



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

“SINTESIS Y CARACTERIZACION DE PIGMENTOS
NANOESTRUCTURADOS VIOLETAS DE Mn”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA

PRESENTA:
AIDA GABRIELA ROSALES HERNANDEZ

ASESOR:
DRA. ANA LETICIA FERNANDEZ OSORIO

Cuautitlán Izcalli, Edo. De Méx.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

C. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos
comunicar a usted que revisamos la Tesis :

"Síntesis y Caracterización de Pigmentos Nanoestructurados
Violetas de Mn"

que presenta la pasante: Aida Gabriela Rosales Hernández
con número de cuenta: 30022596-3 para obtener el título de :
Ingeniera Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en
el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 1 de junio de 2009.

PRESIDENTE Dra. Ana Leticia Fernández Osorio *Ana Leticia F. Osorio*

VOCAL MC. Yolanda Marina Vargas Rodríguez *Yolanda M. Vargas*

SECRETARIO MC. Ofelia Vega Vázquez *Ofelia Vega V.*

PRIMER SUPLENTE MC. Marina Lucia Morales Galicia *Marina Morales*

SEGUNDO SUPLENTE IQ. Paula Alvarez Fernández *Paula Alvarez*

Esta tesis se llevó a cabo en el laboratorio L-420 de la sección de Física de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1, este laboratorio esta dedicado al estudio de los pigmentos cerámicos, bajo la supervisión de la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio.

Este trabajo se presentó en el V encuentro del congreso de la Participación de la mujer en la ciencia como parte trabajo: “Pigmentos Cerámicos Nanoestructurados” en mayo del 2008.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México, por otorgarme todos los medios para poder alcanzar mi más grande logro que es la culminación de mi carrera profesional. Estoy orgullosa de ser una profesionista egresada de la máxima casa de estudios.

Quiero agradecer a todos los profesores del Colegio de Ciencias y Humanidades de Naucalpan y a los profesores de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, por que gracias a su ejemplo y enseñanza hoy puedo alcanzar una de las metas más importantes de mi vida. GRACIAS por todo.

No hay palabras suficientes para poder expresar el gran agradecimiento así como, el gran respeto y admiración que siento por la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio, ya que gracias a su paciencia, su ayuda y su apoyo he podido concluir este proyecto en mi vida. Gracias Doctora por su valiosa ayuda y por ser mi amiga. Espero que Dios la ayude y bendiga siempre.

También quiero agradecer a los sinodales por revisar esta tesis, les agradezco infinitamente sus grandes y valiosas aportaciones a este trabajo. Gracias y que Dios los bendiga siempre.

DEDICATORIAS

Gracias Dios por permitirme existir.

Dios te agradezco infinitamente el permitirme alcanzar esta meta tan importante, por que me has otorgado todo, me has dado la fortaleza y el espíritu para poder lograr todo lo que me proponga y para tomar mis decisiones. Gracias por todas las enseñanzas que has puesto en mi vida de las cuales yo se que traen consigo cosas buenas y malas pero de las cuales siempre he aprendido algo y me permiten seguir con una nueva actitud y perspectiva. Y espero me sigas guiando toda mi vida por el camino que me toca recorrer y me ayudes a poder enfrentar los obstáculos que aparezcan en ella.

Mamá yo espero que desde donde estés puedas ver lo que hemos logrado y lo pongo en plural, ya que este logro no es solo mío también es tuyo, ya que de ti aprendí la motivación, que a pesar de lo complicado que se ve el camino las metas se pueden alcanzar. Gracias por enseñarme todo, cuidarme, ayudarme, aconsejarme, nunca dejarme sola y sobre todo por tu infinito amor incondicional. Siempre estás en mi corazón y en mi mente. Te amo y te extrañaré siempre.

Papá te doy gracias y te dedico este logro en mi vida, por que tu viviste conmigo cada instante y siempre estuviste apoyando para no caer y siempre motivándome a seguir. Te amo Papi.

Agradezco y dedico este gran logro a toda la familia Hernández por todo el apoyo brindado, yo espero que Dios algún día les recompense y les multiplique todo lo bueno que me han dado. Gracias por su ayuda incondicional y por haber cuidado de mí de manera desinteresada. Los Quiero mucho.

Agradezco y dedico esta tesis a todos mis amigos y compañeros del CCH Naucalpan y de la FES Cuautitlán; les agradezco el apoyo, la confianza y el siempre impulsarme a seguir adelante. Gracias por su valiosa amistad.

Quiero dedicar esta Tesis a la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio por impulsarme a seguir en todo momento y la paciencia, por comprender que la elaboración de todo este trabajo de tesis combinado con el aspecto laboral fue complicada. Gracias por la espera, lo logramos maestra.

Quiero dedicar este logro a mi flaquito lindo por siempre estar a mi lado, por siempre impulsarme a realizar las cosas, por su compañía, por su amor y por escucharme. Por enseñarme que a pesar de las cosas malas el amor existe y por hacerme feliz. Te amo chiquito.

INDICE

Resumen.....	1
Objetivo General y Particular.....	2
Capitulo 1. Marco Teórico.....	3
1.1 Nanotecnología	3
1.2 Pigmentos Cerámicos.....	5
1.2.1 Historia de los Pigmentos.....	7
1.2.2 Los Óxidos y Oxohidróxidos Coloreados.....	10
1.2.3 Condiciones importantes para la Elección de un Pigmento.....	11
1.2.4 Clasificación de los Pigmentos.....	11
1.3 Propiedades Físicas, Químicas y Típicas del Manganeso.....	13
1.3.1 Pigmentos de Manganeso.....	15
1.4 Teoría del Color.....	19
1.4.1 Naturaleza de la Luz.....	19
1.4.2 Fuentes de Luz.....	21
1.4.3 Transmisión, Absorción y Dispersión.....	22
1.4.4 Características Espectrales de los Materiales.....	23
1.4.5 El Objeto.....	24
1.4.6 El Observador.....	25
1.4.7 Causas del Color. Transiciones Electrónicas.....	25
1.5 Estructura Cristalina.....	27
Capitulo 2. Métodos de Síntesis de Nanoestructuras y Técnicas de Caracterización.....	30
2.1 Métodos de Síntesis.....	30
2.1.1 Método Sol-gel.....	30
2.1.2 Método de Reacción Sólido-Sólido.....	32
2.2 Técnicas de Caracterización.....	34
2.2.1 Difracción de Rayos X.....	34
2.2.1.1 Métodos de Difracción de Rayos X.....	34
2.2.2 Espectroscopia UV-Visible.....	36
2.2.3 Microscopia Electrónica de Transmisión.....	38
Capitulo 3. Procedimiento Experimental.....	40
3.1 Rutas de Síntesis para obtener los Pigmentos de Estudio.....	42
3.1.1a Ruta de Síntesis 1a para el Pigmento $(Al_{2-x} Mn_x)O_3$	42
3.1.1b Ruta de Síntesis 1b para el Pigmento $(Al_{2-x} Mn_x)O_3$	42
3.1.2 Ruta de Síntesis para el Pigmento $NH_4MnP_2O_7$	42
3.2 Métodos de Preparación para cada una de las Síntesis.....	43
3.2.1a Ruta de Síntesis 1a para el Pigmento $(Al_{2-x} Mn_x)O_3$ por Método Sol-gel	43

3.2.1b Ruta de Síntesis 1b para el Pigmento $(Al_{2-x} Mn_x)O_3$	45
3.2.2 Ruta de Síntesis para el Pigmento $NH_4MnP_2O_7$	47
Capitulo 4. Resultados y discusión.....	49
4.1.1a Análisis de la Ruta de Síntesis 1a para el Pigmento $(Al_{1.95} Mn_{0.05})O_3$. Método Sol-gel	50
4.1.1b Análisis de la Ruta de Síntesis 1b para el Pigmento $(Al_{1.95} Mn_{0.05})O_3$. Método Reacción Sólido-Sólido	53
4.1.2 Analisis de la Ruta de Síntesis para el Pigmento $NH_4MnP_2O_7$. Método Sol-gel	59
Conclusiones.....	66
Referencias Bibliográficas.....	67
Anexos.....	71

RESUMEN

Los pigmentos inorgánicos de color rosa-violeta se caracterizan por ser óxidos que contienen Mn^{3+} , algunos son conocidos desde la antigüedad como el violeta de manganeso que es $NH_4MnP_2O_7$ y como el rosa, más reciente que es $(Al_{2-x}Mn_x)O_3$.

Estos pigmentos se caracterizan por no presentar toxicidad, se utilizan en cosméticos, en empaques de alimentos, en juguetes, entre otras muchas aplicaciones.

En este trabajo se muestra como se sintetizan estos pigmentos en forma nanoestructurada, mediante el método sol-gel en solventes acuosos y orgánicos con un posterior tratamiento térmico, así también por reacciones en estado sólido, partiendo de precursores metálicos como son el cloruro de manganeso y el acetato de manganeso.

Se presentaron cambios en el desarrollo del color en función del tamaño de partícula.

Las estructuras cristalinas de estos pigmentos se caracterizaron mediante la técnica de difracción de rayos X (método de polvos).

Las propiedades ópticas se determinaron mediante espectroscopia UV-Visible utilizando el método de reflectancia difusa.

La morfología de las nanoestructuras se estudió mediante microscopia electrónica de transmisión.

OBJETIVO GENERAL

- Sintetizar nanopigmentos de color violeta a base de compuestos de manganeso por medio del método de sol-gel y reacción en estado sólido, para optimizar el desarrollo de los pigmentos violetas $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$ y $(\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$.

OBJETIVO PARTICULAR

- Sintetizar los pigmentos $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$ y $(\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$ por los métodos de sol-gel y reacción en estado sólido.
- Determinar las estructuras de los pigmentos así como sus propiedades ópticas y morfología, a través de técnicas difractométricas, espectrofométricas y microscópicas respectivamente.

Capítulo 1. Marco Teórico

1.1 Nanotecnología

La nanotecnología es una palabra que define las ciencias y técnicas que se aplican a un nivel de nanoescala que estudia, diseña, crea, sintetiza y manipula, materiales, dispositivos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala, de modo que aprovecha los fenómenos y propiedades de la materia en el régimen de nanoescala.

El régimen de nanoescala corresponde a tamaños de partículas en las cuales al menos una de sus dimensiones se encuentran entre 1 – 100 nm, de modo que manipulando la materia a la escala tan minúscula de átomos y moléculas muestra fenómenos y propiedades totalmente nuevas por lo que se utiliza para crear materiales, dispositivos y sistemas novedosos con propiedades únicas [1].

La nanotecnología también se utiliza para obtener productos más baratos e incluso más eficientes mediante nanoestructuras, como se puede ver en las celdas solares.

Feynman, en 1959 propuso los beneficios que tendría la sociedad al poder manipular la materia y fabricar artefactos en dimensiones aproximadas de 1nm. Además pronosticó correctamente el impacto que tendría la miniaturización de los ordenadores electrónicos; también predijo el desarrollo de los métodos que se emplean en la actualidad para fabricar circuitos integrados y la aparición de técnicas para trazar figuras extremadamente finas mediante haces de electrones. Incluso planteo la posibilidad de producir máquinas a escala molecular que nos permitirían manipular moléculas. Cuarenta años después, los expertos que trabajan en el campo de la nanotecnología están empezando a poner en práctica algunas de las ideas propuestas ordinalmente por Feynman y muchas más que no propusieron entonces [2].

Se cree que la nanotecnología será la próxima revolución tecnológica, ya que promete beneficios de todo tipo; con ayuda de las técnicas de microscopía se ha logrado avanzar en la nanociencia. A partir de 1981 con el descubrimiento del *microscopio de barrido de efecto túnel* que funciona a través de un efecto cuántico basado en distancias menores a la millonésima parte de un metro ($10^{-9}\text{m} = 1 \text{ nm}$) La Figura 1.1 muestra la percepción que nos otorga el microscopio de barrido a diferentes tamaños de partícula.

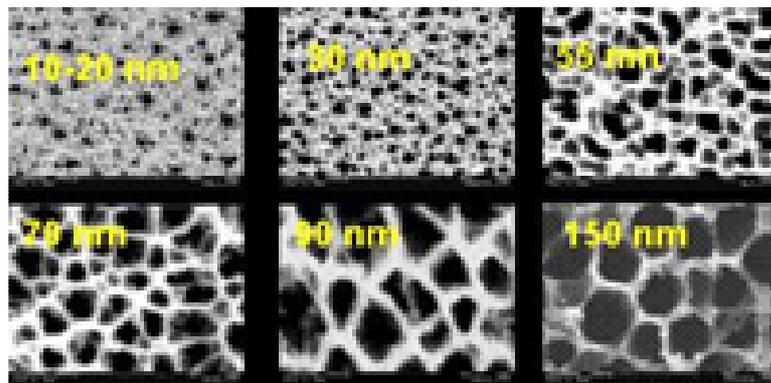


Figura. 1.1 Resultados de diversos compuestos a diferentes tamaños de partícula.

Se sabe que la química del estado sólido involucra la síntesis, estructura, propiedades y aplicaciones de los materiales sólidos. Los materiales son usualmente compuestos inorgánicos, pero pueden ser también materiales compuestos y de naturaleza orgánica [3].

La mayoría de los sólidos inorgánicos son no moleculares y sus estructuras están determinadas por la manera en la que se encuentran acomodados los átomos o iones en tres dimensiones, formando en la mayoría de los casos redes cristalinas.

Se ha demostrado que un gran número de propiedades dependen del tamaño de las partículas en nanoescala incluyendo, puntos de fusión, calores específicos, propiedades magnéticas, reactividad superficial y propiedades ópticas.

Se puede decir que la nanociencia es definida como el conjunto de conocimientos y metodologías que se dedican a estudiar, caracterizar y fabricar estructuras funcionales dentro de la nanoescala, donde se involucra el poder manipular y manejar a las moléculas y átomos. Y la aplicación práctica de ésta es la nanotecnología que ayuda a definir a las ciencias y técnicas que se aplican a un nivel de medidas extremadamente pequeñas [4].

Esto nos muestra la capacidad que tenemos para construir objetos que se encuentran dentro de una pequeñísima escala, átomo por átomo.

Algunas de las aplicaciones de la nanotecnología son las siguientes:

- Farmacia
- Ingeniería genética
- Catálisis
- Sensores
- Materiales cerámicos
- Pigmentos; propiedades del color
- Electrónica

1.2 Pigmentos Cerámicos

Un pigmento es un polvo fino que se utiliza para impartir color en los diferentes medios, en los cuales son insolubles.

Los pigmentos se utilizan principalmente para dar color a las pinturas, a las tintas de imprenta y los plásticos, aunque se aplican en un rango mucho más amplio de sustratos que incluyen papel, tejidos, caucho, vidrios, cerámicas, cosméticos, tizas y algunos materiales de construcción tales como el cemento y el hormigón.

En la mayoría de los casos, la aplicación de los pigmentos supone su incorporación a un medio líquido, por ejemplo a una pintura o a una tinta húmeda, o a un material termoplástico fundido, mediante un proceso de dispersión en el

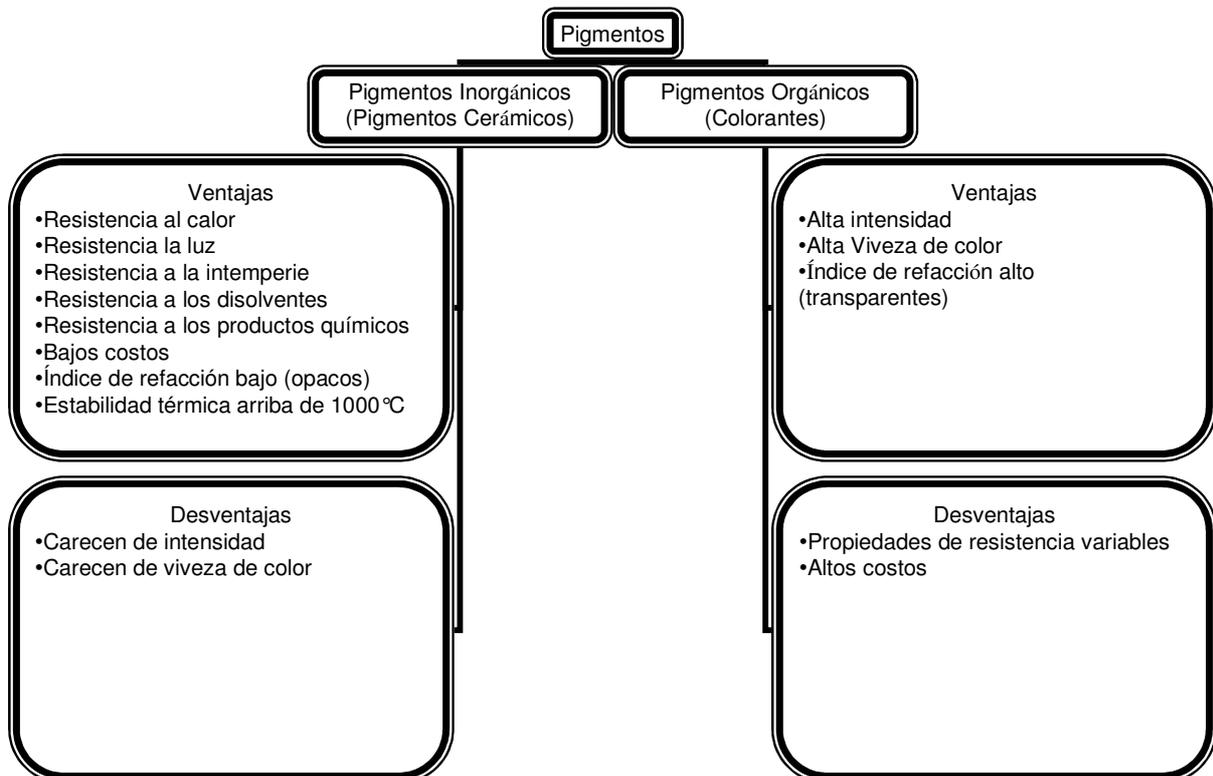
que los cúmulos o aglomerados de las partículas del pigmento se disgregan en partículas primarias y pequeños agregados.

Se considera que los pigmentos tienen una ligera afinidad por el sustrato al que se aplican y únicamente en la superficie, donde la partícula de pigmento está en contacto con el soporte [5].

Los pigmentos se incorporan para modificar las propiedades ópticas de un sustrato, siendo la consecuencia más obvia la de proporcionarle color. Sin embargo, ésta no es la única función óptica de un pigmento. El pigmento también se puede necesitar para proporcionar opacidad, especialmente en las pinturas, que generalmente se diseñan para cubrir la superficie sobre la que se aplican.

Es importante que los pigmentos muestren ciertas pruebas de resistencia a la luz, intemperie, calor y a productos químicos como los ácidos y los álcalis, en un grado dependiente de las necesidades de cada aplicación particular. Además, se necesita que sean resistentes a los disolventes con los que puedan entrar en contacto en su aplicación, para reducir problemas tales como el desteñido. Se puede ver en el cuadro 1 la clasificación de los pigmentos y sus diferencias.

Cuadro 1. Diferencias entre pigmentos orgánicos e inorgánicos



La principal diferencia entre pigmentos orgánicos (colorantes) y pigmentos cerámicos (inorgánicos) es la gran estabilidad térmica que presentan arriba de 1000°C, lo que los hace aplicables en todos aquellos procesos de manufactura que involucran estas temperaturas [6].

Se puede considerar que la fabricación de un pigmento consta de dos fases diferentes.

- La primera de ellas es la secuencia de las reacciones químicas en las que se forma el pigmento.
- La segunda fase, que puede transcurrir al mismo tiempo que la secuencia de síntesis o que puede implicar tratamientos posteriores específicos, asegura que el pigmento se obtenga en la forma física óptima. Esto puede incluir, por ejemplo, el desarrollo de la forma cristalina apropiada, el control de la distribución del tamaño de grano y la modificación de las superficies de las partículas.

1.2.1 Historia de los Pigmentos

Los pigmentos inorgánicos naturales, se obtienen principalmente de fuentes minerales, se utilizan como colorantes desde los tiempos prehistóricos; por ejemplo se encuentran en una gran variedad de pinturas rupestres del paleolítico y el neolítico predominando especialmente los óxidos de hierro que producen una gran variedad de colores, dos ejemplos son el ocre rojo (Fe_2O_3) y el ocre amarillo ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Dichos pigmentos de hierro son aún de cierta importancia en la actualidad. El carbón vegetal, o negro carbón, también ha sido usado como pigmento negro desde la Prehistoria.

El origen de la industria de los pigmentos inorgánicos sintéticos se remonta a los productos rudimentarios producidos por los antiguos egipcios, que preceden en muchos siglos a la industria de los colorantes sintéticos. Dos de los primeros pigmentos sintéticos fueron el blanco de plomo (carbonato de plomo, $(\text{PbCO}_3)_2\text{Pb}(\text{OH})_2$) y la frita azul ($\text{CaCuSi}_2\text{O}_5$)(azul egipcio) [7].

Las Revoluciones industrial y científica propiciaron una gran expansión en la gama de pigmentos sintéticos, disponibles tanto para fines comerciales como para la expresión artística.

El azul de Prusia fue el primer pigmento sintético moderno, descubierto por accidente en 1704. A principios del siglo XIX, los pigmentos azules sintéticos y metálicos habían sido añadidos al rango de azules, incluyendo el ultramarino francés y las diversas formas de azul cobalto y cerúleo.

El desarrollo de pigmentos y tintes químicos ayudó a traer prosperidad industrial en Alemania y otros países del norte de Europa, pero provocó disolución y declive en otras partes. Por ejemplo, la química inorgánica le dio el golpe final a la industria de la cochinilla del antiguo Imperio Español.

Antes de la Revolución industrial, muchos pigmentos eran conocidos por el lugar en el que se producían. Pigmentos basados en minerales y arcillas por lo general ostentaban el nombre de la ciudad o región en donde eran obtenidos estos elementos. Los químicos han creado colores modernos basados en los originales que son más consistentes que los colores obtenidos de las minas. De cualquier forma, a estos nuevos pigmentos sigue llamándoseles igual que los antiguos.

El auge de los pigmentos inorgánicos modernos fue desarrollado a lo largo del siglo XX y abarca los pigmentos blancos, de los cuales el más importante es el dióxido de titanio, los pigmentos negros, especialmente el negro de humo, y los pigmentos coloreados de una variedad de familias químicas, que incluyen los óxidos (por ejemplo, de hierro o de cromo), los sulfuros de cadmio, los cromatos de plomo, de los estructuralmente más complejos azul ultramar y azul de Prusia [8]

La tabla 1.1 muestra el desarrollo a través de la historia de algunos pigmentos inorgánicos, así como el desarrollo de los colores violetas, los cuales su base principal es el manganeso.

Tabla 1.1 Evolución del color

Lugar	Fecha	Color						
		Rojo	Amarillo	Verde	Azul	Violeta	Negro	Blanco
Babilonia	1400 B.C.		Cu ⁺⁺	Cu ⁺⁺ , Co ⁺⁺				
Asiria	700 B.C.	(Cu), [Cu ⁺]	(Sb ₂ S ₃)Fe ⁺⁺⁺	Cu ⁺⁺	Cu ⁺⁺ (CoAsS)	Mn ⁺⁺⁺ Fe ⁺⁺		
Egipto	400 B.C.	[Cu]	Fe ⁺⁺⁺	Cu ⁺⁺	Cu ⁺⁺		Fe ⁺⁺ , Mn ⁺⁺ , Cu ⁺⁺	
China, Han	205 B.C.-221 A.D.	Fe ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Cu ⁺⁺				
Egipto	100 B.C.	[Cu ⁺]		Cu ⁺⁺ , Fe ⁺⁺	Cu ⁺⁺ , Mn ⁺⁺⁺ , Fe ⁺⁺		Fe ⁺⁺ , Mn ⁺⁺ , Cu ⁺⁺	[SnO ₂]
Imperio Romano	1-300 A.D.	[Cu ⁺]	Fe ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺ , Cu ⁺⁺	Fe ⁺⁺ , Mn ⁺⁺⁺ , Cu ⁺⁺		Fe ⁺⁺ , Mn ⁺⁺ , Cu ⁺⁺	
China, Tang	618-960 A.D.	Fe ⁺⁺⁺ (Cu)	Fe ⁺⁺⁺	Cu ⁺⁺ , Fe ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Mn ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺ , Mn ⁺⁺	
Italia	700-800 A.D.	[Cu ⁺]		Cu ⁺⁺				[SnO ₂]
China, Sung	960-1279 A.D.	Fe ⁺⁺⁺ (Cu)	Fe ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺ , Cu ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Mn ⁺⁺⁺		
Francia	1100-1200 A.D.	[Cu ⁺]	Cu ⁺⁺ , Sb ₂ S ₃	Cu ⁺⁺ , Co ⁺⁺ , Mn ⁺⁺⁺	Co ⁺⁺ , Cu ⁺⁺	Mn ⁺⁺⁺		
Italia	1300-1400 A.D.	[Cu ⁺]Fe ⁺⁺⁺ (Cu)	(Ag), Fe ⁺⁺⁺	Cu ⁺⁺	Co ⁺⁺ , Cu ⁺⁺	Mn ⁺⁺⁺	Mn ⁺⁺ , Fe ⁺⁺	[SnO ₂][P ₂ O ₃]
Alemania	1500 A.D.	[Cu ⁺]	Fe ⁺⁺⁺ (Ag)	Cu ⁺⁺	Co ⁺⁺			
Alemania	1600 A.D.	[Cu ⁺]Fe ⁺⁺⁺ (Cu)	Fe ⁺⁺⁺ (Ag)	Cu ⁺⁺ , Fe ⁺⁺	Cu ⁺⁺ , Co ⁺⁺	Mn ⁺⁺⁺	Mn ⁺⁺ , Co ⁺⁺	[SnO ₂][P ₂ O ₃]
China, Ming	1368-1644 A.D.	Fe ⁺⁺⁺ , (Cu)	Fe ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺ , Cu ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Mn ⁺⁺⁺		
China, K'ang Hsi	1667-1722 A.D.	Fe ⁺⁺⁺ , (Cu)	Fe ⁺⁺⁺ , Sb ₂ S ₃	Fe ⁺⁺ , Cu ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Mn ⁺⁺⁺		[P ₂ O ₃]

Debido al desarrollo de los pigmentos sintéticos, se publicó en 1905 el sistema de colores de Munsell, el cual se convirtió en la base de una serie de modelos de colores, proporcionando métodos objetivos para la medición, identificación y producción del color. El sistema Munsell describe un color en tres dimensiones: tinte, valor (luminosidad) y saturación (pureza del color).

A mediados del siglo XX la Organización Internacional para la Estandarización (ISO, por sus siglas en inglés) desarrolló estándares técnicos para la manufactura de pigmentos y tintes. Los estándares ISO que se relacionan con todos los pigmentos son los siguientes:

- ISO-787 Métodos generales de prueba para pigmentos
- ISO-8780 Métodos de dispersión para valoración de características de dispersión.

Otros estándares ISO pertenecen a clases o categorías particulares de pigmentos, basados en su composición química.

En 1925 se publicó el Índice Internacional de Colorantes (CII, por sus siglas en inglés) conjuntamente por la Sociedad de Teñidores y Coloristas (Reino Unido) y la Asociación Estadounidense de Químicos Textiles y Coloristas (Estados Unidos), este índice es reconocido internacionalmente como la referencia oficial para la identificación de los pigmentos que se emplean en la manufactura de colorantes. Abarca más de 27000 productos bajo más de 13000 nombres de colores [9].

En el esquema del CII, cada pigmento tiene un número que lo identifica químicamente, sin importar sus nombres históricos o comerciales.

1.2.2. Los Óxidos y Oxohidróxidos Coloreados

Muchos de los pigmentos inorgánicos coloreados son los óxidos de hierro, los cuales proporcionan una gran gama de colores (amarillo-rojo-marrón-negro). Otro pigmento importante es el óxido de cromo (verde). Los óxidos mixtos también son de gran importancia, estos son un grupo de pigmentos inorgánicos que fueron

desarrollados originalmente para su uso en cerámica pero que, posteriormente, han encontrado una amplia utilidad en los plásticos a causa de sus características sobresalientes de estabilidad térmica y a la intemperie, combinadas con una viveza e intensidad de color moderadas. Estructuralmente, se pueden considerar que estos pigmentos están formados a partir de redes de óxidos estables como por ejemplo, la espínela ($MgAl_2O_4$) y las espínelas inversas, en las que los cationes son sustituidos por iones de metales de transición como Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Esto proporciona una gama de colores en los que se conservan las excepcionales características de durabilidad de las estructuras de los cristales anfitriones [10].

1.2.3. Condiciones Importantes para la Elección de un Pigmento

La selección de un pigmento para una aplicación en particular es determinada por su costo, y por las propiedades y atributos físicos del propio pigmento.

Los siguientes son algunos atributos de los pigmentos que determinan su idoneidad para ciertos procesos de manufactura y aplicaciones:

- Estabilidad térmica
- Toxicidad
- Poder teñidor
- Resistencia a la exposición a la luz
- Dispersión
- Opacidad o transparencia
- Resistencia a álcalis y ácidos
- Reacciones e interacciones entre pigmentos

Existen dos tipos de pigmentos que son orgánicos e inorgánicos. Los cuales a su vez se pueden clasificar en diversos tipos. En este trabajo se explicará solo la clasificación de los pigmentos inorgánicos.

1.2.4. Clasificación de los Pigmentos

Los pigmentos inorgánicos pueden ser clasificados desde varios puntos de vista. La clasificación que se da a continuación está dada por el sistema ISO recomendado [11]. Se basa en consideraciones químicas y de color. Veasé la tabla 1.2.

Tabla. 1.2. Clasificación de los pigmentos inorgánicos

Tipo de pigmento	Definición
Pigmentos Blancos	El efecto óptico es causado por no seleccionar una luz esparcida. Ejemplo: Dióxido de Titanio
Pigmentos Coloridos Verde, Azul, Violeta, Rojo, Naranja, Amarillo, Café	El efecto óptico es causado por la absorción de una luz selectiva y también por debido en gran medida a la luz esparcida, ejemplo: Violeta de Manganeso
Pigmentos Negros	El efecto óptico es causado por no seleccionar una luz de absorción. Ejemplo: Pigmento negro de Carbón
Pigmentos Lustroso Pigmentos de efecto metálico. Pigmentos nacarados Pigmentos de Interferencia	<p>El efecto óptico es causado por una reflexión regular o interferencia regular de reflexión que ocurre principalmente en mates y en partículas paralelas de pigmentos metálicos. Ejemplo: Escamas de Aluminio</p> <p>La reflexión regular ocurre en pigmentos con alta refractividad. Ejemplo: Dióxido de Titanio sobre mica.</p> <p>El efecto óptico de los pigmentos de color lustroso es causado completamente o o principalmente por el fenómeno de interferencia. Ejemplo. Oxido de Hierro sobre mica.</p>
Pigmentos Luminiscentes Pigmentos Fluorescentes Pigmentos Fosforescentes	<p>El efecto óptico es causado por la capacidad de absorber radiación y de emitirla como luz de gran longitud de onda.</p> <p>La luz de gran longitud de onda es emitida después de la excitación sin tardanza. Ejemplo: Plata dopada con sulfato de zinc</p> <p>La luz de gran longitud de onda es emitida dentro de varias horas después de la excitación. Ejemplo. Cobre dopado con sulfato de cobre</p>

1.3 Propiedades Físicas, Químicas y Típicas del Manganeso

El manganeso es un elemento metálico de número atómico 25, que pertenece al grupo 4 primera serie de transición y tiene un peso atómico de 54.938 g/mol; tiene como números de oxidación 2, 3, 4, 6 y 7. Isótopos artificiales Mn^{51} , Mn^{52} , Mn^{54} y Mn^{56} .

El manganeso es un metal blanco grisáceo, parecido al hierro. Es un metal duro y muy frágil, refractario y fácilmente oxidable. El manganeso metálico puede ser ferromagnético, pero sólo después de sufrir un tratamiento especial [12].

Es importante recalcar que no se puede fabricar Mn puro.

Es un metal que se descompone en el agua, se disuelve rápidamente en los ácidos minerales diluidos.

Se oxida con facilidad en el aire para formar una capa castaña de óxido. También lo hace a temperaturas elevadas.

Es un metal bastante reactivo. Aunque el metal sólido reacciona lentamente, el polvo metálico lo hace con facilidad y en algunos casos, muy vigorosamente.

Cuando se calienta en presencia de aire u oxígeno, el manganeso en polvo forma un óxido rojo, Mn_3O_4 .

Con agua a temperatura ambiente se forman hidrógeno e hidróxido de manganeso (II) ($Mn(OH)_2$).

En el caso de ácidos, y a causa de que el manganeso es un metal reactivo, se libera hidrógeno y se forma una sal de manganeso (II). El manganeso reacciona a temperaturas elevadas con los halógenos, azufre, nitrógeno, carbono, silicio, fósforo y boro.

Se considera esencial para la vida de las plantas y los animales. Ya que es un oligoelemento. Se ha comprobado que el manganeso tiene un papel tanto estructural como enzimático [13], ya que aporta de 1 a 5 mg por día, cantidad que se consigue a través de los alimentos.

El manganeso en exceso es tóxico. Exposiciones prolongadas ($>5\text{mg}/\text{m}^3$ en poco tiempo) a compuestos de manganeso, de forma inhalada u oral, pueden provocar efectos adversos en el sistema nervioso, respiratorio, digestivos y otros.

El manganeso es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre y está ampliamente distribuido, principalmente en Sudáfrica, Ucrania, Bolivia y China, así como en el Lago de Michigan y en los océanos Atlántico y Pacífico.

Se encuentra en cientos de minerales, aunque sólo algunos tienen interés industrial. Destacan: pirolusita (MnO_2), psilomelana ($\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), manganita ($\text{MnO}(\text{OH})$), braunita ($3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$), rodonita (MnSiO_3), rodocrosita (MnCO_3), hübnerita (MnWO_4), etc.[14].

Los colores que presenta según el estado de oxidación en los diferentes minerales:

- +2: rosa
- +3: rojo
- +4: marrón
- +5: azul
- +6: verde
- +7: violeta

Debido a que el manganeso presenta varios estados de oxidación, forma una gran variedad de óxidos, los más importantes son:

- Oxihidrato de Manganeso ($1.48 \text{ MnO} \cdot 0.15 \text{ H}_2\text{O}$)
- Óxido de Manganeso (MnO)
- Óxido de Manganeso (Mn_3O_4)
- Óxido de Manganeso ($\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$)
- Óxido de Manganeso/ Ramsdelita (MnO_2)
- Óxido de Manganeso / Manganosita syn (MnO)
- Óxido de Manganeso ($\epsilon\text{-MnO}_2$)

- Oxido de Manganeso (Mn_3O_4)
- Oxido de Manganeso (gamma – Mn_2O_3)
- Oxihidrato de Manganeso ($Mn_7O_{13} \cdot 5 H_2O$)
- Oxido de Manganeso / Bixbyite-O, syn (Mn_2O_3)
- Oxido de Manganeso / Hausmanita, syn (Mn_3O_4)
- Oxido de Manganeso / Pyrolusita, syn (α - MnO_2)
- Oxido de Manganeso / Akhtenskita, syn (ϵ - MnO_2)
- Oxido de Manganeso / Bixbyita – C, syn (Mn_2O_3)
- Oxido de Manganeso (Mn_2O_3)
- Oxido de Manganeso / Ramsdellita (MnO_2)
- Oxido de Manganeso (Mn_5O_8) [15]

1.3.1. Pigmentos de Manganeso

Los pigmentos violetas de manganeso son nítidos, brillantes con tonalidades rojizas. Son pigmentos inorgánicos no tóxicos que poseen en una amplia variedad de aplicaciones. Son particularmente apreciados para su uso en la industria cosmética, del plástico y artísticas [16].

Aún no se ha identificado por completo la estructura química de todos los pigmentos violetas de manganeso. Sin embargo, se describen como:

1. Pirofosfatos de amonio y manganeso ($NH_4MnP_2O_7$). Su nombre comercial es PV16. En una amplia gama de grados de pigmentos de violeta de manganeso disponible en el mercado con características cromáticas y propiedades de pigmentación que satisfacen las necesidades de diferentes usuarios y aplicaciones [17]. La Tabla. 1.3 muestra una amplia variedad de los pigmentos más comunes.

Tabla 1.3. Variedad de pigmentos PV16.

Grado	Referencia EE.UU.	Aplicaciones	Tono
VM40	5040	General	Azul
VM41	5041	Colores para artistas, cosméticos, pinturas	Azul
VM42	5042	Cosmética	Medio
VM43	5043	Cosmética	Rojo
VM44	5044	Colores para artistas, pinturas, tintas, recubrimientos	Rojo
Premier VM	6139	Plásticos	Azul
Premier VT	6145	Plásticos	Rojo

2. Otro pigmento importante es el rosa de alumina, manganeso $(\text{Mn,Al})_2\text{O}_3$. Su número comercial es N° CAS 68186-99-2 (Corindón y/o corundum).

Estos pigmentos son importantes por las siguientes características:

- Violetas brillantes y nítidos con tonalidad rojiza
- No tóxico, está aprobado para la elaboración de recipientes que están en contacto con alimentos
- Homologado para uso cosmético en todo el mundo
- Seguro para uso en juguetes porque no es tóxico
- Excelente estabilidad térmica, hasta 280°C
- Excelente resistencia a la luz
- Sin migración (en el caso de emplearse para resinas en la elaboración de plásticos y juguetes)
- Notable en las aplicaciones de corrección cromática
- Resistencia al ácido, baja resistencia a las bases

- Semisolubles en agua dependiendo el pH
- Reflectancia mínima entre 560 y 570 nm

Los pigmentos de Violeta de manganeso se utilizan en diversas aplicaciones

Colores para artistas

Óleos, pasteles y lápices, pinturas infantiles.

Cosmética

Sombra de ojos, máscaras, lápiz de labios, pintura de uñas. Los cosméticos se encuentran entre los usos más populares de los Violetas de manganeso. La profundidad y brillantez de los tonos y su excepcional seguridad lo convierten en ideal para todas las aplicaciones cosméticas. Las autoridades norteamericanas (FDA), de la UE y Japón han aprobado el uso cosmético de los violetas de manganeso en aplicaciones externas, incluidas áreas sensibles en contacto con membranas mucosas y también para su uso en lápiz de labios.

Plásticos

Los violetas de manganeso se utilizan bastante en la coloración de plásticos. Los grados Premier, Premier VT y Premier VM, se recomiendan para el uso en aplicaciones plásticas.

- Termoplástico y polímeros termoendurecibles
- Plásticos reforzados y expandidos
- Polímeros a medida
- Embalaje
- Películas y contenedores

Pinturas

Acabados industriales, pinturas álcalis y de poliuretano, recubrimientos en polvo.

Tintas de impresión

Pantografía, textil, láminas de estampación en caliente.

Construcción

Perfiles para ventanas, granulado para techos, azulejos y tejas, recubrimientos plásticos transparentes, compuestos de sellado.

Recubrimiento de suelos

Vinilo, linóleo, pinturas para suelos

1.4 Teoría del Color

El color es una percepción visual. Un objeto se ve cuando la luz que incide sobre él se refleja en el ojo. Si la luz blanca que incide sobre el objeto se descompone de algún modo que no permita que todas las longitudes de onda se transmitan al ojo, el objeto aparecerá coloreado [18].

Para entender la naturaleza del color debemos considerar los tres elementos básicos, para que se introduzca este:

- Debe existir un iluminante o fuente de luz, en la oscuridad no percibimos ningún color, por lo tanto la luz es necesaria para poder ver colores.
- El segundo elemento necesario para producir colores es el mismo material u objeto. Este puede ser transparente como un vidrio o acrílico pigmentado o puede ser una hoja delgada de metal cubierta por una película transparente de tinta, un material opaco semejante a la pintura o una película de tinta opaca sobre un papel, un polímero pigmentado, una pieza cerámica pigmentada, etc.
- Es necesario el elemento sensible de color, llámese ojo humano o fotocelda y el interpretador de la sensación, el cerebro humano o un lector electrónico. Observador

1.4.1 Naturaleza de la Luz

La luz es la región visible del espectro electromagnético, es la parte de una serie de ondas electromagnéticas que puede ser detectada por el ojo humano. Se encuentra entre 400 – 700 nm de longitudes de onda, cada una de las cuales aparece como un color diferente. Si el ojo humano recibe todas las longitudes de onda reunidas como en la luz solar, la sensación se denomina luz blanca. La manera de viajar de la luz y su modo de ser refractada y reflejada, hacen parecer que ella tuviera características de onda. La luz es transmitida, de acuerdo a la

teoría cuántica como una corriente de partículas llamadas fotones. La energía luminosa existe en forma de cuantos.

Las ondas electromagnéticas están constituidas por campos eléctricos y magnéticos que se propagan a través del espacio. Actualmente se sabe que hay varios tipos de ondas electromagnéticas, que constituyen el denominado espectro electromagnético [19], como se puede apreciar en la Figura 1.2.

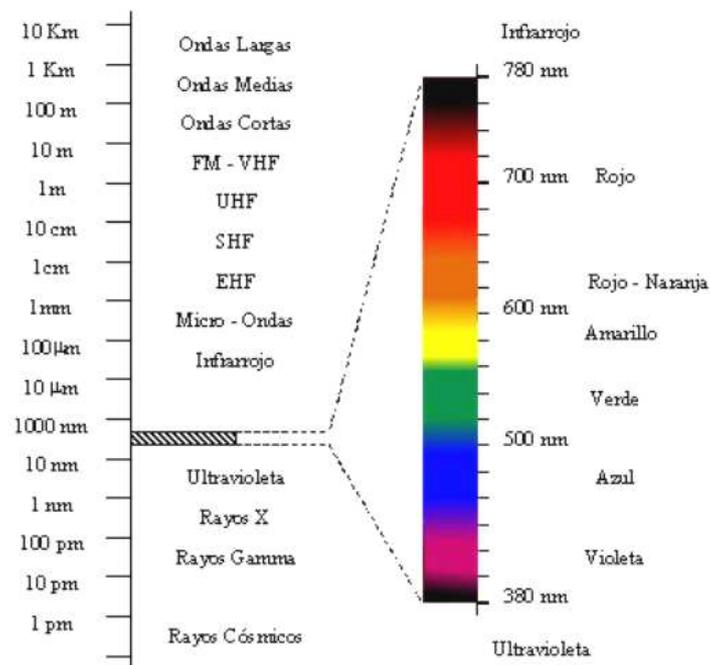


Figura. 1.2. Espectro electromagnético

En el área del color, la variable más adecuada de medición del espectro electromagnético es la longitud de onda, cuya unidad de medida más ampliamente utilizada es el nanómetro ($1\text{nm} = 1 \times 10^{-9}\text{m}$).

Se pueden distinguir tres bandas anchas de colores mezclados: violeta, verde y rojo y también bandas más estrechas: azul, amarillo y naranja respectivamente.

Como queda representado en la Figura 1.3

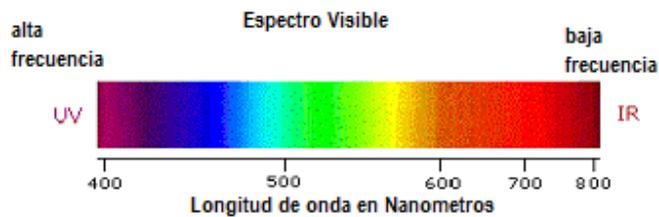


Figura 1.3 Coloraciones

Las longitudes de onda que están asociadas con los colores antes mencionados son las siguientes:

- ***Violeta:** 400 - 420 nm
- ***Indigo:** 420 - 440 nm
- ***Azul:** 440 - 490 nm
- ***Verde:** 490 - 570 nm
- ***Amarillo:** 570 - 585 nm
- ***Naranja:** 585 - 620 nm
- ***Rojo:** 620 - 780 nm

1.4.2 Fuentes de Luz

Muchos de los objetos utilizados como fuentes de luz, emiten luz blanca u ocasionalmente blanca, ejemplo de ellos son: el sol, metales calientes como los filamentos de los focos o de las lámparas fluorescentes entre otros.

Un importante grupo de fuentes de luz son llamados cuerpos negros. Un cuerpo negro es un material que absorbe y emite todas las longitudes de onda del espectro. Los cuerpos negros son importantes por sus curvas de distribución energética espectral y por lo tanto su color depende sólo de su temperatura y no de su composición, la temperatura de los cuerpos negros es llamada Temperatura de color [20].

1.4.3 Transmisión, Absorción y Dispersión

Cuando la luz incide sobre un objeto, uno o más fenómenos referentes al color pueden ocurrir.

Transmisión: La luz puede pasar a través de un objeto esencialmente sin cambio. Es decir se transmite a través del material, el cual es descrito como transparente. Si el material es colorido, toda la luz es transmitida excepto una pequeña cantidad la cual es reflejada desde las dos caras del objeto.

Absorción: La luz puede ser absorbida o perderse como luz visible. Si el material absorbe parte de la luz, se manifestará el color del objeto pero este aún será transparente; si toda la luz es absorbida, el material es negro y se dice que es opaco [21]. Véase Anexo 1(pág. 72).

La ley de Beer permite cuantificar la concentración de una muestra por UV, también puede ser expresada de la siguiente manera: $A = \epsilon Cl$

- A : Absorbancia
- ϵ : Coeficiente de extinción (Característico de cada sustancia).
- l : Largo del paso de la cuba (cm).
- C : Concentración (moles/l).

Dispersión: La luz puede ser dispersada cuando esta interactúa con el material. Parte de la luz es absorbida y emitida a la misma longitud de onda, pero ahora parte de la luz se dispersa, puede viajar en todas direcciones. Los efectos de dispersión de la luz son comunes e importantes. La dispersión de la luz debida a las moléculas del aire contribuyen al color azul del cielo y la dispersión por las partículas más grandes de vapor de agua contribuyen al color blanco de las nubes, humos y de la mayoría de los pigmentos blancos.

Cuando hay suficiente dispersión, se puede decir que la luz es difusamente reflejada desde un material. Si solamente parte de la luz que incide sobre el material es dispersada y parte es transmitida, se dice que el material es traslucido; si la dispersión es tan intensa que la luz no pasa a través del material se dice que el material es opaco. El color del material depende de la cantidad y tipo de dispersión y absorción presente [22]. Si no hay absorción y se dispersa la misma cantidad de cada longitud de onda, el material se verá blanco, de otro modo, coloreado, como se ilustra en la Figura 1.4.

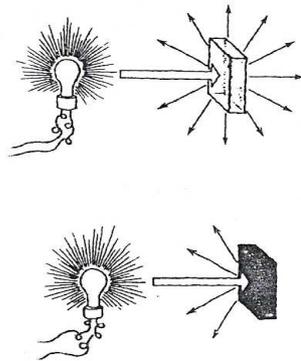


Figura. 1.4 Dispersión de luz en un material traslucido y opaco.

1.4.4 Características Espectrales de los Materiales

Desde el marco de la teoría del color, el efecto de la luz sobre un objeto puede ser descrito por su transmitancia espectral o curva de reflectancia (para materiales transparentes u opacos, respectivamente; ambas son necesarias para objetos translucidos). Estas curvas muestran la fracción de luz reflejada a cada longitud de onda, desde el material (comparada contra un estándar blanco) o transmitida a través del material (comparada contra un estándar adecuado, usualmente el aire). De las comparaciones de estas curvas con los tonos de los colores del espectro y remarcado que los materiales coloridos siempre reflejan la luz de al menos su propio tono y absorben los tonos complementarios; véase la Figura 1.5; se puede rápidamente desarrollar la habilidad para reconocer colores en forma general a partir de sus curvas de reflectancia espectral o transmitancia [23].

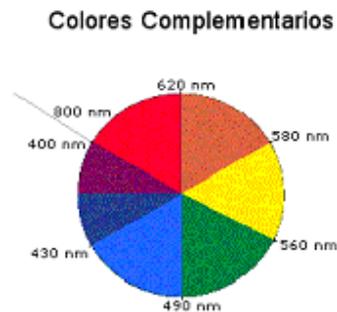


Figura. 1.5 Colores Complementarios

1.4.5 El Objeto

El segundo elemento necesario para producir color, es el mismo material coloreado y en medida que se presentan los fenómenos de transmisión, absorción y dispersión de la luz, al incidir está sobre un cuerpo, el objeto será transparente, opaco o translucido.

Cuando la velocidad de pulsaciones (variaciones entre cargas positivas y negativas) de la radiación electromagnética que chocan es igual al movimiento de los electrones, el campo eléctrico de la radiación puede transmitir su onda de energía al electrón. Esto incrementará la energía del electrón, haciéndolo saltar fuera de su orbita alrededor del núcleo de un átomo y colocándose en una órbita inestable de alta energía. Cuando esto ocurre, se dice que el electrón de la molécula ha absorbido la radiación. Como la orbita es inestable, el electrón eventualmente cae a su órbita estable y emite la radiación absorbida [24].

La luz blanca es una radiación electromagnética que contiene todas las longitudes de ondas visibles. La absorción de parte de la radiación por los electrones de la molécula remueve ciertas longitudes de onda de la luz blanca. Las longitudes que quedan, las cuales son transmitidas a través de un material transparente o reflejadas por un material opaco, dan ahora un color específico.

Los pigmentos tienen una estructura molecular que conduce la absorción de ciertas longitudes de onda. Las longitudes de onda que no son sustraídas se

reflejan dándole al colorante su tono característico. Las longitudes de onda absorbidas son re-emitidas como energía calorífica.

1.4.6 El Observador

El tercer elemento requerido para producir color es un aparato sensitivo que recibe el color. Este aparato puede ser el ojo humano o una fotocelda (en la actualidad se cuenta con equipos como el densitómetro, el colorímetro y el espectrofotómetro [25]).

1.4.7. Causas del color. Transiciones electrónicas.

El color de los pigmentos inorgánicos se debe a las transiciones electrónicas que son muy variadas en su naturaleza. Se pueden incluir transiciones de transferencia de carga, bien, sea ligante-metal este comportamiento es explicado por la teoría del campo cristalino la cual ayudó a explicar la coloración en los compuestos de coordinación, ya que supone que se existe una interacción puramente electrostática entre los ligantes y el ion metálico central. Los colores ultramarines son debidos a la presencia de radicales aniónicos atrapados en la red cristalina. Generalmente, los pigmentos inorgánicos muestran una opacidad inherente alta, una propiedad que se puede atribuir al elevado índice de refracción que resulta de la descomposición atómica compacta en su estructura cristalina. Para que los pigmentos muestren aplicaciones óptimas deben presentar tamaños de partículas entre 1 – 5 μm , sin embargo los pigmentos cerámicos comerciales presentan tamaños de partícula entre 1 – 30 μm [26].

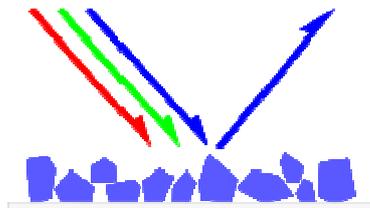


Figura. 1.6 Este pigmento absorbe la luz verde y roja, pero refleja la azul.

Los pigmentos producen sus colores debido a que selectivamente reflejan y absorben ciertas ondas luminosas. La luz blanca es aproximadamente igual a una mezcla de todo el espectro visible de luz. Cuando esta luz se encuentra con un pigmento, algunas ondas son absorbidas por los enlaces químicos y sustituyentes del pigmento, mientras otras son reflejadas. Este nuevo espectro de luz reflejado crea la apariencia del color. Por ejemplo, un pigmento azul marino refleja la luz azul, y absorbe los demás colores. Véase la Figura 1.6.

Los pigmentos, a diferencia de las sustancias fluorescentes o fosforescentes, sólo pueden sustraer ondas de la luz que recibe, nunca añadir nuevas.

La luz visible o ultravioleta es absorbida por los electrones de valencia de los elementos que integran el pigmento, éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales. Por tanto es importante tener una imagen clara de la orientación espacial de las densidades electrónicas de los orbitales d, ya que es la interacción de éstas con los ligantes la que produce los efectos por campo cristalino y son la causa principal de la existencia de color.

Las transiciones de electrones entre niveles de energía exteriores son relacionadas con los cambios de energía en el rango de aproximadamente 10^4 a 10^5 cm^{-1} a aprox. 10^2 a 10^3 kJ mol^{-1} , estas energías se localizan en el intervalo cerca del infrarrojo entre el visible y el ultra violeta y son generalmente asociadas con el color [27]. Se dan varios tipos de transiciones electrónicas que ocurren y pueden ser detectadas espectroscópicamente, algunas son mostradas esquemáticamente en el anexo 2 (pág. 75).

1.5 Estructura Cristalina

El sólido cristalino está compuesto de átomos en posiciones fijas y ordenadas, y presenta una estructura periódica que es característica tanto de cristales de gran tamaño como de partículas de polvo. El arreglo regular puede ser representado por una unidad repetida llamada celda unitaria. La celda unitaria se define como la repetición de la unidad más pequeña que indica la simetría de la estructura del cristal [28]

En función de los parámetros de la celda unitaria, longitudes de sus lados y ángulos que forman, se distinguen 7 sistemas cristalinos. Vease la tabla 1.4.

Los cristales se clasifican según sean las propiedades de simetría de la célula cristalina, en base a la cantidad de puntos reticulares que tienen en los vértices, se tienen las siguientes celdas:

P: Celda primitiva o simple en la que los puntos reticulares son sólo los vértices del paralelepípedo.

F: Celda centrada en las caras, que tiene puntos reticulares en las caras, además de en los vértices. Si sólo tienen puntos reticulares en las bases, se designan con las letras A, B o C según sean las caras que tienen los dos puntos reticulares.

I: Celda centrada en el cuerpo que tiene un punto reticular en el centro de la celda, además de los vértices.

R: Primitiva con ejes iguales y ángulos iguales ó hexagonal doblemente centrada en el cuerpo, además de los vértices.

Tabla. 1.4 Clasificación de celdas unitarias o 7 sistemas cristalinos.

Sistema Cristalino	Longitudes Axiales y ángulos interaxiales	Forma de la Celda Unitaria	Retículos Espaciales
Cúbico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3 ejes iguales en ángulos rectos	P, F, I
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3 ángulos rectos, 2 de ellos iguales	P, I
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3 ejes distintos, en ángulos rectos	P, I, F, A, B Ó C
Romboédrico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	3 ejes iguales, inclinados por igual	P
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	2 ejes iguales a 120° y un tercero de 90°	P
Monoclínico	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	3 ejes distintos, 2 de ellos no forman 90°	P, A, B Ó C
Triclínico	$a \neq b \neq c, \alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$	3 ejes distintos con distinta inclinación y sin formar ningún ángulo recto	P

Combinando los 7 sistemas cristalinos con las disposiciones de los puntos de red mencionados, se obtendrían 28 redes cristalinas posibles. En realidad, como puede demostrarse, sólo existen 14 configuraciones básicas, pudiéndose el resto obtener a partir de ellas. Estas estructuras se denominan redes de Bravais.

Los pigmentos violetas objeto de esta investigación son: El Pirofosfato de amonio y manganeso ($\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$) y la solución sólida de Alumina, Manganeso ($\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ para $x = 0.05$)

Este último compuesto es una solución sólida de tipo sustitucional formada por Al_2O_3 y Mn_2O_3

La estructura que presenta Al_2O_3 (corundum) es una estructura hexagonal de empaquetamiento compacto, el grupo espacial que la representa es $R\text{-}3c$ y sus parámetros de red son $a = 4.758 \text{ \AA}$, $b = 4.758 \text{ \AA}$ y $c = 12.991 \text{ \AA}$

Su estructura se puede visualizar en la Figura 1.7

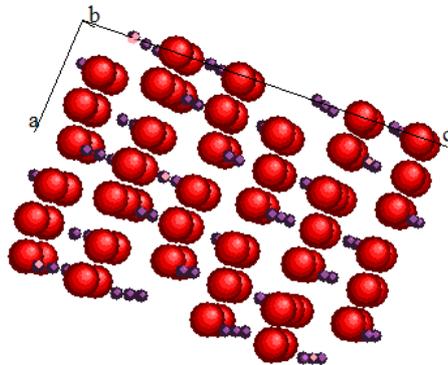


Figura. 1.7 Estructura del Mn- Al_2O_3 . Meter de Carine

Se obtiene vía reacción sólido-sólido o bien vía método sol-gel

El pigmento conocido como violeta de manganeso es $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$ este presenta estructura cristalina que aún no se encuentra bien definida, se obtiene al hacer reaccionar a altas temperaturas hidrógeno fosfato diamonio con una sal apropiada de Manganeso adicionando ácido fosfórico.

Estos pigmentos son pigmentos comerciales que presentan tamaños de partícula de $20\text{-}25 \mu\text{m}$ y están reportados de color violeta y Mn-Al de color rosa.

Capítulo 2. Métodos de Síntesis de Nanoestructuras y Técnicas de Caracterización.

2.1 Métodos de Síntesis

2.1.1 Método Sol-gel

Este es un método que tiene gran importancia en la producción de productos químicos y la obtención de estos por este método es muy rápida y permite emplear compuestos orgánicos o agua como disolventes.

Los procesos de esta técnica tiene varias ventajas sobre otras técnicas para sintetizar nanopulvos de cerámica de óxidos metálicos, estas incluyen la producción de polvos porosos ultra finos, y la homogeneidad del producto, como resultado del mezclado homogéneo de los materiales del los cuales se inicia sobre el nivel molecular, por lo tanto, algunos estudios han mostrado que esta técnica puede ser usada para preparar polvos nanóxidos, provenientes de precursores organometalicos [29].

El método es frecuentemente usado para preparar óxidos metálicos como resultado de la presencia de metal-oxígeno vía hidrólisis de precursores reactivos de metales, usualmente alcóxidos en una solución acuosa u orgánica, resultando el gel correspondiente que es esencialmente el hidróxido metálico u óxido. Posteriormente la condensación de las moléculas de hidróxido por la eliminación del agua se forma una red de hidróxido metálico. Cuando todas las especies de hidróxido son conectadas en una estructura de red, se consigue la gelación y se obtiene un denso gel poroso. El gel es un polímero de un esqueleto en tres dimensiones circundante de poros interconectados.

Se remueve el solvente del gel y se seca apropiadamente obteniéndose un polvo ultra fino de hidróxido metálico. Posteriormente se le da un tratamiento de calor al hidróxido y se obtiene un polvo ultra fino que corresponde al óxido metálico. Desde que el proceso comienza con unidad en nanoescala, y pasa por reacciones sobre la escala nanométrica, dan como resultado materiales dentro de la escala nanométrica [30]. Véase la Figura 2.1 y Anexo 3 (pág. 77) para identificar etapas del método.

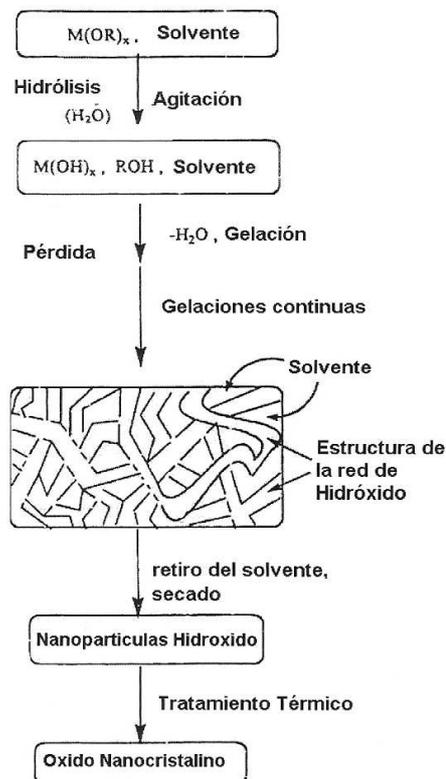


Figura 2.1 Esquema del método de reacción sol-gel

2.1.2. Método de Reacción Sólido-Sólido

Probablemente es el método más ampliamente usado para la obtención de sólidos policristalinos es el de la reacción directa, en estado sólido de una mezcla de reactivos de materiales sólidos. Los sólidos generalmente no reaccionan juntos a temperatura ambiente y por lo tanto se necesita que se calienten a temperaturas elevadas, frecuentemente a 1000 o 1500 °C hasta que el orden de la reacción que se está efectuando se mantenga en un valor fijo apreciable.

Los factores tanto termodinámicos como cinéticos son importantes en las reacciones en estado sólido. Las consideraciones termodinámicas muestran que solo a muy altas temperaturas se logra que cada ion tenga la suficiente energía térmica para permitir ocasionalmente movimiento en la red cristalina y así una difusión pura del cristal, por lo tanto involucra alguna reorganización de los iones. Los factores cinéticos determinan la porción que ha reaccionado de reactivos [31].

Muchas reacciones de sólidos son factibles a escalas industriales a temperaturas elevadas. Por lo tanto, los fenómenos característicos en las reacciones de sólidos serán las resistencias a los procesos de transferencia de materia y de transmisión de calor.

Existen numerosos procesos industriales en los que el objetivo es fabricar productos de utilidad, mediante el empleo de reacciones con compuestos sólidos. La información deseable para el diseño de estos procesos suele ser datos de temperatura, configuración, calidad de la mezcla y tiempos de residencia o velocidades espaciales. La mayoría de la información sobre los procesos industriales que involucran reacciones de sólido se encuentra bajo patente o licencia.

La difusión de iones o moléculas en sólidos es una etapa preliminar para que las etapas de reacción tengan lugar [32]. La difusión tiene lugar a través de la estructura cristalina de reactantes y productos, así como a través de los canales y

hendiduras, como se trata de cristales imperfectos. Esta etapa suele ser lenta, en comparación con los fenómenos de difusión que tienen lugar entre fluidos, incluso para los elevados niveles térmicos a los que es necesario llevar a cabo la reacción química.

En este tipo de proceso el empleo de superficies de contacto elevadas es clave; por lo tanto, se trabaja con sólidos sometidos a molienda para poder obtener partículas tamaño polvo, que posteriormente se mezclan y se someten a procesos de compresión (empastillado), El área superficial de los reactivos sólidos tiene un gran influencia sobre la reacción, ya que el área total de contacto entre los gránulos de los reactivos sólidos depende aproximadamente sobre el área total superficial de los gránulos[33].

Un claro ejemplo de este tipo de tratamiento está construido por el empleo de partículas metálicas tamaño polvo, donde los tamaños de partícula son de 0.1 a 1000 μm y se someten a presiones de 138 a 827 MPa (20000 a 60000 psi).

Las industrias que emplean este tipo de tecnología son:

- Fabricación de cemento
- Obtención de carburo de boro a partir de óxidos de boro y carbono.
- Obtención de silicato de calcio a partir de cal y sílice.
- Obtención de carburo de calcio por reacción de cal y carbono.
- Proceso Leblanc
- Industrias de pigmentos cerámicos
- Industrias de pinturas
- Industrias de cerámicos.

Véase el Anexo 4 (pág.79) para observar el procedimiento experimental de la reacción.

2.2. Técnicas de Caracterización

2.2.1 Difracción de Rayos X

La cristalografía de rayos X es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg [34].

Es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para dilucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy fiable. Sus mayores limitaciones se deben a la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable a disoluciones, a sistemas biológicos *in vivo*, a sistemas amorfos o a gases.

Es posible trabajar con monocristales o con polvo microcristalino, consiguiéndose diferentes datos en ambos casos. Para la resolución de los parámetros de la celda unidad puede ser suficiente la difracción de rayos X en polvo, mientras que para una dilucidación precisa de las posiciones atómicas es conveniente la difracción de rayos X en monocristal. Puede verse información teórica adicional en el anexo .

2.2.1.1. *Métodos de Difracción de Rayos X*

Existen tres métodos importantes el método de Laue, el método de rotación de cristal y el método de Polvos. Este último es el que se emplea cotidianamente y tiene mayor importancia.

Para el método de polvos, el cristal a analizar es reducido a polvo de tal manera que forme un conjunto de pequeños cristales. Si se tuviese un cristal y en él se hiciera incidir un haz monocromático, el haz se difractaría a un ángulo en particular. Al hacer girar este cristal de 0° a 360° , el haz formará un cono cuyo eje

coincide con el del haz incidente [35]. El interés de este método en tomar varios cristales, es formar este cono con las distintas orientaciones posibles de los diversos cristales. Veasé el anexo 5 para principios de este método.

En la Figura 2.3 se puede observar el cono formado por los diversos ángulos del haz de luz que se emplea para analizar una muestra y en la Figura 2.4 se pueden observar las diferentes etapas para efectuar este análisis.

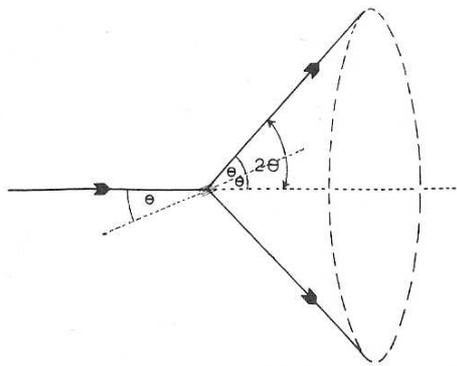


Figura. 2.3 El ángulo formado por el haz de luz

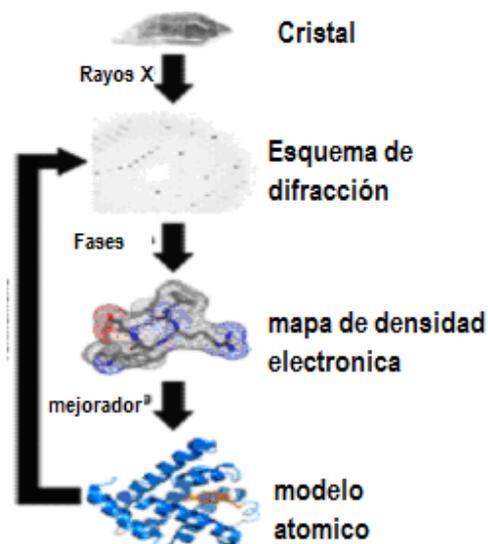


Figura. 2. 4 Etapas de análisis por método de polvos

Para obtener los tamaños de partícula en nanómetros se emplea la ecuación de Debye-Scherrer, la cual se basa en el patrón de difracción obtenido para la muestra analizada, dicho difractograma nos da información de Intensidad (eje Y) y ángulo 2θ (eje X) [36].

La ecuación de Sherrer es la siguiente:

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde

k = constante igual 0.9

λ = longitud de onda que equivale a 1.5403 Å.

$$\beta = \frac{1}{2}(2\theta_2 - 2\theta_1)$$

Los valores de 2θ se leen directamente del gráfico

El valor de 2θ se obtiene debido a que el haz de rayos X choca con la muestra y se difracta un ángulo θ pero el plano en donde se tiene la muestra también tiene un ángulo θ respecto a un plano X. Véase la Figura 2.5

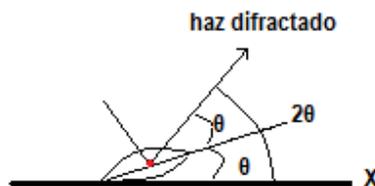


Figura. 2.5 Radiación difractada de la muestra

2.2.2 Espectroscopia UV-Visible

La espectroscopia ultravioleta-visible o espectrofotometría ultravioleta-visible (UV/VIS) es una espectroscopia de fotones y una espectrofotometría. Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético [36].

La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

La espectroscopia UV-visible se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y además, para determinar el contenido y fuerza de una sustancia. Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados.

Se utiliza extensivamente en laboratorios de química y bioquímica para determinar pequeñas cantidades de cierta sustancia, como las trazas de metales en aleaciones o la concentración de cierto medicamento que puede llegar a ciertas partes del cuerpo [37].

Para encontrar el valor de la energía de brecha de banda prohibida se utiliza la ecuación que relaciona este valor de energía con el coeficiente de absorción de radiación UV-V.

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}$$

Donde α es el coeficiente de absorción que es $\approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$ y soporta la naturaleza de la banda de brecha prohibida de semiconductores

$h\nu$ es la constante de Planck

A es una constante relacionada con el material

E_g es el valor de la banda vacía

Ver en la Figura 2.6 de que manera se observan las gráficas para este tipo de análisis, así como la información que otorgan [38].

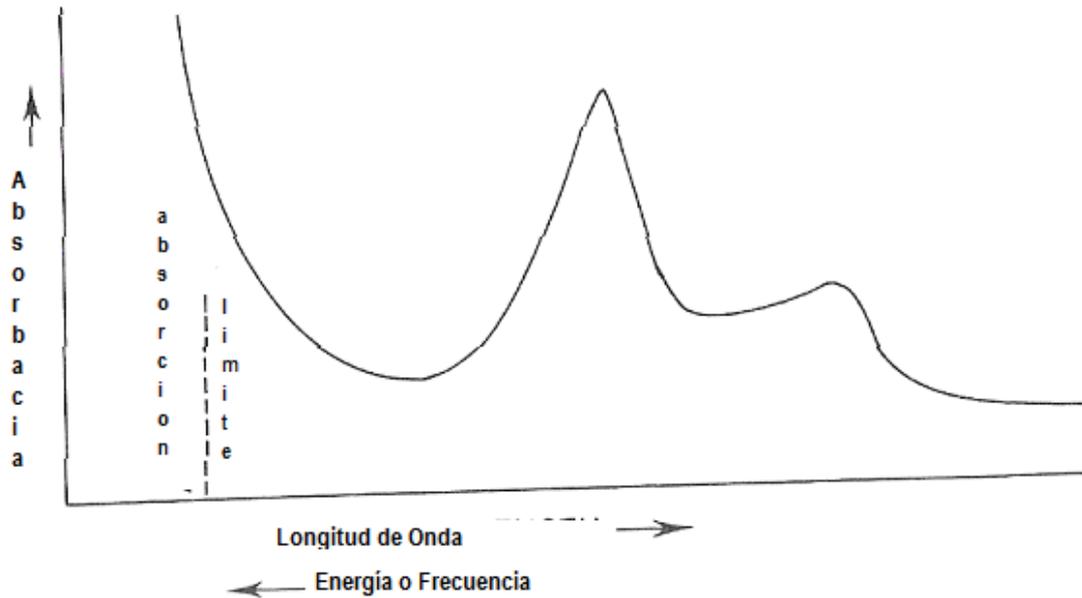


Figura. 2.6 Esquema de una grafica de Espectroscopia UV-Visible

2.2.3 Microscopia Electrónica de Transmisión

Dentro de los microscopios electrónicos tenemos el de barrido y el de transmisión. La ventaja de los microscopios electrónicos frente a los ópticos está en que la longitud de onda del haz de luz es aproximadamente $1/200$, lo cual aumenta la resolución.

La óptica es muy similar al microscopio óptico pero se diferencia en que usa un haz de electrones en vez de un haz de luz visible [39].

El condensador forma el haz y modifica el diámetro del haz que incide en el plano del espécimen. El haz que atraviesa la muestra se coloca en foco y se aumenta por medio de un objetivo y se aumenta aun más con una o más lentes proyectoras. La imagen final se visualiza sobre una planilla cubierta por fósforo. Las porciones de la muestra que han sido atravesadas por los electrones aparecen brillantes, las porciones que absorbieron o esparcieron los electrones por su densidad inherente o debido al agregado de metales pesados durante la preparación del espécimen aparecen oscuras. Se coloca una placa fotográfica o un detector de video por encima o por debajo de la pantalla del visor, con la

finalidad de obtener un registro permanente de la imagen sobre la pantalla. Las muestras se preparan sobre la misma base que la del microscopio óptico pero requieren métodos más finos [40].

Capítulo 3. Procedimiento Experimental

Para sintetizar los pigmentos violetas de manganeso $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$ y $(\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ en tamaños de nanopartículas se realizaron varias reacciones usando el método sol-gel empleando agua como disolvente y efectuando también reacciones en estado sólido.

Se emplearon reactivos grado analítico marca Sigma-Aldrich con un alto grado de pureza, como lo muestra la Tabla 3.1

Tabla 3.1 Especificaciones de reactivos químicos

REACTIVO	FÓRMULA MOLECULAR	MASA MOLECULAR [g/mol]	PUREZA [%]
cloruro de manganeso (II)	MnCl_2	125.844	99
fosfato ácido de amonio	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	83.03	99
óxido de aluminio (Corundum)	Al_2O_3	101.96	99
óxido de manganeso III	Mn_2O_3	157.87	99
cloruro de aluminio	$\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	241.43	99
hidróxido de amonio	NH_4OH	35.044	99
ácido fosfórico	H_3PO_4	97.992	99

Para las técnicas de caracterización se emplearon los siguientes equipos:

- Un difractómetro D-5000 de Siemens con radiación $K\alpha$ Cu = 1.5406 Å y condiciones de operación de 30 kV y 20 mA. Del cual se obtuvieron los difractogramas de cada producto de reacción.
- Un espectrofotómetro HR4000 de Ocean Optics para muestras sólidas. Obteniéndose los espectros de UV-Visible para cada producto.
- Un microscopio electrónico de transmisión (TEM) JOEL 1200EXII, operado a 60kV. Con este equipo se obtuvieron las micrografías correspondientes a cada producto.

3.1 Rutas de Síntesis para obtener los Pigmentos de Estudio

Para la obtención del pigmento $(Al_{2-x} Mn_x)O_3$ se realizaron dos métodos los cuales se discuten a continuación.

3.1.1a Ruta de Síntesis 1a para el Pigmento $(Al_{2-x} Mn_x)O_3$

Este pigmento se preparó mediante el método de sol-gel partiendo de cloruro de manganeso y cloruro de aluminio. Se empleó agua destilada como disolvente

3.1.1b Ruta de Síntesis 1b para el Pigmento $(Al_{2-x} Mn_x)O_3$

Este pigmento se preparó mediante el método de reacción en estado sólido-sólido, utilizando óxido de aluminio (Corundum) y óxido de manganeso.

Para la obtención del pigmento $NH_4MnP_2O_7$ solo se efectuó un método de síntesis el cual se menciona a continuación.

3.1.2 Ruta de Síntesis para el Pigmento $NH_4MnP_2O_7$

Este pigmento se preparó mediante el método sol-gel utilizando el fosfato ácido de amonio y cloruro de manganeso. Se empleó agua destilada como disolvente.

3.2 Métodos de Preparación para cada una de las Síntesis

3.2.1a. Ruta de Síntesis 1a para el Pigmento $(Al_{2-x} Mn_x)O_3$ por Método Sol-gel

1. Se preparó la solución de $MnCl_2$, pesando 3.6368 g del reactivo analítico y se disolvieron en 30 ml de agua.

Posteriormente se preparó una solución de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, pesando 7.7070 g del reactivo analítico y se disolvieron en 30 ml de agua.

2. Se mezclaron ambas disoluciones y se mantuvieron con agitación constante y a temperatura ambiente, hasta que la mezcla formada fue homogénea y transparente. Posteriormente se adicionó a esta mezcla 10 mL de hidróxido de amonio.

3. Se dejó reposar la disolución por 24 horas. Se eliminó el exceso de disolvente por decantación.

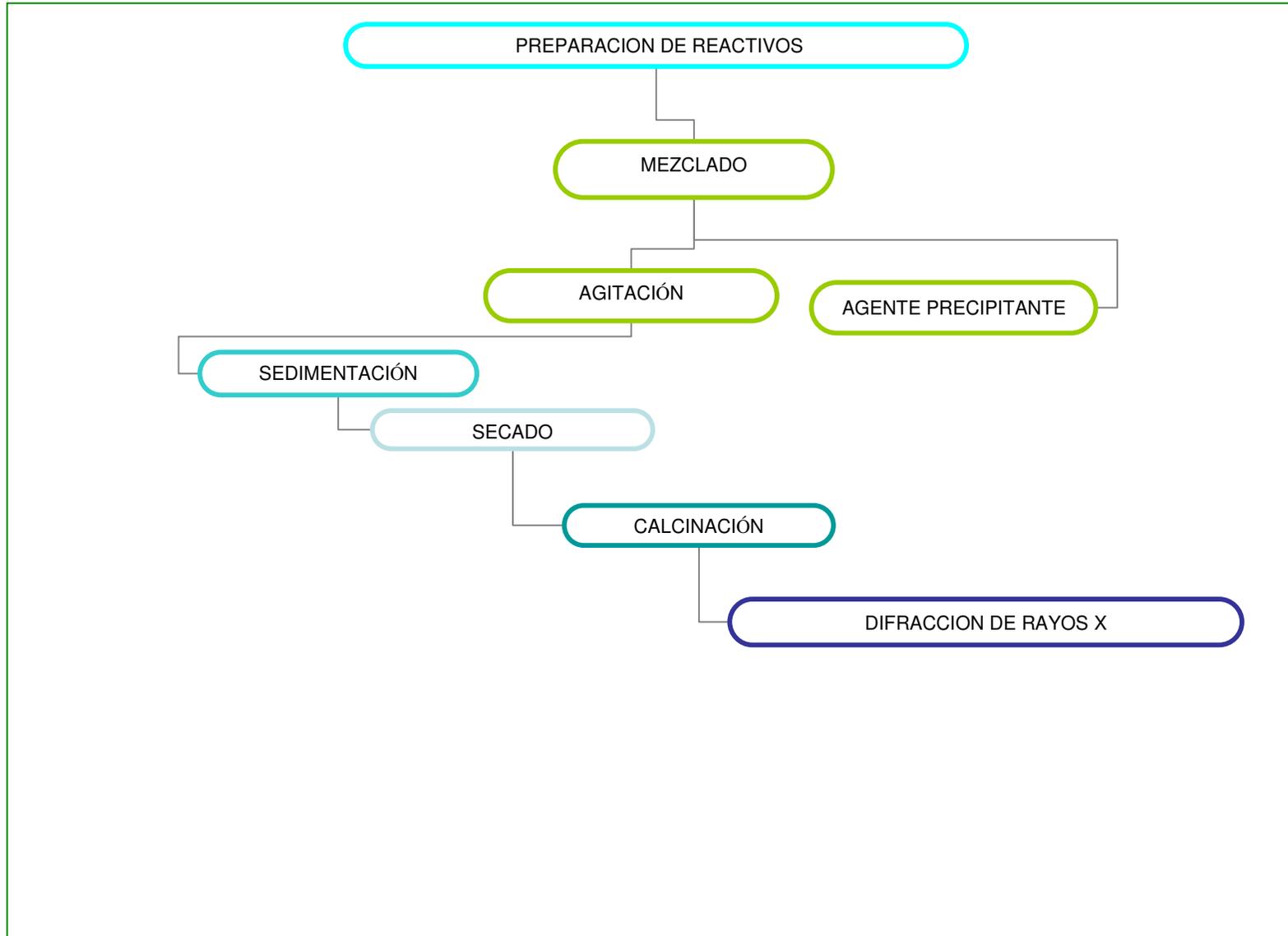
4. El gel se lavó con agua destilada.

5. El producto obtenido se colocó dentro de una estufa a $90\text{ }^\circ\text{C}$, y se dejó secar por 24 horas.

6. El precipitado seco se molió perfectamente en un mortero de ágata y se colocó en un crisol que se depositó en una mufla a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$. Se tomó una muestra para realizar una prueba de difracción de rayos X.

Posteriormente se volvió a colocar la muestra en otro crisol y se llevó a una temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$ y se le realizó otra una prueba de rayos X.

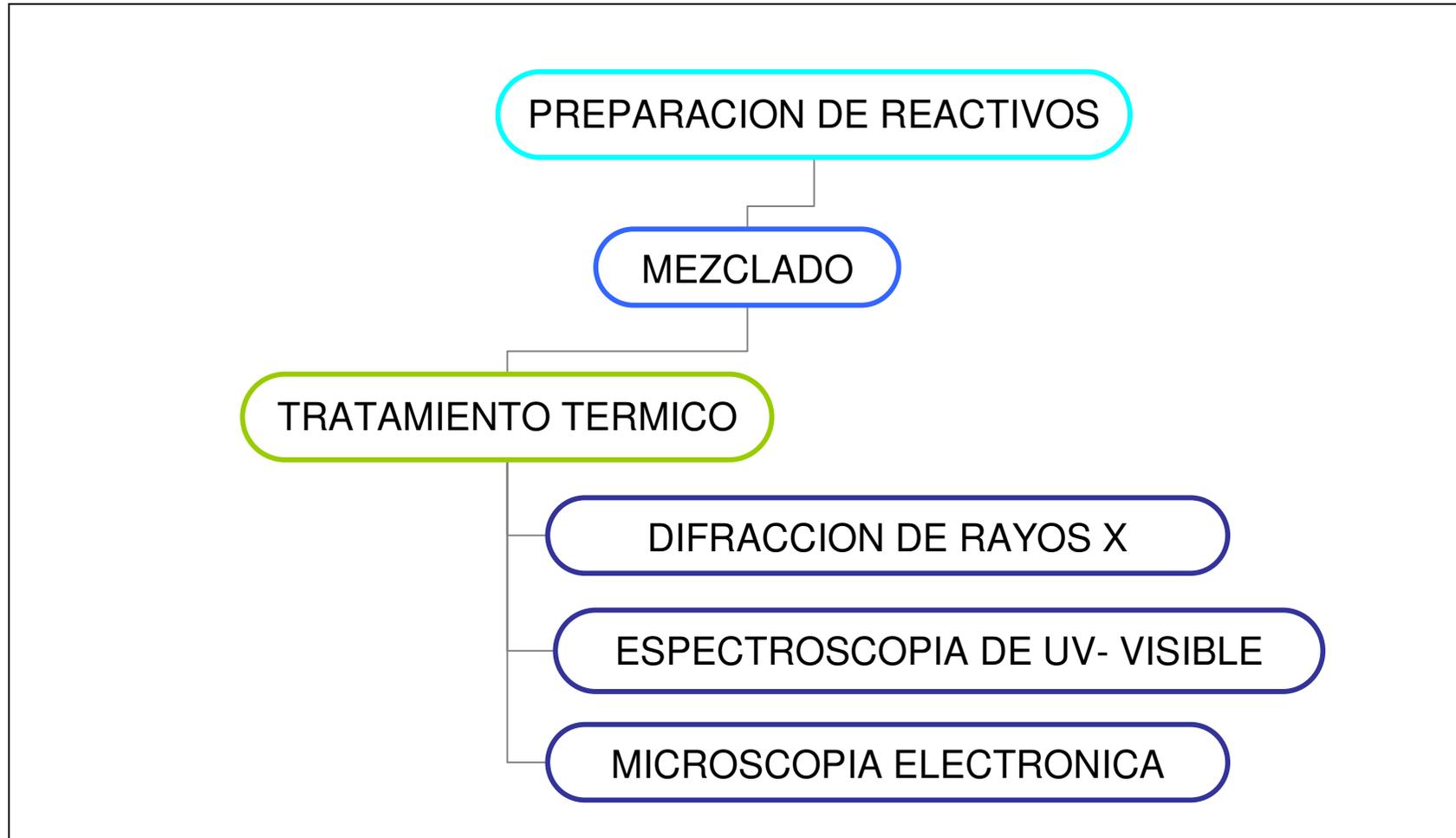
DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO SOL-GEL



3.2.1b. Ruta de Síntesis 1b para el Pigmento ($\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x$) O_3

1. Se pesó 0.2819 g de Al_2O_3 en un vidrio de reloj, posteriormente se pesó 0.0030 g de Mn_2O_3 en otro vidrio de reloj.
2. Se mezclaron en un vidrio de reloj ambos reactivos.
3. La mezcla se colocó en un crisol limpio y perfectamente seco.
4. Se colocó la mezcla en una mufla a las temperaturas de 600, 900, 1000 y 1100°C. Posteriormente se tomó una muestra del producto obtenido a la última temperatura y se realizó una prueba de difracción de rayos X.
5. A la muestra obtenida se le realizaron las pruebas de espectroscopia de ultravioleta-visible y microscopia electrónica de transmisión.

DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO SÓLIDO-SÓLIDO



3.2.2. Ruta de Síntesis para el pigmento $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$

1. Se preparó la solución de MnCl_2 , pesando 2.5486 g del reactivo analítico y se disolvieron en 20 ml de agua destilada.

Se preparó posteriormente la solución de NH_4HPO_4 , pesando 1.3371g del reactivo analítico y se disolvieron en 20 ml de agua destilada.

2. Se mezclaron ambas disoluciones y se mantuvieron con agitación constante y a temperatura ambiente hasta que la mezcla efectuada fue homogénea y transparente. Posteriormente se adicionó a esta mezcla 10 gotas de ácido fosfórico, después se adicionaron 10mL de hidróxido de amonio.

3. Se dejó reposar la solución por 24 horas. Se separó el exceso de disolvente por decantación.

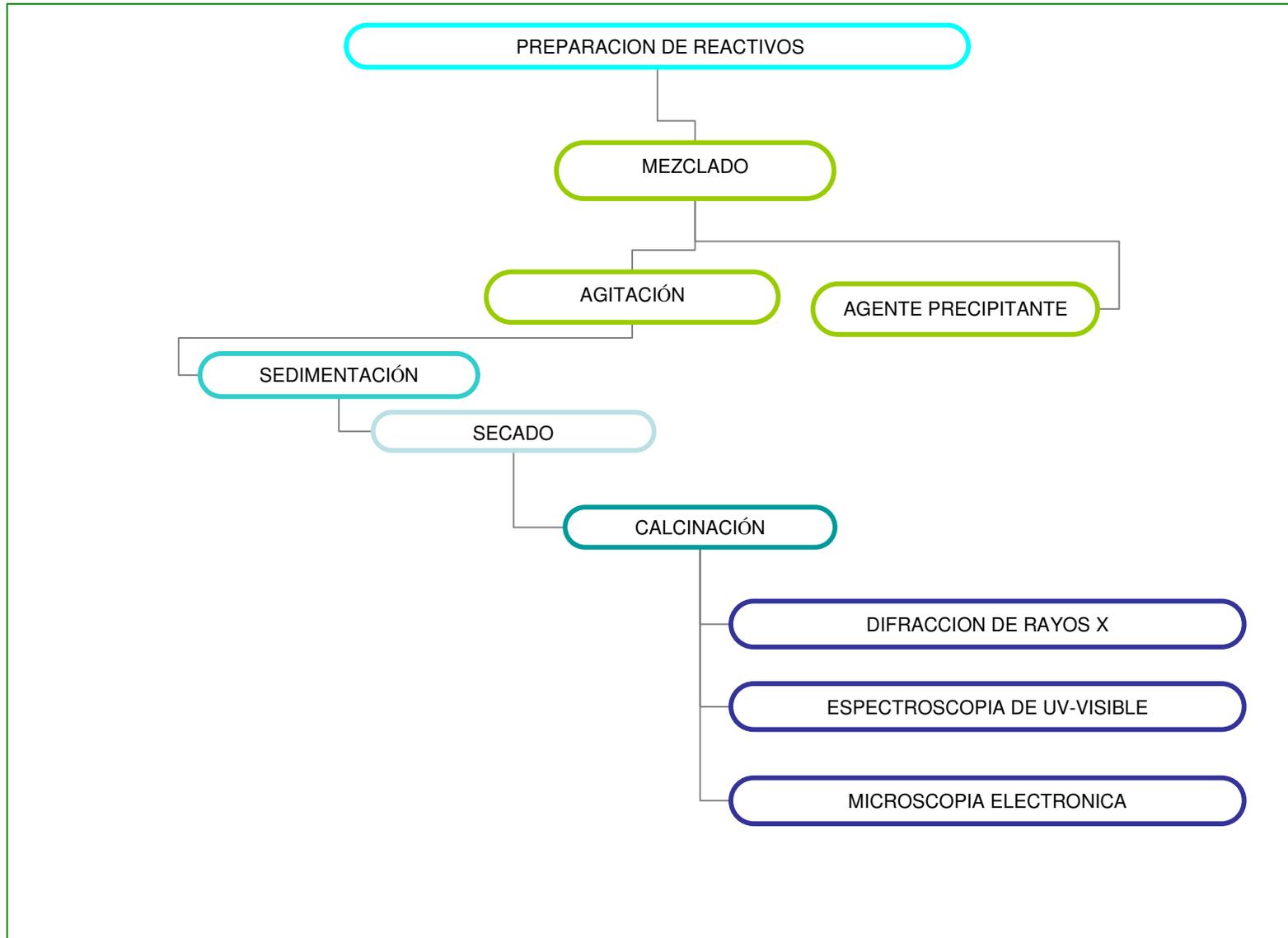
4. Se lavó con agua destilada al gel formado.

5. El producto obtenido se colocó dentro de una estufa a $90\text{ }^\circ\text{C}$, y se dejó secar por 24 horas.

6. El precipitado seco se molió perfectamente en un mortero de ágata y se colocó en un crisol que se depositó en una mufla y se llevó a las temperaturas de 600, 700 y $800\text{ }^\circ\text{C}$. A cada temperatura se tomó una muestra y se le realizó una prueba de difracción de rayos X.

7. A la última muestra se le realizaron las pruebas de espectroscopia ultravioleta-visible y de microscopia electrónica de transmisión.

DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO SOL-GEL



Capítulo 4. Resultados y Discusión.

A continuación se muestra en la Tabla 4.1 los resultados obtenidos para los pigmentos de interés de este trabajo

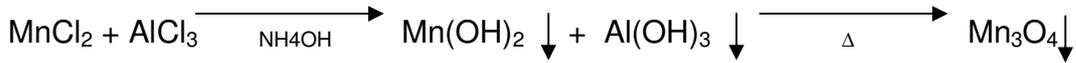
Tabla 4.1. Resultados

Características	Pigmento ($\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$)		Pigmento $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$
	Síntesis 1.a Sol-gel	Síntesis 1.b Sólido-sólido	Síntesis 2 Sol-gel
Temperatura de Formación [°C]	750	1100	800
Tamaño de Partícula obtenido por difracción de rayos X. [nm]	17.005 ± 2.3	14.968 ± 1.9	14.53 ± 2.1
Tamaño de Partícula obtenido por Microscopia [nm]	No se analizó	17.5 X 15.5	Medidas no definidas.
Color observado por el ojo humano	Café	Rosa Pálido	Rosa Pálido
Longitud de onda de la banda de absorción UV-Visible [nm]	No se analizó	515	450
Observaciones	Cuando se realizó la fase de formación del gel, esta se observó ligeramente rosada y con el tratamiento posterior cambió a un precipitado de color café	Para la formación del producto la reacción se realizó a diversas temperaturas hasta que se observó un cambio en el color, el cual nos indicó la formación del producto.	En la fase de la formación del gel se observó de color ligeramente rosa. Dicha fase con el tratamiento posterior se convirtió en un precipitado de color rosa pálido

4.1.1a Análisis de la Ruta de Síntesis 1a para el pigmento $(Al_{1.95} Mn_{0.05})O_3$.

Método Sol-gel

Para ésta síntesis se proponen las siguientes reacciones:



Se empleó la técnica de difracción de rayos X y se obtuvo lo siguiente.

El Patrón de difracción que se muestra en la Figura 4.1 indica la evolución térmica de la ruta de síntesis 1a para la obtención del pigmento $(Al_{1.95} Mn_{0.05})O_3$ llevado a las temperaturas de 500 y 750 °C. Dicha Ruta de síntesis se realizó mediante el método de sol-gel, usando agua destilada como disolvente.

Para este patrón de difracción no se muestra la identificación, únicamente se indica la forma en la que evolucionó el producto obtenido.

Evolución Térmica Mn_3O_4 Ruta de Síntesis 1

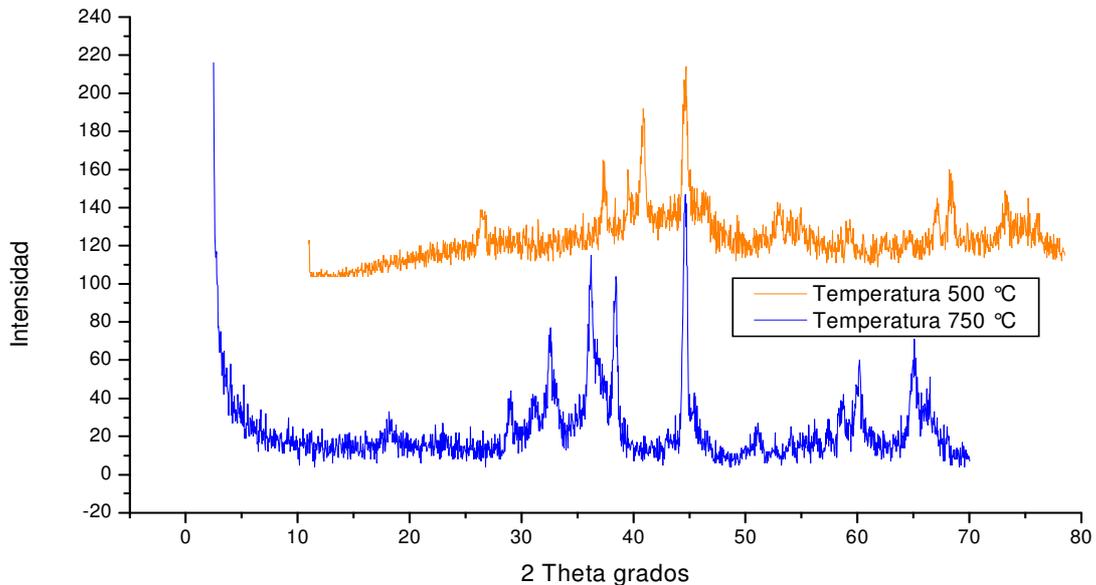


Figura. 4.1 Patrón de difracción de la ruta de síntesis 1 para el pigmento $(Al_{1.95}Mn_{0.05})O_3$

Para el patrón de difracción de la Figura 4.1 existen dos gráficas una de color naranja (500°C) y otra de color azul (750°C). La gráfica naranja corresponde a la temperatura de 500°C y en ella se observan picos anchos pero no altos y bien definidos, por esta razón se decidió llevar la muestra a la temperatura de 750 °C que es la gráfica de color azul, ésta nos muestra picos más altos y definidos, además que son anchos, lo cual nos indica que el producto obtenido se tiene en tamaños de nanopartículas.

El patrón de difracción que muestra la Figura 4.2 corresponde a la identificación del producto obtenido de la ruta de síntesis 1a llevado a 750°C por 2 horas.

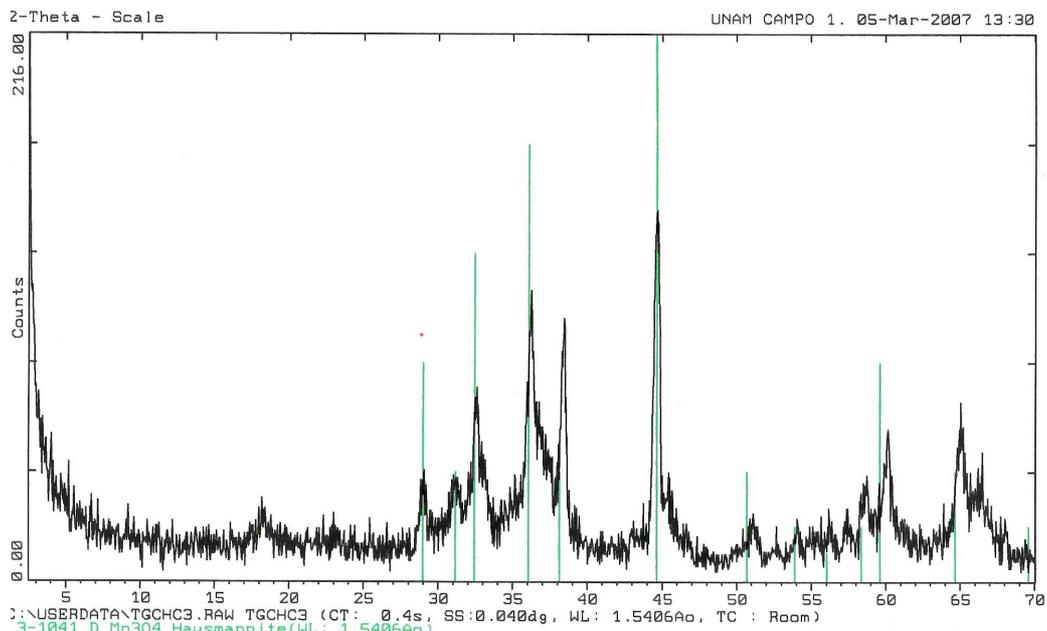


Figura 4.2 Patrón de difracción de identificación de Mn_3O_4 (Hausmanita)

Este producto de reacción se identificó como Mn_3O_4 (hausmanita) como fase única y estable con el número de tarjeta es 240734 (JCPDS); y el tamaño de partícula es de 17.005 ± 2.3 nm calculado por medio de la ecuación de Scherrer, este dato corrobora que el tamaño de partícula está obtenido en nanómetros. Se puede observar la metodología de cálculo para esta ecuación en el anexo 6 (pág. 81), el cual es igual para las otras identificaciones.

Se pueden observar los datos de identificación correspondientes a Hausmanita, de la tarjeta número 240734 (JCPDS) obtenida del banco de datos JCPDF [41] en el anexo 7 (pág. 82).

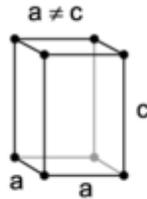


Figura 4.3. Estructura de la Hausmanita.

El patrón de difracción de la Figura 4.2 a través de su tarjeta de identificación también indica que la Husmanita presenta una estructura cristalina tetragonal observada en la Figura 4.3.

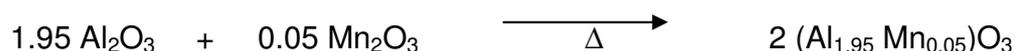
La técnica de difracción de rayos X es muy importante porque ayuda a identificar el producto de reacción obtenido, a conocer la estructura cristalina que presenta el producto y su tamaño de partícula.

Para ésta síntesis se encontró un producto diferente al esperado, se buscaba sintetizar el nanopigmento $(Al_{1.95} Mn_{0.05})O_3$ de coloración rosa y el producto obtenido fue Hausmanita, el cual presentó una coloración café y características completamente diferentes, razón por la cual solo se le aplicó la técnica de difracción de rayos X.

Es importante este pigmento debido a que es un producto totalmente diferente y es difícil su obtención con un tamaño de partícula dentro de la escala dada en nanómetros por medio del método de sol-gel.

4.1.1b Análisis de la Ruta de Síntesis 1b para el pigmento $(Al_{1.95} Mn_{0.05})O_3$. Método Reacción sólido-sólido.

Para ésta ruta de síntesis se propone la siguiente reacción en base a los reactivos empleados y a la metodología de síntesis:



Se muestra la primera técnica de caracterización empleada para identificar el producto obtenido, la cual es la difracción de rayos X.

El patrón de difracción que se muestra en la Figura 4.4 corresponde al producto de la ruta de síntesis 1b para el pigmento $(Al_{1.95} Mn_{0.05})O_3$. Dicha ruta de síntesis se llevó a cabo por el método de reacción sólido-sólido a una temperatura de 1100°C por 2 horas.

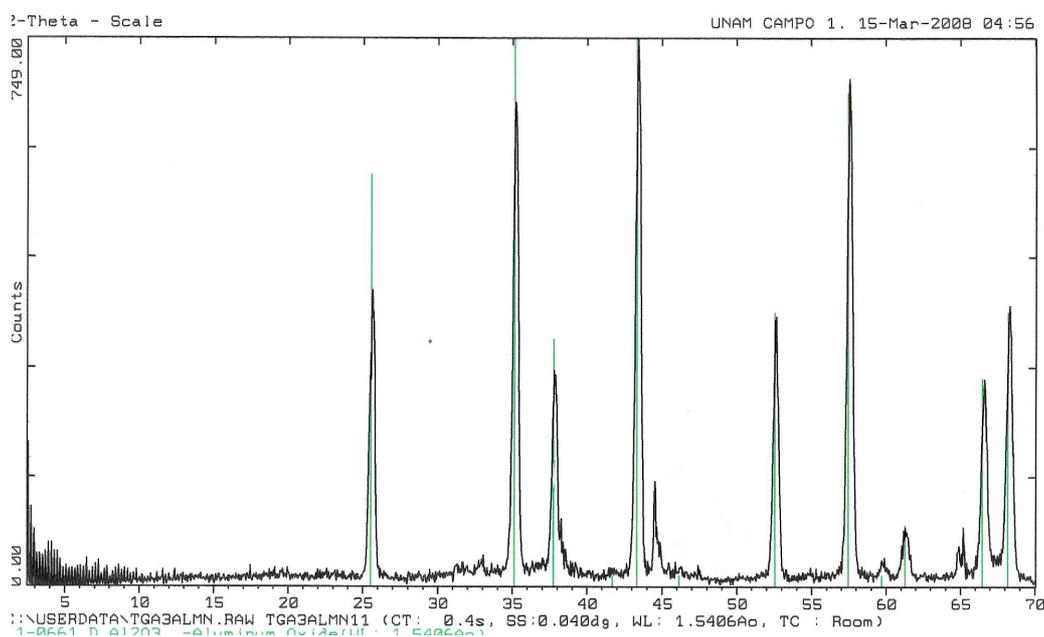


Figura 4.4 Patrón de difracción de identificación del $(Al_{1.95} Mn_{0.05})O_3$ a 1100°C

Este patrón de difracción sólo nos indica la presencia del Al_2O_3 (corundum), debido a que la concentración de manganeso se encuentra muy baja. Se sabe que la reacción se efectuó debido a el cambio de coloración, los reactivos se encontraban de color oscuro y cuando se efectuó la reacción se obtuvo un producto de coloración rosa pálido.

Se observan los picos del patrón de difracción los cuales son altos, anchos y se encuentran bien definidos, por lo tanto se espera un pigmento en tamaños de partícula en nanómetros. El tamaño se obtiene por medio de la ecuación de Scherrer, la cual resulta con el valor de 14.968 ± 1.9 nm. Para éste valor se empleó la metodología de cálculo mencionada en el anexo 6 (pág. 81).

El patrón de difracción muestra la fase única y estable del Al_2O_3 (corundum), con número de tarjeta 110661 (JCPDS) [41], dicha tarjeta se puede ver en el Anexo 7 (pág. 82).

En dicha tarjeta se presenta la estructura cristalina correspondiente a este producto la cual es romboédrica descrita por el grupo espacial $R\text{-}3c$ y parámetros de red $a = 4.758 \text{ \AA}$, $b = 4.758 \text{ \AA}$ y $c = 12.991 \text{ \AA}$.

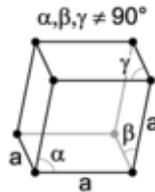


Figura 4.5. Estructura del Corundum (Al_2O_3)

La técnica de difracción de rayos X no detecta la presencia de Mn^{3+} debido a la baja concentración que presenta dentro de la estructura, pero se considera su existencia por el cambio de color en el producto, por lo tanto si la estructura no cambió se espera que solo se haya efectuado una sustitución de cationes Al^{3+} por Mn^{3+} , por lo tanto el producto esperado tiene la estructura que presenta el Al_2O_3 .

A continuación se muestran los datos obtenidos para la técnica de espectrofotometría UV-Visible. Esta técnica es la que indica la existencia del Mn^{3+} en la muestra de análisis, ya que esta no se podía analizar por medio de la técnica de difracción de rayos X.

El espectro UV-Visible del nanopigmento $(Al^{3+}_{1.95} Mn^{3+}_{0.05})O_3$ se muestra en la Figura 4.6

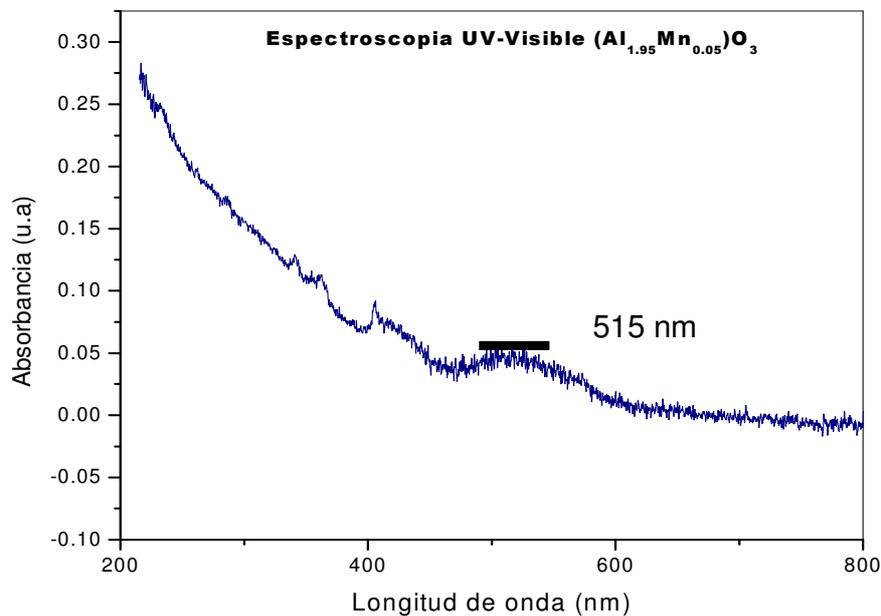


Figura 4.6. Espectro UV-Visible del pigmento $(Al_{1.95} Mn_{0.05})O_3$

En el gráfico de espectroscopia existe una banda de absorción en la región visible del espectro, ubicada en 515 nm que corresponde a una transición electrónica en niveles $d \rightarrow d$ característica del Mn^{3+} .

En la región visible del espectro electromagnético, se ubican 515 nm en el límite entre amarillo y verde, por lo tanto el color que refleja la muestra y es captado por el ojo humano el cual es el complementario y es de color rosa. El color observado a simple vista es rosa pálido ya que las características del color se modifican con el tamaño.

Se obtuvo el pigmento esperado de color rosa pálido con un tamaño en nanómetros, a diferencia del comercial que es de color violeta con un tamaño de partícula en micrómetros. A continuación la Figura 4.7 muestra una fotografía del pigmento obtenido tomada con una cámara tradicional.



Figura. 4.7 Fotografía de la coloración del pigmento $(Al_{1.95} Mn_{0.05})O_3$

Se muestran los resultados obtenidos por medio de la técnica de microscopía electrónica de transmisión.

La micrografía de $(Al_{1.95} Mn_{0.05})O_3$ obtenida por Microscopía de transmisión de alta resolución se muestra en la Figura 4.8

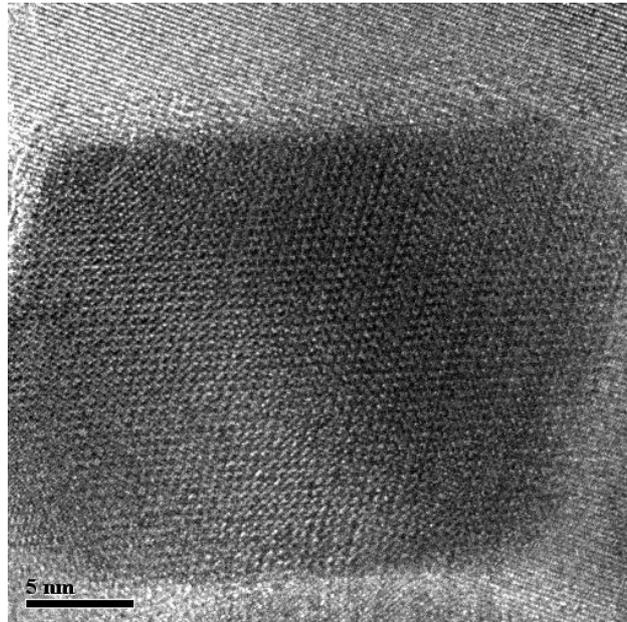


Fig. 4.8 Microscopía Electrónica de transmisión del pigmento $(Al_{1.95} Mn_{0.05})O_3$

Las nanopartículas que se observan miden aproximadamente 17.5nm de largo y 15.5nm de ancho, comparando estas medidas con los datos obtenidos por medio de la Ecuación de Sherrer, podemos ver que son similares. Cabe mencionar que es más exacto el resultado obtenido por medio de la ecuación de Sherrer ya que toma la medición de toda la muestra.

En la microscopia electrónica la medida es puntual y en un plano, es decir solo se obtiene las medidas de las partículas es un solo punto de la muestra como se puede ver en la Figura 4.9 en la cual se observan tres partículas de aproximadamente las mismas dimensiones pero es solo ese punto no se observan las demás y por lo tanto no es tan exacta pero es importante porque observamos la forma que presentan en un plano de dos dimensiones.

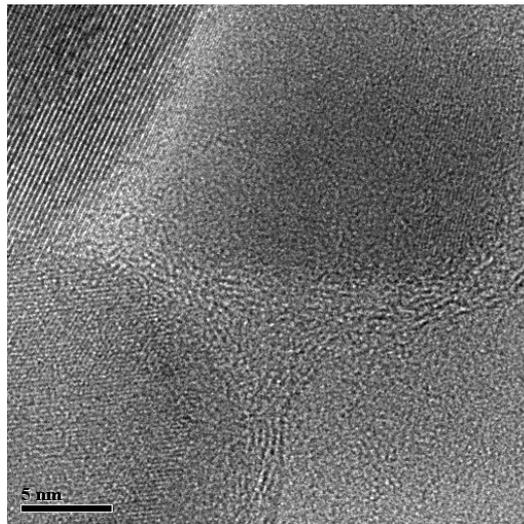


Fig. 4.9 Microscopia Electrónica de transmisión del pigmento (Al_{1.95} Mn_{0.05})O₃

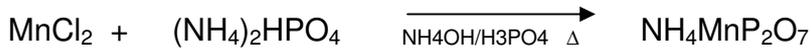
También se puede notar que la forma que presentan los cristales de ambas micrografías es semejante a un prisma rectangular, que corresponde a una cara de la estructura romboédrica.

Es de gran importancia la técnica de difracción de rayos X debido a que permitió identificar el compuesto $(\text{Al}_{1.95} \text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ y proporcionó los datos de estructura así como el tamaño de partícula los cuales son comparables con el tamaño y estructura obtenidos por medio de la microscopía electrónica de transmisión. El poder comparar los resultados entre ambas técnicas permite tener mayor confianza en los resultados obtenidos.

También es destacable la participación de la técnica de espectroscopia de UV-visible, porque permitió la identificación del Mn^{3+} presente en la muestra e indica la zona de absorción dentro del espectro visible proporcionando el color que se ve a simple vista.

4.1.2 Análisis de la Ruta de Síntesis para el pigmento $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$. Método Sol-gel

La reacción propuesta para esta ruta de síntesis es:



La primera técnica de caracterización empleada es la de difracción de rayos X e indica la siguiente información.

El patrón de difracción mostrado en la figura 4.10 indica la evolución térmica de la ruta de síntesis 2 para la obtención del pigmento $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$, por el método sol-gel, donde se puede analizar su evolución a las diferentes temperaturas a la que se llevó la reacción hasta obtener el producto esperado, se realizó el tratamiento térmico a las temperaturas de 500, 600, 700 y 800 °C por 2 horas cada una.

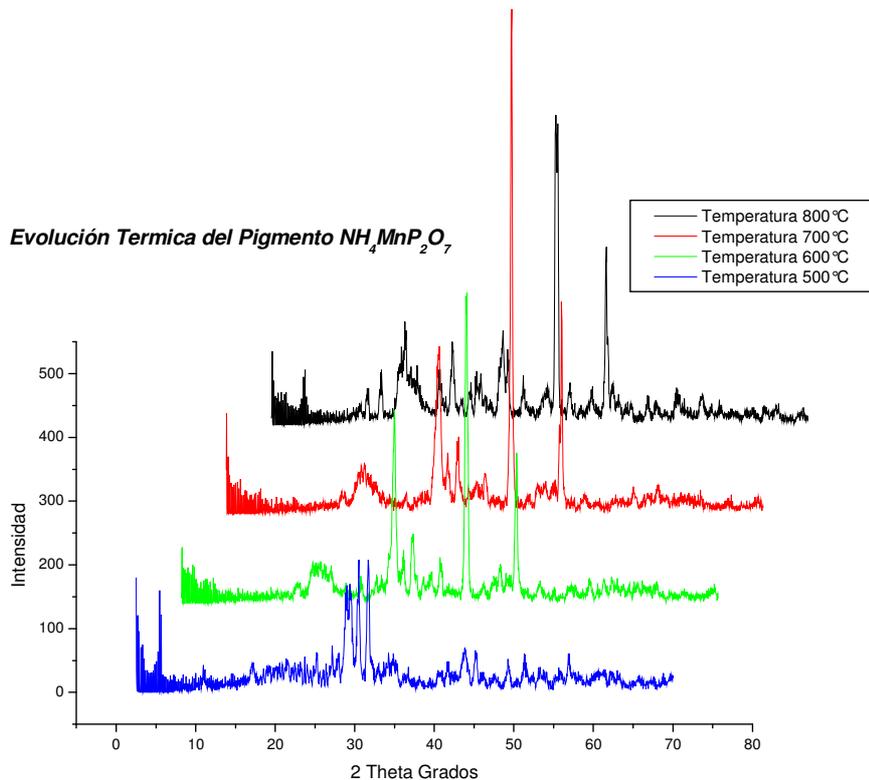


Figura. 4.10 Evolución Térmica del pigmento $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$

En el patrón de difracción de la Figura 4.10 se observa como evolucionan los picos, hasta que en la temperatura de 800°C se ven más definidos, es decir, se encuentran más largos y anchos. Esto indica que la muestra presenta tamaños de partícula en nanómetros. Estas gráficas se pueden comparar con el patrón de difracción de la Figura 4.11, el cual corresponde a un pigmento comercial con tamaño de partícula en micrómetros [42].

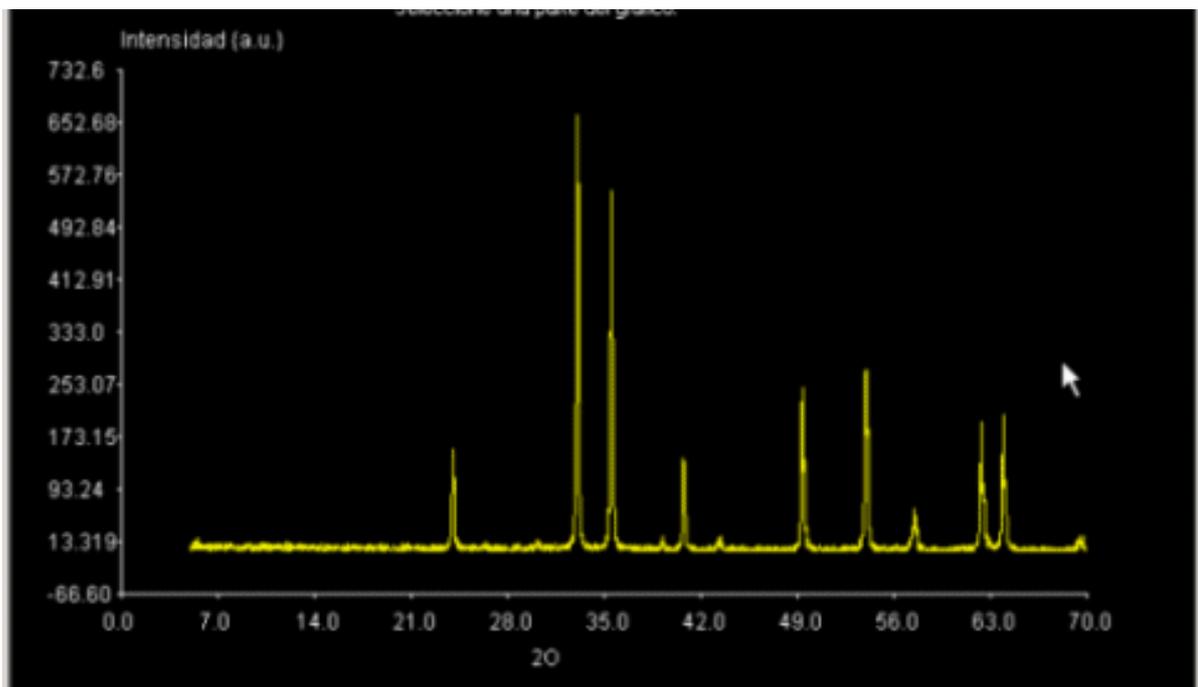


Figura 4.11. Patrón de difracción del $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$ comercial. [42]

Se observa la diferencia entre los patrones, el pigmento comercial muestra picos delgados y largos, mientras que el patrón de difracción de la Figura 4.10 muestra picos anchos y definidos.

La identificación del pigmento $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$ llevado a la temperatura de 800 °C por 2 horas, se muestra en la Figura 4.12

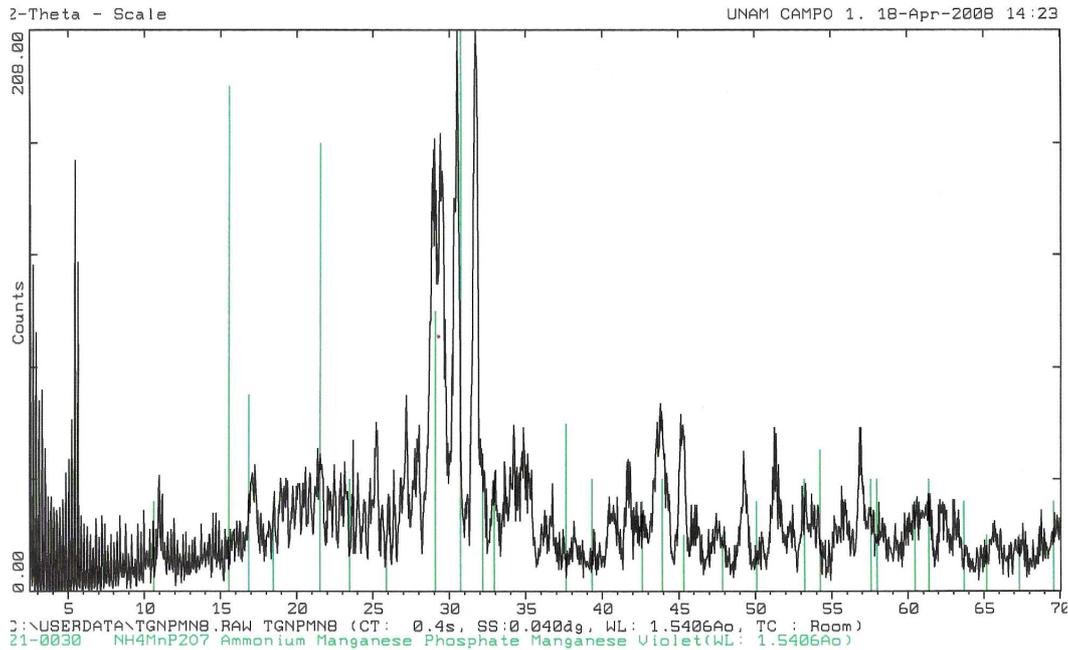


Figura. 4.12 Patrón de difracción de identificación del Pigmento $\text{NH}_4\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ a 800°C .

Se calculó que el tamaño de partícula es de 14.53 ± 2.1 nm, el cual está dado por la ecuación de Scherrer, el cual siguió la metodología de cálculo mostrada en el anexo 6 (pág. 81).

El patrón de difracción mostrado en la figura 4.11 muestra al pigmento que se esperaba $\text{NH}_4\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ en una fase única y estable, su identificación se ve con el número de tarjeta 210030 (JCPDS)[41], la cual se presenta en el anexo 7 (Pág. 82).

La cristalografía de este pigmento no está reportada, se puede suponer que presenta una estructura de tipo ortorrómbico similar a la que presentan los fosfatos de amonio.

Otra de las pruebas que es de gran importancia es la espectroscopia UV-Visible la cual proporcionó la siguiente información

El espectro UV-Visible de $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$ se muestra en la Figura 4.16

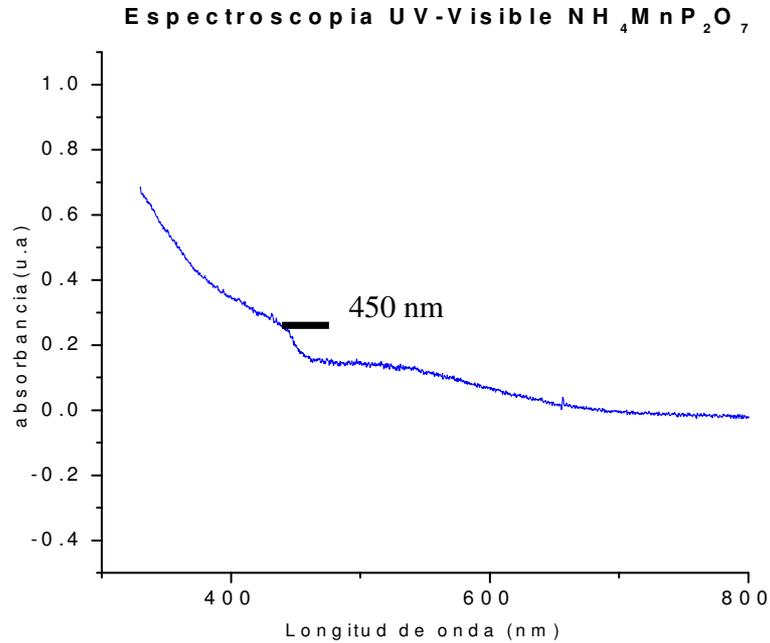


Figura 4.16 Espectroscopia UV-Visible del pigmento $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$.

Se observa una banda de absorción en la región visible del espectro ubicada en 450 nm que corresponde a una transición electrónica del orbital $d \rightarrow d$ característica del Mn^{3+} .

En la región visible del espectro electromagnético, se ubican 450 nm en el límite entre azul y verde, por lo tanto el color que refleja la muestra y es observado por el ojo humano es el complementario dicho color es el rosa. El color observado a simple vista es el color rosa pálido.

Se debe al tamaño que el color cambie ya que en este caso se obtuvo en una tonalidad más pálida en comparación con el comercial que tiene una tonalidad intensa. La fotografía tomada con una cámara tradicional de la Figura 4.17 muestra el producto obtenido de color rosa.



Figura 4.17 Fotografía de la coloración del pigmento $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$.

La última prueba realizada a este pigmento es la micrografía electrónica de transmisión.

La micrografía del pigmento $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$ obtenida por Microscopía electrónica de transmisión se muestra en la Figura 4.18

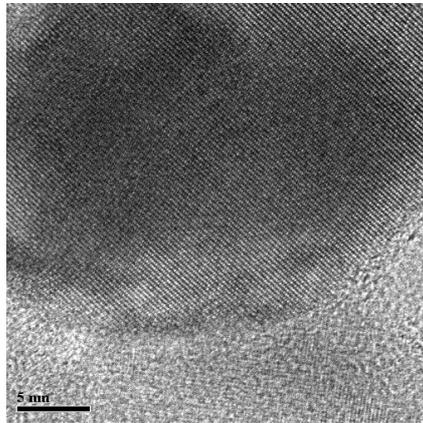


Figura 4.18 Microscopía Electrónica del pigmento $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$.

Esta micrografía muestra un cristal en un solo punto de dos dimensiones, el cristal mide aproximadamente 19.5 nm de largo y 18.5nm de ancho, comparando estas medidas con la obtenida por medio de la ecuación de Sherrer, se tiene que son similares.

Se corrobora que el mejor método para conocer el tamaño de partícula es el calculado por medio de la ecuación de Scherrer obtenido del patrón de difracción correspondiente y la micrografía nos indica forma y tamaño solo en un plano y un punto específico.

La micrografía del pigmento $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$ obtenida por Microscopia electrónica de transmisión se muestra en la Figura 4.19

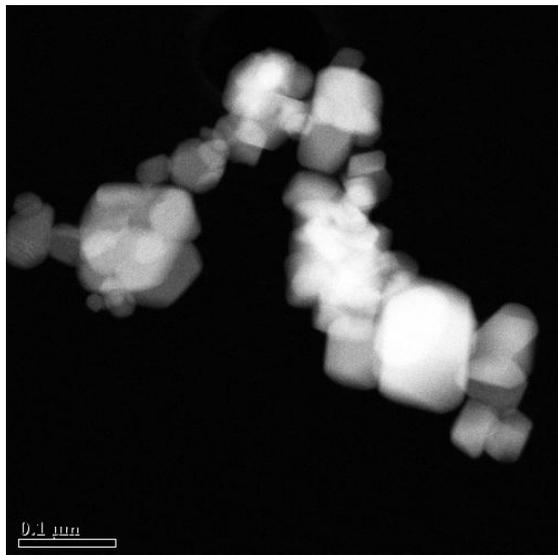


Figura 4.19 Microscopia Electrónica del pigmento $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$.

Esta micrografía toma como patrón de medida 0.1 micrómetro y capta cristales pequeños de diferentes tamaños que no presentan aglomeración. Este pigmento es de gran interés, porque es un producto nuevo, pero debido a las características que presenta es posible creer que aún no exista tanta información.

La técnica de difracción de rayos X es importante porque permitió identificar el compuesto $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$ y proporcionó el dato sobre el tamaño de partícula el cual es comparable con la técnica de microscopia electrónica de transmisión.

En el caso de la estructura como es un producto de creación relativamente nueva aún no se tiene todos los datos en las tarjetas de identificación para Rayos X, pero se logro observar las características que presentan los cristales, así como su comportamiento a través de la técnica de microscopia.

El poder comparar los resultados de ambas técnicas permite tener mayor certeza y confiabilidad en los resultados obtenidos.

En la técnica de espectroscopia UV-Visible se corroboró que la coloración que se obtiene a través de la zona de absorción dentro del espectro visible corresponde a la encontrada a simple vista.

CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos se puede concluir que el método de sol-gel es el mejor para obtener el pigmento $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$ en tamaños de partícula menores a 20 nm utilizando agua como solvente.

La mejor ruta de síntesis para obtener el pigmento $(\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ en tamaños de partícula menores a 15 nm es por medio del método de reacción sólido-sólido.

Con la técnica de difracción de rayos X fue posible identificar estructuras cristalinas de los pigmentos y sus tamaños de partícula. Utilizando la ecuación de Scherrer se obtuvieron los tamaños de partícula de los tres nano pigmentos, obteniéndose para el pigmento $(\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ un tamaño de partícula de 14.968 nm y para el pigmento $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$ un tamaño de partícula de 14.53 nm, para el caso en especial del pigmento $(\text{Al}_{1.95}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_3$ solo se identifica la fase denominada Corundum (Al_2O_3) ya que esta técnica no permite identificar al Mn^{3+} debido a que se encuentra en una concentración muy pequeña.

La técnica de espectroscopia de UV-Visible, permitió la identificación del ión Mn^{3+} en los diferentes pigmentos.

La técnica de microscopia electrónica permitió observar la morfología de los diferentes pigmentos.

Hace falta trabajo por realizar referente a las aplicaciones de estos pigmentos en plástico, porcelana y vidrio.

Referencias Bibliográficas

1. Universidad Complutense Madrid, i-Europa Creamos el futuro, Creamos el futuro 2006. Derechos Reservados, consultado en agosto del 2008, extraída de <http://blogs.creamoselfuturo.com/nano-tecnología/tag>
2. Feldheim, D. L. Metal Particles, synthesis, characterization and applications, M. Dekker, New York, 2007.
3. Vazquez A. Fernandez A.L. Room-Temperature Synthesis of Mn_3O_4 nanorods, Appl. Phys. A 81, 2005.
4. Salamanca-Buentello, F; D.L.persad, EB, Court, D.K. Martin, A.S, Nanotechnology and the developing world. Public Library of science Medicine, 2005
5. Klabunde J.K., Nanoescale Materials in Chemistry, John Wiley, 2001
6. R.M. Chistine Robert, La Química del Color, Acribia, Zaragoza (España), 2003
7. Postoureau, M., The History of a Color, Prenceton University Press, 2001
8. Norton, F.H, Krieger, R.E, Fine Ceramics, Technology and Aplications, Mc Graw Hill, 1970
9. Gage, J. (1999). Color and Culture: Practice and Meaning from Antiquity to Abstraction. University of California Press, ISBN 0-520-22225-3. (en inglés) , Consultada en Agosto del 2008, extraída de <http://es.wikipedia.org/wiki/pigmento/estandaresindustrialesymanufactura>
10. Sienko, M.J., Química Física Química Inorgánica, Reverté, México, 1970
11. Buxbaum, G., Industrial Inorganic Pigments, Wiley-Vch, New Cork, 1998

12. Greenwood y Earnshaw, Chemistry of the Elements, 1997, consultada en agosto del 2008, extraída de <http://www.lenntech.com/espanol/tabla-periodica/Mn.htm>
13. Microsoft, C. Manganese, Enciclopedia Microsoft Encarta 2006
14. Max Doerner, Thomas Hoppe, Los Materiales de pintura y su empleo
15. Hawley, Diccionario de Química y de Productos Químicos
16. Masterman, D. Holliday Pigments, SA,, consultada en octubre del 2008, extraída de <http://www.holliday-pigments.com>
17. Torres y Nava, estudio de Pigmentos Cerámicos de Alta Temperatura, Cuautitlán Izcalli, UNAM, 1998
18. Castillo, G. Introduction of Color Theory. International Ink Company. 1985.
19. Nassau, K. The Physics and Chemistry of color, John Wiley, New York, 1983
20. Esta página forma parte del sitio: Foto Nostra; Fotografía y diseño digital © FotoNostra, consultada agosto del 2008, extraída de <http://www.fotonostra.com/grafico/teoriadelcolor.htm>
21. AraKaki, G., Petrone, L., Pastorive, S., Ley de la espectrofotometría y aplicaciones, Facultad regional La Plata, Universidad tecnológica nacional, consultada en agosto del 2008, extraída de <http://www.frlp.utn.edu.ar/grupos/aepeq/leyes.pps>
22. Patton, TC. Pigment Handbook, Vol III, Wiley, New York, 1970
23. Esta pagina forma parte del sitio: digitalfotored, Fotografía digital y diseño gráfico, ©digitalfotored 2005, consultada en agosto del 2008, extraída de <http://www.digitalfotored.com/grfico/complementarios.htm>

24. Rossotti, Hazel (1983). *Colour: Why the World Isn't Grey*. Princeton, NJ: Princeton University Press. ISBN 0-691-02386-7.
25. F.C. Jentoft, *Diffuse Reflectance IR and UV-vis Spectroscopy* Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft. 2004. Consultada en agosto 2008, extrída de ESPECTROSCOPIA
26. Bassemir, R. W. *The interpretation of spectral color curves*, Datacolor Interntional, 1988
27. Mendieta, S, Velásquez, D.. *Teoría de la medición del color y su aplicación en la Industria de tintas para flexografía y pigmentos de polímeros de acrilonitrilo*, Cuautitlán Izcalli, UNAM, 1996.
28. West. A. R. *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley, Gran Bretaña, 1990.
29. Livage J. Henry M. Sanchez C. *Sol-gel chemistry of transition metal oxides*, Progress in solid state chemistry, Vol 18 1988
30. . Riceeri, R., Ardizzone, S., *Ceramic Pigments obtained by sol-gel techniques and by mechanochemical insertion of color centers in Al₂O₃ host matrix*, Journal of the European Ceramic Society, 2002
31. Slater John, *Solid-State and Molecular theory*, John Wiley, New York, 1975
32. Perry. *Manual del Ingeniero químico*, Vol III, Mc Graw Hill, Madrid, España, 2003
33. M.H. Bocanegra, *Sintetización de polvos de oxido de Magnesio*, Jornadas SAM-CONAMET, 2001
34. B. D. Cullity (1967). *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc.. Consultado en agosto del 2008, extrído de <http://es.wikipedia.org/wiki/rayosX>

35. Klug H. X-ray Difracción Procedures, Wiley , New York, 1962
36. Pineda M., Cárdenas J., Espectroscopia Ultravioleta-Visible de compuestos biológicos, Publicaciones del Monte de Piedad y Córdova, 1988
37. Babonneau, F., Sanchez, C., Spectroscopic Characterization of sol-gel Processing, Journal of Noncrystalline solids, Vol 106, 1988
38. Owen, A.E. Fundamentals of UV_Visible Spectroscopy, Hewlett P, Germany 1996.
39. Aerosol-derived Mn-doped Al₂O₃ pink pigment prepared in the absence of fluxes, Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla, 2003
40. Hernández, F., Saenz, A., Aplicaciones biomédicas de la microscopia electrónica y el análisis elemental con espectrómetro de Rayos X, Rev. Costarric. Cienc. Med. Vol 23
41. Power Diffraction File PDF-2 database sets 1-40, Internacional Centre for diffraction data 1601, Park Lane Sworthmore, PA 19081-2389, USA, Prepared by: Reference Technology Inc. 5581-CDROM 297700, ©Reference Technology, Inc.1985, ©JCPDS-ICDD, 1990 Release A6.
42. Fernández, E. González, M.A., Prieto, A.C., Departamento de física de la materia condensada, cristalografía y mineralogía, consultada en febrero del 2009 y extraída de <http://goya.fmc.cie.uva.es/pigmentos>

ANEXOS

Anexo 1

Leyes de Absorción

Una ley fundamental de absorción de luz, ley de Lambert, establece que cantidades iguales de absorción resultan cuando la luz pasa a través de iguales espesores de material.

Si un material absorbe la mitad de la luz que incidente sobre él, otro centímetro detrás absorbe la mitad de la cantidad que paso la primera capa, de tal forma, que únicamente $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$ o sea $\frac{1}{4}$ de la luz saldrá de los 2 cm de material y así sucesivamente. Como se ve en la figura A-1.1

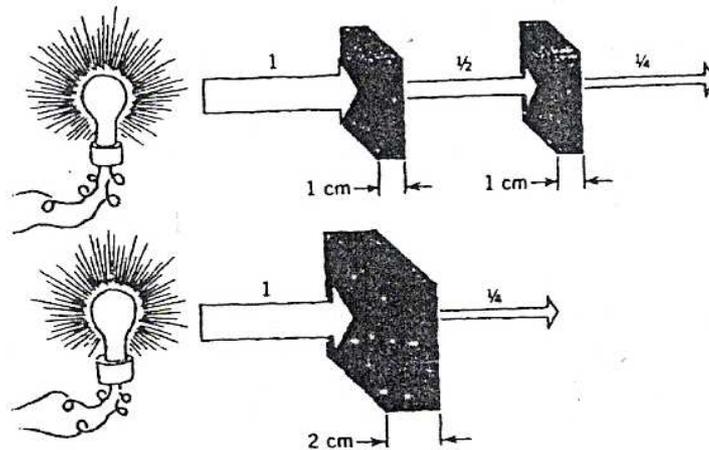


Fig. A-1.1. Ley de Lambert

Una segunda ley de absorción, ley de Beer, establece que iguales cantidades de absorción resultan cuando la luz pasa a través de iguales cantidades de material absorbente. Esta ley es importante dado que explica el efecto de la concentración del colorante sobre el color de un material transparente. Vea la figura A-1.2

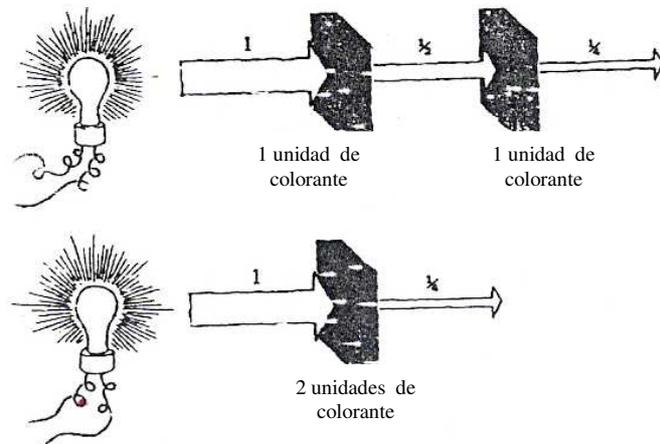


Fig. A-1.2 Ley de Beer

La ley de Beer fue descubierta independientemente y de distinta forma por Johann Heinrich Lambert , por esta razón se conoce como Ley de Beer-Lambert y es una relación empírica que relaciona la absorción de luz con las propiedades del material atravesado . Como se ve en la figura A-1.3

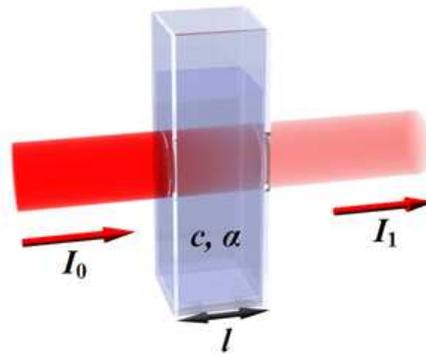


Fig. A-1.3 Diagrama de la absorción de un haz de luz atravesando una cubeta de tamaño l .

Y se expresa de las siguientes formas:

$$A = \alpha l c$$

$$\frac{I_1}{I_0} = 10^{-\alpha l c}$$

$$A = -\log \frac{I_1}{I_0}$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

Dónde:

- A es la absorbancia (o absorbancia)
- I_0 es la intensidad de la luz incidente
- I_1 es la intensidad de la luz una vez ha atravesado el medio
- l es la distancia que la luz atraviesa por el cuerpo
- c es la concentración de sustancia absorbente en el medio
- α es el *coeficiente de absorción* o la absorbancia molar de la sustancia
- λ es la longitud de onda del haz de luz
- k es el coeficiente de extinción

Anexo 2

Tipos de Transiciones Electrónicas

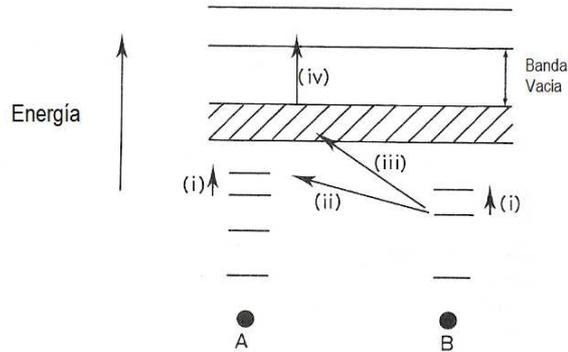


Fig. A-2.1 Tipos de Transiciones Electrónicas

Los átomos A y B, son átomos cercanos en alguna clase de estructura sólida; como puede ser un ión y un catión en un cristal iónico. Las capas interiores del electrón están localizadas en átomos individuales. Las capas exteriores pueden traslaparse para formar bandas deslocalizadas de niveles de energía. En la figura A-2.1 se muestran cuatro tipos de básicos de la transición.

- I) La promoción de un electrón de un orbital localizado en un átomo, a una energía más alta, pero todavía en el orbital del mismo átomo. La banda de absorción espectroscópica está relacionada con esta transición, y algunas veces, es conocida como una banda de excitación. La espectroscopia de la banda de absorción asociada con esta transición es algunas veces conocida como una banda de excitación. Las transiciones de esta categoría incluyen:
 - a) Transiciones de compuestos de metales en transición entre orbitales d-d y f-f
 - b) Las transiciones en niveles exteriores en compuestos de metales pesados como 6s-6p
 - c) Las transiciones relacionadas con defectos cristalinos como electrones atrapados o huecos

- d) Las transiciones donde la plata coloidal precipita con fotoirradiación, y las transiciones electrónicas siguientes ocurren dentro de los átomos en reducción de plata.
- II) La promoción de un electrón de un orbital localizado, sobre un átomo de alta energía, a un orbital localizado sobre un átomo adyacente. Las bandas de absorción son conocidas como los espectros de transferencia de carga. Las transiciones son generalmente las “Transiciones permitidas” de acuerdo con las reglas de selección espectroscópicas, y por lo tanto, las bandas de absorción intensas. Los procesos de transferencia de carga son responsables del color.
- III) La promoción de un electrón de un orbital localizado sobre un átomo, a una banda de energía deslocalizada (banda de conducción), que es característica del estado sólido. En muchos sólidos, la energía requerida para causar una transición como esta, es muy alta pero en otros, especialmente lo que contienen elementos pesados, la transición ocurre en la región visible/ ultravioleta y los materiales son fotoconductivos.
- IV) La promoción de un electrón de una banda de energía (la banda de valencia), para otra banda de energía más alta (la banda de conducción). La magnitud de la brecha de banda en semiconductores (ejemplo: Si, Ge, etcétera) puede ser determinada espectroscópicamente; un semiconductor típico tiene un brecha de banda de 1eV, 96 kJmol⁻¹, y esta comprendida entre las regiones visibles y UV.

Anexo 3

Etapas Experimentales para el método sol-gel

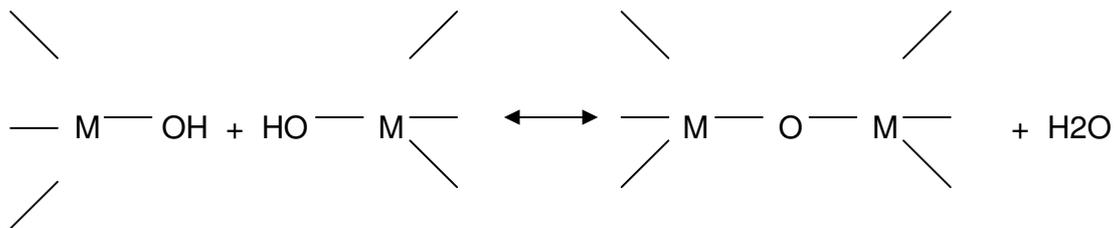
a) La hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos

La hidrólisis de los alcóxidos metálicos ($M(OR)_z$) involucra reacciones nucleofílicas con el agua de la siguiente manera:



El mecanismo de esta reacción involucra la adición de un grupo cargado negativamente ($OH^{\delta-}$) para el metal central que se encuentra cargado positivamente ($M^{\delta+}$). El protón cargado positivamente es transferido a un grupo alcoxi seguido por el retiro de ROH.

La condensación se efectúa cuando las moléculas del Hidróxido se unen junto con el desprendimiento de moléculas de agua y se obtiene un producto en forma de red de gel, la cual corresponde al hidróxido de la siguiente manera:



La Hidrólisis y la condensación son parámetros importantes que afectan las propiedades del producto final. De la hidrólisis más lenta y controlada se obtienen tamaños de partícula más pequeños con propiedades únicas; la hidrólisis y condensación dependen de los siguientes factores:

- La electronegatividad del átomo del metal y su habilidad de incrementar su número de coordinación; este factor es respaldado por el mecanismo de reacción que se acaba de mostrar con anterioridad. Esto en consecuencia

puede modificar los tiempos de gelación dependiendo de la naturaleza del metal.

- Un obstáculo de los grupos alcóxido, es la sensibilidad de alcóxidos metálicos hacia la hidrólisis, que disminuye cuando el tamaño del grupo OR aumenta. Los grupos OR pequeños resultan de la reactividad más alta del alcóxido correspondiente hacia el agua y en algunos casos la precipitación del hidróxido se vuelve incontrolable, esto hace importante la elección de disolventes en procesos de sol-gel, porque son posibles reacciones de intercambio de alcohol.
- La estructura molecular de los alcóxidos metálicos, la mayoría de estos compuestos son muy reactivos hacia el agua, y requieren cuidados en atmósferas secas para evitar hidrólisis rápidas y precipitaciones incontroladas. Para alcóxidos que tiene bajos intervalos de hidrólisis, se pueden usar ácidos o catálisis base para aumentar el proceso. Los ácidos protonados de alcóxidos relativamente negativos, crean un mejor grupo y eliminan la necesidad de transferir un protón en el estado de transición. Las bases suministran mejores nucleófilos (-OH) para la hidrólisis. Por otro lado, la desprotonación de grupos hidróxido metálicos aumenta sus intervalos de condensación.

b) Retiro del solvente y secado

Cuando se consigue el retiro del solvente por evaporación bajo condiciones normales, la red de gel se contrae como consecuencia de la presión capilar, y se obtiene el producto de hidróxido como xerogel. Sin embargo, si el secado es supercrítico aplicando presión alta en un reactor autoclave de más altas temperaturas que las críticas de disolventes, hay menos contracción de la red de gel. Cuando no hay presión capilar y ninguna interfase líquido-vapor, lo cual protege mejor la estructura porosa, el producto de hidróxido es obtenido como un aerogel; los polvos de aerogel usualmente presentan altas porosidades y superficies de áreas más grandes que los polvos análogos de xerogel. El proceso de aerogel ha sido muy útil para producir polvos de varios óxidos metálicos.

Anexo 4

Etapas experimentales en una reacción en estado sólido

a) Reactivos y mezclado

Se localizan los reactivos y estos se llevan a un proceso de molienda para lograr un menor tamaño y por lo tanto un mayor área superficial esto es en proporciones estequiométricas.

Ya que se encuentran preparados los reactivos, ahora se comienza la mezcla de estos en pequeñas cantidades realizándose esto en un mortero de ágata o de porcelana, la homogenización de la mezcla es de gran importancia por lo cual se puede adicionar de manera superficial algún líquido orgánico volátil (alcohol o acetona) para formar una pasta, esta se deja reposar después de haber terminado el mezclado de 10 a 15 minutos para que se volatilice

b) Recipiente de materiales y tratamiento térmico

Como la reacción se lleva a altas temperaturas, es necesario que se coloque en un lugar químicamente inerte, donde se puedan tener las condiciones necesarias de calor. Pueden ser recipientes elaborados de metales nobles, platino y oro, estos son muy buenos pero demasiado caros, también se puede utilizar recipientes de materiales cerámicos inertes refractarios.

Se programa el calentamiento que se empleará dependiendo mucho de la forma y reactividad de los reactivos, se coloca la muestra en el material refractario y se coloca a calentamiento directo. Se necesitan varias horas de reacción para lograr obtener el producto final, en algunos casos pueden ser días, dependiendo de la temperatura de reacción.

También la reacción se puede ver beneficiada si periódicamente se enfría y se somete a molienda. El efecto de la molienda es el de mantener una área superficial alta, así como llevar nuevas superficies de contacto al interior de la reacción.

Anexo 5

Principios del método de Polvos

Los principios de este método, se pueden observar en la figura A-5.1 Un rayo monocromático de rayos X golpea a la muestra finamente pulverizada está, idealmente tiene cristales ordenados al azar en todas las orientaciones posibles. Para cada plano colocado, se tiene al menos algunos cristales que deben ser orientados con el ángulo de Bragg θ para que incida el rayo y de este modo ocurra la difracción en estos planos y cristales

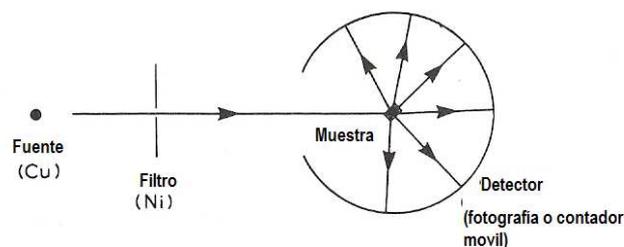


Fig. A-5.1 Principio del método de polvos.

Los rayos difractados pueden ser detectados de la muestra circunstante con una fotografía instantánea o bien, usando un detector móvil conectado a una impresora y así obtener los difractogramas.

Anexo 6

Memoria de cálculo para tamaños de partícula.

Reacción 1 Hausmanita

Pico 1

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{(0.9)(1.5406)}{(0.0087)(0.9510)} = 167.58 \text{ \AA} = 16.75 \text{ nm}$$

$$\beta = \left[\frac{1}{2} (36.5 - 35.5) \right] (1.74 \times 10^{-2}) = 8.7 \times 10^{-3}$$

$$\cos \theta = \cos 18 = 0.9510$$

Pico 2

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{(0.9)(1.5406)}{(0.0087)(0.9255)} = 172.60 \text{ \AA} = 17.26 \text{ nm}$$

$$\beta = \left[\frac{1}{2} (45 - 44) \right] (1.74 \times 10^{-2}) = 8.7 \times 10^{-3}$$

$$\cos \theta = \cos 22.25 = 0.9255$$

Posteriormente se calcula el promedio de todos los picos y ese es el valor que se considera.

Anexo 7

Tarjetas de identificación

Tarjeta de Identificación para Mn₃O₄ (Hausmanita)

	d Å	Int.	h k l
Mn O 3 4			
Manganese Oxide	4.924	30	1 0 1
Hausmannite, syn	3.089	40	1 1 2
	2.881	17	2 0 0
	2.768	85	1 0 3
	2.487	100	2 1 1
Rad: CuKα1 Lambda: 1.54056 Filter: Mono. d-sp:			
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor: 1.50	2.463	20	2 0 2
Ref: Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 10 38 (1972)	2.367	20	0 0 4
	2.0369	20	2 2 0
	1.8288	7	2 0 4
	1.7988	25	1 0 5
Sys: Tetragonal S.G.: I41/amd (141)			
a: 5.7621 b: c: 9.4696 A: C: 1.6434	1.7008	10	3 1 2
A: B: C: Z: 4 mp:	1.6405	8	3 0 3
Ref: Ibid.	1.5762	25	3 2 1
	1.5443	50	2 2 4
Dx: 4.83 Dm: 4.84 SS/FOM: F30=86(.010,36)	1.5260	2	2 1 5
ea: 2.46(2), nWB: ey: 2.15(2), Sign: - 2V:			
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1 713	1.4721	3	1 1 6
	1.4405	20	4 0 0
	1.4260	3	3 2 3
	1.3841	4	2 0 6
	1.3823	2	4 1 1
Color: Brownish black			
Pattern at 25 C. Optical data specimen from Plumas Co., California, USA. The sample was prepared by heating MnO ₂ from J.T. Baker Chemical Co., Phillipsburg, New Jersey, USA, to 1000 C for 3 days. A cubic polymorph exists. Merck Index, 8th Ed., p. 643. Opaque mineral optical data on specimen from Thuringia, East Germany: R _{3R} =19.6-17.6, Disp.=Std., VHN=100-536-566, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Mn ₃ O ₄ type. Spinel group, linnæite subgroup. Tungsten used as internal standard. PSC: t128. To replace 16-154. Mwt: 228.81. Volume[CD]: 314.41.	1.3487	6	3 0 5
	1.3055	1	3 3 2
	1.2777	10	4 1 3
	1.2431	6	4 2 2
	1.2305	5	4 0 4

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.2212	1	3 2 5	1.0325	5	3 2 7	0.9189	2	5 1 6
1.1978	5	2 1 7	1.0235	3	2 2 8	0.9146	6	4 0 8
1.1935	4	3 1 6	1.0185	6	4 4 0			
1.1836	4	0 0 8	0.9981	1	4 2 6			
1.1439	2	4 3 1	0.9845	5	4 3 5			
1.1316	4	4 2 4	0.9743	5	2 1 9			
1.1245	8	4 1 5	0.9674	2	5 3 2			
1.0993	2	5 1 2	0.9425	3	6 1 1			
1.0826	8	4 3 3	0.9357	2	4 4 4			
1.0632	3	5 2 1	0.9222	2	1 1 10			

Tarjeta de identificación para el Corundum (Al₂O₃)

Aluminum Oxide		3.479	75					
Corundum, syn		2.552	90					
-----		2.379	40					
Rad: CuKα1	Lambda: 1.5405	2.165	<1					
Cutoff:	Filter: Ni	2.085	100					
Int: Diffractometer	d-sp:							
I/I _{cor} : 1.00								
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 9 3 (1960)		1.964	2					
-----		1.740	45					
Crystal: Rhombohedral (Hex)	S.G.: R-3c (167)	1.601	80					
a: 4.758	b:	1.546	4					
	c: 12.991	1.514	6					
Ref: Ibid.	A:							
	Z: 6	C: 2.7303						
		mp: 2050°						
x: 3.99	Dm: 4.05	1.510	8					
	SS/FOM: F30=50(.019,32)	1.404	30					
		1.374	50					
		1.337	2					
a: 1.7604,	nwB: 1.7686,	1.276	4					
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1 520	ey:							
	Sign: -							
	2V:							
-----		1.239	16					
Color: Various shades of blue, to colorless yellow to golden, rarely purple to violet, green, pink to deep pigeon-blood red		1.2343	8					
Pattern made at 26 C. Sample annealed at 1400 C for four hours in an Al ₂ O ₃ crucible. Spectroscopic analysis showed <0.1% K, Na, Si; <0.01% Ca, Cu, Fe, Pb; <0.001% B, Cr, Li, Mn, Ni. See Merck Index, 8th Ed., p. 46. Al ₂ O ₃ type. Corundum group, corundum subgroup. PSC: hR10. Mwt: 101.96. Volume [CD]: 254.70.		1.1898	8					
		1.1600	<1					
		1.1470	6					
		1.1382	2					
		1.1255	6					
		1.1246	4					
		1.0988	8					
		1.0831	4					

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
781	8	1 3 4	0.9076	14	3 2 4	0.8137	4	1 1 1
426	14	2 2 6	0.9052	4	0 1 14	0.8072	11	4 0 10
175	2	0 4 2	0.8991	8	4 1 0	0.7988	7	0 5 4
976	12	2 1 10	0.8884	<1	2 3 5	0.7970	14	1 0 16
857	<1	1 1 12	0.8804	4	4 1 3	0.7931	13	3 3 0
819	4	4 0 4	0.8698	2	0 4 8			
431	<1	3 2 1	0.8580	12	1 3 10			
413	<1	1 2 11	0.8502	4	3 0 12			
345	4	3 1 8	0.8460	4	2 0 14			
178	4	2 2 9	0.8303	22	1 4 6			