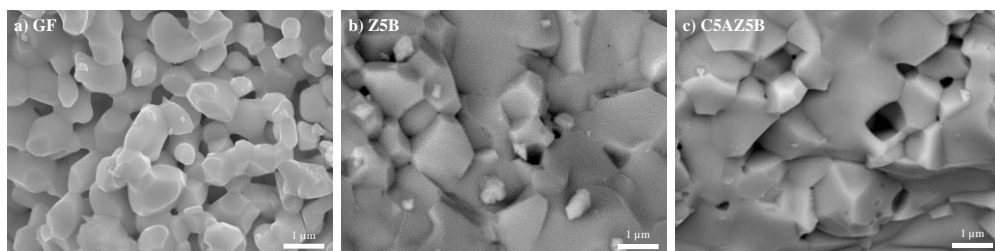


Figura 5.3. Refinamientos Le Bail para las composiciones GF, Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B.



### 5.4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Los pigmentos sintetizados que presentaron fase única (GF, Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B) fueron analizados por MEB a fin de conocer su microestructura y el tamaño de las partículas que los componen. En la Figura 5.4 se muestran imágenes tomadas con el microscopio electrónico de barrido: GF presenta una distribución de tamaño de partícula uniforme ligeramente inferior a  $1 \mu m$  (Figura 5.4a) y, por otro lado, las muestras dopadas tienen un mayor grado de sinterización, como se observa en la Figura 5.4b-c.



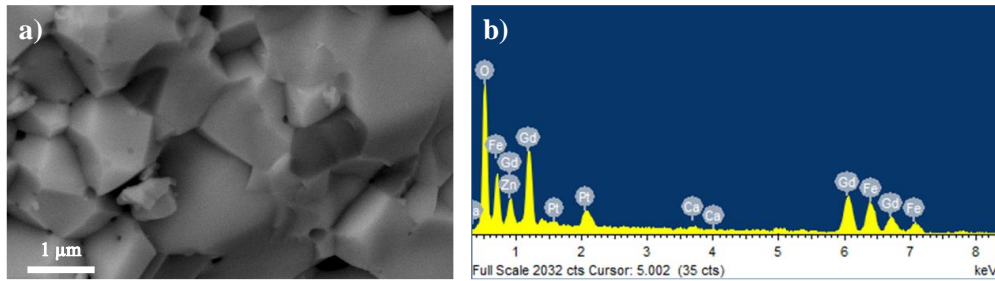
**Figura 5.4.** Imágenes adquiridas con el MEB de los pigmentos en polvo sintetizados: (a) GF, (b) Z5B, y (c) C5AZ5B.

Además, analizando los resultados de EDX de los cuatro pigmentos (Tabla 5.5), se confirmó que no había fases secundarias en ninguno de ellos. Cada muestra presentó una proporción atómica semejante en las diferentes zonas estudiadas y, además, dichas proporciones eran similares a las composiciones nominales. Como ejemplo, en la Figura 5.5 se muestra un espectro de EDX de C5AZ5B con la correspondiente región analizada.

**Tabla 5.5.** Resultados de EDX para los pigmentos en polvo GF, Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B en % atómico de cada elemento.

Muestra	% Atómico*				
	Gd	Ca	Fe	Zn	O
GF	$20.4 \pm 0.3$	-	$19.4 \pm 0.4$	-	$60.2 \pm 0.5$
Z5B	$20.6 \pm 0.4$	-	$20.2 \pm 0.2$	$0.9 \pm 0.2$	$58.3 \pm 0.3$
C5AZ5B	$19.1 \pm 0.3$	$1.2 \pm 0.2$	$18.8 \pm 0.5$	$1.3 \pm 0.2$	$59.6 \pm 0.3$
C10AZ5B	$18.2 \pm 0.5$	$2.2 \pm 0.2$	$19.1 \pm 0.3$	$1.1 \pm 0.2$	$59.4 \pm 0.4$

\* Contenido medio de los elementos en diferentes puntos de cada muestra.



**Figura 5.5.** Imagen de una región de C5AZ5B donde se ha llevado a cabo el microanálisis; b) Espectro de EDX para la muestra de C5AZ5B.

### 5.4.1.3 Espectroscopia Raman

Con el fin de estudiar las posibles distorsiones locales causadas en la estructura a consecuencia del dopado de  $\text{GdFeO}_3$  con  $\text{Zn(II)}$  y  $\text{Ca(II)}$ , se llevó a cabo espectroscopia Raman a temperatura ambiente de las cuatro muestras que presentaron fase única.

Como se indicó en el capítulo anterior, las perovskitas ortorrómbicas  $\text{ABO}_3$  ( $Pbnm$ ) tienen 24 modos activos en Raman ( $\Gamma = 7 A_g \oplus 7 B_{1g} \oplus 5 B_{2g} \oplus 5 B_{3g}$ ) [180,182,183,185]: por debajo de  $200 \text{ cm}^{-1}$  son consecuencia de vibraciones de tensión  $A-O$ , entre  $200$  y  $350 \text{ cm}^{-1}$  se deben a la inclinación del octaedro  $\text{BO}_6$ , entre  $350$  y  $500 \text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a vibraciones de flexión de los oxígenos de dicho octaedro y, por encima de  $500 \text{ cm}^{-1}$  se corresponden a vibraciones de tensión  $B-O$ .

Los espectros Raman obtenidos en esta investigación se muestran en la Figura 5.6. Para deconvolucionar los espectros se han utilizado funciones Lorentzianas que han permitido determinar la posición en que se encuentran los modos activos (Tabla 5.6), que se corresponden con los de la bibliografía consultada [178,185]. Al igual que en el *Capítulo 4*, todos los modos que se predecían no se identificaron, posiblemente porque algunos están enmascarados por la superposición de bandas o porque su intensidad está por debajo del límite de detección.

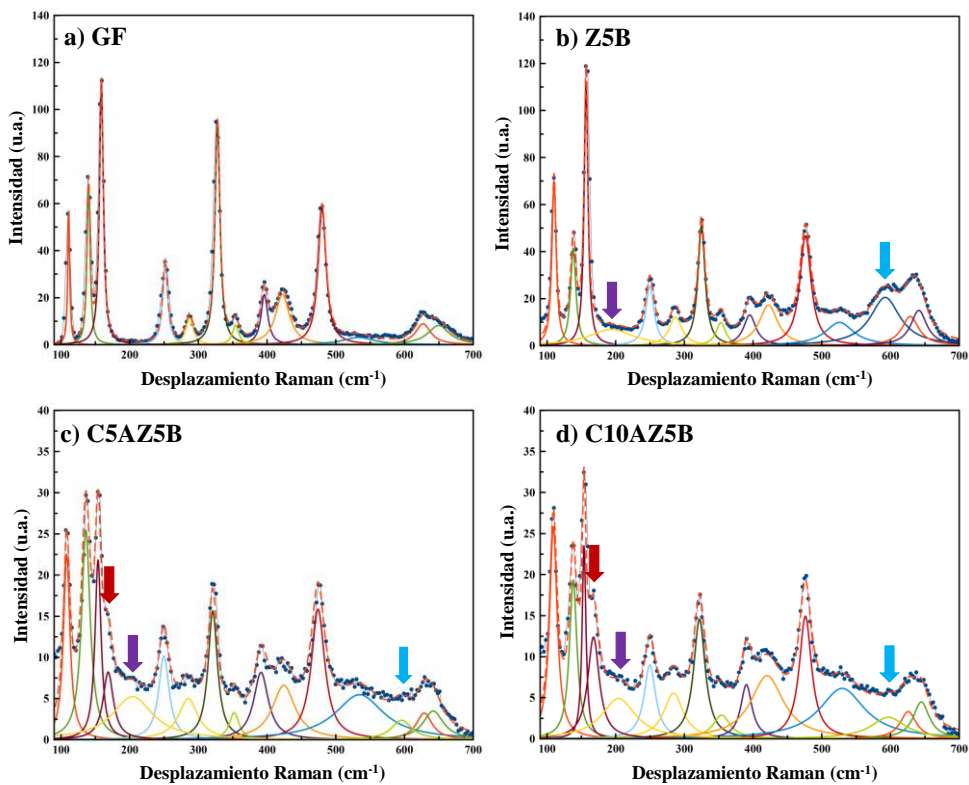


Figura 5.6. Espectros Raman de GF, Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B.

**Tabla 5.6.** Valores obtenidos experimentalmente de los desplazamientos Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) para los compuestos GF, Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B con grupo espacial *Pbnm*.

Simetría	GF	Z5B	C5AZ5B	C10AZ5B
$A_g(1)$	111	110	108	109
$A_g(2)$	140	138	136	138
$A_g(3)$	252	250	250	250
$A_g(4)$	328	325	321	322
$A_g(5)$	396	395	391	390
$A_g(6)$				
$A_g(7)$				
$B_{1g}(1)$	159	157	154	154
$B_{1g}(2)$		193	204	204
$B_{1g}(3)$	354	353	352	354
$B_{1g}(4)$	422	422	424	420
$B_{1g}(5)$		592	596	597
$B_{1g}(6)$				
$B_{1g}(7)$			169	168
$B_{2g}(1)$	287	287	285	284
$B_{2g}(2)$				
$B_{2g}(3)$	480	476	474	476
$B_{2g}(4)$	533	526	535	530
$B_{2g}(5)$	627	629	629	626
$B_{3g}(1)$				
$B_{3g}(2)$				
$B_{3g}(3)$				
$B_{3g}(4)$				
$B_{3g}(5)$	650	641	642	645

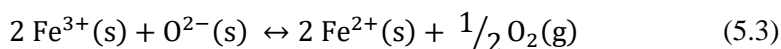
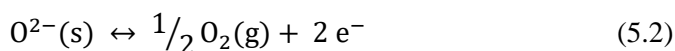
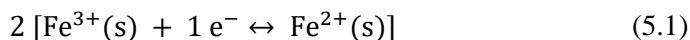
Profundizando en los resultados proporcionados por la espectroscopia Raman, el espectro correspondiente al pigmento GF (Figura 5.6a) ofrece alguna diferencia respecto a las muestras dopadas (Figura 5.6b-d): los picos marcados con una flecha únicamente aparecen en las muestras dopadas, probablemente debido a las distorsiones locales causadas por los dopantes, que tienen un radio iónico diferente al de los átomos que sustituyen [166] (consultar Tabla 5.2). En particular, el pico

que aparece en  $170\text{ cm}^{-1}$ , solo se observa en las muestras codopadas con  $Ca(II)$  en la posición  $A$  y con  $Zn(II)$  en la posición  $B$  (Figura 5.6c-d), posiblemente porque los modos que aparecen por debajo de  $200\text{ cm}^{-1}$  están relacionados con los iones que se encuentran en la posición  $A$  [186], es decir, dicho pico se debe a la sustitución de  $Ca(II)$  por  $Gd(III)$  que se encuentra en  $A$ . Además, los otros dos modos activos señalados a  $200$  y  $595\text{ cm}^{-1}$  se observan en los espectros Raman de las tres muestras dopadas. Este hecho puede atribuirse a la presencia de dopantes en la perovskita  $GdFeO_3$  que originan vacantes de oxígeno y estas modifican las vibraciones de tensión  $Fe-O$  en el octaedro  $FeO_6$  [185].

Estos resultados reflejan que la incorporación en la perovskita  $GdFeO_3$  de  $Zn(II)$  o de  $Ca(II)$  y  $Zn(II)$  producen un cambio en la simetría y, por tanto, una distorsión local en la estructura que podría tener relación con la importante modificación del color entre los pigmentos sintetizados. Como se ha indicado en el capítulo anterior, la perovskita  $GdFeO_3$  presenta una coloración roja, en cambio, como se verá más adelante, los pigmentos en polvo de las perovskitas dopadas son negras.

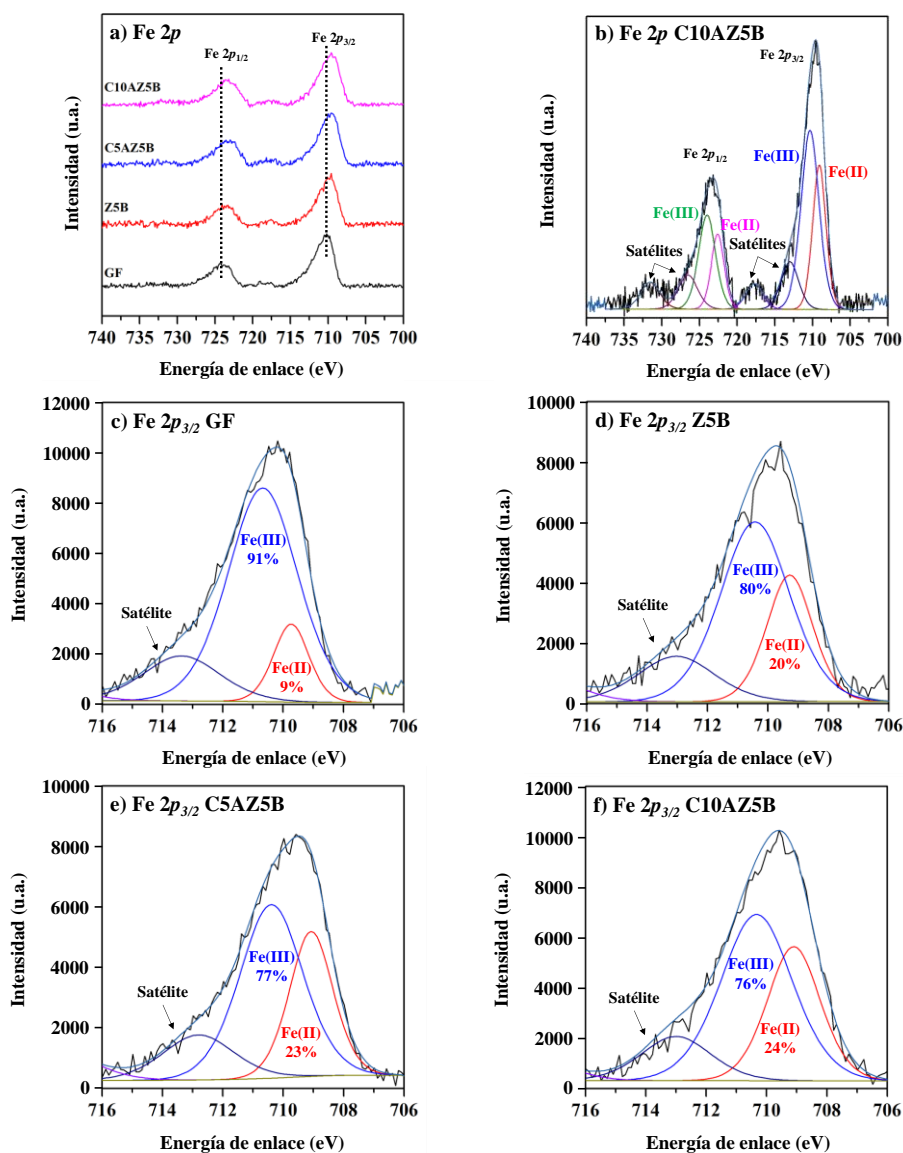
#### 5.4.1.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Otro aspecto importante a tener en cuenta es que, de acuerdo con la fórmula general, todas las composiciones preparadas excepto la muestra GF son deficientes en oxígeno, por tanto, existe la posibilidad de producirse una reducción parcial del  $Fe(III)$  a  $Fe(II)$  y la generación de vacantes de oxígeno a través de la liberación de oxígeno. El mecanismo de oxidación-reducción que tendría lugar se indica en las ecuaciones 5.1, 5.2 y 5.3.



Con objeto de conocer si tenía lugar dicho mecanismo, las muestras con fase única se caracterizaron mediante XPS, adquiriendo los espectros de  $Fe\ 2p$  y  $Fe\ 3p$ .

Como se observa en la Figura 5.7a, los espectros de Fe 2p de las cuatro muestras son similares. De cada espectro se realizó la deconvolución mediante un ajuste mixto Gaussiano-Lorentziano (60:40). A modo de ejemplo en la Figura 5.7b se muestra la deconvolución del espectro de Fe 2p para la composición C10AZ5B.



**Figura 5.7.** (a) Espectros XPS de Fe 2p para las muestras que presentan fase única; (b) Deconvolución del espectro XPS de Fe 2p para C10AZ5B; Deconvolución del pico Fe 2p<sub>3/2</sub> para GF (c), Z5B (d), C5AZ5B (e), C10AZ5B (f).

De acuerdo con la bibliografía consultada [187], las energías de enlace para Fe 2p<sub>3/2</sub> de Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Fe(II)) y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe(III)) son 709.0 y 711.0 eV, respectivamente, y los satélites se encuentran en una energía de enlace de 714.7 y 718.8 eV, respectivamente. En cuanto al Fe 2p<sub>1/2</sub>, las energías de enlace de Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Fe(II)) y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe(III)) se sitúan en 722.6 eV y 724.4 eV, respectivamente. Así, en todos los espectros obtenidos de Fe 2p se identificaron las bandas de energía características del Fe(II) y Fe(III) para Fe 2p<sub>1/2</sub>, Fe 2p<sub>3/2</sub> y sus satélites.

Como se ha llevado a cabo en estudios recientes [188], con la finalidad de obtener la cantidad de Fe(III) que se había reducido a Fe(II), se determinó el área de los picos que conforman el Fe 2p<sub>3/2</sub>, es decir, se cuantificó la cantidad de Fe(II) y Fe(III) que se encuentra presente en cada muestra (Figura 5.7c-f).

Con ello se observa que a medida que aumenta la cantidad de dopantes, el Fe(II) se incrementa desde un 9 % a un 24 %, por lo que la incorporación de zinc y de calcio facilita la reducción parcial de Fe(III) a Fe(II) y, como consecuencia, las muestras codopadas presentaron mayor contenido en Fe(II).

Del mismo modo, los espectros de Fe 3p de las muestras estudiadas también confirman la tendencia descrita previamente. Cada espectro de XPS de Fe 3p junto con su deconvolución se presentan en la Figura 5.8. Teniendo en cuenta estudios previos [175,176,187], los espectros de Fe 3p se componen de Fe 3p<sub>1/2</sub> y Fe 3p<sub>3/2</sub>, pero en ellos únicamente se observa un pico ancho sin poder diferenciar el Fe 3p<sub>1/2</sub> del Fe 3p<sub>3/2</sub> porque la división espín-órbita entre los dos picos de fotoelectrones es muy pequeña. Sin embargo, la deconvolución del pico de Fe 3p en dos picos permite diferenciar el Fe(II) y el Fe(III): el pico de menor energía de enlace se asocia al Fe(II) y, por tanto, el de mayor energía de enlace se corresponde con el Fe(III). Así, en las composiciones obtenidas, a medida que aumenta la cantidad de dopante en la perovskita, la intensidad máxima del pico de Fe 3p se desplaza hacia menores energías, por lo que la cantidad de Fe(II) es mayor en las muestras dopadas.

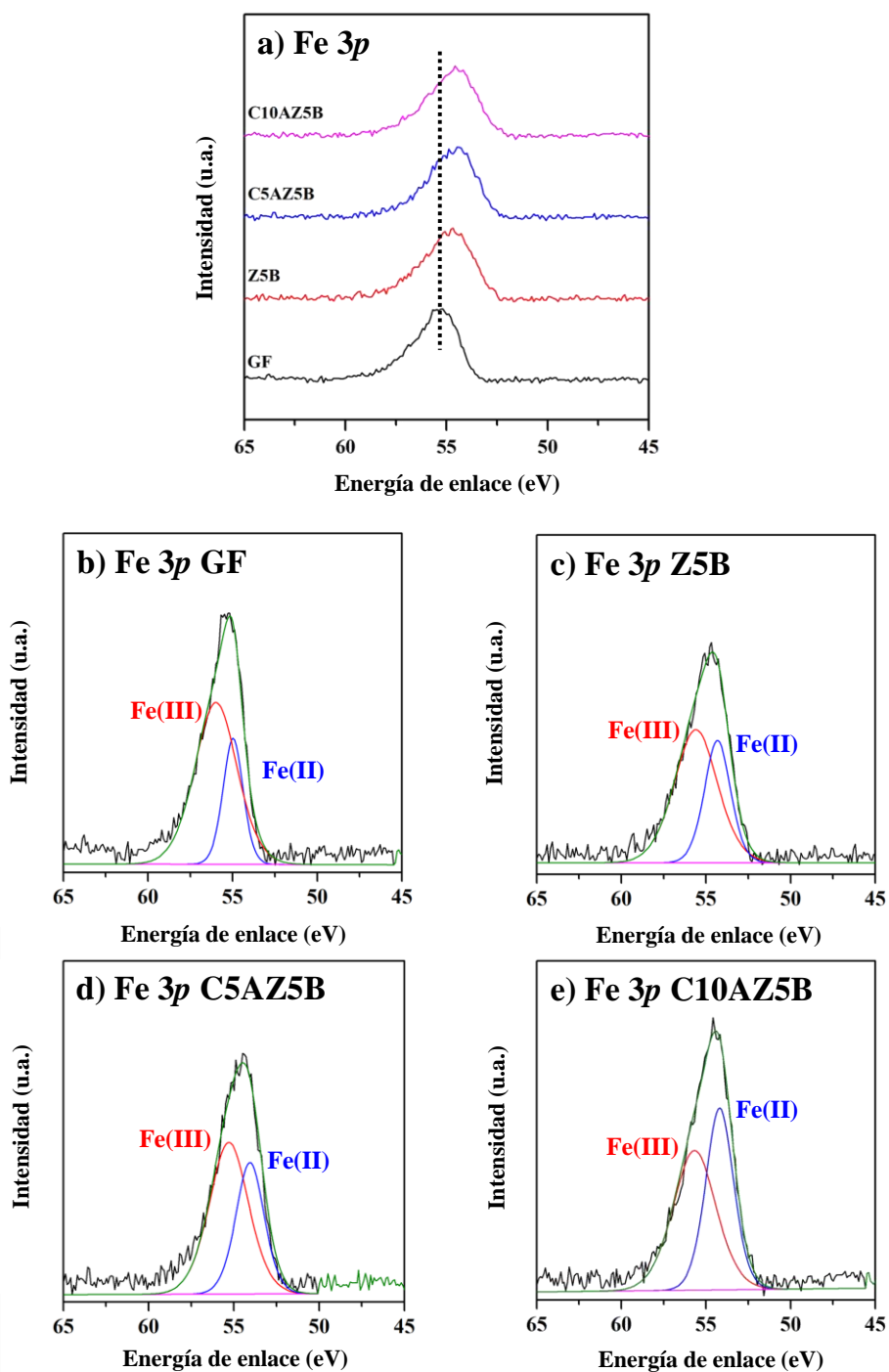


Figura 5.8. Espectros XPS de Fe 3p para las muestras que presentan fase única (a) y sus deconvoluciones: GF (b), Z5B (c), C5AZ5B (d) y C10AZ5B (e).



A tenor de los resultados obtenidos mediante XPS, el hierro se encuentra en todas las muestras en ambos estados de oxidación (Fe(II) y Fe(III)) y, a medida que aumenta la cantidad de dopantes en las mismas, se incrementa la cantidad de Fe(II), factor que también puede influir en el importante cambio de color entre el pigmento sin dopar y los pigmentos dopados.

## **5.4.2 Caracterización óptica**

Tras la caracterización estructural y microestructural, así como la determinación de los estados de oxidación del hierro en los pigmentos en polvo calcinados a 1200 °C, se estudiaron sus propiedades ópticas mediante espectroscopia UV-Vis y, para definir el color objetivamente, se emplearon los espacios de color CIEL\*a\*b\* y CIEL\*C\*H°. Además, también se examinan los resultados obtenidos mediante espectroscopia de reflectancia en la zona NIR.

### **5.4.2.1 Espectroscopia UV-Visible (UV-Vis)**

En la Figura 5.9 se muestran los espectros de reflectancia en la zona UV-Vis (300 – 750 nm). En ellos se manifiesta la diferencia de color entre la composición GF y las muestras dopadas. En el espectro de reflectancia del pigmento en polvo sin dopar se observa una intensa banda centrada en una longitud de onda alrededor de los 600 nm que confirma su coloración rojiza, pero en el resto de espectros se aprecia una baja reflectancia en todo el intervalo estudiado, hecho que está estrechamente relacionado con la coloración negra de los tres pigmentos basados en la perovskita GdFeO<sub>3</sub> dopada con una pequeña cantidad de Zn(II) o de Ca(II) y Zn(II).

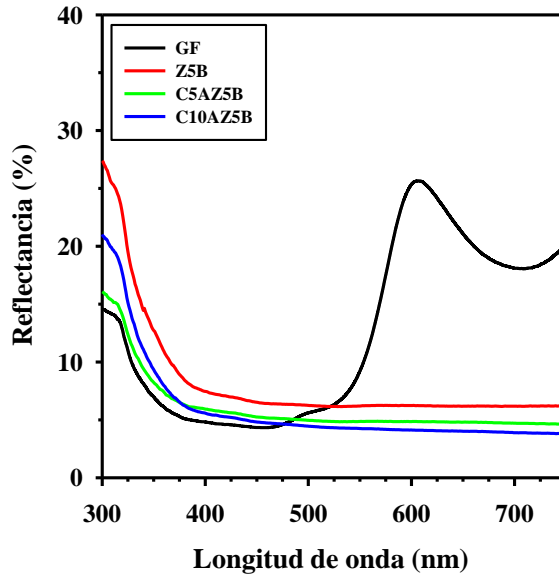


Figura 5.9. Espectros de reflectancia en la región de radiación UV-Vis para GF, Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B.

En cuanto a los espectros de absorbancia en la zona UV-Vis, estos se muestran en la Figura 5.10 y también se aprecian importantes diferencias entre el espectro de la muestra GF y el resto de composiciones.

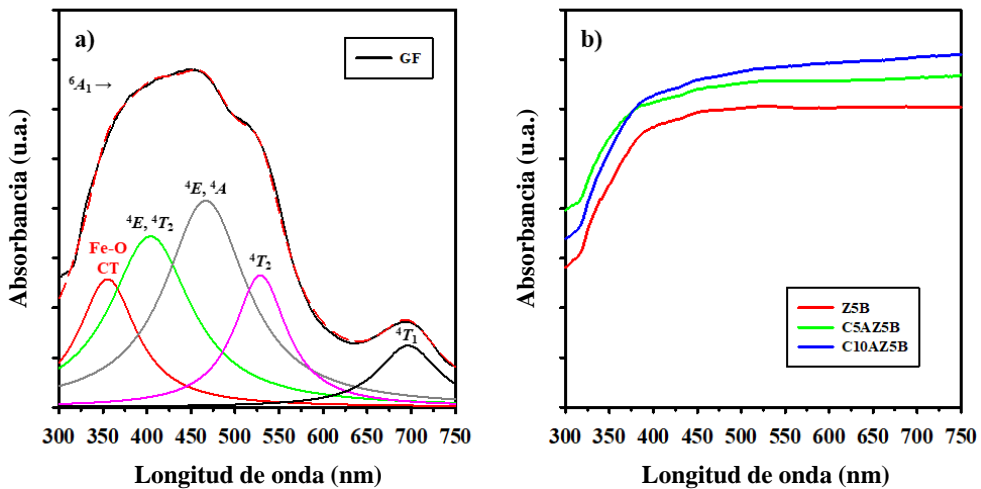


Figura 5.10. (a) Espectro de absorbancia en la región de radiación UV-Vis para GF; (b) Espectro de absorbancia en la región de radiación UV-Vis para Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B.

En el espectro de absorción del pigmento GF (Figura 5.10a), predomina una intensa banda entre 350 y 600 nm. Su deconvolución permite especificar que la banda a  $\lambda \approx 355$  nm se debe a transferencias de carga  $O_{2p} \rightarrow Fe_{3d}$  y las otras cuatro se asocian a transiciones  $d-d$  del  $Fe(III)$ , concretamente, a las transiciones  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ ,  ${}^4T_2$ ,  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ ,  ${}^4A$ ,  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$  y  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  [63]. En cuanto a la absorción de radiación debida al  $Gd(III)$ , esta es muy débil porque las transiciones  $f-f$  están prohibidas por las reglas de selección de paridad de Laporte y, además, este catión solo puede absorber radiación en la zona UV a  $\lambda < 311$  nm [13], difícil de apreciar en la ortoferrita  $GdFeO_3$  a causa de las bandas anchas generadas por el hierro.

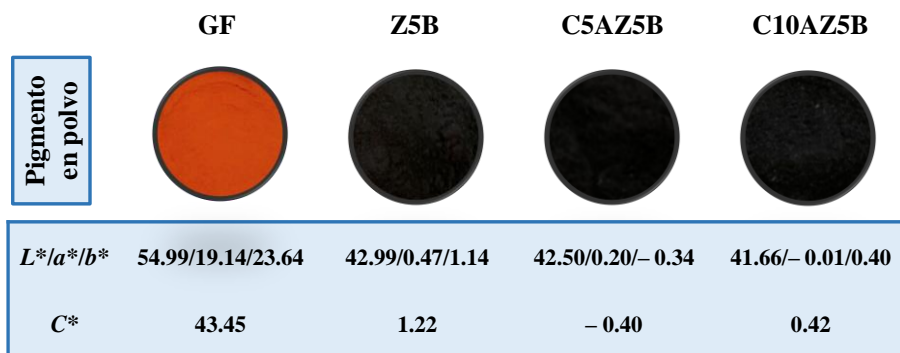
En cuanto a los pigmentos basados en la perovskita  $GdFeO_3$  dopada con  $Zn(II)$  o con  $Ca(II)$  y  $Zn(II)$ , estos son negros y presentan una alta absorbancia en toda la zona UV-Vis (Figura 5.10b) por lo que es difícil determinar las diferentes transiciones asociadas a los espectros obtenidos. Este hecho podría estar asociado con un gran número de bandas como resultado de la distorsión local de la estructura, es decir, por un cambio de simetría local [12].

#### 5.4.2.2 Medidas colorimétricas

Tras analizar los espectros de absorbancia y de reflectancia en la zona UV-Vis de las composiciones que presentaron fase única, se determinaron sus coordenadas cromáticas ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  y  $C^*$ ) empleando el modo SCI. En la Figura 5.11 se muestran las imágenes de dichos pigmentos en polvo junto con sus coordenadas cromáticas.

Los valores positivos y elevados de las coordenadas cromáticas  $a^*$  (rojo) y  $b^*$  (amarillo) para la composición GF confirman la coloración rojo anaranjado de sus polvos. En cambio, las muestras dopadas con una pequeña cantidad de  $Zn(II)$  o de  $Ca(II)$  y  $Zn(II)$  presentaron una disminución de los valores cromáticos, por un lado el valor de  $L^*$  que define la claridad disminuye alcanzándose una  $L^* \approx 42$ . Por otro lado, los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  disminuyen acercándose ambos a cero, que corresponden a un pigmento negro puro. Los datos para  $a^*$  se encuentran entre  $-0.01$  y  $0.47$  y, los valores de  $b^*$  están comprendidos entre  $-0.34$  y  $1.14$ . Es más, recordando que la saturación ( $C^*$ ), perteneciente al sistema de color  $CIE L^*C^*H^\circ$ , está estrechamente relacionada con los valores de  $a^*$  y  $b^*$  por la ecuación 1.6, la

saturación de los pigmentos negros adquiere valores muy bajos, desde  $-0.40$  hasta  $1.22$ , siendo las muestras codopadas C5AZ5B y C10AZ5B las que ostentaron la mejor coloración negra, es decir, los menores valores de  $C^*$ .

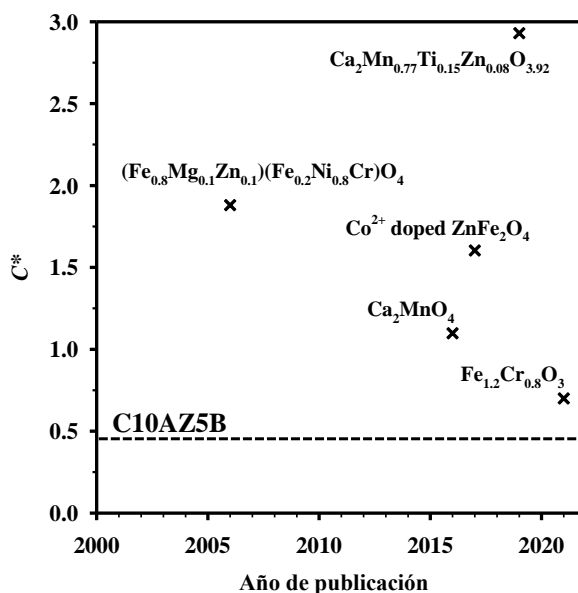


**Figura 5.11.** Imágenes de los pigmentos en polvo GF, Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B junto con las correspondientes coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  y  $C^*$ .

Tras determinar las coordenadas cromáticas de los pigmentos sintetizados, a fin de comparar los pigmentos negros preparados con un pigmento negro comercial considerado de elevada pureza, se determinaron las mismas coordenadas cromáticas para un pigmento negro que se emplea habitualmente en la industria de los pigmentos cerámicos. Para dicho pigmento comercial que contiene en su composición hierro, níquel, cobalto, cromo y manganeso se obtienen valores de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  y  $C^*$  de  $41.98$ ,  $0.16$ ,  $0.61$  y  $0.65$ , respectivamente. Por tanto, como se puede apreciar, el pigmento en polvo presentó un valor de  $L^*$  igual al de los pigmentos sintetizados en el presente estudio y un valor de  $C^*$  ligeramente superior a los obtenidos para las muestras codopadas C5AZ5B y C10AZ5B. Así, estas composiciones, libres de cualquier elemento tóxico, presentan un color negro más puro que el pigmento negro comercial que contiene elementos tóxicos. Aunque las coordenadas cromáticas de los pigmentos en polvo con composiciones C5AZ5B y C10AZ5B son prácticamente idénticas, cabe destacar una ventaja adicional del pigmento C10AZ5B respecto a C5AZ5B ya que, a mayor cantidad de calcio, menor contenido en gadolinio y, por tanto, menor es su coste de producción, hecho importante a la hora de su aplicación a nivel industrial.

Además, como se observa en la Figura 5.12, el pigmento C10AZ5B presenta un valor de  $C^*$  (marcado con una línea discontinua) menor que el de los pigmentos

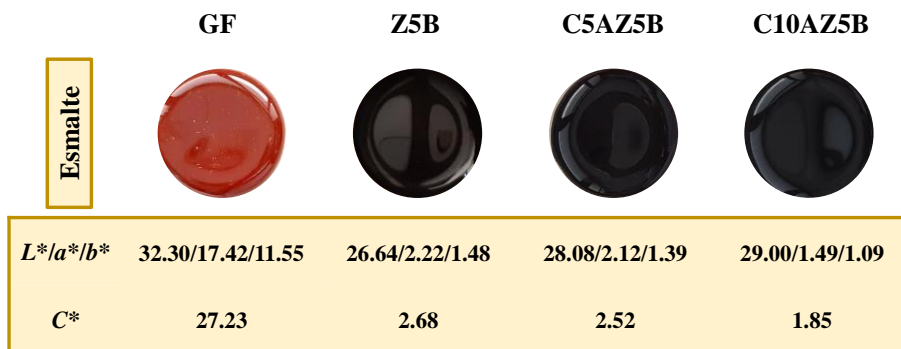
negros de elevada temperatura que se han desarrollado en los últimos años. Los valores de  $C^*$  se han obtenido a partir de la ecuación 1.6 y empleando los correspondientes valores de  $a^*$  y  $b^*$  indicados en cada estudio (en el apartado 1.5.2 de la introducción de la presente Tesis Doctoral aparece información más detallada sobre estos pigmentos). Este hecho confirma que los pigmentos negros preparados tienen una coloración negra excelente y de elevada pureza.



**Figura 5.12.** Valores de  $C^*$  de los pigmentos negros de elevada temperatura desarrollados en el presente siglo. El valor de  $C^*$  del pigmento C10AZ5B se indica con una línea discontinua.

### 5.4.3 Aplicación de los pigmentos en un esmalte cerámico

Tras conocer las propiedades colorimétricas de los pigmentos en polvo calcinados a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , es fundamental determinar si mantienen su coloración tras ser aplicados en una frita transparente comercial (pigmento al 4 % en peso), por lo que se comprueba si dichos pigmentos pueden ser utilizados en aplicaciones a alta temperatura. Con este fin, se empleó el procedimiento indicado anteriormente en el apartado 5.3. Tras la cocción de los esmaltes, se determinaron las coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  y  $C^*$  de los mismos empleando el modo SCI (Figura 5.13).



**Figura 5.13.** Imágenes de los esmaltes coloreados con los pigmentos GF, Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B junto con las correspondientes coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  y  $C^*$ .

En vista de los resultados, estos esmaltes presentaron buena coloración y todos los pigmentos presentaron buena estabilidad manteniendo el color o mejorándolo. El esmalte que contiene la composición GF adquiere una mejor coloración roja que el pigmento en polvo, reduciéndose a la mitad el valor de  $b^*$ . En cuanto a los tres pigmentos negros, estos presentan una buena estabilidad porque los valores de  $a^*$  y  $b^*$  están comprendidos entre 1.49 y 2.22 y entre 1.09 y 1.48, respectivamente. Como resultado, se logran saturaciones ( $C^*$ ) bajas comprendidas entre 1.85 y 2.68. En particular, el esmalte que contiene el pigmento C10AZ5B presentó los menores valores de  $a^*$ ,  $b^*$  y  $C^*$ , por lo que desarrolló la coloración negra más pura.

Mediante DRX se quiso comprobar si la fase cristalina de perovskita ortorrómbica y grupo espacial  $Pbnm$  de los pigmentos sintetizados se conservaba en el esmalte tras la cocción a 1080 °C. A modo de ejemplo, en la Figura 5.14 se muestra el difractograma de rayos X del esmalte que contiene el pigmento C10AZ5B donde se observan los picos principales de la perovskita ortorrómbica junto con el típico halo amorfo de la matriz vítrea; para el resto de pigmentos se han obtenido difractogramas similares. Así, aunque se pueda producir una interacción entre la frita y el pigmento que modifica ligeramente el entorno cristalino del elemento cromóforo, la fase cristalina obtenida en el pigmento en polvo se conserva tras su aplicación en el esmalte.

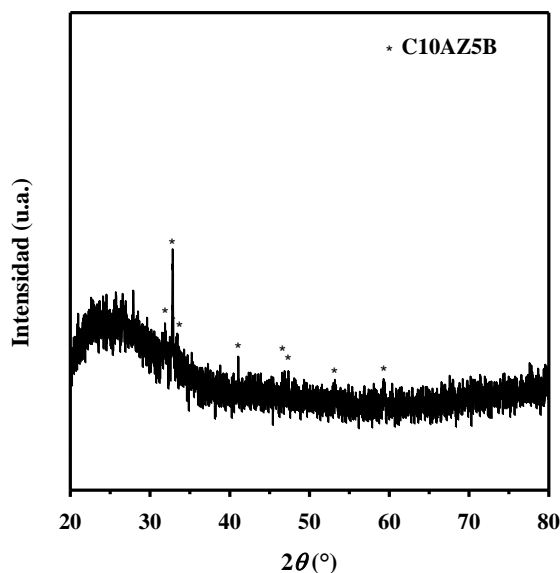


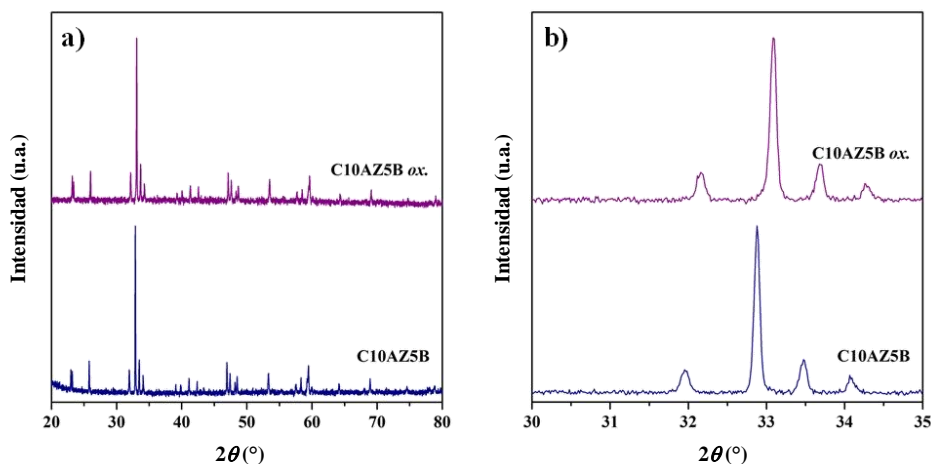
Figura 5.14. Difractograma para el esmalte coloreado con C10AZ5B.

#### 5.4.4 Mecanismo de coloración de los pigmentos

Tras comprobar la buena coloración que adquieren los esmaltes que contienen los pigmentos sintetizados, es interesante saber por qué se produce un importante cambio de color en las muestras en polvo, desde rojo a negro de elevada pureza, tras un pequeño dopaje de  $Zn(II)$  o de  $Ca(II)$  y  $Zn(II)$  en la perovskita  $GdFeO_3$ . Cabe señalar que el color final de un pigmento puede verse afectado por los iones cromóforos que se encuentran presentes en el mismo y, en particular, por las transiciones  $d-d$  que tienen lugar, por los estados de oxidación de los elementos cromóforos que lo constituyen y por la distorsión local que pueda producirse en la estructura. En cuanto a pigmentos negros cuyo único elemento cromóforo es el hierro, como es el caso de los desarrollados en este estudio, es de interés analizar la magnetita ( $Fe_3O_4$ ), un compuesto negro con estructura de espinela inversa ( $AB_2O_4$ ) [189], es decir, un sistema cúbico centrado en las caras (FCC de oxígenos) con los iones de hierro ocupando las posiciones tetraédricas ( $Fe(III)$ ) y octaédricas ( $Fe(II)$  y  $Fe(III)$ ):  $[Fe^{III}]_A[Fe^{II}Fe^{III}]_BO_4$  [190]. La coloración negra de la magnetita puede deberse a la presencia del hierro en los dos estados de oxidación y a que el  $Fe(III)$  se encuentra tanto en posiciones tetraédricas como octaédricas porque ambos factores pueden conllevar un aumento en el número de transiciones  $d-d$  y, por tanto, generar

un mayor número de bandas que causen la coloración negra. Así pues, uno de los aspectos que podría afectar al significativo cambio de coloración sería la diferente proporción de Fe(II) y Fe(III) que hay en cada composición porque el hierro es el único ion cromóforo presente en la estructura, es decir, es el responsable de la coloración final del pigmento.

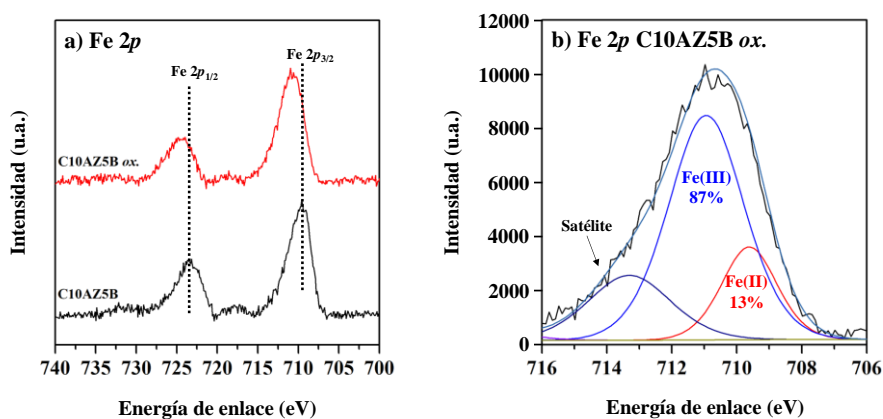
Con la finalidad de saber si el aumento de Fe(II) observado en las muestras dopadas determina su coloración negra final, la muestra C10AZ5B se oxidó, mediante una atmósfera de oxígeno a una temperatura máxima de 900 °C durante 2 h, con el objetivo de promover la oxidación de Fe(II) a Fe(III). Para confirmar dicho proceso de oxidación, se comparó el difractograma de rayos X de la muestra C10AZ5B oxidada con el original de la misma composición (Figura 5.15a). En el difractograma de la muestra oxidada también se obtuvieron los picos correspondientes a la perovskita ortorrómbica  $GdFeO_3$  [JCPDS-ICDD 47–67] con grupo espacial  $Pbnm$ , pero en comparación con el difractograma de la muestra original, los picos se encuentran desplazados a ángulos  $2\theta$  mayores (Figura 5.15b). Este hecho se explica a partir de la Ley de Bragg (ver ecuación 3.1 en el Capítulo 3) porque, teniendo en cuenta que el radio iónico del Fe(III) es menor que el del Fe(II) (Tabla 5.2), si ha tenido lugar la oxidación de Fe(II) a Fe(III), la distancia interplanar disminuye y, por tanto, los picos se desplazan hacia ángulos  $2\theta$  mayores.



**Figura 5.15.** (a) Difractogramas del pigmento en polvo C10AZ5B y del mismo pigmento tras su oxidación; (b) Desplazamiento de los picos en los difractogramas.



Además, el proceso de oxidación también se confirmó mediante los espectros XPS de Fe 2p de la muestra C10AZ5B antes y después de su oxidación (Figura 5.16): la intensidad máxima de los picos Fe  $2p_{1/2}$  y Fe  $2p_{3/2}$  se desplazan a mayores energías de enlace para la muestra oxidada. La cantidad de Fe(III) es mayor para la muestra C10AZ5B oxidada (87 %) que para la muestra C10AZ5B sin oxidar (76 %, Figura 5.7f).



**Figura 5.16.** (a) Espectros XPS de Fe 2p para la muestra C10AZ5B antes y después de su oxidación; (b) Deconvolución del espectro XPS de Fe 2p para C10AZ5B oxidada.

A pesar de confirmarse la oxidación del Fe(II) a Fe(III) a 900 °C, la muestra C10AZ5B oxidada preservaba su color negro original. Con ello, se confirma que la reducción parcial de Fe(III) a Fe(II), favorecida por la adición de  $Ca(II)$  y  $Zn(II)$ , no es la principal causa del importante cambio de coloración.

A partir de los resultados obtenidos mediante la espectroscopia Raman, otro posible motivo del cambio de coloración desde rojo a negro podrían ser las distorsiones locales de los iones que conforman los pigmentos sintetizados. El  $Ca(II)$  y el  $Zn(II)$ , que tienen radios iónicos diferentes al de los iones que sustituyen, provocan un cambio en la simetría de la perovskita de partida  $GdFeO_3$  y, en consecuencia, la pérdida de simetría local del hierro (Fe(II)/Fe(III)) origina más transiciones debido a la relajación de las reglas de selección y la existencia de una diferente distribución de los niveles de energía. Así, este hecho estaría estrechamente relacionado con los espectros de absorbancia en la región UV-Vis de los pigmentos con  $Zn(II)$  o con  $Ca(II)$  y  $Zn(II)$  que exhiben una alta absorbancia en toda la zona debido al mayor

número de bandas que presentan [12,63] y, en consecuencia, con el color negro de gran pureza que adquieren dichas composiciones.

### 5.4.5 Evaluación de la estabilidad térmica y química de los pigmentos

Otro aspecto fundamental a estudiar de los pigmentos desarrollados es su estabilidad química y térmica. Para ello, se escogieron dos composiciones en polvo: la muestra GF como referencia y la muestra C10AZ5B que presentó una excelente coloración negra.

El análisis simultáneo de la termogravimetría (TG) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC), desde los 50 °C a los 1200 °C, de los pigmentos seleccionados se muestran en la Figura 5.17. Las curvas TG-DSC revelan que en ambos casos existe un cambio insignificante en el peso de las muestras sin observarse transición de fase, por tanto, los pigmentos son térmicamente estables en el intervalo de temperatura estudiado.

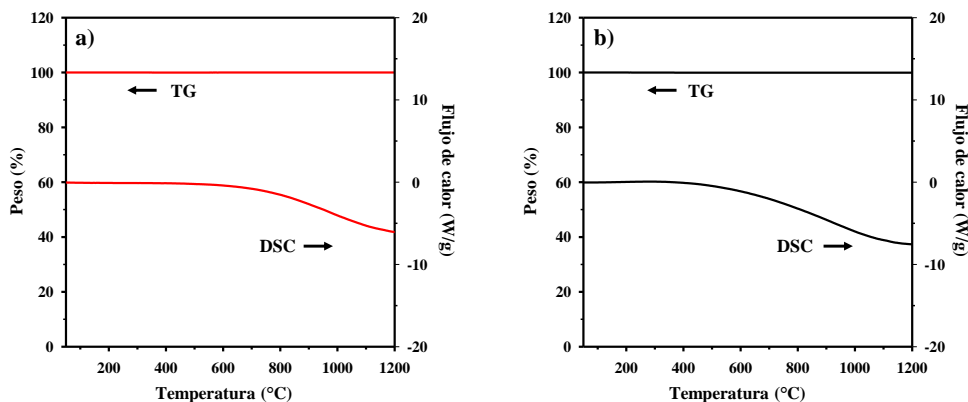


Figura 5.17. Curvas TG-DSC para el pigmento en polvo GF (a) y C10AZ5B (b).

Para determinar la estabilidad química de los pigmentos sintetizados, el pigmento negro en polvo C10AZ5B se expuso a tres disoluciones de diferente pH: ácido (disolución de HNO<sub>3</sub>, 5 % en peso), básico (disolución de NaOH, 5 % en peso) y agua destilada. El procedimiento consistió en dispersar tres muestras de 0.2500 g del

pigmento en polvo, una en cada medio, durante 30 min y durante 24 h, mediante agitación magnética. Posteriormente las muestras se filtraron, se lavaron con agua destilada, se secaron y se determinaron, de nuevo, las respectivas masas y sus coordenadas cromáticas. La masa final, las coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  y la diferencia total de color ( $\Delta E^*$ ), tras el tratamiento del pigmento en polvo expuesto a las diferentes disoluciones durante 30 min y durante 24 h se indican en la Tabla 5.7.

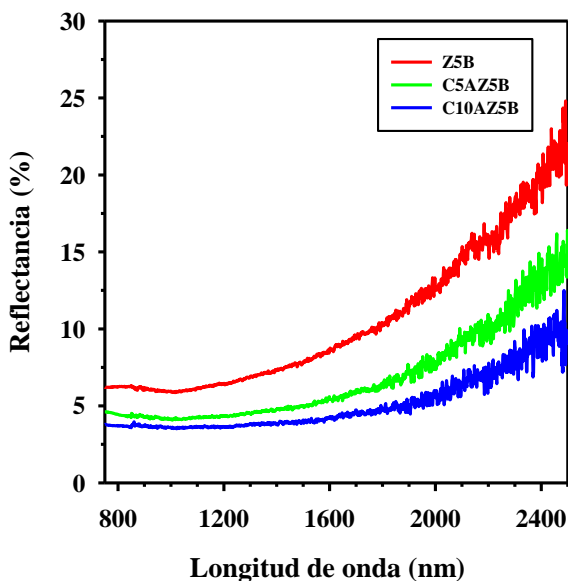
**Tabla 5.7.** Condiciones de pH de los diferentes medios utilizados para evaluar la estabilidad química, masa final del pigmento en polvo empleado, coordenadas cromáticas y  $\Delta E^*$  del pigmento C10AZ5B para los diferentes medios examinados tras 30 min y tras 24 h.

Medio	30 minutos						24 horas					
	pH	m (g)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*$	pH	m (g)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*$
Aire	-	0.2500	41.66	-0.01	0.40	-	-	0.2500	41.66	-0.01	0.40	-
Ácido	1.69	0.2472	41.67	0.00	-0.35	0.75	1.62	0.2479	41.52	0.06	0.02	0.41
Base	12.03	0.2468	41.59	0.01	-0.23	0.63	12.15	0.2484	41.62	0.12	-0.23	0.64
Agua	6.84	0.2486	41.91	0.12	0.10	0.41	6.95	0.2467	41.55	0.64	0.50	0.67

En todos los casos se aprecia una insignificante pérdida de masa, pequeñas variaciones en los parámetros de color estudiados y, por tanto, se obtienen valores  $\Delta E^*$  muy bajos. Como resultado, el pigmento negro C10AZ5B es químicamente estable en los tres medios estudiados.

### 5.4.6 Espectroscopia de reflectancia NIR de los pigmentos negros y de sus esmaltes

Focalizando este último punto en los pigmentos en polvo negros, con objeto de tener mayor conocimiento sobre sus propiedades ópticas, se estudiaron sus espectros de reflectancia en la zona NIR (Figura 5.18). Los pigmentos negros presentan un espectro similar, alcanzando valores de  $R_{NIR}$  del 25 %.



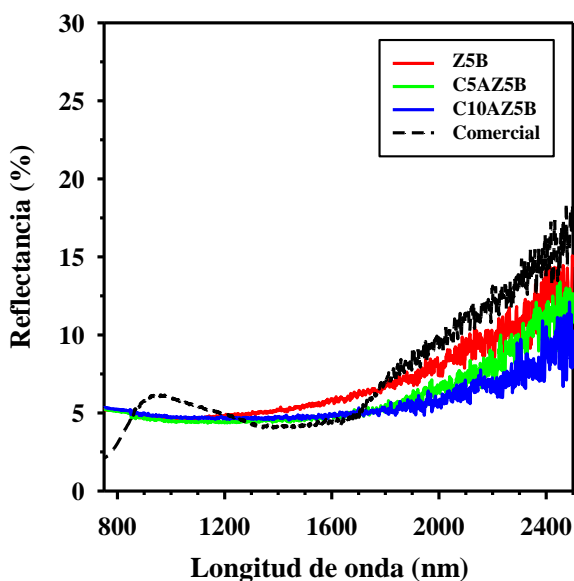
**Figura 5.18.** Espectros de reflectancia en la región NIR de los pigmentos en polvo Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B.

En cuanto a la reflectancia solar, como se indica en la Tabla 5.8, los pigmentos Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B tomaron valores de  $R_{solarNIR}$  de 8 %, 5 % y 4 %, respectivamente. Además, la reflectancia solar total fue de 7 % para Z5B, 5 % para C5AZ5B y 5 % para C10AZ5B. Estos valores son muy similares a los pigmentos negros convencionales, en particular, el carbón tiene una reflectancia solar total del 6 % [191].

**Tabla 5.8.** Reflectancia solar NIR y total de los pigmentos en polvo Z5B, C5AZ5B y C10AZ5B.

Muestra	$R_{solarNIR}$ (%)	$R_{solarTotal}$ (%)
Z5B	8	7
C5AZ5B	5	5
C10AZ5B	4	5

Finalmente, se estudió la reflectancia NIR de los esmaltes negros que contenían estos tres pigmentos al 4 % en peso. En la Figura 5.19 se muestran esos tres espectros junto con un cuarto correspondiente al esmalte que contiene el pigmento comercial negro utilizado de referencia a lo largo del presente capítulo y la misma frita que el resto. En todos los casos se obtuvieron espectros similares, con una reflectancia NIR entre el 2.5 y el 15 %. Para los cuatro esmaltes negros, tanto los constituidos por los pigmentos sintetizados como por el comercial, la  $R_{solarNIR}$  fue del 5 %.



**Figura 5.19.** Espectros de reflectancia en la región NIR de la aplicación de los pigmentos Z5B, C5AZ5B, C10AZ5B y del pigmento negro comercial en el esmalte.

En vista de los resultados, en la presente investigación se han desarrollado pigmentos negros sostenibles basados en la perovskita  $GdFeO_3$  dopada con  $Ca(II)$  y  $Zn(II)$  que presentan una excelente coloración, buena reflectancia

NIR y, además, son óptimos para aplicaciones de elevada temperatura como los esmaltes cerámicos.

## ***CAPÍTULO 6***

### ***Conclusiones generales***





A partir de la investigación realizada, las conclusiones generales que se extraen de la presente Tesis Doctoral, correspondientes a cada uno de los objetivos planteados en el *Capítulo 2* de la misma, son las siguientes:

- 1) Se desarrollaron pigmentos cerámicos sostenibles, de coloración rojo anaranjado basados en la estequiometría  $\text{Pr}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ), pigmentos de coloración más rojiza con estructura perovskita (*Pbnm*) y fórmula general  $\text{AFeO}_3$  ( $A = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y}$  o  $\text{Yb}$ ) y, pigmentos de coloración negra de alta pureza con estructura perovskita (*Pbnm*) y fórmula general  $\text{GdFeO}_3$  dopados con  $\text{Ca(II)}$  y/o  $\text{Zn(II)}$ . Todos los compuestos pigmentantes se sintetizaron mediante el método de coprecipitación y se calcinaron a una temperatura máxima de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .
- 2) A partir de la caracterización de los pigmentos desarrollados en esta investigación se deduce que:
  - En los pigmentos basados en  $\text{Pr}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$  se formaron disoluciones sólidas para  $x < 0.2$ ; al aumentar la concentración de hierro mejoraba su coloración roja y se favorecía una pequeña transición de la estructura cristalina pirocloro a la estructura cristalina fluorita defectuosa.
  - Los pigmentos sintetizados que se basaban en la estructura perovskita  $\text{AFeO}_3$  ( $A = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y}$  o  $\text{Yb}$ ) presentaron fase única y una mejor coloración roja que los compuestos con estructura pirocloro.
  - Con el dopaje de  $\text{GdFeO}_3$  con  $\text{Ca(II)}$  y/o  $\text{Zn(II)}$  se producía en los pigmentos en polvo preparados un importante cambio de color, desde rojo a negro de elevada pureza, debido fundamentalmente a la distorsión local de la estructura.
- 3) Se ha estudiado el mecanismo de coloración tanto en los pigmentos  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  dopados con hierro como en las perovskitas  $\text{GdFeO}_3$  dopadas con  $\text{Ca(II)}$  y/o  $\text{Zn(II)}$ :
  - En los pigmentos rojizos basados en  $\text{Pr}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ , tiene lugar una reacción de oxidación-reducción parcial entre el hierro y el praseodimio. El hierro se reduce de  $\text{Fe(III)}$  a  $\text{Fe(II)}$  y el praseodimio

se oxida de Pr(III) a Pr(IV), pero a medida que se incrementa la cantidad de hierro, también lo hace el Fe(III), ya que el rendimiento de la reacción es menor y, por tanto, mejora la coloración rojiza.

- El dopaje con Ca(II) y/o Zn(II) en  $\text{GdFeO}_3$  conlleva un importante cambio de coloración de rojo a negro y, aunque la cantidad de Fe(II) aumente con el dopaje, el cambio de color se debe principalmente a la distorsión local que producen los dopantes en la estructura.
- 4) Todos los pigmentos en polvo sintetizados presentan una excelente estabilidad térmica y química.
  - 5) Los pigmentos sintetizados son multifuncionales, pueden aplicarse en esmaltes cerámicos, polímeros y pinturas. Los pigmentos en polvo adquieren una coloración óptima y homogénea tras su aplicación en los diferentes medios de aplicación: los pigmentos rojizos mejoran su tonalidad roja y los pigmentos negros mantienen una elevada pureza del negro.
  - 6) Todos pigmentos preparados de coloración rojiza pueden considerarse refrescantes porque en diferentes aplicaciones presentan óptimas reflectancias en la región NIR, pudiendo reducir la temperatura interior de las edificaciones en cuyas fachadas o tejados se apliquen.

## ***REFERENCIAS***



- 
- [1] J.R. Barnett, S. Miller, E. Pearce, *Colour and art: A brief history of pigments*, Optics and Laser Technology. 38 (2006) 445–453.
- [2] A. Leroi-Gourhan, *The Art of Prehistoric Man in Western Europe*, London, 1968.
- [3] C. Cennini, *Il Libro dell'Arte*, R. Carabba editore, Lanciano, 1913.
- [4] G.N. Maslennikova, N.P. Fomina, A.I. Glebycheva, *Manganese-containing willemite pigments with additions of mineralizers*, Glass and Ceramics. 32 (1975) 687–690.
- [5] G. Auer, W.D. Griebler, B. Jahn, *Industrial Inorganic Pigments*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [6] B. Wehling, P. Vandenabeele, L. Moens, R. Klockenkemper, A. von Bohlen, G. van Hooydonk, M. de Reu, *Investigation of Pigments in Medieval Manuscripts by Micro Raman Spectroscopy and Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry*, Mikrochimica Acta. 130 (1999) 253–260.
- [7] L. Bindi, G. Pratesi, M. Muniz-Miranda, M. Zoppi, L. Chelazzi, G. Lepore, S. Menchetti, *From ancient pigments to modern optoelectronic applications of arsenic sulfides: bonazziite, the natural analogue of  $\beta$ -As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> from Khaidarkan deposit, Kyrgyzstan*, Mineralogical Magazine. 79 (2015) 121–131.
- [8] M. Jansen, H.P. Letschert, *Inorganic yellow-red pigments without toxic metals*, Nature. 404 (2000) 980–982.
- [9] H. Berke, *The invention of blue and purple pigments in ancient times*, Chemical Society Reviews. 36 (2007) 15–30.

- [10] E. Flores, C. Roque, R. Ochoa, *Química del color*, Revista de Química. 9 (1995) 99–109.
- [11] G. Monrós, J.A. Badenes, A. García, M.A. Tena, *El color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados en la industria cerámica*, Publications de la Universitat Jaume I, Castelló, 2003.
- [12] G. Monrós, *Scheelite and Zircon: Brightness, Color and NIR Reflectance in Ceramics*, Nova Science Publishers, New York, 2021.
- [13] K. Binnemans, C. Görller-Walrand, *On the color of the trivalent lanthanide ions*, Chemical Physics Letters. 235 (1995) 163–174.
- [14] S. Zhang, Z. Pan, Y. Wang, *Synthesis and characterization of (Ni, Sb)-codoped rutile ceramic pigment via mechanical activation-assisted solid-state reaction*, Particuology. 41 (2018) 20–29.
- [15] M. Dondi, M. Blosi, D. Gardini, C. Zanelli, *Ceramic Pigments for digital decoration inks: an overview*, CFI Ceramic Forum International. 89 (2012) E59–E64.
- [16] L. Cao, X. Fei, H. Zhao, *Environmental substitution for PbCrO<sub>4</sub> pigment with inorganic-organic hybrid pigment*, Dyes and Pigments. 142 (2017) 100–107.
- [17] *Directiva 2011/92/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 13 de diciembre de 2011 relativa a la evaluación de las repercusiones de determinados proyectos públicos y privados sobre el medio ambiente*. Diario Oficial de la Unión Europea, 26.
- [18] *Directiva 2014/52/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de abril de 2014 por la que se modifica la Directiva 2011/92/UE, relativa a la evaluación de las repercusiones de determinados proyectos públicos y privados sobre el medio ambiente*. Diario Oficial de la Unión Europea, 124.

- 
- [19] *Ley 21/2013, de 9 de diciembre, de evaluación ambiental*. BOE de 11 de diciembre de 2013.
- [20] *Reglamento (CE) n° 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo de 18 de diciembre de 2006 relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH)*. Diario Oficial de la Unión Europea, 396.
- [21] *Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, Enfoque Estratégico para la gestión de productos químicos a nivel internacional*. Textos acerca del SAICM y resoluciones de la Conferencia Internacional sobre gestión de los productos químicos, 2007.
- [22] *Inclusión de nuevas actividades relacionadas con la gestión ambientalmente racional de las nanotecnologías y los nanomateriales manufacturados y las sustancias peligrosas en el ciclo de vida de los productos eléctricos y electrónicos dentro del Plan de Acción Mundial del Enfoque estratégico*, SAICM, 2012.
- [23] J. Godt, F. Scheidig, C. Grosse-Siestrup, V. Esche, P. Brandenburg, A. Reich, D.A. Groneberg, *The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health*, *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*. 1 (2006) 1–6.
- [24] K. Shekhawat, S. Chatterjee, B. Joshi, *Chromium toxicity and its health hazards*, *International Journal of Advanced Research*. 3 (2015) 167–172.
- [25] E. Denkhaus, K. Salnikow, *Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity*, *Critical Reviews in Oncology/Hematology*. 42 (2002) 35–56.
- [26] N. Pandey, C.P. Sharma, *Effect of heavy metals  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  on growth and metabolism of cabbage*, *Plant Science*. 163 (2002) 753–758.

- [27] P. Huang, G. Li, C. Chen, H. Wang, Y. Han, S. Zhang, Y. Xiao, M. Zhang, N. Liu, J. Chu, L. Zhang, Z. Sun, *Differential toxicity of Mn<sup>2+</sup> and Mn<sup>3+</sup> to rat liver tissues: Oxidative damage, membrane fluidity and histopathological changes*, *Experimental and Toxicologic Pathology*. 64 (2012) 197–203.
- [28] *Instrumento de Ratificación del Protocolo al Convenio de 1979 sobre contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia en materia de metales pesados, hecho en Aarhus (Dinamarca) el 24 de junio de 1998*. BOE de lunes 7 de noviembre de 2011.
- [29] *Instrumento de Ratificación de 7 de junio de 1982 del Convenio sobre la contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia, hecho en Ginebra el 15 de noviembre de 1979*. BOE de 10 de marzo de 1983.
- [30] Wendusu, T. Masui, N. Imanaka, *Novel environment-friendly inorganic red pigments based on (Bi,Er,Y,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions*, *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2 (2014) 195–198.
- [31] M. Cai, S. Chen, X. Ma, J. Chen, *New environmental-friendly yellow pigments Y<sub>4-x</sub>A<sub>x</sub>MoO<sub>9+δ</sub> (A =Ta, Tb)*, *Journal of Rare Earths*. 37 (2019) 741–749.
- [32] V. de la Luz, M. Prades, H. Beltrán, E. Cordoncillo, *Environmental-friendly yellow pigment based on Tb and M (M=Ca or Ba) co-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, *Journal of the European Ceramic Society*. 33 (2013) 3359–3368.
- [33] M. Martos, B. Julián-López, E. Cordoncillo, P. Escribano, *Structural and spectroscopic study of a novel erbium titanate pink pigment prepared by sol - Gel methodology*, *Journal of Physical Chemistry B*. 112 (2008) 2319–2325.



- 
- [34] L. Stránská, P. Šulcová, M. Vlček, *Synthesis and properties of inorganic pigments based on pyrochlore compounds with different lanthanides*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 113 (2013) 127–135.
- [35] V. Sarasamma Vishnu, M. Lakshmi pathi Reddy, *Near-infrared reflecting inorganic pigments based on molybdenum and praseodymium doped yttrium cerate: Synthesis, characterization and optical properties*, Solar Energy Materials and Solar Cells. 95 (2011) 2685–2692.
- [36] G. George, V.S. Vishnu, M.L.P. Reddy, *The synthesis, characterization and optical properties of silicon and praseodymium doped  $Y_6MoO_{12}$  compounds: Environmentally benign inorganic pigments with high NIR reflectance*, Dyes and Pigments. 88 (2011) 109–115.
- [37] D. Guo, M. Xie, N. Ma, Q. Yang, Z. Luo, Y. Chu, Y. Zhang, P. Rao, *Synthesis and characterization of (Pr,Ce)- $ZrSiO_4$  ceramic pigments: The properties of the pigments and the effect of Ce*, Journal of the American Ceramic Society. 102 (2019) 2619–2628.
- [38] S. Ke, Y. Wang, Z. Pan, *Synthesis of  $Nd_2Si_2O_7$  ceramic pigment with LiCl as a mineralizer and its color property*, Dyes and Pigments. 108 (2014) 98–105.
- [39] Q. Zhang, Q. Yang, Y. Sun, H. Wang, *Low temperature synthesis of a new yellowish brown ceramic pigment based on  $FeNbO_4@ZrSiO_4$* , Ceramics International. 44 (2018) 12621–12626.
- [40] C. Molinari, S. Conte, C. Zanelli, M. Ardit, G. Cruciani, M. Dondi, *Ceramic pigments and dyes beyond the inkjet revolution: From technological requirements to constraints in colorant design*, Ceramics International. 46 (2020) 21839–21872.
- [41] M. Jovaní, M. Fortuño-Morte, H. Beltrán-Mir, E. Cordoncillo, *Environmental-friendly red-orange ceramic pigment based on Pr and Fe co-*

- doped Y<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*, Journal of the European Ceramic Society. 38 (2018) 2210–2217.
- [42] A.K. v Raj, P.P. Rao, S. Sameera, V. James, S. Divya, *Synthesis of novel nontoxic yellow pigments: Sr<sub>2</sub>Ce<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>O<sub>4</sub>*, Chemistry Letters. 43 (2014) 985–987.
- [43] J. Lv, M. Tang, R. Quan, Z. Chai, *Synthesis of solar heat-reflective ZnTiO<sub>3</sub> pigments with novel roof cooling effect*, Ceramics International. 45 (2019) 15768–15771.
- [44] Z. Mao, Z. Yang, J. Zhang, *SrTiO<sub>3</sub> as a new solar reflective pigment on the cooling property of PMMA-ceramic composites*, Ceramics International. 45 (2019) 16078–16087.
- [45] J. de O. Primo, K.W. Borth, D.C. Peron, V. de C. Teixeira, D. Galante, C. Bittencourt, F.J. Anaissi, *Synthesis of green cool pigments (Co<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O) for application in NIR radiation reflectance*, Journal of Alloys and Compounds. 780 (2019) 17–24.
- [46] S. Cerro, M. Llusar, C. Gargori, G. Monrós, *Cool and photocatalytic yellow ceramic pigments; from lead-tin to Cr doped scheelite pigments*, Ceramics International. 45 (2019) 4613–4625.
- [47] A. Synnefa, M. Santamouris, K. Apostolakis, *On the development, optical properties and thermal performance of cool colored coatings for the urban environment*, Solar Energy. 81 (2007) 488–497.
- [48] P.K. Thejus, K. V. Krishnapriya, K.G. Nishanth, *A cost-effective intense blue colour inorganic pigment for multifunctional cool roof and anticorrosive coatings*, Solar Energy Materials and Solar Cells. 219 (2021) 110778.

- 
- [49] D.F. Skripnuk, E.A. Samylovskaya, *Human Activity and the Global Temperature of the Planet*, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 180 (2018) 012021.
- [50] R. Philipona, B. Dürr, A. Ohmura, C. Ruckstuhl, *Anthropogenic greenhouse forcing and strong water vapor feedback increase temperature in Europe*, Geophysical Research Letters. 32 (2005) L19809.
- [51] X. Ma, Y. Guo, G. Shi, Y. Yu, *Numerical Simulation of Global Temperature Change during the 20th century with the IAP/LASG GOALS Model*, Advances in Atmospheric Sciences. 21 (2004) 227–235.
- [52] H.O. Pörtner, *Climate change and temperature-dependent biogeography: Oxygen limitation of thermal tolerance in animals*, Naturwissenschaften. 88 (2001) 137–146.
- [53] Y.K. Lim, M. Cai, E. Kalnay, L. Zhou, *Impact of vegetation types on surface temperature change*, Journal of Applied Meteorology and Climatology. 47 (2008) 411–424.
- [54] X. Wang, S. Piao, P. Ciais, J. Li, P. Friedlingstein, C. Koven, A. Chen, *Spring temperature change and its implication in the change of vegetation growth in North America from 1982 to 2006*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 108 (2011) 1240–1245.
- [55] H. Taha, *Heat Islands and Energy*, Encyclopedia of Energy. 3 (2004) 133–143.
- [56] M. Baneshi, S. Maruyama, A. Komiya, *The effects of using some common white pigments on thermal and aesthetic performances of pigmented coatings*, Journal of Thermal Science and Technology. 4 (2009) 131–145.

- [57] H.R. Hedayati, A.A. Sabbagh Alvani, H. Sameie, R. Salimi, S. Moosakhani, F. Tabatabaee, A. Amiri Zarandi, *Synthesis and characterization of  $Co_{1-x}Zn_xCr_{2-y}Al_yO_4$  as a near-infrared reflective color tunable nano-pigment*, *Dyes and Pigments*. 113 (2015) 588–595.
- [58] B. Huang, Y. Xiao, C. Huang, J. Chen, X. Sun, *Environment-friendly pigments based on praseodymium and terbium doped  $La_2Ce_2O_7$  with high near-infrared reflectance: Synthesis and characterization*, *Dyes and Pigments*. 147 (2017) 225–233.
- [59] S.D. Dolić, D.J. Jovanović, D. Štrbac, L.Đ. Far, M.D. Dramićanin, *Improved coloristic properties and high NIR reflectance of environment-friendly yellow pigments based on bismuth vanadate*, *Ceramics International*. 44 (2018) 22731–22737.
- [60] M.V. Orna, *The chemical origins of colors*, *Journal of Chemical Education*. 55 (1978) 478–484.
- [61] M.B. Robin, *The Color and Electronic Configurations of Prussian Blue*, *Inorganic Chemistry*. 1 (1962) 337–342.
- [62] J. Li, M.A. Subramanian, *Inorganic pigments with transition metal chromophores at trigonal bipyramidal coordination:  $Y(In,Mn)O_3$  blues and beyond*, *Journal of Solid State Chemistry*. 272 (2019) 9–20.
- [63] F. Matteucci, G. Cruciani, M. Dondi, G. Gasparotto, D.M. Tobaldi, *Crystal structure, optical properties and colouring performance of karrooite  $MgTi_2O_5$  ceramic pigments*, *Journal of Solid State Chemistry*. 180 (2007) 3196–3210.
- [64] N. Eastaugh, V. Walsh, T. Chaplin, R. Siddall, *Pigment Compendium: A Dictionary of Historical Pigments*, Taylor & Francis, London, 2007.

- [65] ASTM G173–03: *Standard tables for reference solar spectral irradiances: direct normal and hemispherical on 37 tilted surface*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.
- [66] J.A. Abbott, *Quality measurement of fruits and vegetables*, *Postharvest Biology and Technology*. 15 (1999) 207–225.
- [67] Y. Ohno, *CIE fundamentals for color measurements*, Digital Printing Technologies; IS&T's NIP16, International Conference, Vancouver, 2000.
- [68] K. McLaren, *XIII - The development of the CIE 1976 (L\*a\*b\*)*. *Uniform colour space and colour-difference formula*, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*. (1976) 338–341.
- [69] A.R. Robertson, *The CIE 1976 Color-Difference Formulae*, *Color Research & Application*. 2 (1977) 7–11.
- [70] B. Gonçalves, A.P. Silva, J. Moutinho-Pereira, E. Bacelar, E. Rosa, A.S. Meyer, *Effect of ripeness and postharvest storage on the evolution of colour and anthocyanins in cherries (Prunus avium L.)*, *Food Chemistry*. 103 (2007) 976–984.
- [71] S. Pedisić, B. Levaj, D.U. Verica, D. Škevin, M.S. Babojelić, *Color parameters and total anthocyanins of sour cherries (Prunus Cerasus L.) during ripening*, *Agriculturae Conspectus Scientificus*. 74 (2009) 259–262.
- [72] DCMA, *classification and chemical description of the mixed metal oxide inorganic coloured pigments*, 2nd ed., *Metal Oxides and Ceramic Colors Subcommittee*, Dry Color Manufacturers' Association, 1982.
- [73] W. Qin, K. Wang, Y. Zhang, *Preparation of submicron CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>@ZrSiO<sub>4</sub> inclusion pigment and its application in ink-jet printing*, *Journal of the European Ceramic Society*. 41 (2021) 7878–7885.

- [74] R.A. Eppler, *Mechanism of formation of zircon stains*, Journal of the American Ceramic Society. 53 (1970) 457–462.
- [75] R.A. Eppler, *Kinetics of formation of an iron-zircon pink color*, Journal of the American Ceramic Society. 62 (1979) 47–49.
- [76] K.-R. Pyon, B.-H. Lee, *Effect of iron content and annealing temperature on the color characteristics of Fe-ZrSiO<sub>4</sub> coral pink pigments synthesized by sol-gel method*, Journal of the Ceramic Society of Japan. 117 (2009) 258–263.
- [77] H.L. Chu, C.L. Wang, W.S. Hwang, K.C. Lee, X. Zhou, M.C. Wang, *Kinetics of phase transformation and optical property of pink coral zirconia powders*, Journal of Alloys and Compounds. 601 (2014) 307–318.
- [78] E. Zumaquero, M.J. Orts, V. Sanz, S. Mestre, *Iron zircon pigment synthesis: Proposal of a mixing index for the raw materials mixtures*, Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 56 (2017) 177–185.
- [79] G. Cappelletti, S. Ardizzone, P. Fermo, S. Gilardoni, *The influence of iron content on the promotion of the zircon structure and the optical properties of pink coral pigments*, Journal of the European Ceramic Society. 25 (2005) 911–917.
- [80] G. Herrera, N. Montoya, J. Alarcón, *Synthesis and characterization of iron-doped ZrSiO<sub>4</sub> solid solutions from gels*, Journal of the American Ceramic Society. 94 (2011) 4247–4255.
- [81] G.M. Herrera-Pérez, *Iron Doped-ZrSiO<sub>4</sub>: Structural, Microstructural and Vibrational Characterization*, Materials Research. 18 (2015) 1313–1321.
- [82] E. Carreto, C. Piña, H. Arriola, C. Barahona, N. Nava, V. Castaño, *Mössbauer study of the structure of Fe-zircon system*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 250 (2001) 453–458.

- 
- [83] M. Llusar, J. Calbo, J.A. Badenes, M.A. Tena, G. Monrós, *Synthesis of iron zircon coral by coprecipitation routes*, Journal of Materials Science. 36 (2001) 153–163.
- [84] F.J. Berry, D. Eadon, J. Holloway, L.E. Smarta, *Iron-doped zirconium silicate Part 1.-The location of iron*, Journal of Materials Chemistry. 6 (1996) 221–225.
- [85] R.D. Chi-Hang Li, R.A. Eppler, *Iron Zircon Pigments*, Ceramic Engineering and Science Proceedings. (1992) 109–118.
- [86] P. Tartaj, T. González-Carren, C.J. Serna, M. Ocan, *Iron Zircon Pigments Prepared by Pyrolysis of Aerosols*, Journal of Solid State Chemistry. 128 (1997) 102–108.
- [87] F.J. Berry, D. Eadon, J. Holloway, L.E. Smart, *Iron-doped zircon: the mechanism of formation*, Journal of Materials Science. 34 (1999) 3631–3638.
- [88] I. Gair, R. Jones, A. Airey, G. Sankar, D. Gleeson, R. Farn, *The nature of the chromophore centre in an iron zircon pigment prepared by conventional and sol-gel routes*, Qualicer. (2000) 63–65.
- [89] A.K.V. Raj, P. Prabhakar Rao, S. Sameera, S. Divya, *Pigments based on terbium-doped yttrium cerate with high NIR reflectance for cool roof and surface coating applications*, Dyes and Pigments. 122 (2015) 116–125.
- [90] A.K.V. Raj, P.P. Rao, T.S. Sreena, T.R.A. Thara, *Pigmentary colors from yellow to red in  $\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  by rare earth ion substitutions as possible high NIR reflecting pigments*, Dyes and Pigments. 160 (2019) 177–187.
- [91] D.R. Swiler, E.A. Axtell, *Rare earth manganese oxide pigments*, 2003.

- [92] P.H. Holgado, M.J. Holgado, M.S. San Román, V. Rives, *Ni-Fe mixed oxides prepared by calcination of layered double hydroxides: Potential pigments for the ceramic industry*, *Ceramics International*. 41 (2015) 8451–8460.
- [93] M. Ye, A. Han, Z. Chu, J. Che, C. Wang, *Synthesis and characterization of Mn-doped copper chromite black pigments*, *Advanced Materials Research*. 602–604 (2013) 71–75.
- [94] M. Dondi, C. Zanelli, M. Ardit, G. Cruciani, L. Mantovani, M. Tribaudino, G.B. Andreozzi, *Ni-free, black ceramic pigments based on Co - Cr - Fe - Mn spinels: A reappraisal of crystal structure, colour and technological behaviour*, *Ceramics International*. 39 (2013) 9533–9547.
- [95] O.O. Vasil'kov, O.P. Barinova, S. v. Kirsanova, N.A. Marnautov, A.B. Elfimov, *Ceramic Black Pigments Based on Chromium-Nickel Spinel  $NiCr_2O_4$* , *Glass and Ceramics*. 74 (2017) 236–239.
- [96] N. Sangwong, M. Suwan, S. Supothina, *Effect of calcination temperature and dolomite or  $Al_2O_3$  doping on properties of NIR-reflective  $CoFe_2O_4$  black pigment*, *Materials Today: Proceedings*. 17 (2019) 1595–1601.
- [97] N. Sangwong, M. Suwan, S. Supothina, *Synthesis and Optical Band Gap Study of NIR-Reflective  $CoFe_2O_4$  Black Pigments Doped with  $MgO$ ,  $CaO$  and  $Al_2O_3$* , *Chiang Mai Journal of Science*. 47 (2020) 686–699.
- [98] M. Suwan, N. Sangwong, S. Supothina, *Effect of Ni doping and synthesis temperature on the properties of NIR-reflective  $ZnFe_2O_4$  black pigments*, *Ceramics - Silikaty*. 64 (2020) 172–179.
- [99] J. Calbo, S. Sorlí, M. Llusar, M.A. Tena, G. Monrós, *Minimisation of toxicity in nickel ferrite black pigment*, *British Ceramic Transactions*. 103 (2004) 3–9.



- 
- [100] J. Calbo, M.A. Tena, G. Monrós, M. Llusar, J.A. Badenes, *Synthesis of nickel-iron spinel by non-conventional methods*, Journal of Sol-Gel Science and Technology. 38 (2006) 167–177.
- [101] D. Melo, F.T.G. Vieira, T.C.C. Costa, L.E.B. Soledade, C.A. Paskocimas, D.M.A. Melo, E. Longo, E.P. Marinho, A.G. Souza, I.M.G. Santos, *Lanthanum cobaltite black pigments with perovskite structure*, Dyes and Pigments. 98 (2013) 459–463.
- [102] R. Oka, T. Masui, *Synthesis and characterization of black pigments based on calcium manganese oxides for high near-infrared (NIR) reflectance*, RSC Advances. 6 (2016) 90952–90957.
- [103] R. Oka, S. Iwasaki, T. Masui, *Improvement of near-infrared (NIR) reflectivity and black color tone by doping  $Zn^{2+}$  into the  $Ca_2Mn_{0.85}Ti_{0.15}O_4$  structure*, RSC Advances. 9 (2019) 38822–38827.
- [104] M. Suwan, N. Sangwong, S. Supothina, *Effect of Co and Pr doping on the properties of solar-reflective  $ZnFe_2O_4$  dark pigment*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 182 (2017) 012003.
- [105] T. Fujimura, N. Sanefuji, K. Kataoka, *Near infrared-reflective black pigment and method for producing same*, 2020.
- [106] G. Monrós, S. Cerro, J.A. Badenes, M. Llusar, *Black Cool Pigments for Urban Heat Island (UHI) Control: from Cr-Hematite to Mn-Melilite*, Journal of Solar Energy Research Updates. 8 (2021) 27–44.
- [107] Y.G. Yang, J.H. Xu, B. Cai, Q.C. Wang, D.P. Xiu, Z.B. Zhao, Q.Z. Sun, S.L. Cao, *Synthesis and applications of black ceramic from recycled industrial wastes*, Advances in Applied Ceramics. 112 (2013) 146–148.

- [108] Z. Chen, Y. Du, Z. Li, D. Sun, C. Zhu, *Synthesis of black pigments containing chromium from leather sludge*, *Ceramics International*. 41 (2015) 9455–9460.
- [109] R. Zhu, G. Ma, Y. Cai, Y. Chen, T. Yang, B. Duan, Z. Xue, *Ceramic tiles with black pigment made from stainless steel plant dust: Physical properties and long-term leaching behavior of heavy metals*, *Journal of the Air and Waste Management Association*. 66 (2016) 402–411.
- [110] M. Du, Y. Du, Z. Chen, Z. Li, K. Yang, X. Lv, Y. Feng, *Synthesis and characterization of black ceramic pigments by recycling of two hazardous wastes*, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 123 (2017) 1–7.
- [111] C. Gargori, S.R. Prim, M. LLusar, M. v. Folgueras, G. Monrós, *Recycling of Cr/Ni/Cu plating wastes as black ceramic pigments*, *Materials Letters*. 218 (2018) 341–345.
- [112] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G. v Subba Rao, *Oxide pyrochlores - A review*, *Progress in Solid State Chemistry*. 15 (1983) 55–143.
- [113] A.F. Fuentes, S.M. Montemayor, M. Maczka, M. Lang, R.C. Ewing, U. Amador, *A Critical Review of Existing Criteria for the Prediction of Pyrochlore Formation and Stability*, *Inorganic Chemistry*. 57 (2018) 12093–12105.
- [114] Z. Zhang, S.C. Middleburgh, M. de Los Reyes, G.R. Lumpkin, B.J. Kennedy, P.E.R. Blanchard, E. Reynolds, L.Y. Jang, *Gradual structural evolution from pyrochlore to defect-fluorite in  $Y_2Sn_{2-x}Zr_xO_7$ : Average vs local structure*, *Journal of Physical Chemistry C*. 117 (2013) 26740–26749.
- [115] D. Pravarthana, O.I. Lebedev, A. David, A. Fouchet, M. Trassin, G.S. Rohrer, P.A. Salvador, W. Prellier, *Metastable monoclinic [110] layered*

- perovskite Dy<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> thin films for ferroelectric applications*, RSC Advances. 9 (2019) 19895–19904.
- [116] S.K. Gupta, M. Abdou, J.P. Zuniga, P.S. Ghosh, E. Molina, B. Xu, M. Chipara, Y. Mao, *Roles of oxygen vacancies and pH induced size changes on photo- and radioluminescence of undoped and Eu<sup>3+</sup>-doped La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanoparticles*, Journal of Luminescence. 209 (2019) 302–315.
- [117] K. Wahid, M. Pokhrel, Y. Mao, *Structural, photoluminescence and radioluminescence properties of Eu<sup>3+</sup> doped La<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanoparticles*, Journal of Solid State Chemistry. 245 (2017) 89–97.
- [118] G.M. Mustafa, M. Saleem, S. Atiq, S. Riaz, S.A. Siddiqi, S. Naseem, *Structural tuning of dielectric properties of Ce-substituted Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*, Journal of Saudi Chemical Society. 23 (2019) 397–406.
- [119] Z. Gao, Y. Liu, C. Lu, Y. Xia, L. Fang, Y. Ma, Q. He, D. He, S. Yang, *Phase transition of Eu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> under high pressure and a new ferroelectric phase with perovskite-like layered structure*, Journal of the American Ceramic Society. 101 (2018) 2571–2577.
- [120] F. Zhong, L. Shi, J. Zhao, G. Cai, Y. Zheng, Y. Xiao, Y. Zheng, L. Jiang, *Pyrochlore Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>7+δ</sub> (M = Al, Ga, In) solid-state electrolytes: Defect-mediated oxygen hopping pathways and enhanced NO<sub>2</sub> sensing properties*, Sensors and Actuators B: Chemical. 270 (2018) 130–139.
- [121] R. Sibille, N. Gauthier, H. Yan, M. Ciomaga Hatnean, J. Ollivier, B. Winn, U. Filges, G. Balakrishnan, M. Kenzelmann, N. Shannon, T. Fennell, *Experimental signatures of emergent quantum electrodynamics in Pr<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*, Nature Physics. 14 (2018) 711–715.
- [122] L. Ai, Z. Wang, Y. Gao, C. Cui, B. Wang, W. Liu, L. Wang, *Effect of surface and bulk palladium doping on the catalytic activity of La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*

- pyrochlore oxides for diesel soot oxidation*, Journal of Materials Science. 54 (2019) 4495–4510.
- [123] S. Zinatloo-Ajabshir, M.S. Morassaei, M. Salavati-Niasari, *Nd<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanostructures as highly efficient visible light photocatalyst: Green synthesis using pomegranate juice and characterization*, Journal of Cleaner Production. 198 (2018) 11–18.
- [124] M. Martos, B. Julián-López, E. Cordoncillo, P. Escribano, *Structural and spectroscopic study of a new pink chromium-free Er<sub>2</sub>(Ti,Zr)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Ceramic Pigment*, Journal of the American Ceramic Society. 92 (2009) 2987–2992.
- [125] C. Gargori, R. Galindo, S. Cerro, A. García, M. Llusar, G. Monrós, *Synthesis of a new Ca<sub>x</sub>Y<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>Sn<sub>2-x</sub>O<sub>7</sub> yellow pigment*, Physics Procedia. 8 (2010) 84–87.
- [126] L. Stránská, P. Šulcová, J. Mouchová, *Study of ceramic pigments based on Er<sub>2</sub>Ce<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>7</sub>*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 109 (2012) 643–648.
- [127] K. Těšitelová, P. Šulcová, *Synthesis and study of Bi<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> as inorganic pigment*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 125 (2016) 1047–1052.
- [128] M. Jovaní, A. Sanz, H. Beltrán-Mir, E. Cordoncillo, *New red-shade environmental-friendly multifunctional pigment based on Tb and Fe doped Y<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> for ceramic applications and cool roof coatings*, Dyes and Pigments. 133 (2016) 33–40.
- [129] Davidson M W, *Photomicrography in the Geological Sciences*, Journal of Geological Education. 39 (1991) 403.
- [130] I. Kuzmanovski, S. Aleksovska, *Optimization of artificial neural networks for prediction of the unit cell parameters in orthorhombic perovskites*.

- 
- Comparison with multiple linear regression*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 67 (2003) 167–174.
- [131] B.J. Kennedy, C.J. Howard, A.K. Prodjosantoso, B.C. Chakoumakos, *Neutron powder diffraction study of the rhombohedral to cubic phase transition in the series  $La_{1-x}Pr_xAlO_3$* , Applied Physics A: Materials Science and Processing. 74 (2002) S1660–S1663.
- [132] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Chemical structures and performance of perovskite oxides*, Chemical Reviews. 101 (2001) 1981–2017.
- [133] J. Saha, Y.M. Jana, G.D. Mukherjee, R. Mondal, S. Kumar, H.C. Gupta, *Structure, Mössbauer spectroscopy and vibration phonon spectra in valence-bond force-field model approach for distorted perovskites  $AFeO_3$  ( $A = La, Y$ )*, Materials Chemistry and Physics. 240 (2020) 122286.
- [134] A. Kumar, A.S. Verma, S.R. Bhardwaj, *Prediction of formability in perovskite-type oxides*, The Open Applied Physics Journal. 1 (2008) 11–19.
- [135] M. Johnsson, P. Lemmens, *Crystallography and chemistry of perovskites*, Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials, 2007.
- [136] R.D. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Crystallographica. A32 (1976) 751.
- [137] N. Raengthon, C. McCue, D.P. Cann, *Relationship between tolerance factor and temperature coefficient of permittivity of temperature-stable high permittivity  $BaTiO_3$ - $Bi(Me)O_3$  compounds*, Journal of Advanced Dielectrics. 6 (2016) 1650002.
- [138] M.T. Sebastian, *Dielectric Materials for Wireless Communication*, Elsevier, 2008.

- [139] S. Hosokawa, Y. Masuda, T. Nishimura, K. Wada, R. Abe, M. Inoue, *Catalytic properties of Mn-Modified hexagonal YbFeO<sub>3</sub>: Noble-metal-free combustion catalysts*, Chemistry Letters. 43 (2014) 874–876.
- [140] S. Hosokawa, S. Matsumoto, K. Onishi, H. Asakura, K. Teramura, T. Tanaka, *CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> oxidation over platinum-group metal (PGM) catalysts supported on Mn-modified hexagonal YbFeO<sub>3</sub>*, Catalysis Today. 332 (2019) 183–188.
- [141] Y. Chen, D. Wang, H. Qin, H. Zhang, Z. Zhang, G. Zhou, C. Gao, J. Hu, *CO<sub>2</sub> sensing properties and mechanism of PrFeO<sub>3</sub> and NdFeO<sub>3</sub> thick film sensor*, Journal of Rare Earths. 37 (2019) 80–87.
- [142] L. Liu, A. Han, M. Ye, M. Zhao, *Synthesis and characterization of Al<sup>3+</sup> doped LaFeO<sub>3</sub> compounds: A novel inorganic pigments with high near-infrared reflectance*, Solar Energy Materials and Solar Cells. 132 (2015) 377–384.
- [143] J. Luxová, P. Šulcová, *The effect of partial substitution of Bi on colour properties and thermal stability of Bi<sub>x</sub>Pr<sub>1-x</sub>FeO<sub>3</sub> pigments*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 138 (2019) 4303–4312.
- [144] J.D. Cunha, D.M.A. Melo, A.E. Martinelli, M.A.F. Melo, I. Maia, S.D. Cunha, *Ceramic pigment obtained by polymeric precursors*, Dyes and Pigments. 65 (2005) 11–14.
- [145] Z. Dohnalová, P. Sulcová, M. Trojan, *Synthesis and Characterization of LnFeO<sub>3</sub> Pigments*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 91 (2008) 559–563.
- [146] P.C. Piña, R. Buentello, H. Arriola, E.N. Nava, *Mössbauer spectroscopy of lanthanum and holmium ferrites*, Hyperfine Interactions. 185 (2008) 173–177.

- [147] C. Piña, H. Arriola, N. Nava, *Mössbauer study of iron perovskites of Er, Sm and Nd*, Journal of Physics: Conference Series. 217 (2010) 012036.
- [148] J. Luxová, P. Šulcová, M. Trojan, *Influence of firing temperature on the color properties of orthoferrite PrFeO<sub>3</sub>*, Thermochemica Acta. 579 (2014) 80–85.
- [149] O. Opuchovic, G. Kreiza, J. Senvaitiene, K. Kazlauskas, A. Beganskiene, A. Kareiva, *Sol-gel synthesis, characterization and application of selected sub-microsized lanthanide (Ce, Pr, Nd, Tb) ferrites*, Dyes and Pigments. 118 (2015) 176–182.
- [150] L. Yuan, A. Han, M. Ye, X. Chen, L. Yao, C. Ding, *Synthesis and characterization of environmentally benign inorganic pigments with high NIR reflectance: Lanthanum-doped BiFeO<sub>3</sub>*, Dyes and Pigments. 148 (2018) 137–146.
- [151] N. Zhou, S. Sha, Y. Zhang, S. Li, S. Xu, J. Luan, *Coprecipitation synthesis of a green Co-doped wurtzite structure high near-infrared reflective pigments using ammonia as precipitant*, Journal of Alloys and Compounds. 820 (2020) 153183.
- [152] Y. Wu, X. Wang, *Preparation and characterization of single-phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-powders by Pechini sol-gel method*, Materials Letters. 65 (2011) 2062–2065.
- [153] V.S. Benitha, K. Jeyasubramanian, R. Mala, G.S. Hikku, R. Rajesh Kumar, *New sol-gel synthesis of NiO antibacterial nano-pigment and its application as healthcare coating*, Journal of Coatings Technology and Research. 16 (2019) 59–70.
- [154] Z. Chen, E. Shi, W. Li, Y. Zheng, W. Zhong, *Hydrothermal synthesis and optical property of nano-sized CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigment*, Materials Letters. 55 (2002) 281–284.

- [155] X. Li, Y. Wang, Z. Pan, *Effects of solution pH value and mineralizer on formation and color property of holmium molybdate pigment via co-precipitation and sintering*, *Ceramics International*. 47 (2021) 5677–5689.
- [156] W.H. Zhong, *Nanoscience and nanomaterials: synthesis, manufacturing and industry impacts*, DEStech Publications, Inc., 2012.
- [157] I.M. Kolthoff, *Theory of coprecipitation. The formation and properties of crystalline precipitates*, *The Journal of Physical Chemistry*. 36 (1932) 860–881.
- [158] G. Monrós, M. Llusar, J.A. Badenes, *Química Inorgánica del Estado Sólido*, Psylicom Editorial, Castelló, 2014.
- [159] A. V. Shlyakhtina, J.C.C. Abrantes, E. Gomes, A.N. Shchegolikhin, G.A. Vorobieva, K.I. Maslakov, A. V. Knotko, L.G. Shcherbakova, *Effect of  $Pr^{3+}/Pr^{4+}$  ratio on the oxygen ion transport and thermomechanical properties of the pyrochlore and fluorite phases in the  $ZrO_2$ – $Pr_2O_3$  system*, *International Journal of Hydrogen Energy*. 41 (2016) 9982–9992.
- [160] R. Oka, T. Tsukimori, H. Inoue, T. Masui, *Perovskite-type  $ALnO_3$  ( $A = Ca, Sr, Ba; Ln = Ce, Pr, Tb$ ) oxides as environmentally friendly yellow pigments*, *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 125 (2017) 652–656.
- [161] T. Chen, J. Zha, X. Zhang, X. Hu, W. Jiang, Z. Xie, W. Jiang, *Synthesis and characterization of  $Pr_xZr_{1-x}SiO_4$  ( $x = 0$ – $0.08$ ) yellow pigments via non-hydrolytic sol-gel method*, *Journal of the European Ceramic Society*. 38 (2018) 4568–4575.
- [162] B.J. Wuensch, K.W. Eberman, C. Heremans, E.M. Ku, P. Onnerud, E.M.E. Yeo, S.M. Haile, J.K. Stalick, J.D. Jorgensen, *Connection between oxygen-ion conductivity of pyrochlore fuel-cell materials and structural change with composition and temperature*, *Solid State Ionics*, 129 (2000) 111–133.



- [163] M. De Los Reyes, K.R. Whittle, Z. Zhang, S.E. Ashbrook, M.R. Mitchell, L.Y. Jang, G.R. Lumpkin, *The pyrochlore to defect fluorite phase transition in  $Y_2Sn_{2-x}Zr_xO_7$* , RSC Advances. 3 (2013) 5090–5099.
- [164] F. Zhong, L. Shi, J. Zhao, G. Cai, Y. Zheng, Y. Xiao, J. Long, *Ce incorporated pyrochlore  $Pr_2Zr_2O_7$  solid electrolytes for enhanced mild-temperature  $NO_2$  sensing*, Ceramics International. 43 (2017) 11799–11806.
- [165] K. Vasundhara, S.N. Achary, A.K. Tyagi, *Structure, thermal and electrical properties of calcium doped pyrochlore type praseodymium zirconate*, International Journal of Hydrogen Energy. 40 (2015) 4252–4262.
- [166] K. Sultan, M. Ikram, K. Asokan, *Structural, optical and dielectric study of Mn doped  $PrFeO_3$  ceramics*, Vacuum. 99 (2014) 251–258.
- [167] M. Dondi, F. Matteucci, G. Cruciani, G. Gasparotto, D.M. Tobaldi, *Pseudobrookite ceramic pigments: Crystal structural, optical and technological properties*, Solid State Sciences. 9 (2007) 362–369.
- [168] L.S. Kumari, P.P. Rao, P. Koshy, *Red pigments based on  $CeO_2-MO_2-Pr_6O_{11}$  ( $M=Zr$  and  $Sn$ ): Solid solutions for the coloration of plastics*, Journal of the American Ceramic Society. 93 (2010) 1402–1408.
- [169] C. Gargori, S. Cerro, R. Galindo, A. García, M. Llusar, G. Monrós, *Iron and chromium doped perovskite ( $CaMO_3$   $M = Ti, Zr$ ) ceramic pigments, effect of mineralizer*, Ceramics International. 38 (2012) 4453–4460.
- [170] S. Mahamuda, K. Swapna, A. Srinivasa Rao, T. Sasikala, L. Rama Moorthy, *Reddish-orange emission from  $Pr^{3+}$  doped zinc alumino bismuth borate glasses*, Physica B: Condensed Matter. 428 (2013) 36–42.
- [171] P. Boutinaud, R. Mahiou, E. Cavalli, M. Bettinelli, *Red luminescence induced by intervalence charge transfer in  $Pr^{3+}$ -doped compounds*, Journal of Luminescence. 122–123 (2007) 430–433.

- [172] R. Chen, D. Chen, *Synthesis by microwave-assisted and luminescence properties of  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  phosphor*, Journal of Alloys and Compounds. 476 (2009) 671–674.
- [173] S. Tian, B. Liu, L. Zhao, Z. Liu, X. Fan, L. Yang, Q. Min, H. Zhang, X. Yu, J. Qiu, X. Xu, *Red photo-stimulated luminescence from deep traps of  $\text{BaZrGe}_3\text{O}_9:\text{Pr}^{3+}$  for optical imaging application*, Journal of Alloys and Compounds. 800 (2019) 224–230.
- [174] A. Mekki, K.A. Ziq, D. Holland, C.F. Mcconville, *Magnetic properties of praseodymium ions in  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Pr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 260 (2003) 60–69.
- [175] A. Mekki, D. Holland, C.F. McConville, M. Salim, *An XPS study of iron sodium silicate glass surfaces*, Journal of Non-Crystalline Solids. 208 (1996) 267–276.
- [176] A. Mekki, M. Salim, *XPS study of transition metal doped silicate glasses*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 101 (1999) 227–232.
- [177] Y.Q. Jia, *Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions*, Journal of Solid State Chemistry. 95 (1991) 184–187.
- [178] M.C. Weber, M. Guennou, H.J. Zhao, J. Íñiguez, R. Vilarinho, A. Almeida, J.A. Moreira, J. Kreisel, *Raman spectroscopy of rare-earth orthoferrites  $R\text{FeO}_3$  ( $R = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ )*, Physical Review B. 94 (2016) 214103.
- [179] F. Zaza, V. Pallozzi, E. Serra, M. Pasquali, *Combustion synthesis of  $\text{LaFeO}_3$  sensing nanomaterial*, AIP Conference Proceedings. 020003 (2015) 1–11.
- [180] M. Hepting, *Ordering Phenomena in Rare-Earth Nickelate Heterostructures*, Springer, 2017.

- 
- [181] W. Wang, W. Sun, G. Zhang, Z. Cheng, Y. Wang, *Magnetic domain-wall induced ferroelectric polarization in rare-earth orthoferrites  $AFeO_3$  ( $A = Lu, Y, Gd$ ): First-principles calculations*, Journal of Materials Chemistry C. 7 (2019) 10059–10065.
- [182] S. Gupta, R. Medwal, S.P. Pavunny, D. Sanchez, R.S. Katiyar, *Temperature dependent Raman scattering and electronic transitions in rare earth  $SmFeO_3$* , Ceramics International. 44 (2018) 4198–4203.
- [183] F. Ahmad Mir, M. Ikram, R. Kumar, *Temperature-dependent Raman study of  $PrFeO_3$  thin film*, Journal of Raman Spectroscopy. 42 (2011) 201–208.
- [184] M.K. Singh, H.M. Jang, H.C. Gupta, R.S. Katiyar, *Polarized Raman scattering and lattice eigenmodes of antiferromagnetic  $NdFeO_3$* , Journal of Raman Spectroscopy. 39 (2008) 842–848.
- [185] A. Ruffo, M.C. Mozzati, B. Albin, P. Galinetto, M. Bini, *Role of non-magnetic dopants ( $Ca, Mg$ ) in  $GdFeO_3$  perovskite nanoparticles obtained by different synthetic methods: structural, morphological and magnetic properties*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 31 (2020) 18263–18277.
- [186] S. S. K. Reddy, N. Raju, C. G. Reddy, P. Y. Reddy, K. R. Reddy, S.M. Gupta, V. R. Reddy, *Study of Mn doped multiferroic  $DyFeO_3$  ceramics*, Ceramics International. 43 (2017) 6148–6155.
- [187] T. Yamashita, P. Hayes, *Analysis of XPS spectra of  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  ions in oxide materials*, Applied Surface Science. 254 (2008) 2441–2449.
- [188] Y. Li, Y. Ma, W. Liu, Z. Wang, H. Liu, X. Wang, H. Wei, S. Zeng, N. Yi, G.J. Cheng, *A promising inorganic  $YFeO_3$  pigments with high near-infrared reflectance and infrared emission*, Solar Energy. 226 (2021) 180–191.

- [189] A.S. Teja, P.Y. Koh, *Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles*, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 55 (2009) 22–45.
- [190] J. Mazo-Zuluaga, J. Restrepo, F. Muñoz, J. Mejía-López, *Surface anisotropy, hysteretic, and magnetic properties of magnetite nanoparticles: A simulation study*, Journal of Applied Physics, 105 (2009) 123907.
- [191] S. Jose, D. Joshy, S.B. Narendranath, P. Periyat, *Recent advances in infrared reflective inorganic pigments*, Solar Energy Materials and Solar Cells. 194 (2019) 7–27.
- [192] A.R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Wiley, Chichester, 2014.
- [193] V. Esteve Cano, *El método de Rietveld*, Publicacions de la Universitat Jaume I, Castelló de la Plana, 2014.
- [194] A. le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, *Ab-initio structure determination of  $LiSbWO_6$  by X-ray powder diffraction*, Materials Research Bulletin, 23 (1988) 447-452.
- [195] W. Zhou, R.P. Apkarian, Z. Lin Wang, D. Joy, *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy*, Scanning microscopy for nanotechnology, Springer, New York, 2006.
- [196] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2011.
- [197] E.M.S. Frame, G.M. Frame, J.W. Robinson, *Undergraduate instrumental analysis*, CRC Press, New York, 2005.

# ***ANEXOS***



## ANEXO I: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### AI.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es muy útil para conocer la estructura de los sólidos cristalinos. De los diferentes fenómenos que tienen lugar cuando los rayos X interactúan con la materia, esta técnica se basa en el fenómeno de dispersión que consiste en la recepción seguida de la reemisión de los rayos por la materia dispersora. En un sólido cristalino, los electrones de los átomos que están en posiciones ordenadas pueden difractar los rayos X porque los cristales que forman el sólido, con sus estructuras que se repiten regularmente en el espacio, son capaces de difractar radiación de longitud de onda similar a la separación interatómica de  $\approx 1 \text{ \AA}$  [158].

Cuando se produce la DRX, como los rayos incidentes son reemitidos no solo por la superficie del cristal sino también por su interior, las ondas electromagnéticas reemitidas deben interferir entre sí constructivamente, por lo que se debe satisfacer la Ley de Bragg (ecuación AI.1) [192]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (\text{AI.1})$$

donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X,  $d$  la distancia interplanar del cristal y  $\theta$  el ángulo de difracción conocido como ángulo de Bragg. Debido a que los rayos reemitidos en el interior del cristal tienen que viajar más que los reemitidos en la superficie, para que se produzca la DRX, la diferencia de camino recorrido por las ondas dispersadas por los distintos planos paralelos de un cristal debe de ser múltiplo entero de la  $\lambda$  utilizada. En particular, una muestra en polvo finamente dividido contiene pequeños cristales orientados al azar, por lo que contiene miles de planos, pero únicamente la familia de planos cuyo espaciado  $d$  obedezca la ley de Bragg para ese ángulo de difracción, contribuirá a la generación de una señal en el difractograma de rayos X.

Como resultado, cada familia de planos de una muestra cristalina presenta el máximo de difracción a un determinado ángulo  $2\theta$ ; la representación de todos estos máximos, recogidos al variar el ángulo  $\theta$  de incidencia, proporciona el difractograma de rayos X de la muestra que es específico para cada estructura cristalina (huella dactilar) y permite su identificación.

Los difractogramas de rayos X para los pigmentos que se desarrollan en el *Capítulo 3* de la presente Tesis Doctoral se han obtenido con un difractómetro de polvo D4 Endeavor, Bruker-AXS con radiación  $\text{CuK}\alpha$ ; los datos se recogieron a temperatura ambiente entre  $10^\circ 2\theta$  y  $70^\circ 2\theta$ , con un paso de  $0.05^\circ 2\theta$  y con un tiempo de recogida de los impulsos de 4 s. En cambio, los difractogramas de rayos X para los compuestos que se describen en el *Capítulo 4* y *Capítulo 5* se han obtenido con un difractómetro de polvo D8 Advance, Bruker-AXS con radiación  $\text{CuK}\alpha$ ; los datos se recogieron a temperatura ambiente entre  $15^\circ 2\theta$  y  $90^\circ 2\theta$ , con un paso de  $0.015^\circ 2\theta$  y con un tiempo de recogida de los impulsos de 0.4 s.

### AI.1.1 Método de Rietveld

El método de refinamiento de Rietveld es una herramienta para obtener información estructural y microestructural y, para el análisis de fases a partir de difractogramas de rayos X en polvo. Este método se basa en el análisis del perfil completo del difractograma de difracción obtenido como un conjunto de número de cuentas,  $y_i$ , para cada posición angular  $2\theta_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) y, toda la información contenida en el difractograma se parametriza en un modelo que se trata de ajustar de forma que la diferencia entre los datos experimentales y los calculados con el modelo difieran lo mínimo posible.

El método de Rietveld minimiza la función residual que viene dada por la ecuación AI.2 [193]:

$$\rho = \sum_1^N w_i [y_i - y_{ic}]^2 \quad (\text{AI.2})$$



donde  $N$  = número total de posiciones  $^{\circ}2\theta_i$ ;  $w_i$  = factor de peso;  $y_i$  = número de cuentas experimentales para cada ángulo  $^{\circ}2\theta_i$ ;  $y_{ic}$  = número de cuentas calculadas para cada ángulo  $^{\circ}2\theta_i$  a partir de la ecuación AI.3.

$$y_{ic} = S \sum_k^K L_k |F_k|^2 \Omega(^{\circ}2\theta_i - ^{\circ}2\theta_k) T_k P_k + y_{ib} \quad (\text{AI.3})$$

donde  $K$  = número de reflexiones que contribuyen a la observación  $y_i$  en una posición  $^{\circ}2\theta_i$ ;  $S$  = factor de escala;  $L_k$  = factores de Lorentz, polarización y multiplicidad de la reflexión  $k$ ;  $F_k$  = factor de estructura;  $\Omega$  = función de perfil de la reflexión  $k$ ,  $T_k$  = factor de transmisión;  $P_k$  = función de orientación preferente de la muestra;  $y_{ib}$  = intensidad del fondo continuo en la posición  $^{\circ}2\theta_i$ .

Los difractogramas de rayos X de los pigmentos en polvo sintetizados, que presentaron fase única, del *Capítulo 5* se refinaron utilizando el método de Rietveld por medio del software FullProf. Se utilizó una función Pseudo-Voight para simular la forma del pico y una función polinomial de sexto grado para modelar el fondo.

### AI.1.2 Método Le Bail

El método de refinamiento de Le Bail [194] mantiene un factor estructural constante por lo que no se requieren ni se refinan las posiciones atómicas. Este hecho es interesante cuando existe controversia sobre el sitio de la ocupación por el(los) dopante(s).

Los difractogramas de rayos X de los pigmentos en polvo sintetizados, que presentaron fase única, del *Capítulo 5* se refinaron utilizando el método Le Bail por medio del software Expo2014. Se utilizó una función de Pearson VII para simular la forma del pico y el fondo se modeló mediante polinomios de Chebyshev.

## **AI.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX)**

La microscopia electrónica de barrido (MEB) junto con el análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX), permiten obtener información local sobre las características microestructurales (morfología externa y tamaño de partícula) y composicionales del sólido a estudiar. De hecho, también se pueden llegar a identificar fases cristalinas que se encuentran en pequeña proporción en dicho sólido y, por tanto, no se detectan por DRX.

Dos grandes ventajas del microscopio electrónico de barrido son el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen. Una característica importante de cualquier imagen obtenida por MEB es su apariencia tridimensional; el sistema de formación de la misma está basado en el sistema óptico de reflexión: un haz de electrones ilumina frontalmente el sólido y, tras la interacción de estos con la superficie de la muestra, los electrones reflejados se recogen en detectores y se obtiene una imagen que refleja las características superficiales del sólido estudiado. La interacción de los electrones incidentes con la muestra produce diversos efectos [195]:

- Emisión de electrones secundarios por la muestra en procesos inelásticos de ionización debido a la colisión del haz incidente. Estos electrones, de muy baja energía (por debajo de 5 eV) vuelven a ser absorbidos por átomos adyacentes pudiendo escapar del sólido, únicamente, los electrones secundarios generados cerca de la superficie. Las imágenes formadas por electrones secundarios muestran las características de la superficie de la muestra y proporcionan información morfológica y topográfica de elevada resolución.
- Una fracción de los electrones del haz incidente puede abandonar la muestra como electrones retrodispersados; un electrón del haz incidente choca con el núcleo de un átomo de la muestra y es repelido en sentido contrario fuera de la muestra. La intensidad de este efecto varía proporcionalmente con el número atómico promedio de la muestra, pues elementos más pesados

producirán más electrones retrodispersados. Así, se obtiene un mapa con información sobre la composición superficial de la muestra.

- Cuando el haz de electrones interacciona inelásticamente con la muestra se produce una emisión de radiaciones de varios tipos, como la de fotones de rayos X, con energía y longitud de onda característicos de los elementos que forman la muestra. La energía de los electrones incidentes es cedida a los átomos de la muestra y electrones de las capas más internas de la misma pasan a estados excitados. Para volver a su estado fundamental, electrones de las capas más externas pasan a ocupar el hueco de la capa más interna, emitiendo, entre otros, fotones de rayos X. De modo que mediante EDX, se obtiene información sobre la composición de la muestra y puede analizar semicuantitativamente.

Las imágenes de SEM y los análisis de EDX que se muestran en la presente Tesis Doctoral se han realizado en un microscopio electrónico de barrido de JEOL, modelo 7001F, equipado con un espectrómetro de EDX junto con paquete INCA 350 de Oxford, empleando un voltaje de aceleración de 15 kV. Para analizar las muestras, los polvos se depositaron sobre adhesivos de carbono (previamente adheridos a la superficie de portamuestras de aluminio) y se recubrieron con platino.

### AI.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural sobre casi cualquier material. Esta técnica de caracterización se basa en examinar la luz dispersada inelásticamente por el material al incidir sobre él luz monocromática. En la dispersión de la luz, la mayor parte de los fotones dispersados no sufren ningún cambio en su frecuencia porque la luz ni toma ni cede energía al sistema material (dispersiones elásticas de Rayleigh), pero una pequeña cantidad de fotones sí que intercambia energía con la muestra durante la colisión (dispersiones inelásticas que caracterizan al efecto Raman) [196,197]. En particular, se pueden producir dos tipos de dispersiones Raman: habitualmente, se produce una transición de energía del fotón a un átomo, por lo que el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, se trata de dispersiones Raman *Stokes*, pero si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se trata de dispersiones Raman anti-*Stokes*.

Como en esta técnica de caracterización únicamente se observa la porción de luz que se dispersa inelásticamente, es decir, que experimenta cambios de frecuencia característicos del material estudiado (dispersiones *Stokes* y anti-*Stokes*), en la espectroscopia Raman, las líneas de los espectros Raman son muy débiles porque únicamente un 0.001 % de la radiación incidente se dispersa y, de ésta, sólo 1 % es radiación Raman. Asimismo, la regla de selección global para la espectroscopia Raman dicta que el efecto Raman únicamente puede tener lugar cuando la polarizabilidad cambia durante una rotación o una vibración.

En la presente Tesis Doctoral, los espectros Raman para cada serie de pigmentos se obtuvieron a temperatura ambiente con dos espectrómetros diferentes: un espectrómetro Jobin-Ivon LabRam HR 800 con un detector CCD refrigerado a  $-70$  °C y acoplado a un microscopio confocal Olympus BXFM, empleando un láser de 532 nm como fuente de excitación (*Capítulo 3*) y, un sistema modular Raman de la compañía WITec GmbH, basado en un microscopio confocal vertical automático, modelo alpha300 apyron, con un detector de ultra-alta eficiencia EMCCD refrigerado a  $-60$  °C, empleando un láser de 532 nm como fuente de excitación (*Capítulo 4* y *Capítulo 5*).

## AI.4 Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es un fenómeno óptico que consiste en la emisión de luz como resultado de la absorción de fotones y tiene lugar cuando se hace incidir radiación laser sobre un material fotoluminiscente. La energía absorbida durante el estímulo promueve transiciones electrónicas a estados energéticos superiores (estados excitados) y, cuando el electrón pasa de un estado excitado a un estado de menor energía, se produce la emisión de luz. Cabe señalar que la relajación a un estado de menor energía puede producirse a través de procesos no radiativos, o mediante la emisión de fotones en forma de fluorescencia o de fosforescencia [197].

- Fluorescencia. Proceso mecano-cuántico de espín permitido que implica una transición entre dos estados de la misma multiplicidad. Este proceso se produce rápidamente, por lo que su tiempo de vida medio es corto del orden de  $10^{-9}$  s a  $10^{-7}$  s.
- Fosforescencia. Proceso de espín formalmente prohibido una transición entre dos estados de diferente multiplicidad. El tiempo de vida medio es de  $10^{-5}$  s a  $10^3$  s. Un material se considera fosforescente cuando emite luz una vez se ha interrumpido la excitación.

Con el fin de maximizar la población de especies que pueden alcanzar el estado excitado, previamente a la excitación de estas, se debe de realizar un espectro de excitación que se obtiene midiendo la intensidad luminiscente a una longitud de onda fija, mientras se varia la longitud de onda de excitación. En cambio, los espectros de emisión se obtienen a una longitud de onda de excitación correspondiente al máximo del espectro de excitación, mientras se registra la intensidad de emisión en función de la longitud de onda.

Los espectros de emisión y excitación mostrados en el *Capítulo 3* de esta Tesis Doctoral se llevaron a cabo a temperatura ambiente con un espectrómetro de Fluorescencia Varian Cary Eclipse.

## AI.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica analítica de superficie que proporciona información, tanto cualitativa como cuantitativa, de todos los elementos presentes en la muestra (excepto del H y del He). Con ella se conoce la química, la estructura electrónica, la organización y la morfología de la superficie de un material, con una profundidad máxima de análisis de hasta 10 nm. Así, se puede emplear para determinar la composición superficial elemental aproximada, los elementos que conforman el sólido o su estado de oxidación.

La técnica de XPS se basa en la interacción entre la materia y los fotones, concretamente, en el efecto fotoeléctrico: un fotón de rayos X, con una energía superior a la de ligadura de los electrones de los átomos, interacciona con un electrón de un orbital atómico del sólido, produciéndose una transferencia total de energía del fotón al electrón y, de este modo, se emiten fotoelectrones.

En concreto, la energía de un fotón incidente ( $h\nu$ ) puede expresarse como la suma de la energía de ligadura o de enlace ( $E_L$ ) que varía según el átomo y su estado inicial y final, la energía para pasar desde el estado de Fermi al vacío ( $\Phi$ ) y, la energía cinética que obtiene el electrón ( $E_C$ ) [196]. Pero la información que se recoge experimentalmente en el espectrómetro, presenta una ligera variación en la distribución de los valores de energía, de manera que el balance de energía cinética medida ( $E_{C\ med}$ ), que se recoge en la ecuación AI.4, es función de la energía del fotón, la  $E_L$  y, de la función de trabajo del espectrómetro ( $W_{espec}$ ).

$$E_{C\ med} = h\nu - E_L - W_{espec} \quad (\text{AI.4})$$

En este trabajo, los espectros de XPS se obtuvieron con un espectrómetro K-Alpha de Thermo-Scientific totalmente automatizado, empleando radiación Al-K $_{\alpha}$  (1486.6 eV) como fuente de rayos X monocromática y un analizador hemisférico con doble foco de 180° que operó a energía constante con energías de paso de 200 eV para medir toda la banda de energía y de 50 eV para medir elementos en particular.

## **AI.6 Espectroscopia UV-Visible-NIR (UV-Vis-NIR)**

Los fundamentos teóricos en los que se basa la espectroscopia UV-Visible-NIR de absorbancia y de reflectancia se han indicado en la introducción de la presente Tesis Doctoral (apartado 1.2.1.1 y apartado 1.2.1.2, respectivamente) debido a que es un aspecto esencial a determinar en los pigmentos inorgánicos.

Los diferentes espectros de absorbancia y reflectancia se han obtenido con un espectrómetro CARY 500 SCAN VARIAN para las muestras del *Capítulo 3*. En cambio, para la caracterización óptica de los pigmentos del *Capítulo 4* y *Capítulo 5* se ha utilizado un espectrómetro Jasco V670, mediante el cual además de adquirir los espectros de absorbancia y reflectancia, se ha obtenido la reflectancia solar.

## **AI.7 Medidas colorimétricas**

Los fundamentos teóricos en los que se basan las medidas colorimétricas se han indicado en la introducción de la presente Tesis Doctoral (apartado 1.2.1.3) debido a que es una propiedad fundamental a determinar en los pigmentos inorgánicos.

Las coordenadas cromáticas del espacio de color  $CIEL^*a^*b^*$  y  $CIEL^*C^*H^\circ$ , tanto para los pigmentos sintetizados en polvo como para los diferentes medios en los que se han aplicado, se han determinado con un espectrofotómetro portátil Konica Minolta CM-2300d que emplea iluminante D65 y tiene un área de medición de 8 mm.

## **AI.8 Análisis simultáneo de la termogravimetría (TG) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

El análisis térmico se basa en la medida de las propiedades químicas o físicas de un material en función de la temperatura. Se trata de un conjunto de técnicas para estudiar como varían las propiedades de los materiales con la temperatura: la Termogravimetría (TG), el Análisis Térmico Diferencial (ATD) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) [196]. En particular, en la química del estado sólido, esta técnica es utilizada para estudiar reacciones de degradación térmica, transiciones y diagramas de fase.

Por medio de la TG registramos la evolución de la masa de la muestra en función de la temperatura o el tiempo. El ATD mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia, también en función de la temperatura. En la DSC se obtiene una medida cuantitativa de los cambios de entalpía sufridos por una muestra en función de la temperatura.

La TG determina la pérdida de masa en función de la temperatura. Si la muestra presenta estabilidad química en el rango de temperatura estudiado, no se observa dicha pérdida de masa. Por el contrario, si existe una pérdida de masa, esta se debe a cambios en la composición de la muestra. En la DSC, la muestra objeto de estudio y la muestra de referencia se calientan independientemente, se mide directamente la diferencia en flujo de calor para mantener una temperatura igual en ambas y, los datos se obtienen en forma de diferenciales de calor en función de la temperatura [196]. Con estos datos se pueden determinar temperaturas y entalpías de transición o de reacción, por lo que, por ejemplo, se pueden llegar a definir temperaturas de transición vítrea, cristalizaciones, transiciones de fase o capacidades caloríficas.

En el *Capítulo 4* y el *Capítulo 5*, donde se realiza un análisis térmico, se han analizado los resultados mediante la TG y la DSC obtenidas con el equipo simultáneo de TGA-DSC Mettler Toledo desde una temperatura ambiente hasta los 1200 °C y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de aire.



## ANEXO II: ARTÍCULOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

A continuación, se indican los cinco artículos publicados en revistas científicas durante los estudios de doctorado.

1. M. Jovaní, M. Fortuño-Morte, H. Beltrán-Mir, E. Cordoncillo. *Environmental-friendly red-orange ceramic pigment based on Pr and Fe codoped  $Y_2Zr_2O_7$* . Journal of the European Ceramic Society. 39 (2018) 2210–2217. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.005> (Revista con factor de impacto JCR 2018: 4.380, 1/28 Q1).
2. M. Fortuño-Morte, H. Beltrán-Mir, E. Cordoncillo. *Study of the role of praseodymium and iron in an environment-friendly reddish orange pigment based on Fe doped  $Pr_2Zr_2O_7$ : A multifunctional material*. Journal of Alloys and Compounds. 845 (2020) 155841. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155841> (Revista con factor de impacto JCR 2020: 5.316, 6/80 Q1).
3. M. Fortuño-Morte, P. Serna-Gallén, H. Beltrán-Mir, E. Cordoncillo. *A new series of environment-friendly reddish inorganic pigments based on  $AFeO_3$  ( $A = Ln, Y$ ) with high NIR solar reflectance*. Journal of Materiomics. 7 (2021) 1061–1073. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.02.002> (Revista con factor de impacto JCR 2020: 6.425, 80/334 Q1).
4. E. L. dos Santos Veiga, M. Fortuño-Morte, H. Beltrán-Mir, E. Cordoncillo. *Effect of the oxidation states on the electrical properties of Fe-doped  $Pr_2Zr_2O_7$  pyrochlore*. Journal of Materials Research and Technology. 16 (2022) 201–215. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.11.146> (Revista con factor de impacto JCR 2020: 5.039, 9/80 Q1).
5. M. Fortuño-Morte, P. Serna-Gallén, H. Beltrán-Mir, E. Cordoncillo. *The influence of  $Ca^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  doping on the development of sustainable*

*pigments based on GdFeO<sub>3</sub> perovskite: From a reddish colour towards a pure black.* Ceramics International. 48 (2022) 21469–21478. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.111> (Revista con factor de impacto JCR 2020: 4.257, 3/29 Q1).

