

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA**

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: ERIKA GIOVANNA

RODRÍGUEZ GÓMEZ

FECHA: 27 ABRIL 2004

FIRMA: [Firma]

**“ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE ALGUNOS PIGMENTOS
DE CADMIO Y COBALTO USADOS ACTUALMENTE
POR LOS ARTISTAS.”**

**TESIS PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA

ERIKA GIOVANNA RODRÍGUEZ GÓMEZ

MÉXICO, D. F.



2004

**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**



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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Jurado asignado:

Presidente Prof. CIRA PIÑA PÉREZ
Vocal Prof. ADOLFO GARCÍA OSUNA
Secretario Prof. JESÚS GRACIA MORA
1er suplente Prof. MARGARITA CHÁVEZ MARTÍNEZ
2º suplente Prof. JUANA JUDITH CHAVEZ ESPÍN

El tema se desarrolló en las instalaciones de la Facultad de Química, con apoyo de los equipos de la USAI, de la Facultad de Química y en el Instituto de Investigaciones Antropológicas.

Asesora: CIRA PIÑA PEREZ

Supervisor Técnico: LUIS TORRES MONTES

Sustentante: ERIKA GIOVANNA RODRÍGUEZ GÓMEZ



The image shows three handwritten signatures, each written over a horizontal line. The top signature is in cursive and appears to be 'Cira Piña Pérez'. The middle signature is more stylized and appears to be 'Luis Torres Montes'. The bottom signature is also in cursive and appears to be 'Erika Giovanna Rodríguez Gómez'.

AGRADECIMIENTOS :

A la Doctora Cira Piña Pérez por su orientación, su tiempo, su apoyo y por los consejos que me ha dado, además por brindarme su valiosa amistad y experiencia.

Al Ingeniero Luis Torres Montes, por su apoyo y orientación en la realización de esta tesis, pero en especial por la gran calidad humana y esa fuerza de trabajo que lo caracteriza, además por abrirme las puertas de su casa y familia y por enseñarme con ejemplo que la convicción de hacer las cosas, las puede hacer posibles.

Al Químico Manuel Reyes García, por su orientación, apoyo y compañía en la planeación y realización de este trabajo y por llegar a ser un buen amigo.

A la USAI de la Facultad de Química de la UNAM y a sus departamentos de Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica.

A la Q.I. Cecilia Salcedo Luna por su buena disposición y atención en el análisis de rayos-X, además por su sincera amistad, apoyo y cariño.

Agradezco en forma muy especial al I.Q. Iván Puente Lee , por su gran apoyo, rapidez y calidad en la obtención de resultados de microscopía electrónica de este trabajo así como en diversas asesorías.

Al Q. Horacio López Sandoval , que en el laboratorio de la Doctora Norah Barba, quien brindó su apoyo con la obtención de los estudios de reflectancia difusa, además de la amistad que me ha brindado.

Al arquitecto Cesar Gordillo por proporcionar las muestras para el desarrollo de este trabajo.

EN ESPECIAL DEDICO ESTE TRABAJO A:

A Dios por manifestarse siempre en todos los momentos de mi vida y por acompañar el camino que he de seguir con personas muy especiales que ocupan una parte importante en mi vida.

A mi querida Universidad Nacional Autónoma de México y especialmente a la Facultad de Química por darme la oportunidad de formarme como profesionista y principalmente como ser humano.

A mis padres Jesús y Margarita, por su ejemplo de amor y apoyo, por la enseñanza de que en la vida todo se puede alcanzar, sólo hay que ser tenaz ganarlo y digno para merecerlo, además por ser un vivo ejemplo de lucha, unión, fuerza y deseo de superación y sobretodo agradezco su amor, respeto y apoyo mostrado ante cada una de mis decisiones.

A mis hermanos Margarita, Karla, Sandra y Jaime por su apoyo y cariño así como por los momentos que hemos pasado juntos que son un gran tesoro para mí.

A mi madrina Liliana Abondano por el amor, ejemplo y sabiduría que siempre nos ha brindado como familia y como individuos, en especial por ser una parte muy importante de nuestra familia.

A Arturo Mújica y Magui por el amor, enseñanza y ejemplo que nos han brindado desde siempre, así como por la motivación y el testimonio de vida que nos motiva a seguir adelante.

A mis muy queridos maestros y amigos: Celia Osorno Garnica y su esposo el Ing. Villareal, a Lolita Vergara, Pati García, Micky boy, Conchita Girón, Martha Sordo por sus enseñanzas, por su amistad, compañerismo y por demostrar con ejemplo que la profesión de maestro puede ser tan digna como lo fueron ellos para mí, porque gracias a sus enseñanzas aprendí no sólo los conocimientos sino también valores como: respeto, lealtad y justicia.

En especial agradezco Madame Gloria y a todas aquéllas personas que desde mis días de infancia en el Colegio Francés han sido vivos ejemplos a seguir para mi vida profesional y personal.

Al Dr. Juan Benito Artigas, por su apoyo, orientación y ejemplo de entrega a su trabajo, que motivó parte de este trabajo, además por contactarme con el Ingeniero Luis Torres Montes

A mi abuelita Chela y tía Mari por el cariño y cuidado que siempre me dieron, a mi abuelo Chucho por la alegría, apoyo y cariño recibidos, a mis abuelos Virginia y Juan por su cariño y ejemplo de unidad y fuerza a pesar de las adversidades y en general a toda mi familia por su apoyo y por creer en mí

A amigos Gilberto, Lupe y Rochi que han estado conmigo en las buenas y en las malas a los cuales agradezco infinitamente su apoyo y comprensión, así como a mis compañeros Elena, Pilar, Héctor y Oliver quienes me apoyaron en este trayecto.

A Iván Puente Lee por su apoyo incondicional y gran cariño, que conocí gracias a la realización de este trabajo y ha sido desde entonces una persona muy importante para mí, con quien he compartido grandes alegrías, planes y sueños y que además ha llegado a ser el hombre con quien deseo compartir mi vida.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	3
ÍNDICE	5
RELACIÓN DE TABLAS Y FIGURAS	7
OBJETIVO	9
INTRODUCCIÓN	9
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	10
1.1 Generalidades.....	10
1.2 Breve historia de los pigmentos.....	11
1.3 Generalidades sobre las técnicas de pintura.....	15
a) técnicas de pintura que utilizan un medio dispersante.....	15
b) técnica de pintura que utiliza un cementante.....	15
1.4 Causas del deterioro en las pinturas.....	17
CAPÍTULO 2. MATERIALES COLORANTES, TINTES Y PIGMENTOS	19
2.1 Materiales colorantes, tintes y pigmentos.....	19
2.2 ¿Qué es un pigmento?.....	19
2.3 Propiedades de los pigmentos.....	21
2.3.1 propiedades físicas de los pigmentos.....	21
2.3.1.1 <i>tamaño y forma de partícula</i>	21
2.3.1.2 <i>distribución de las partículas</i>	22
2.3.1.3 <i>opacidad</i>	22
2.3.1.4 <i>poder cubriente</i>	22
2.3.1.5 <i>color</i>	23
2.3.1.6 <i>resistencia a la luz o firmeza</i>	23
2.3.2 propiedades químicas de los pigmentos.....	23
2.3.2.1 <i>estructura cristalina</i>	23
2.3.2.2 <i>estabilidad química o resistencia al ambiente</i>	24
2.3.3 propiedades deseables en los pigmentos para artistas.....	24
2.4 ¿Porqué los materiales presentan color?.....	26
CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS PIGMENTOS	28
3.1 técnica de difracción de rayos-X por el método de polvos.....	28
3.2 técnica de microscopía óptica.....	30
3.3 técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB).....	30

3.4 técnica de microanálisis EDS.....	32
3.5 técnica de reflectancia difusa(RD).....	33
CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	35
4.1 Aplicación de la técnica de rayos-X para polvos en el estudio de estos pigmentos.....	35
4.2 Aplicación de la técnica de microscopía óptica en el estudio de estos pigmentos.....	35
4.3 Aplicación de la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis EDS para el estudio de estos pigmentos.....	36
4.4 Aplicación de la técnica de reflectancia difusa para el estudio de estos pigmentos.....	37
CAPÍTULO 5. RESULTADOS.....	38
5.1 pigmentos de cadmio.....	38
5.1.1 difracción de rayos-X por el método de polvos.....	38
5.1.2 microanálisis EDS.....	41
5.1.3 reflectancia difusa.....	44
5.1.4 microscopía óptica.....	45
5.1.5 micrografía.....	47
5.2 pigmentos de cobalto.....	48
5.2.1 difracción de rayos-X por el método de polvos.....	48
5.2.2 microanálisis EDS.....	50
5.2.3 reflectancia difusa.....	53
5.2.4 microscopía óptica.....	54
5.2.5 micrografías.....	56
CAPÍTULO 6. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.....	57
6.1 Análisis de resultados.....	57
a) pigmentos de cadmio.....	57
b) pigmentos de cobalto.....	59
6.2 Conclusiones.....	61
APÉNDICE 1. FENÓMENOS DE PRODUCCIÓN DE COLOR.....	62
APÉNDICE 2. PROPIEDADES ÓPTICAS.....	64
BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS.....	66

RELACIÓN DE TABLAS Y FIGURAS

Tabla A: Técnicas de pintura según el medio dispersante que utilizan.....	16
Tabla B: Distancias interplanares más importantes de los pigmentos de cadmio.....	41
Tabla C. Microanálisis para los pigmentos de cadmio.....	42
Tabla D: Distancias interplanares más importantes de los pigmentos de cobalto.....	50
Tabla E. Microanálisis para los pigmentos de cobalto.....	51
Figura 1: Conjunto de planos de átomos o iones en un cristal utilizados para deducir la ecuación de Bragg mediante difracción de Rayos-X.....	28
Figura 2: Resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra.....	31
Figura 3. Difractograma para la muestra rojo cadmio oscuro.....	39
Figura 4. Difractograma para la muestra rojo cadmio medio.....	39
Figura 5. Difractograma para la muestra naranja cadmio.....	40
Figura 6. Difractograma para la muestra amarillo cadmio.....	40
Figura 7. Espectro EDS para la muestra rojo cadmio oscuro.....	43
Figura 8. Espectro EDS para la muestra rojo cadmio medio.....	43
Figura 9. Espectro EDS para la muestra naranja cadmio.....	44
Figura 10. Espectro EDS para la muestra amarillo cadmio.....	44
Figura 11. Reflectancia difusa para la muestra rojo cadmio oscuro.....	45
Figura 12. Reflectancia difusa para la muestra rojo cadmio medio.....	45
Figura 13. Reflectancia difusa para la muestra naranja cadmio.....	45
Figura 14. Reflectancia difusa para la muestra amarillo cadmio.....	45
Figura 15. fotografía de la muestra rojo cadmio oscuro.....	46
Figura 16. fotografía de la muestra rojo cadmio medio.....	46
Figura 17. fotografía de la muestra naranja cadmio.....	46

Figura 18. Fotografía de la muestra amarillo cadmio.....	46
Figura 19. Micrografía a 10,000 aumentos para la muestra rojo cadmio oscuro.....	47
Figura 20. Micrografía a 10,000 aumentos para la muestra rojo cadmio claro.....	47
Figura 21. Micrografía a 10,000 aumentos para la muestra naranja cadmio.....	47
Figura 22. Micrografía a 10,000 aumentos para la muestra amarillo cadmio.....	47
Figura 23. Difractograma de rayos-X por el método de polvos para la muestra verde cobalto.....	48
Figura 24. Difractograma de rayos-X por el método de polvos para la muestra azul cerúleo.....	49
Figura 25. Difractograma de rayos-X por el método de polvos para la muestra violeta cobalto.....	49
Figura 26. Espectro EDS para la muestra verde cobalto.....	51
Figura 27. Espectro EDS para la muestra azul cerúleo.....	51
Figura 28. Espectro EDS para la muestra violeta cobalto.....	51
Figura 29. Reflectancia difusa par la muestra verde cobalto.....	53
Figura 30. Reflectancia difusa par la muestra azul cerúleo.....	53
Figura 31. Reflectancia difusa par la muestra violeta cobalto.....	54
Figura 32. Fotografía de la muestra verde cobalto.....	55
Figura 33. Fotografía de la muestra azul cerúleo.....	55
Figura 34. Fotografía de la muestra violeta cobalto.....	55
Figura 35. Micrografía a 10,000 aumentos para la muestra verde cobalto.....	56
Figura 36. Micrografía a 10,000 aumentos para la muestra azul cerúleo.....	56
Figura 37. Micrografía a 10,000 aumentos para la muestra violeta cobalto.....	56
Figura 38: Curvas espectrofotométricas de los pigmentos de cadmio: (A) amarillo, (N) naranja, (RM) rojo medio, (RO) rojo oscuro.....	58

“ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE ALGUNOS PIGMENTOS DE CADMIO Y COBALTO USADOS ACTUALMENTE POR LOS ARTISTAS.”

OBJETIVO:

El objetivo de este trabajo de tesis es caracterizar algunos pigmentos comerciales de cadmio y cobalto que son utilizados actualmente por los artistas, aplicando diferentes métodos analíticos como Difracción de Rayos-X para polvos, Microscopía Electrónica de Barrido, Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDS), Reflectancia Difusa, y Microscopía Óptica para definir las estructuras químicas, tamaño de partícula, composición y propiedades de los mismos.

INTRODUCCIÓN:

En el mercado para artistas, existe una amplia gama de pigmentos comerciales, que difieren no sólo en color sino en propiedades, entre los más utilizados se encuentran los de cadmio y los de cobalto, que además de presentar colores definidos, algunos pueden usarse como pintura para cerámica por la resistencia que presentan a las altas temperaturas, por eso se han elegido estos pigmentos para estudiar sus estructuras y propiedades. Estos pigmentos forman parte de la colección hecha por César Gordillo quien es un arquitecto acuarelista cuyo trabajo contempla materiales pictóricos disponibles para artistas en México, entre los que se incluyen algunos pigmentos obtenidos de los principales proveedores de materiales para artistas. Aunque la “colección Gordillo” consta de mas de 180 pigmentos, para este trabajo sólo se consideraron 7 pigmentos: 4 de cadmio de colores naranja, amarillo y dos rojos, además de 3 de cobalto de colores verde, azul y violeta. Todos estos pigmentos son de procedencia comercial, que se encuentran en forma de polvo fino y seco, utilizados así para los diferentes estudios.

El análisis de los pigmentos se llevó a cabo por distintos métodos analíticos como: Difracción de Rayos X para Polvos (RX), Microscopía Óptica (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y Reflectancia Difusa para Polvos (RD).

Los resultados de estos estudios permiten determinar la estructura, composición química y color de cada pigmento, lo cual nos permite obtener información valiosa acerca de los mismos y como menciona Virginia Orna: “A pesar de que en los últimos siglos, la química y el arte han seguido caminos separados y cada disciplina ha desarrollado su propio vocabulario y metodología especializada, hay todavía varias áreas que son de mutuo interés. Una de esas áreas es la referente al color.”^[49] y en este caso, la referente a los pigmentos.

CAPÍTULO I.

1. ANTECEDENTES

1.1 Generalidades:

Los pigmentos son sustancias que poseen color y lo proveen a otras, han sido manejadas desde la era del hombre primitivo que utilizó tierras de diferentes colores para pintar las cavernas que habitaban o para pintar sus mismos cuerpos, estas sustancias colorantes pueden ser de origen orgánico o inorgánico y tienen varias aplicaciones, una de las cuáles es su uso como pigmento para artistas^[30].

Los pigmentos y tintas usados en industria requieren ser durables a la luz hasta por 10 años para algunas aplicaciones como para pinturas de exteriores^[11, 60] en cambio los pigmentos usados para pinturas de artistas requieren cualidades especiales que garantizan la durabilidad a través de grandes períodos de tiempo del orden de cientos de años, a esto se le conoce con el término “*permanente*” usado en pinturas para artistas, que implica durabilidad sin presentar un cambio fundamental aparente^[11]. Además de la durabilidad, un artista requiere que los pigmentos que maneje posean ciertas propiedades^[9], en especial, una adecuada *firmeza* y buen *poder cubriente*, ya que el grado de permanencia de los pigmentos para artistas es el más alto que ofrecen los productores de pigmentos comerciales, superando incluso la permanencia de los pigmentos para terminado automotriz^[15], que aunque también estarán expuestos al sol y a la intemperie, éstas no requieren que su color dure por cientos de años como las pinturas de caballete que aunque se exponen a puerta cerrada pueden sufrir cierto grado de deterioro o envejecimiento que puede evitarse o reducirse manteniendo aislados y protegidos los objetos^[34]. Sin embargo, la luz presenta una naturaleza energética en forma de ondas, constituida por radiaciones que varían en longitud de onda e intensidad, siendo más energéticas las de menor longitud de onda y viceversa, esa energía luminosa o luz se compone de ciertas unidades llamadas “cuantos” de luz que son responsables de los fenómenos de producción de color y deterioro del mismo^[34].

Lo anterior confirma la importancia de conocer las propiedades de los pigmentos y materiales para artista que se manejan actualmente a nivel comercial, porque el resultado de una pintura dependerá en parte de un uso adecuado de los materiales incluso el tamaño de partícula y la posible migración de un pigmento ya que por el transcurso de los años puede darse una migración de pigmento si el vehículo o los mismos pigmentos no han sido aplicados adecuadamente^[7, 33].

El conocimiento científico de las propiedades de los pigmentos, permite en un momento dado, tener las bases suficientes para la adecuada utilización e identificación de los mismos en cualquier objeto que los presente, lo cual es muy útil y apreciado tanto para el artista actual como para los restauradores de obras de arte, ya que da las bases para conocer los materiales que pudieran haber sido utilizados en un tiempo y lugar determinado, permite también identificar una pieza original de una copia o simplemente reconocer los compuestos que están presentes y formar así un criterio en cuanto a los materiales y técnicas que puedan utilizarse para la conservación y restauración de la obra que presente estos pigmentos.

La composición química de los pigmentos comerciales varía muy frecuentemente, tal vez más que cualquier otro grupo de materiales, debido a la gran cantidad de mezclas que pueden hacerse para modificar las propiedades que estos presentan^[57], principalmente de color; por esta razón conviene que los pigmentos sean estudiados por métodos analíticos precisos como Difracción de Rayos-X y Microscopía Electrónica de Barrido, así como Reflectancia Difusa y Microscopía Óptica.

Con el método de Difracción de Rayos-X, que en este caso se especifica para polvos, ya que los pigmentos están en forma de polvos, se puede determinar la presencia de los compuestos cristalinos que forman la muestra, y en caso que se presentara un compuesto amorfo, no aparecería en el difractograma^[10, 22].

La microscopía electrónica de barrido con su microanálisis EDS, nos permite identificar todos los elementos que se encuentran presentes en las muestras y comparando con el resultado de la difracción de rayos-X, se puede comprobar si los compuestos propuestos por éste son válidos. Con el microscopio electrónico de barrido, se puede obtener también una micrografía, que nos permite obtener información sobre tamaño y forma de partícula con una alta resolución.^[6, 59]

Es conveniente también realizar un análisis morfológico, con ayuda del microscopio óptico de luz polarizada, el cual nos permite identificar visualmente las propiedades ópticas y estructura de los pigmentos, ya que al observar las partículas se puede determinar la forma, tamaño y textura general de la muestra, así como la transparencia, el color en luz natural y polarizada o transmitida, en algunos casos el índice de refracción relativo al medio de soporte, además de algunas propiedades ópticas como el pleocroísmo y la birrefringencia. El uso de un microscopio de luz polarizada es esencial para diferenciar las sustancias isotrópicas de las anisotrópicas ya que las isotrópicas tienden a ser oscuras bajo la luz polarizada, es decir, no presentan birrefringencia, mientras que los anisotrópicos son luminosos bajo la luz polarizada, es decir sí presentan birrefringencia. Los colores de interferencia observados en luz polarizada son característicos de cada compuesto y pueden tomarse como referencia de identificación^[29, 37, 38].

La reflectancia difusa nos ofrece la oportunidad de identificar de manera clara la energía absorbida o emitida por una muestra, que se traduce en color y bandas de absorción para energías determinadas que puede dar la base para identificar transiciones de tipo rotacional, vibracional o electrónica en las moléculas y el número de coordinación que presenta el cobalto en los pigmentos^[31, 51, 65].

1.2 Breve historia de los pigmentos:

Desde el Paleolítico Inferior (350,000 a.C.) se utilizaban tierras coloreadas para decorar los cuerpos de los individuos o para curtir pieles, conservar alimentos y en la farmacopea. En el Paleolítico Medio aparece el uso del ocre amarillo y por calentamiento se obtenía el ocre rojo; en el Paleolítico Superior aparecen junto con la pintura figurativa colores marrones y blancos, que se añan a una paleta formada por arenas ocreas rojas y amarillas, óxidos de manganeso marrones y negros, así como blanco de calcita como se muestran en las cuevas de Lascaux, Francia (15,000 a.C.), o en las cuevas de Altamira, España (10,000 a.C.) que presenta rojos de cristales de hematitas gruesos^[12, 58].

Desde 8,000 años a.C. los artistas egipcios, una de las civilizaciones más antiguas, descubrieron cómo procesar tanto los minerales naturales como los productos animales y vegetales para convertirlos en materiales colorantes útiles y estables, se destacan por el uso del color rojo (de sulfuro de arsénico conocido como rejalar o de sulfuro de mercurio natural conocido como bermellón o cinabrio), amarillo (de las jarositas que son barros que contienen sulfatos de hierro, potasio y sodio o de oropimento que es un trisulfuro de arsénico), azul claro (que es un silicato doble de cobre y calcio, o de azurita de cobre $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), azul oscuro (que es un vidrio teñido con sales de cobalto conocido como azul de Alejandría o Azul de Puzol), verdes (de malaquita que es un carbonato básico de cobre $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ o de yatacamita que es un cloruro básico de cobre), negro (de madera, de huesos quemados y de humo), ocre rojo y derivados de la tintura de rubia, blanco (de calcita que es carbonato de calcio, de dragonita o de yeso), incluso de la extracción de algunas raíces obtenían rojos azulosos profundos con una base de arcilla blanca para producir una laca^[12, 52, 53, 58].

Desde el Imperio Romano hasta el Renacimiento se utilizan para el color blanco el blanco de plomo (carbonato básico precipitado de plomo conocido como hojuela blanca) o el blanco de calcita o aragonita (carbonato de calcio), una serie de arenas ocres que contienen óxidos de hierro que según el proceso de preparación puede tomar diferentes colores desde rojos, amarillos, verdes y rojo-púrpura, verde-gris según el tamaño del cristal, amarillo de litargirio (óxido de plomo), negros de carbono, azul de Alejandría, bermellón de cinabrio, o el violeta múrice que se obtenía al calentar los cristales de hematitas rojo-naranja para agrandarlos por calentamiento y violetas (que eran mezclas de azul de Alejandría y ocre rojo), azules y verdes que incluyen una variedad de sales de acetato, carbonato y resinato de cobre, amarillos y rojos también de diferentes fuentes vegetales, esmalte, vidriado y el famoso azul lapiz lázuli que sustituyó al azul egipcio, que por su especial naturaleza ha tenido más publicidad que otros más antiguos, además era muy caro, usado solo por los ricos, la cual es una piedra semipreciosa encontrada en Afganistán importada a través de Venecia y mandada al norte de Europa, el color del pigmento que se obtiene al moler la piedra es un azul ultramar conocido como ultramar natural o auténtico que tiene la misma composición del ultramar artificial de nuestros días. El verde de resina de cobre suplanta a la malaquita y el amarillo de plomo sustituye al oropimento^[12, 52, 53, 58].

En la Edad Media del s. IX al s. XIV se usan sobre todo pigmentos minerales como azul ultramar o azurita llamado "azul de las montañas" para los azules, verdes de cobre o barros verdes, ocre amarillo y amarillo de oropimento, minio (que es un óxido de plomo), bermellón, ocres rojos y negros, lacas de cochinilla que presenta un rojo intenso, o lacas de "palo de brasil", laca colombina o laca de rubia rosa y roja.

Los colores amarillos se obtenían de los granos de Persia, se usó también el índigo, el blanco de plomo, de Troya o de Ruán o de cáscara de huevo o de huesos de pájaro calcinado^[12].

A principios del siglo XIV en Europa aparece un nuevo amarillo de estaño llamado "masicot" que en el siglo XV ya se encuentra mezclado con el lapislázuli para formar verdes^[12].

En el siglo XVII se hacen descubrimientos importantes en el ámbito de colorantes y mordentes: en 1610 Drebbel usa el cloruro de estaño como mordente de los escarlatas, en 1688, Cassius descubre un color a base de oro, estaño y cloro que es una estructura ultrafina coloidal que presenta un color rosa-violeta llamado púrpura de Cassius^[12, 52, 53, 58].

En la pintura mural maya básicamente se encuentran el rojo y el amarillo que proceden de barros que contienen óxidos de hierro, el blanco se obtuvo de la piedra caliza y el negro de materiales orgánicos carbonizados, las mezclas de amarillos y rojos producían anaranjados y del amarillo y azul producían verdes, el azul que utilizaban es una arcilla blanca teñida con añil conocido como azul maya el cual ha sido objeto de innumerables estudios y conjeturas y que fue descubierto por Gettens quien en 1962 reportó que sus componentes eran básicamente una mezcla de arcillas de naturaleza blanca coloreadas con índigo.^[67]

El primer pigmento inorgánico sintetizado por el hombre fue el azul de Prusia (ferrocianuro férrico de amonio), hecho por Diesbach y Dieppel en Berlín en el año de 1704, el cual tuvo numerosas variaciones como las que se proponen estabilizarlo y aprovechando la gran fuerza colorante del pigmento le añadieron grandes cantidades de carga mineral blanca formándose así el azul de Paris y el azul de Amberes. Durante los 150 años subsecuentes aparecieron docenas de colores que reemplazaron a los que eran los menos estables, a los más caros o a los que eran difíciles de conseguir o resultaban peligrosos^[12, 52, 53, 58].

El amarillo era un color muy escaso para los pintores, en el s. XVII, los italianos logran la fabricación de un amarillo de antimonio de plomo al que se le dió el nombre de “amarillo de Nápoles”, que primeramente se había obtenido de minerales antimoniados recogidos de las laderas del Vesubio, pronto se produjo artificialmente por fusión en crisoles de una mezcla de antimonio, potasio, plomo y sal marina.

En 1765 se descubre un mineral anaranjado (la actual crocoíta) llamado “plomo rojo de Siberia” el cual fue trabajado por Vauquelin quien detectó un nuevo metal que nombraron “cromo”, basados en el significado griego ya que notaron la tendencia que el metal presentaba para formar sales de muchos colores, presentando al cromato de plomo como una posibilidad de pigmento color amarillo vivo. En 1770, Scheele al calcinar litargio (óxido de plomo) con sal marina y sosa, descubre un oxiclورو de plomo amarillo claro que en 1780 fue patentado en Inglaterra por Turner y se vendía bajo el nombre de “amarillo patente”^[12, 52, 53, 58].

Hasta 1840 se trabajó mucho en la producción de compuestos de cromo, entre los más importantes se encuentra el desarrollo de pigmentos verdes, procedentes de la unión de azul de Prusia y amarillo de cromo, se obtienen coprecipitados de colores verdes conocidos como “verdes ingleses”, las mezclas de azul de Prusia con amarillo de cromo y sulfato de bario forman los colores “verdes Milori”, nombre definido por el parisino fabricante de estos compuestos^[12, 58].

Fue hasta el siglo XIX, se crearon pigmentos nuevos como: el “azul cobalto” en 1802 que es un aluminato de cobalto, el “azul ultramar sintético” que es un complejo de silicato de sodio y aluminio con azufre descubierto accidentalmente por Guimet en 1828, en 1838 se crea el pigmento “verde viridian” conocido también como “verde esmeralda” o “verde de Guiget” que es un óxido de cromo hidratado o el verde de Kuhlmann que es un pigmento verde artificial a base de cloruro de cobre, para el año de 1846 se crea el amarillo de cadmio que es un sulfuro de cadmio y zinc, en este siglo también se utiliza un óxido de zinc conocido como “blanco zinc” creado por Courtois que aunque se fabricó desde 1781 se comercializó hasta 1850^[12, 52, 53, 58].

La síntesis de pigmentos orgánicos comenzó con William Perkins en 1856 que produjo el mauve o malveína que se obtiene de la anilina y presenta un color violeta, que fue el primero de muchos colorantes orgánicos desarrollados en el transcurso del siglo XIX, como el verde de aldehído producido en 1862 por Cherpín, el violeta de Hoffman en 1863, o el verde de yodo o el violeta de París creados por Hoffman en 1866 y que sustituyeron a los anteriores verde y violeta los cuales fueron utilizados para la tinción de textiles principalmente. Estos colorantes resultaron inadecuados para su uso en el arte, debido a que son compuestos orgánicos, menos estables que los inorgánicos por lo cual no garantizan su permanencia^[12, 58].

El último cuarto del siglo XIX y el primer cuarto del siglo XX, se observó el desarrollo de una amplia variedad de colores, entraron en uso dos pigmentos inorgánicos nuevos y muy importantes: los rojos de cadmio (sulfuro de cadmio CdS y seleniuro de cadmio CdSe) y el blanco de titanio (dióxido de titanio TiO_2), sintetizándose también algunos pigmentos orgánicos conocidos como ftalocianinas en colores azul y verde (1928 y 1935 respectivamente) que son colores muy estables e intensos al igual que los amarillos diazóicos o los rojos quinacridones que aunque son más caros, también resisten más la luz y las variaciones de temperatura o de humedad^[12, 52, 53, 58].

Actualmente, los materiales de color han presenciado un extraordinario desarrollo debido a un crecimiento considerable en el consumo, como las pinturas de uso industrial que ofrecen además de su color característico, ciertas propiedades como la referente a la protección a los metales contra la corrosión, o en el caso de las pinturas marinas, los pigmentos de cobre y estaño añaden cierta toxicidad que impiden que los crustáceos y moluscos se adhieran al casco de los barcos a lo que se llama "antifouling"^[60] que puede entenderse como un recubrimiento para evitar ataque biológico, incluso una pintura puede diseñarse para resistir la abrasión como en los suelos de las carreteras, o para atenuar la detección por infrarrojos o radares, o como en el caso del azul ultramar artificial que se utiliza para colorear en azul los objetos de plástico usados incluso en la elaboración de botellas para contener agua para beber por estar exento de metales pesados y de moléculas nocivas para la salud^[7, 11, 12].

Este desarrollo tecnológico no deja atrás a la industria de las pinturas para artistas que produce desde pigmentos orgánicos e inorgánicos puros en polvo que generalmente son de alto costo hasta otros de menor costo que se obtienen al mezclar pequeñas partes de pigmento con mayores cantidades de "cargas", que son sustancias también en polvo, que no poseen color pero que al mezclarse con los pigmentos pueden modificar sus propiedades^[58].

El pigmento blanco dióxido de titanio (TiO_2) se aplica en algunos pigmentos para mejorar el poder cubriente de los mismos debido a que por sí mismo posee un buen poder cubriente y al mezclarse con pigmentos que presentan transparencia, pueden mejorar sus propiedades, además tiene un costo relativamente bajo por lo que es muy utilizado en vez de las cargas, sin embargo estas cargas son sustancias inertes sin poder cubriente (como el sulfato de bario o barita $BaSO_4$ o el trióxido de aluminio o alúmina Al_2O_3) para aumentar el volumen de un producto ya que una pequeña cantidad de pigmento mezclado con la carga, se "rebaja" conservando el color del pigmento aunque se arriesga en muchos casos a reducir el poder cubriente y la firmeza del mismo pero son de bajo costo. Específicamente cuando presenta sulfatos de bario zinc y plomo se llaman "litopones" que también presentan bajo poder cubriente pero son más baratos^[17, 58].

También existen las pinturas previamente preparadas listas para usarse en las diferentes técnicas, ya sea con aceite (óleo), secas para prepararse con agua (acuarelas o gouache), en aerosol, pinturas acrílicas, etc^[12, 17].

Una de las características que son deseables para los pigmentos actuales es que sean compatibles con las diferentes técnicas pictóricas, por lo cual a continuación se menciona una ligera referencia de estas técnicas para comprender de manera más clara las ventajas o restricciones que podría ofrecer cada técnica a los diferentes pigmentos.

1.3 Generalidades sobre las técnicas de pintura:

Básicamente se pueden considerar dos formas para clasificar las técnicas de pintura considerando la presencia de un medio dispersante o de un medio cementante.

a) Técnicas de pintura que utilizan un medio dispersante:

En las técnicas de pintura que utilizan un medio dispersante es el mismo medio el que determina el nombre de la técnica y básicamente implica la formación de una suspensión del pigmento en el medio dispersante y su aplicación sobre un soporte, siendo el mismo medio cuando seca (ya sea por oxidación, evaporación o polimerización), el que forma la película de pintura. En las técnicas que utilizan medio dispersante la pintura y el medio migran hacia el soporte^[17, 58].

La técnica mural conocida como “secco” se considera pintura con medio dispersante porque se prepara una mezcla de agua, pigmento y gomas que luego se aplica sobre el soporte el cual absorbe la mezcla, llevándose a cabo una migración del medio al soporte, por lo cual se considera una técnica con medio dispersante y no una técnica con cementante^[17, 58].

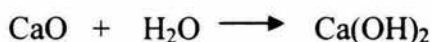
b) Técnica de pintura que utiliza un cementante:

La técnica que utiliza cementante es la llamada técnica de pintura mural al “fresco” que generalmente se aplica en murales, paredes o techos en cuyas superficies se llevan a cabo las siguientes reacciones:

b.1) formación de cal viva a partir de CaCO_3 :



b.2) obtención de cal apagada:



b.3) formación de CaCO_3 :



El proceso de pintado que se realiza en el punto b.2 cuando todavía la capa de enlucido esta fresca (de ahí el nombre de la técnica) y debe realizarse con toda precisión ya que esta técnica no tolera arrepentimiento; cuando el hidróxido de calcio por la acción del bióxido de carbono atmosférico comienza su proceso de carbonatación, lo hace sobre la capa de pigmento aplicada, formando una capa protectora translúcida de CaCO_3 que al ser insoluble en el agua protegerá la capa de pigmento de la intemperie, por lo cual esta técnica es ampliamente usada en exteriores y ha durado por mucho tiempo, en esta técnica la migración es del cementante al pigmento ^[17, 58].

En la tabla A, se muestran las diferentes técnicas de pintura, el medio dispersante que utilizan y la clasificación a la que pertenecen ^[17,58].

Tabla A. Técnicas de pintura según el medio dispersante que utilizan

Clasificación	Técnica	Método de formación de la película de pintura	Medio
TÉCNICA QUE UTILIZA CEMENTANTE	FRESCO	Carbonatación	Utiliza un medio cementante de CaCO_3
TÉCNICAS QUE UTILIZAN UN MEDIO DISPERSANTE	ÓLEO	Polimerización, evaporación, oxidación	Aceites de linaza, adormidera, etc.
	ACUARELA	Evaporación	Agua y goma arábica o de tragacanto
	GOUACHE	Evaporación	Agua y goma arábica o de tragacanto
	ESMALTES, LACAS O RESINAS	Evaporación polimerización	Resinas
	ACRÍLICO	Evaporación, polimerización, oxidación	Esmaltes o lacas
	ENCÁUSTICA	Enfriamiento	Cera
	PASTEL	Fricción	Utilizan como aglutinantes dextrinas o almidones
	BARNICES	Evaporación	Barnices
	TEMPLE	Oxidación, polimerización, evaporación	Proteínas (leche, cola, huevo, cal con cola*, etc)
	SECCO	Evaporación	Agua

* cuando se usa cal con cola se le llama "a la cal"

Cabe mencionar la diferencia entre “*medio formador de película*” y “*vehículo*”, ya que el medio formador de película es la sustancia que cuando seca, por oxidación, polimerización, evaporación, enfriamiento, etc., forma la capa de pintura mientras que el vehículo es aquella sustancia que permite que una pintura pueda ser aplicada sin que necesariamente tenga que formar una película de pintura como son: agua, disolventes, adelgazantes (thinners), etc. ^[17, 58].

1.4 Causas del deterioro en las pinturas:

El grado de envejecimiento que pueden sufrir las pinturas de caballete se clasifica de tres maneras^[34]:

- 1) deterioro natural: cuando la luz se combina con el ambiente produce una lenta *degradación*, ya sea como oxidación o como fotólisis, que se va acumulando en los materiales hasta llegar a producir un efecto de envejecimiento.
- 2) Deterioro mecánico: es el producido cuando el material está sometido a ciertos períodos de fuerzas mecánicas generalmente producidas por el uso (como el efecto de la fricción del aire en las banderas o el deterioro de los tapices de los sillones producidos por el uso, etc.)
- 3) Deterioro bioquímico y microbiológico: ocasionado por bacterias y hongos.

Estos factores de deterioro pueden evitarse manteniendo aislados y protegidos los objetos para evitar los efectos del deterioro mecánico o utilizando fungicidas y antibióticos para prevenir el deterioro bioquímico y microbiológico, sin embargo, los factores que favorecen el deterioro natural no pueden ser eliminados del todo ya que el aire circundante en las galerías contiene cierto grado de oxígeno y humedad, así como materiales sólidos suspendidos o gases contaminantes como óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno, etc., y sobre todo, es necesario que exista un mínimo de luz para poder apreciar las piezas de arte. Desgraciadamente, cuando las pinturas se exponen a ciertas cantidades de luz, se van acumulando sus efectos de deterioro, ya que la naturaleza de la luz por sí misma es de energía acumulada en pequeños paquetes llamados “cuantos” de luz o “fotones” y esa misma energía puede alterar las estructuras químicas de los componentes de la pintura.

Cuando la energía de ese fotón o cuanto de energía iguala la energía de unión entre átomos puede suceder, entre otros fenómenos, una ruptura de los enlaces atómicos dando pie a futuras uniones de esos átomos con otros, a este fenómeno se le conoce como “Riesgo Espectral”^[19, 34], donde generalmente los átomos afectados son átomos de carbono unidos ya sea con enlaces sencillos o dobles que pueden encontrarse en sustancias como celulosa, aceites, proteínas, etc., que generalmente sirven de soporte o medio dispersante a las partículas de pigmento^[8].

Específicamente el fenómeno en el cual únicamente la luz es el medio responsable de la desintegración de los materiales se llama *fotólisis*^[34], en el cual las longitudes de onda cercanas a 486nm corresponden a la energía absorbida del azul en el espectro electromagnético (455nm – 492nm), por eso es que los materiales cuando envejecen adquieren un color naranja-amarillento que es el complementario al azul que absorben presentando un efecto de deterioro acumulativo^[3].

Otro fenómeno de degradación orgánica relacionado con la energía de la luz es la *oxidación*^[34] que consiste en que los materiales poliméricos se oxidan por efecto del oxígeno del aire, estas reacciones de oxidación se promueven por la humedad o la presencia de sustancias oxidantes en el aire como peróxidos, a este fenómeno se le conoce como *decaimiento oxidativo*, pero si es fomentado por longitudes de onda, según Kinsky^[34], mayores a 1200 nm ya en el infrarrojo lejano, se le llama foto-oxidación o degradación fotoquímica.

Todas estas reacciones de degradación se ven favorecidas por aumentos de temperatura y humedad por lo cual es importante considerar la exposición de las piezas en interiores como se hace en las galerías utilizando iluminación artificial que puede ser especial en la que no se manejen longitudes de onda cortas, evitando las ventanas a exteriores, utilizando filtros selectivos para la radiación ultravioleta que es causa de un alto grado de deterioro en las piezas. En los museos y galerías se utilizan lámparas que proveen una iluminación de aproximadamente 200 luxes/hora, considerando 8 horas de iluminación al día por 360 días de exposición tenemos un total de 576000 luxes/año lo cual es equivalente a una exposición de 57.6 días en la luz del sol a las 12:00 del día, si bien el riesgo espectral no es totalmente eliminado, esto es una forma de reducir al máximo el deterioro ya que 200 luxes permiten una eficiencia en la visión del espectador de un 95% comparada con la eficiencia del 100% que se obtendría con la luz del sol directa al medio día pero que provee 10,000 luxes/hora en vez de 200 luxes/hora de las lámparas^[19, 34].

Se deben cuidar también las condiciones del ambiente como humedad, temperatura y presencia de sustancias contaminantes, pueden producir ácidos que promueven la despolimerización de los medios formadores de película así como la oxidación y degradación de los materiales^[34].

CAPÍTULO II

2. MATERIALES COLORANTES, TINTES Y PIGMENTOS.

2.1 Materiales colorantes, tintes y pigmentos:

Los materiales colorantes son sustancias añadidas a los materiales para producir efectos de color, éstas pueden ser de origen orgánico o inorgánico y generalmente se clasifican comúnmente como tintes o pigmentos.

Los tintes son sustancias que se dispersan a menudo en solución acuosa y se transfieren a un material, enlazándose con ayuda de mordentes creando fuerzas intermoleculares para proporcionar efectos de color por procesos de absorción selectiva y se utilizan para colorear las superficies de las fibras textiles^[54].

Los pigmentos, son sustancias sólidas, insolubles, que después de aplicarse, se mantienen en su lugar por su correspondiente baja movilidad y usualmente dispersan o absorben la luz que llega a la superficie sobre la que han sido aplicados^[8, 55, 64].

Los tintes tienen una naturaleza orgánica y los pigmentos, generalmente inorgánica, aunque existen muchos orgánicos, ampliamente usados^[12, 17, 30, 58].

La mezcla entre tintes y pigmentos para producir colores es uno de los objetivos principales del área de tecnología del color, para el arte, el diseño y para aplicación industrial^[7, 11].

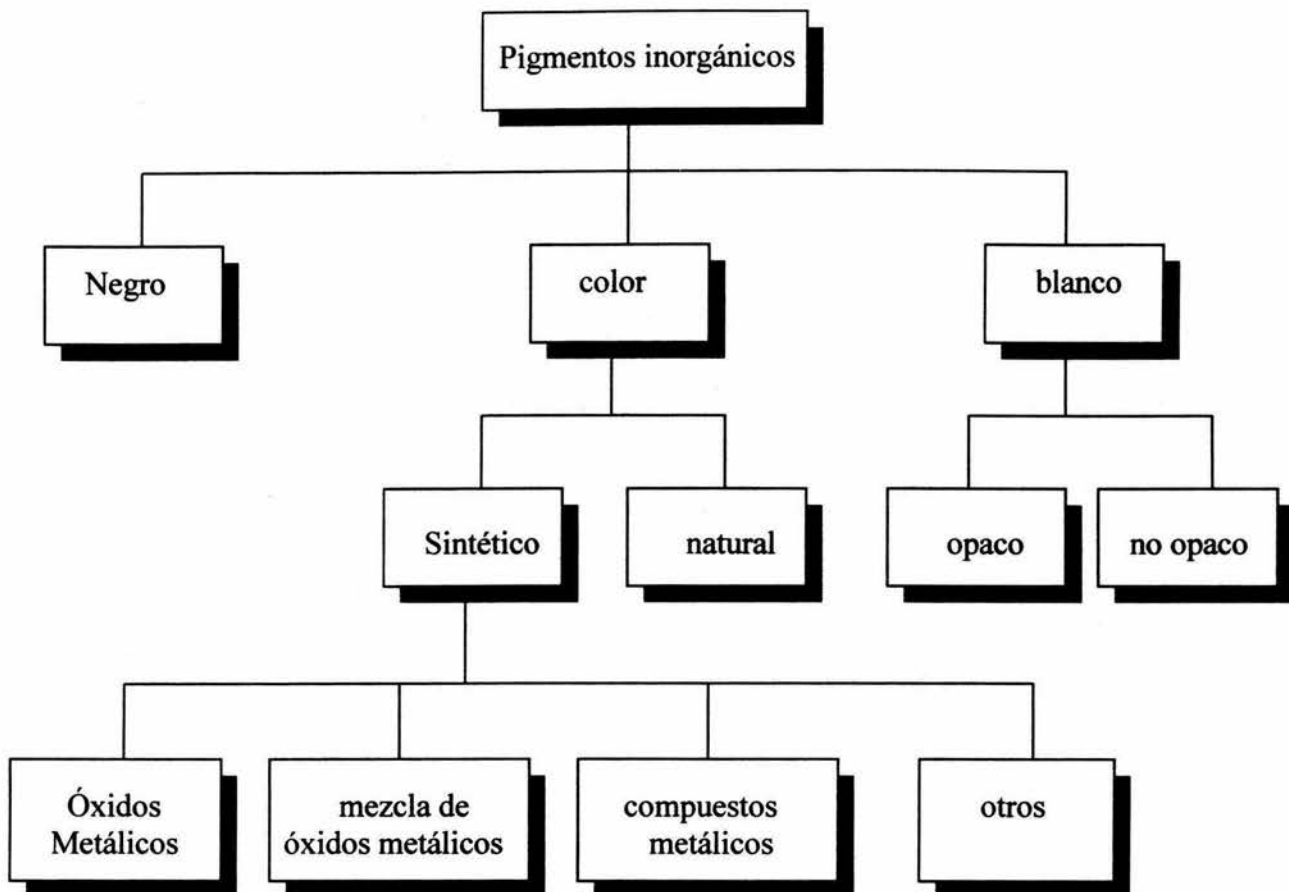
La relativa pobreza de la paleta de colores ofrecida por los pigmentos minerales pronto llevó a crear pigmentos a partir de los colorantes, tanto de origen vegetal como animal, para ello basta con teñir un polvo mineral blanco como una arcilla, alúmina o calcita con un extracto tintóreo que se fija a estas sustancias inertes y que tienen como efecto volver al colorante insoluble por encontrarse adsorbido en el material, a los cuales se les llama lacas^[12].

Pero como en este trabajo se estudian específicamente los pigmentos, se busca una respuesta a la siguiente pregunta: **¿qué es un pigmento?**.

2.2 ¿Qué es un pigmento?

Se considera un pigmento, como cualquier sustancia sólida, reducida a polvo seco, que da color a una sustancia o una mezcla, que puede tener color, ser blanco, negro o metálico, que necesariamente es insoluble en agua, o en algún medio formador de película, en el cual permanece suspendido^[12, 17, 30, 58].

Los pigmentos pueden clasificarse en orgánicos e inorgánicos, si consideramos su composición química, el objeto de estudio de este trabajo son algunos pigmentos inorgánicos, por lo que se retoma una clasificación de este tipo de pigmentos establecida por Burgyan y Eppler ^[5], en la cual podemos ubicar los pigmentos de este trabajo como pigmentos inorgánicos que poseen color y son sintéticos.



Otra clasificación más precisa es la que divide los pigmentos inorgánicos en: blancos, coloreados, negros, pigmentos de extensión y pigmentos misceláneos, considerando a los pigmentos verde y azul de cobalto como pigmentos coloreados de tipo complejo con forma de espinelas, el violeta de cobalto simplemente como complejo y a los de cadmio como pigmentos derivados de cadmio ^[18, 30].

Sería muy limitante considerar a los pigmentos sólo como materiales colorantes cuya única bondad es proveer color a su entorno, ya que al ser materiales sólidos, posiblemente formados de una estructura cristalina definida, poseen otras características, y propiedades que los convierten más que en un material de decoración, en un material de utilidad como revestimiento decorativo y protector.

La versatilidad que presentan los pigmentos es muy amplia, tanto que pueden usarse para dar color a plásticos, papel, hule, cemento, cosméticos, marcadores, pinturas de recubrimiento, pinturas para el uso de los artistas o para dar color a vidrios y cerámicas, etc.^[7, 11, 15, 28, 35, 36, 42, 54]

Para que una sustancia pueda considerarse como pigmento, el material debe tener un color permanente y definido, por lo que se excluyen los *blanqueadores* como sulfato de bario o barita, talcos que son silicatos de magnesio ($H_2Mg_3Si_4O_{12}$), o alúmina (Al_2O_3), que son conocidas como cargas por tener un bajo poder cubriente y que a diferencia de los pigmentos, se usan como “abaratadores” de pinturas, ya que pueden mezclarse con un pigmento para formar un gran volumen, pero reducen su poder cubriente, mientras que cuando se mezclan dos o mas pigmentos como con el dióxido de titanio que es un pigmento blanco de alto poder cubriente, el poder cubriente de la mezcla puede mantenerse o mejorar^[17, 30, 58].

2.3 Propiedades de los pigmentos:

Las propiedades pueden definirse como aquéllas propiedades inertes a un material por sí mismo^[17]. Para los pigmentos su valor radica en las propiedades físicas, químicas y ópticas que presenten.

Las propiedades de los pigmentos estudiadas con mayor frecuencia son: su composición, estructura cristalina, tamaño y forma de partícula, distribución de las partículas, opacidad, poder cubriente, firmeza, color, etc. Cuando estos parámetros se conocen y se estudian es más fácil que los productores de los pigmentos puedan controlar en el proceso y obtener un producto con propiedades físicas y químicas especificadas^[30], además de que pueden servir como referencias para la identificación de los mismos.

2.3.1 Propiedades físicas de los pigmentos:

2.3.1.1 Tamaño y forma de partícula:

El tamaño, la forma y la distribución de partículas son propiedades fundamentales de los polvos y específicamente en los pigmentos ya que generan un impacto en otras propiedades como el color, firmeza del color, poder cubriente y propiedades reológicas^[9, 30].

Los pigmentos inorgánicos presentan un tamaño de partícula promedio entre 0.1 y 10 micras^[30], mientras mayor sea el tamaño de partícula y se encuentre más disperso es mejor el color, porque la luz se refleja mejor en la propia superficie del pigmento. Los granos que presenten 10 micras de diámetro son prácticamente opacos ante longitudes de onda de 560 y 610 nm, por lo que el rojo (menor a 650 nm) y en el azul-violeta se transmiten libremente^[9, 30, 38].

Los pigmentos derivados de minerales son simplemente pequeños fragmentos de cristal cuyo tamaño depende del grado de molienda, pero en general los pigmentos minerales no son muy finos. Los pigmentos derivados de arenas y arcillas generalmente presentan formas redondeadas y son heterogéneos en composición y color. Muchos de los pigmentos modernos son obtenidos por la precipitación de algunas soluciones de sales que forman sustancias insolubles, que son de naturaleza cristalina de tamaño de partícula pequeño^[7, 38, 55].

2.3.1.2 Distribución de las partículas:

Al ser partículas sólidas, pueden organizarse en diferentes formas como^[38]:

- 1) Agregados: que son partículas primarias que crecen sobre las superficies de las partículas individuales, el área total de la superficie de un agregado es más pequeña que la suma de la superficie de las partículas individuales. Los agregados no se rompen por procesos de dispersión.
- 2) Aglomerados: son grupos de cristales solos o agregados, unidos por las puntas o las orillas, pero no crecen juntos, pueden separarse por procesos de dispersión. Las superficies de los cristales individuales son disponibles a la adsorción, el área de la superficie de un aglomerado es parecida a la suma del área de las partículas aglomeradas.

La dispersión de un pigmento se determina por la naturaleza y densidad de los aglomerados que a su vez dependen de la forma de partícula y la densidad.

Las especies en forma de laminillas o barras forman aglomerados que pueden ser más fáciles de dispersar que las especies isométricas (de igual medida en todos sus lados).

2.3.1.3 Opacidad:

La opacidad se conoce como el oscurecimiento que presentan el color cuando está dentro de un sustrato. Este grado de oscurecimiento depende de la cantidad o tipo de pigmento usado y del grosor de la película aplicada. El color de la luz reflejada es la combinación del sustrato, del pigmento y del medio de dispersión; éste último generalmente es transparente e incoloro y no contribuye al color^[30].

Hablar de opacidad es hablar de la habilidad de transmitir la luz a través de un medio, ya que cuando la luz penetra a través de un medio y llega a una partícula de pigmento, esa luz puede ser absorbida o dispersada por la partícula. Los pigmentos blancos dispersan esta luz más efectivamente que los oscuros. La opacidad de los pigmentos depende del tamaño de partícula y de la diferencia entre los índices de refracción del medio dispersante y del mismo pigmento. Los pigmentos con tamaño de partícula entre 0.16-0.28 micras presentan una máxima dispersión de la luz visible, así mismo como una gran aglomeración de partículas puede afectarla^[30].

2.3.1.4 Poder cubriente:

El poder cubriente, es la capacidad que tiene un pigmento de cubrir la superficie de un sustrato. Se puede calcular el poder cubriente como el área de sustrato que puede ser cubierta por una unidad de volumen de pintura (ft²/ gal, m²/mL). Cuando el poder cubriente es bajo, es necesario aplicar varias capas de pintura para cubrir totalmente el sustrato, en cambio cuando tienen un alto poder cubriente una capa es suficiente para cubrir la superficie de sustrato sin que éste se vea^[30].

Como regla general, se puede decir que el poder cubriente es proporcional a su índice de refracción y generalmente los pigmentos que son compuestos de metales pesados presentan un alto poder cubriente aunque hay sus excepciones como el blanco de carbón y el ultramar, así como los pigmentos laca, especialmente si presentan una base de alúmina ya que son transparentes y presentan un bajo poder cubriente^[8, 9].

Otro dato de importancia cuando se habla de pigmentos es el valor de la *superficie específica*, que se define como la superficie en metros cuadrados que puede cubrir un gramo de pigmento sin que se vea la superficie cubierta (no confundir este concepto con el área superficial específica de la partícula). Los valores típicos para pigmentos orgánicos oscilan entre 10 y 130 m²/g mientras que en particular los materiales cerámicos varían de 1 a 100 m²/g, a excepción del carbono que presenta un valor muy alto de 2000 m²/g^[56].

2.3.1.5 Color:

Un material puro y seco es por sí mismo una referencia en un sistema visual de tonos, cuyo color verdadero es determinado analíticamente por mediciones espectrofotométricas. Merwin, demostró que las características del color: tono, croma y valor, dependen de la absorción de color, tamaño, forma y textura de los grupos de pigmento^[3,24, 27, 46, 47, 57].

Otra propiedad importante de los pigmentos, es que pueden presentar propiedades ópticas como el *pleocroísmo* y la *birrefringencia*, o bien, que presentan uno o varios índices de refracción.

2.3.1.6 Resistencia a la luz o firmeza:

La resistencia a la luz es una medida de qué tanto un pigmento puede exponerse a luz de alta intensidad como luz del sol o lámparas de ultravioleta, sin que pierda o cambie su color o se oscurezca de manera reversible o irreversible^[30].

Los pigmentos orgánicos generalmente se decoloran, los inorgánicos de metales como el Pb, Hg, Cr, Cu, etc., tienden a oscurecerse^[30].

Esta propiedad puede ser medida exponiendo los pigmentos a cierta cantidad de radiación por un tiempo determinado observando el cambio que pudiera presentar^[30].

2.3.2 Propiedades químicas de los pigmentos:

Desde el punto de vista químico, las propiedades antes mencionadas son consecuencia de la estructura química que posee la partícula de pigmento, también depende de la forma en que se pueden organizar estas mismas partículas o su capacidad de dispersión en el medio formador de película^[8].

Entre los diferentes pigmentos que existen podemos encontrar óxidos, sulfuros, sulfatos, carbonatos, fosfatos y silicatos de metales pesados, incluso compuestos organometálicos como el azul de Prusia y el verde esmeralda o también podemos encontrar elementos que se utilizan tal cual como el carbón o los metales^[5, 18].

2.3.2.1 Estructura cristalina:

Químicamente un pigmento puede contener uno o varios compuestos. Para un pigmento formado de un solo compuesto, existen varias estructuras cristalinas que no siempre presentan el mismo color. Un buen pigmento presenta el compuesto en la fase principal, fases secundarias presentan reducción en las propiedades de color^[30, 55].

Las estructuras cristalinas pueden detectarse por medio de una difracción de rayos-X que presentan básicamente tres parámetros de identificación: distancias interplanares e intensidades de los picos.

Estas características son como la huella dactilar de los elementos, es decir son específicas y únicas para cada uno, al analizar una muestra con ayuda de la computadora, se pueden medir y comparar los resultados con los datos reportados en las bases de datos realizando un análisis rápido y eficiente de la estructura cristalina que pueda estar presente en una muestra^[30].

La medición las intensidades de los picos se ve influenciada por la preparación de la muestra, o por una orientación específica^[10, 16].

Las estructuras cristalinas más comunes en los pigmentos inorgánicos son la de: rutilo, anatasa y espinela^[1, 66].

2.3.2.2 Estabilidad química o resistencia al ambiente:

Es la capacidad que tiene un sistema coloreado, (no necesariamente el pigmento sólo) de mantenerse estable ante la luz, y condiciones ambientales, los cambios más comunes presentados son la pérdida de color y brillo^[30].

Un pigmento debe ser lo más cercano a ser inerte químicamente, en lo posible que no sea afectado por ácidos, álcalis, o en general por cualquier agente oxidante, incluso por calor^[30].

Algunos pigmentos son muy estables incluso a altas temperaturas, por lo cual se utilizan como pigmentos cerámicos. La luz especialmente del sol, es promotora de ciertas reacciones fotoquímicas que degradan los colores o que promueven el oscurecimiento de ciertos materiales, este efecto es acelerado por la humedad y el calor^[34].

Se puede evitar que se lleven a cabo algunas reacciones entre los pigmentos utilizando “veladuras”, que son aplicaciones de varias capas de barniz entre una y otra capa de pigmento para aislarlos y evitar que reaccionen, ya que el mismo medio formador de película “enclaustra” las partículas de pigmento evitando su contacto directo con otras^[17, 58].

Los óxidos, sulfatos, carbonatos y fosfatos son los compuestos más estables ante la luz, humedad y calor. Los carbonatos y el ultramar no son estables ante los ácidos, pues se descomponen. El azul de Prusia es sensible a los álcalis por lo que no puede utilizarse en pinturas al fresco. Los pigmentos por sí mismos presentan propiedades ácidas o alcalinas, los óxidos de metales pesados, generalmente son alcalinos, por lo que pueden reaccionar con ácidos de aceites secantes para formar jabones^[5, 17, 58].

2.3.3 Propiedades deseables en los pigmentos para artistas:

Algunas de las propiedades que son deseables en los pigmentos, son entre otras:

- a) Un pigmento debe ser un polvo muy fino y aún conservar color, es decir, su tamaño de partícula debe ser del orden de submicrones sin llegar al tamaño en que se pierda el color, ya que este tamaño de partícula se relaciona con el croma, mientras mayor sea el tamaño de partícula tendrá mas croma y viceversa^[7, 8].

- b) No debe alterarse su tono, croma y valor cuando se expone a condiciones normales de luz durante períodos largos de tiempo a lo cual se le llama firmeza del pigmento y que implica la estabilidad del mismo ante ciertas condiciones de luz; en algunas ocasiones es difícil igualar los colores en sus tres propiedades: tono, croma y valor, así que cuando un color ha sido igualado en dos de sus propiedades pero no en las tres se habla de colores “tautoméricos” [3, 24, 27, 45].
- c) La compatibilidad de un pigmento implica que no debe reaccionar física ni químicamente con los otros materiales de pinturas, incluyendo soportes, barnices, medios formadores de película, disolventes, etc. A esta propiedad se le conoce como compatibilidad y también se relaciona con la estabilidad química de los pigmentos [9, 17, 32].
- d) Un pigmento no debe reaccionar a los cambios de las condiciones atmosféricas normales, es decir, debe ser estable químicamente ante la acción del oxígeno o de los gases presentes en la atmósfera, así como ante la humedad y temperatura del ambiente [17, 30, 58].
- e) Que tenga baja solubilidad en agua y en los disolventes o vehículos usados en las aplicaciones de los pigmentos [7, 8, 38].
- f) Un pigmento debe formar una buena película con el medio formador de película, que sea durable y apropiada para cada tipo de pintura, a esta propiedad se le puede considerar como “facilidad de dispersión” o “brochabilidad” y que implica la formación de una película homogénea al aplicarse, cuando una película no tiene una buena dispersión en un vehículo o medio, puede formar flóculos que quedan en la superficie de la pintura y cuando ésta se seca se desprende el pigmento o se producen aglomerados que se coagulan en grumos y resisten la dispersión en el medio formador de película produciendo el desprendimiento o la migración del pigmento; generalmente estos fenómenos son consecuencia de los procesos de manufactura o una mala molienda del pigmento o incluso porque una pintura contenga demasiada carga [7, 8, 55].
- g) Un pigmento no debe migrar en capas de pintura seca, la migración del pigmento, llamado también “caleo o giseo” es el movimiento de pigmento a través de capas secas de pintura produciendo la decoloración de la capa de pintura con una apariencia polvosa como con gis o cal, de ahí su nombre de caleo o giseo, generalmente producido por una mala molienda del pigmento, por un bajo poder de absorción de aceite o por un alto contenido de cal (CaCO_3) [7, 8].
- h) Un pigmento no debe contener ingredientes que afecten su tono o adherencia, aunque se pueden agregar sustancias inertes llamadas cargas que no tienen buen poder cubriente, para aumentar el volumen de las pinturas y reducir el costo, pero que reducen también la firmeza, el tono y el croma, haciendo notorio que se trata de una pintura adulterada [30].
- i) Que posea un buen poder cubriente, relacionado con la superficie específica de cada pigmento ya que mientras mayor sea la superficie específica, cubrirá mayor número de metros cuadrados de superficie con menor cantidad de gramos de pigmento [30].

- j) Una desventaja de trabajar con pigmentos puros es que se encuentran en forma de polvo muy fino y pueden dispersarse en el aire corriendo el riesgo de inflamarse si son inflamables o de inhalarlos con los riesgos de toxicidad correspondientes a cada pigmento [17, 30].
- k) Que posea un costo razonable y sean de fácil obtención [17, 30].

2.4 ¿Porqué los materiales presentan color?

Para explicar por qué un material presenta un color definido, podemos basarnos en la teoría cuántica de la luz, ya que una propiedad básica al hablar de pigmentos es su color y en el caso de los inorgánicos, la mayoría son óxidos de dos o más metales, entre los que se encuentran por lo menos un metal de transición del bloque *d* o *f*, que cuando sus electrones brincan de un nivel a otro, producen ciertas diferencias energéticas que están comprendidas en el intervalo visible del espectro electromagnético, y son las causantes de la coloración del pigmento [2, 4, 18, 21, 49, 70].

Cuando se proporciona energía a un electrón se puede lograr elevar un electrón desde un nivel bajo de energía hasta un nivel más alto de energía, se dice que el electrón está excitado. Los átomos excitados permanecen en ese estado sólo por una fracción de segundo, después de la cual, el electrón cae de ese nivel de energía alto hasta su nivel normal de energía, en esta forma el átomo absorbe energía cuando su electrón sube hasta un nivel más alto considerando la ley de conservación de la energía, cuando los electrones regresan a su nivel más bajo de energía, se emite radiación electromagnética, dando origen a las ondas luminosas dentro del espectro visible entre las cuales se encuentran los colores [21, 41, 49, 70]. Sin embargo conviene profundizar un poco más sobre el origen del color en las sustancias.

Se menciona el color como una característica importante en los pigmentos, por lo cuál conviene definir este concepto desde diferentes puntos de vista, una definición común es “el color es el estímulo que se produce en la retina del ojo la luz emitida o reflejada por un cuerpo”, a su vez depende de la estructura química de las sustancias que forman ese cuerpo, ya que la posición de los electrones en los niveles de energía de cada átomo, son las que determinan el intervalo de energía que absorberá y emitirá ese material [3, 24, 30, 70].

Físicamente, podemos definirlo como “la fracción de luz (radiación electromagnética en la región visible, aproximadamente entre los 400 y 700 nm), que llega directamente al ojo ó se percibe después de ser modificada por un objeto” [3, 24]. Las interacciones entre la fuente de luz, el objeto y el ojo junto con el cerebro siempre deben considerarse para el análisis de la experiencia visual, pero no es absoluto, por que otros factores pueden influir en esa percepción, como el tamaño, la forma, la translucidez, el brillo, la uniformidad superficial y el reflejo metálico, entre otros.

Las tres dimensiones que pueden aplicarse a cada color según Helmbolz son^[3, 24]:

- 1) tono: es el nombre que nos permite distinguir un color de los otros, se define por el término común rojo, anaranjado, amarillo, verde, azul, violeta, etc.
- 2) croma: es la saturación ó la medida del grado de brillantez del color, es la pureza o fuerza de un color, enmarca la cualidad que llamamos riqueza de tono, cuya intensidad máxima es la que observamos en el tubo de pintura o en el pigmento puro. Un color puro tendrá una mayor saturación, en cambio un color desteñido o no puro, tendrá una saturación menor, si se le agrega blanco, negro o diferentes tonos de gris, el color pierde intensidad, también se afecta al mezclarlo con otro, o bien, se dice que la intensidad corresponde a la pureza del matiz que puede reflejar una superficie.
- 3) valor: La brillantez se describe relativa al *color acromático* mas claro, el blanco, es también la claridad u oscuridad de un color, es la cualidad que nos permite localizar el color en su posición aproximada respecto al negro y al blanco; es decir, es lo luminoso o lo oscuro de un color, es la única dimensión que puede existir fuera del color y ser representada por la escala de grises. Es la claridad y oscuridad de los tonos, significa la cantidad de luz que puede reflejar una superficie, para hacer una escala cromática de valores de cualquier color, es conveniente compararlo con una escala acromática desde el blanco hasta el negro pasando por diferentes tonos de grises.

En 1898, Albert A. Munsell organizó en un sistema que lleva su nombre ^[40], basada la información descubierta por Newton, en cuanto a la teoría del color, el cual establece una serie de parámetros para definir un color con respecto a las propiedades de Helmbolz: color o tono, intensidad o croma y valor o brillantez.^[3, 24, 27]

El color se puede producir por diferentes fenómenos como: fenómeno de absorción-reflexión de la luz, fenómeno de luminiscencia ó por fenómeno de interferencia^[3, 4, 24, 27, 41].

La constancia del color se refiere a que no se produzca un cambio en la apariencia del color, al variar la iluminación u otras condiciones. La restitución del color describe la opacidad de un iluminante de prueba determinado para producir los mismos efectos de color que un iluminante de referencia . La adaptación cromática resulta cuando las respuestas del ojo son alteradas de modo tal que preservan los colores de los objetos tal como se ven bajo condiciones específicas. Cuando dos colores entre sí son iguales en dos de sus propiedades (tono, valor y croma) pero no en las tres el color es parecido o podría apreciarse como igual en ciertas condiciones pero no son exactamente iguales, entonces se dice que esos colores son "tautoméricos"^[4, 24].

CAPÍTULO III

3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS PIGMENTOS

3.1 Técnica de difracción de rayos-X por el método de polvos:

Un sólido cristalino puede identificarse correctamente por la disposición de las partículas que lo componen colocadas en un patrón ordenado y repetitivo en tres dimensiones, esta disposición puede presentarse como una red formada por líneas rectas que se intersectan unas con otras, en cuyos puntos de intersección se encuentran las partículas que forman los cristales (iones, átomos o moléculas). Max Von Laue en 1912, sugirió que un sólido cristalino consistía en una disposición regular de planos de átomos y por lo tanto debieran comportarse como redes de difracción natural para los rayos-X, ya que la magnitud de los espacios en un cristal (0.8 a 3 Angstroms), es comparable con las longitudes de onda de los rayos-X (0.5 a 0.8 Angstroms), lo cual fue comprobado por sus alumnos Friedrich y Camping.

Cuando un haz monocromático de longitud de onda λ , incide sobre un cristal, una parte logra atravesar la muestra expuesta a la radiación y otra parte es difractada, en el haz incidente los rayos reflejados interfieren unos con otros, que provoca una intensificación de los rayos o su cancelación total o parcial, lo cual muestra que los ángulos de difracción están íntimamente relacionados con las distancias de los planos^[10, 23, 63].

En la figura 1 se muestra un conjunto de planos en un cristal con la distancia interplanar "d". El ángulo entre los planos y la dirección del haz es el ángulo de reflexión θ .

El rayo R1 es reflejado especularmente por el primer plano para dar R1', de igual manera, el rayo R2 es reflejado por el segundo para dar R2'. Para que los rayos R1' y R2' se refuercen mutuamente la distancia adicional recorrida por R2R2' debe ser igual a un número entero de longitudes de onda de rayos-X para que las ondas reflejadas estén en igual fase^[10, 22, 64].

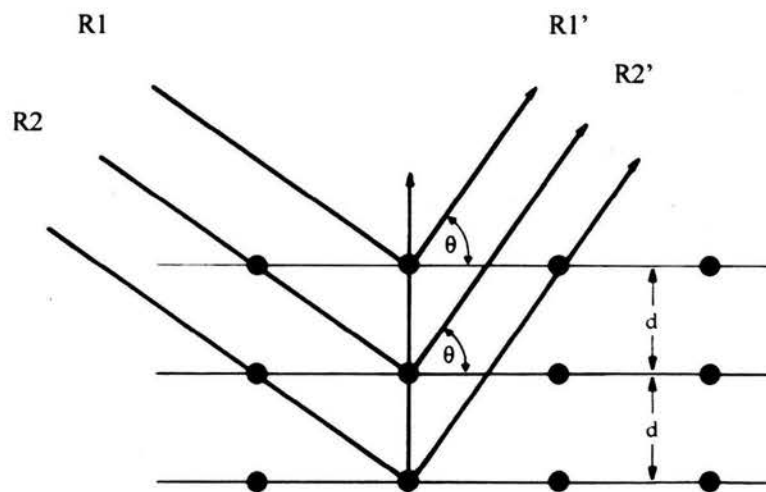


Figura 1. Conjunto de planos de átomos o iones en un cristal utilizados para deducir la ecuación de Bragg mediante difracción de Rayos-X.

El rayo R1R1', recorre una distancia más corta que el rayo R2R2', la diferencia de esta distancia es igual a la suma de las longitudes de los segmentos AB y BC, en este caso la distancia adicional es 2x, así que $2x=n\lambda$ donde n es un número entero. Por lo tanto $AB=BC=d \text{ sen } \theta$ (donde d es la distancia entre los planos de reflexión y θ es el ángulo formado por el rayo incidente y el plano), entonces la intensificación de la radiación reflejada ocurre cuando $ABC= 2d \text{ sen } \theta$, pero como $ABC= n\lambda$ por lo tanto nos queda:

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$$

donde n es un número entero llamado orden de difracción, λ es la longitud de onda de rayos X, "d" es la distancia interplanar del cristal y θ es el ángulo de incidencia entre radiación primaria y la radiación emergente.

Esta fórmula fue deducida por W.L. Bragg en 1913 y se conoce como ley de Bragg, que es la relación principal utilizada para la identificación y determinación de la estructura de los cristales^[62].

Si un cristal está orientado con relación al ángulo que incide sobre él, de tal forma que se cumple la ley de Bragg, entonces se observa la reflexión. Si dicha condición no ocurre, entonces tampoco habrá reflexión^[10, 22, 63].

El poder de difracción de un átomo con respecto a los rayos-X depende de su número de electrones. La posición de los haces difractados por un cristal solamente depende del tamaño y la forma de la celda unitaria así como de la longitud de onda del haz incidente; mientras que las intensidades de los haces difractados dependen también del tipo de átomos en el cristal y de la posición de los mismos en la unidad repetitiva^[10, 22, 62].

Obteniéndose un patrón correspondiente al cristal el cual después de su interpretación, proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la estructura cristalina. Los ángulos de difracción determinan la posición de los átomos de dicha celda. Los cristales pueden tener redes cristalinas idénticas pero pueden estar formadas por diferentes tipos de átomos. Por lo tanto cada especie de cristal difracta los rayos en forma característica y diferente, de modo que no existen dos sustancias con el mismo patrón de difracción, es como la huella dactilar de un compuesto cristalino, lo que permite identificar de manera individual los componentes cristalinos de una mezcla. En la técnica de rayos-X por el método de polvos se mantiene fija la longitud de onda y se varía el ángulo θ y la muestra debe ser un material policristalino. La radiación difractada puede detectarse para el método de polvos usando algunas cámaras, llamadas en su conjunto "técnicas de película". O también se puede detectar usando un contador electrónico como un detector proporcional o de centelleo, conocido como "difractómetro" al arreglo instrumental^[10, 22, 63].

Específicamente un difractómetro de polvos se constituye por un goniómetro para medir los ángulos de difracción, acoplados a un sistema de "conteo" y circuitos electrónicos para determinar la intensidad de la difracción a cualquier ángulo^[10, 22, 63].

En el goniómetro se utiliza un portaobjetos plano, situado tangencialmente en el círculo de enfoque que contiene la fuente de rayos-X monocromáticos y el contador, casi siempre un detector proporcional. La radiación difractada recibida en el contador se transforma a pulsos electrónicos que son amplificados y alimentados a diversos circuitos para su medición, ya sea en cuentas por segundo o en una gráfica de intensidad contra ángulo de difracción a la que se denomina “difractograma”^[10, 22, 63].

3.2 Técnica de microscopía óptica:

La microscopía involucra la producción y estudio de imágenes magnificadas de objetos demasiado pequeños para observarlos a simple vista. Existen docenas de microscopios que varían en el mecanismo de amplificación de las imágenes y en la información presentada para cada objeto.

Los microscopios se clasifican según la información que presentan como: tamaño, forma, transparencia, cristalinidad, color, anisotropía, índice de refracción, etc.

La microscopía es una técnica que se utiliza básicamente para caracterizar, comparar e identificar una gran cantidad de sustancias como minerales, cerámicas, bacterias, pigmentos, alimentos, etc.

Entre las áreas de aplicación de esta técnica se encuentran sobre todo, estudio de evidencias forenses, análisis de contaminantes, conservación y autenticación de obras de arte, control de asbestos, entre otros.

El microscopio de luz polarizada es uno de los más usados ya que con luz blanca ordinaria se puede apreciar una partícula de hasta 0.5 micras de diámetro y se puede detectar su forma, tamaño, color, índice de refracción, etc, siendo ésta una prueba no destructiva.

Con el filtro polarizador, se puede detectar el índice de refracción o la variación del color, llamado pleocroísmo, en función de la dirección de la platina.

Añadiendo un segundo filtro “cruzado” permita la determinación de unas características específicas de identificación como anisotropía, birrefringencia, ángulos de extinción, etc^[29, 37, 59, 68].

3.3 Técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB):

Un microscopio electrónico de barrido está acoplado a un analizador de rayos-X con un espectrómetro de dispersión de energías (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS), juntos forman un sistema analítico diseñado para la visualización y análisis de muestras microscópicas. La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. Los detectores más comunes son: de electrones secundarios, de electrones retrodispersados y de rayos-X^[44].

Cuando un haz de electrones con suficiente energía, interacciona con la materia se producen diferentes señales que, recogidas con los detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la zona de interacción de dicho haz con los átomos^[6, 37, 59] como se muestra en la figura 2.

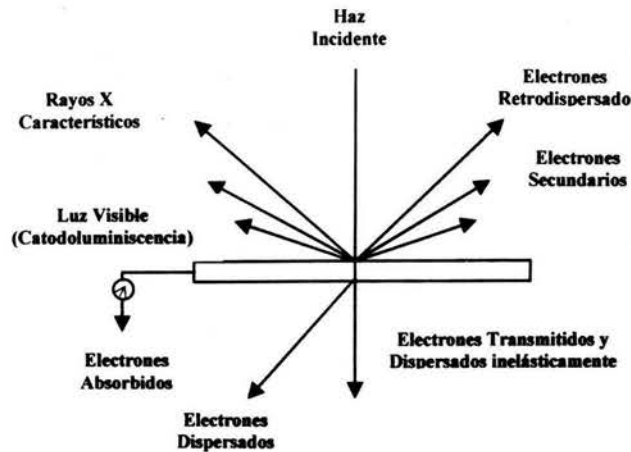


Figura 2. Resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra.

Entre las señales principales que emergen al bombardear un haz de electrones sobre una muestra están: las de rayos-X característicos, las de los electrones secundarios y las de los electrones retrodispersados.

La señal de rayos-X se refiere a los rayos-X característicos del átomo que los ha producido, nos proporciona espectros e imágenes sobre la composición de los elementos químicos en la muestra. Con esta señal se obtienen los análisis químicos cualitativos y cuantitativos de la composición de la muestra^[6, 37, 59].

La señal de electrones secundarios proporciona la información sobre la morfología de la muestra, es la que se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra y proporciona una representación más real de la superficie que se está estudiando. Se les da el nombre de secundarios a los electrones que pertenecen a la propia muestra para distinguirlos de los primarios o procedentes del haz de electrones incidente, con el que se bombardea. Un electrón secundario se considera aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV. Debido a la baja energía de los electrones secundarios, en su viaje hacia el exterior de la muestra se va perdiendo energía por diferentes interacciones, de manera que sólo los que están muy próximos a la superficie tienen alguna probabilidad de escapar del material y llegar al detector, por lo tanto, la señal de electrones secundarios procede de la misma superficie y de una pequeña zona inferior a ésta, aproximadamente de unos pocos nanómetros^[6, 37, 59].

El concepto de resolución de la imagen de los electrones secundarios es complicado, pero está relacionado con la capacidad de aumento del microscopio manteniendo una buena definición de imagen.

En la actualidad, en aparatos avanzados, dicha resolución puede ser del orden de 2nm o menos, es decir que se puede distinguir con claridad en la imagen dos puntos que estén separados por esta distancia^[6, 37, 59].

La señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV y proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones. La profundidad con respecto a la superficie de la muestra de la que proceden los electrones retrodispersados, es sensiblemente mayor que la de los electrones secundarios; esta profundidad es de alrededor de 0.3 veces la profundidad de penetración del haz incidente, lo cual depende de la energía del haz y del número atómico (Z) en la zona de interacción. Esta profundidad puede ser del orden de centenas de nanómetros. La intensidad de la señal de electrones retrodispersados para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor Z mayor intensidad), lo cual permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas de menor número atómico se ven más oscuras que las de mayor número atómico. La aplicación principal de los electrones retrodispersados es proporcionar información cualitativa de las zonas con distinto número atómico en la zona bombardeada^[6, 37, 59].

El proceso físico por el cual se producen tres señales en un átomo de la muestra es el siguiente: primero un electrón e_1 del haz primario choca con un electrón e_2 de una capa interna del átomo y lo expulsa. El átomo queda entonces en un estado excitado ya que el electrón e_2 deja una vacante en el nivel energético del que procede. Después, el átomo al volver a su estado fundamental, de misma energía, desplaza un electrón e_3 de un orbital más energético a la vacante dejada por el electrón e_2 . Para que tenga lugar este proceso el electrón e_3 se tiene que liberar de una cierta cantidad de energía que debe ser igual a la diferencia energética entre los dos niveles involucrados en el proceso. Esta energía se libera en forma de rayos-X, la vacante dejada por el electrón e_3 será posteriormente ocupada por otro electrón de otro nivel más energético produciéndose otro fotón de rayos-X y así sucesivamente. Finalmente, el electrón e_2 arrancado del átomo es lo que se denomina un electrón secundario y el electrón e_1 que procede del haz primario se denomina electrón retrodispersado^[6, 37, 59].

3.4 Técnica de microanálisis EDS:

Literalmente la palabra microanálisis es el estudio de muestras muy pequeñas o con características muy pequeñas por medio de cualquier técnica, cuando sobre una muestra inciden electrones de energía apropiada se producen rayos-X cuya energía y abundancia relativa dependen de su composición^[44]. Esta técnica es prácticamente no destructiva y en la mayoría de los casos la preparación de las muestras es mínima.

En este trabajo se utilizó un tipo de microanálisis por “dispersión de energía” en el que la emisión de rayos-X se discrimina electrónicamente, tiene la ventaja de obtener de manera simultánea todo el espectro de elementos pero la desventaja de tener unos límites de detección más altos^[44].

El haz barre la superficie de la muestra determinada por los aumentos a los que se está trabajando no obstante cuando se quiere realizar un análisis de una característica determinada se enfoca en haz sobre esa característica^[44].

La resolución espacial de los electrones secundarios es mucho mejor que la de los rayos-X por lo tanto una característica de la muestra lo suficientemente grande para ser observada con la señal de electrones secundarios puede no ser lo suficientemente grande para contener todo el volumen de interacción del que emanan los rayos-X. Con frecuencia el haz de electrones al penetrar en la muestra causa la emisión de rayos-X desde regiones de la superficie o de regiones cercanas que tienen diferente composición a las del punto de incidencia del haz^[44].

La adquisición de un espectro de rayos-X consiste en recoger durante un determinado tiempo generalmente del orden de minutos, los fotones de rayos-X que proceden de la muestra clasificándolos según su energía, con ello obtenemos un espectro el cual nos presenta el análisis cualitativo y cuantitativo de la muestra^[44].

3.5 Técnica de reflectancia difusa(RD):

La espectroscopía es el estudio de la radiación electromagnética con la materia como una función de la frecuencia o la longitud de onda, es una herramienta versátil y poderosa para estudiar la estructura molecular y atómica o para obtener un análisis cuantitativo y cualitativo. La espectroscopia óptica convencional implica el estudio de las regiones infrarroja, visible y ultravioleta del espectro. Es una técnica no destructiva^[61].

En el análisis espectroscópico las especies se identifican por las frecuencias y estructuras de absorción o de emisión. La mayoría de las aplicaciones de los métodos ópticos a los análisis químicos se basa en los mecanismos de interacción entre la luz y la materia^[31, 32, 51, 65, 69].

La radiación electromagnética se caracteriza por su longitud de onda, su frecuencia y su número de onda que se relacionan por la siguiente ecuación:

$$\nu = c/\lambda$$

Donde ν es la frecuencia (hertz), c es la velocidad de la luz (m/s^2) y λ es la longitud de onda .

La energía de un fotón es $E = h\nu$ donde h es la constante de Planck.

El espectro electromagnético comúnmente se divide en diferentes regiones de energía caracterizadas por las diferentes técnicas experimentales empleadas y por los diversos procesos atómicos, nucleares o moleculares.

La absorción y emisión de radiación electromagnética puede ocurrir por diversos mecanismos como las interacciones en las que la energía del fotón determina la diferencia de energía entre el estado estacionario de energía (eigenestados) de un sistema atómico o molecular:

$$\Delta E_{\text{sistema}} = E_{\text{fotón}} = h\nu$$

La ecuación anterior es conocida como condición de frecuencia de Bohr.

Las transiciones entre los diferentes tipos de eigenestados tiene energías características y ocurre en diferentes regiones del espectro, las cuales tienen alguna aplicación específica al análisis químico, aunque las más usadas son la rotacional, vibracional y las transiciones electrónicas^[31, 32].

La reflectancia difusa es una técnica cuyo interés se centra en el estudio del color y es muy usada en ciertas operaciones de control en la industria de las pinturas y materiales plásticos. Esta técnica permite identificar en forma cuantitativa y cualitativa diferentes mezclas de pigmentos.

El estudio fundamental de las propiedades ópticas de la materia está dotado de propiedades emitidas en función de sólo 2 parámetros: el coeficiente de absorción K y el coeficiente de difusión S .

La forma en que el coeficiente de absorción K varía con la longitud de onda y con el tamaño de partícula, es característico de los pigmentos. El coeficiente de difusión por el contrario es más afectado por las características de las partículas de pigmento y no constituye una característica específica para la identificación de los pigmentos.

Las curvas de reflectancia pueden usarse directamente como referencia para identificar los pigmentos, lo cual es más práctico que convertir todos los valores registrados a θ . En todas las pinturas a base de pigmentos blancos o de colores claros, o mezclas con pequeñas proporciones de pigmentos fuertes la conversión de estos valores es esencial.

Un análisis cuantitativo se puede efectuar de la manera siguiente: se identifica una banda de longitud de onda que sea característica de los constituyentes, sobre esa región la absorción es enteramente la del pigmento, y con $\theta = aK_a$, realizado para todos los valores experimentales a diversas longitudes de onda se puede encontrar la fracción a del pigmento^[31, 32, 51, 68].

CAPÍTULO IV

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL:

Las muestras de pigmento en general no requirieron de mucha preparación, se utilizaron en forma de polvo fino y seco colocándose en el porta-muestras correspondiente según la técnica. Sólo en el caso del estudio por microscopía óptica se tuvo que preparar la muestra y en microscopía electrónica de barrido se tuvo que utilizar una película de carbón como soporte de la muestra como se menciona posteriormente. Para el caso particular del pigmento violeta cobalto, se consideró por rayos-X que se trataba del fosfato de cobalto y amonio monohidratado ($\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), como no aparecen ni el nitrógeno ni el hidrógeno en el microanálisis EDS, se procedió a llevar a cabo la reacción de Nessler para detectar amoniaco en la muestra, ésta se realiza colocando un poco de muestra de pigmento en un tubo de ensayo, después se coloca una solución saturada de NaOH, para que el ión sodio desplace el ión amonio, detectándose un olor a amoniaco en la muestra, lo cuál confirmó la presencia de éste en la muestra del pigmento violeta cobalto.

4.1 Aplicación de la técnica de rayos-X para polvos en el estudio de estos pigmentos:

Los análisis de rayos-X se realizaron en un equipo de difracción de rayos-X para polvos marca SIEMENS D5000 que cuenta con un ánodo de cobre, manejando condiciones de 35 KV y 30 mA para las corridas de las muestras, se manejó el programa Diffract AT, versión 3.3 (1993) para identificar los compuestos posibles presentes en la muestra comprobándolos con los datos de las tarjetas de registro de *Powder Diffraction File*^[64].

La muestra de pigmento se colocó en un porta-muestra de porcelana el cual permite colocar una pequeña cantidad de muestra que debe ser compactada para dejar una superficie homogénea y fija en el soporte.

Las condiciones de las corridas fueron ángulos de 2 a 90 grados. Sep 0.02 y time 1, lo cual implica que por cada segundo recorre 0.02 grados, que es una corrida estándar, y se tarda 1 hora con 13 segundos aproximadamente, pero se le cambia el sep-time a 0.6 para que tarde de 44 a 45 minutos.

Este equipo se encuentra en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) en la Facultad Química, manejado por la Q. I. María Cecilia Salcedo Luna.

4.2 Aplicación de la técnica de microscopía óptica en el estudio de estos pigmentos:

La microscopía óptica nos permite observar la muestra del pigmento para determinar su forma, color y propiedades ópticas como birrefringencia, pleocroísmo e índice de refracción. Se utilizó un microscopio de tipo ZEISS con 60X.

Las muestras se prepararon de la siguiente manera:

- 1) en un portaobjetos se coloca un poco de pigmento (como la cabeza de un alfiler) y se agrega una gota de agua para dispersarlo.
- 2) Se deja secar hasta que se compruebe que las partículas de pigmento están bien dispersas sin formar aglomerados y se agrega una gota de bálsamo canadiense que se cubre con un cubreobjetos ejerciendo presión para evitar que queden burbujas de aire que afecten la observación.
- 3) Se limpia el excedente de bálsamo y pigmento con acetona y se procede a la observación.

Se colocaron las muestras en el microscopio para observar el tamaño, forma y color de partícula, aunque no son datos que puedan medirse exactamente nos permite tener una referencia de las propiedades de la sustancia que se está caracterizando; las muestras se observan con luz transmitida y luz polarizada, girando la platina para detectar algún tipo de cambio de color o extinción del mismo que pudiera darnos una idea de las propiedades ópticas de cada muestra.

4.3 Aplicación de la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis EDS para el estudio de estos pigmentos:

El análisis de MEB se realizó en un microscopio electrónico de barrido de presión variable marca JEOL modelo JSM-5900LV que cuenta con un sistema de microanálisis de energía dispersiva de rayos-X (EDS) marca OXFORD modelo ISIS.

Una de las ventajas de un microscopio óptico de barrido es que las muestras pueden observarse sin necesidad de una gran preparación en la muestra, de hecho las únicas restricciones son que la muestra debe estar seca y ser conductora. Si la muestra es no conductora se carga bajo la irradiación y pueden ser mecánicamente inestables durante la observación en un microscopio electrónico de barrido debido a la repulsión electrostática producida como consecuencia de la irradiación con el haz del microscopio, produciendo una disminución en la calidad y resolución de la imagen. Cuando se trabaja en bajo vacío es suficiente colocar la muestra sobre una película de carbón para hacerla conductora, en cambio cuando se trabaja a alto vacío es necesario recubrir la muestra con oro.

En vista de que estos pigmentos son partículas no conductoras y se trabajó en condiciones de bajo vacío, únicamente fue necesario colocar las muestras en una película adherente de carbón de 0.5mm de espesor que servía de interfase conductora entre el porta-muestras de aluminio y las muestras de pigmento. Este equipo se encuentra en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) en la Facultad Química, manejado por el I.Q. Iván Puente Lee.

4.4 Aplicación de la técnica de reflectancia difusa para el estudio de estos pigmentos:

Las muestras se colocaron en porta muestras de porcelana compactando para formar una capa homogénea, los portamuestras se colocaron en un espectrofotómetro Cary-5EUV.

La muestra finamente pulverizada se irradia con una o más bandas de radiación de longitud de onda comprendida entre 1 y 2.5 micrómetros ó número de onda entre 10 000 y 4000 cm^{-1} . Se produce una reflectancia difusa, en la que la radiación penetra través de la superficie de la capa de partículas, excita los modos de vibración de las moléculas de analito, y luego se dispersa en todas direcciones. De este modo, se produce un espectro de reflectancia que depende de la composición de la muestra. La muestra de pigmento se colocó en un porta-muestra de porcelana el cual permite colocar una pequeña cantidad de muestra que debe ser compactada para dejar una superficie homogénea y fija en el soporte.

Este equipo se encuentra en el posgrado de la Facultad Química, en la sección de Química Inorgánica en el laboratorio de la Dra. Norah Barba y fue manejado por el Q. Horacio López Sandoval.

CAPÍTULO V

5. RESULTADOS:

Los resultados se presentan en dos partes, en la primera se presentan los resultados obtenidos por cada una de las técnicas analíticas para cada uno de los pigmentos de cadmio y en la segunda se presentan los resultados en el mismo orden para los pigmentos de cobalto.

5.1 Pigmentos de cadmio

5.1.1 Difracción de rayos-X por el método de polvos:

En el difractograma de rayos-X para el rojo cadmio oscuro (Figura 3) se observa la presencia de dos compuestos: una solución sólida de sulfuro de cadmio y mercurio con relación estequiométrica $Cd_{7.16}Hg_{2.84}S_{10}$ y sulfato de bario ($BaSO_4$) como barita. La solución sólida $Cd_{7.16}Hg_{2.84}S_{10}$ posee una celda unitaria hexagonal con parámetros $a=4.124$ y $c=6.757$ Angstroms.

En el difractograma de rayos-X para el rojo cadmio claro (Figura 4) se observa la presencia de una solución sólida de sulfoseleniuro de cadmio con relación estequiométrica $Cd_{10}S_{5.71}Se_{4.29}$ y sulfato de bario ($BaSO_4$) como barita. La solución sólida $Cd_{10}S_{5.71}Se_{4.29}$ posee una celda unitaria hexagonal con parámetros $a=4.188$ y $c=6.820$ Angstroms.

En el difractograma de rayos-X para el naranja cadmio (Figura 5) se observa la presencia de una solución sólida de sulfoseleniuro de cadmio con relación estequiométrica $Cd_{10}S_{8.13}Se_{1.87}$. La solución sólida $Cd_{10}S_{8.13}Se_{1.87}$ posee una celda unitaria hexagonal con parámetros $a=4.154$ y $c=6.764$ Angstroms

En el difractograma de rayos-X para el amarillo cadmio (Figura 6) se observa la presencia de una solución sólida de sulfuro de cadmio y zinc con relación estequiométrica $Cd_{8.05}Zn_{1.95}S_{10}$ y sulfato de bario ($BaSO_4$) como barita. La solución sólida $Cd_{8.05}Zn_{1.95}S_{10}$ posee una celda unitaria hexagonal con parámetros $a=4.069$ y $c=6.621$ Angstroms.

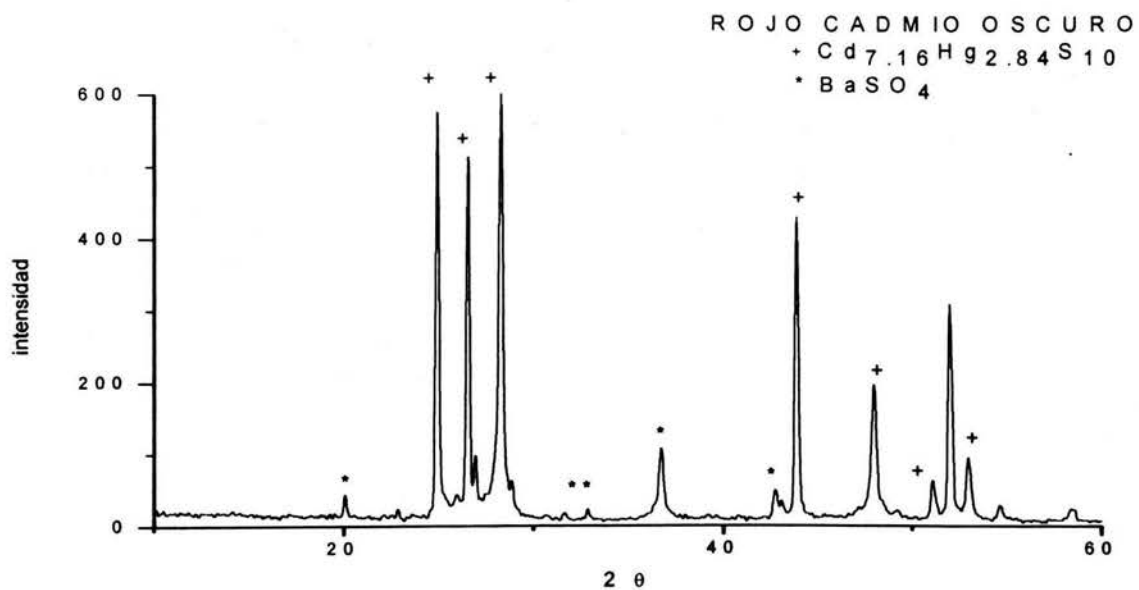


Figura 3. Difractograma de rayos-X por el método de polvos para la muestra rojo cadmio oscuro.

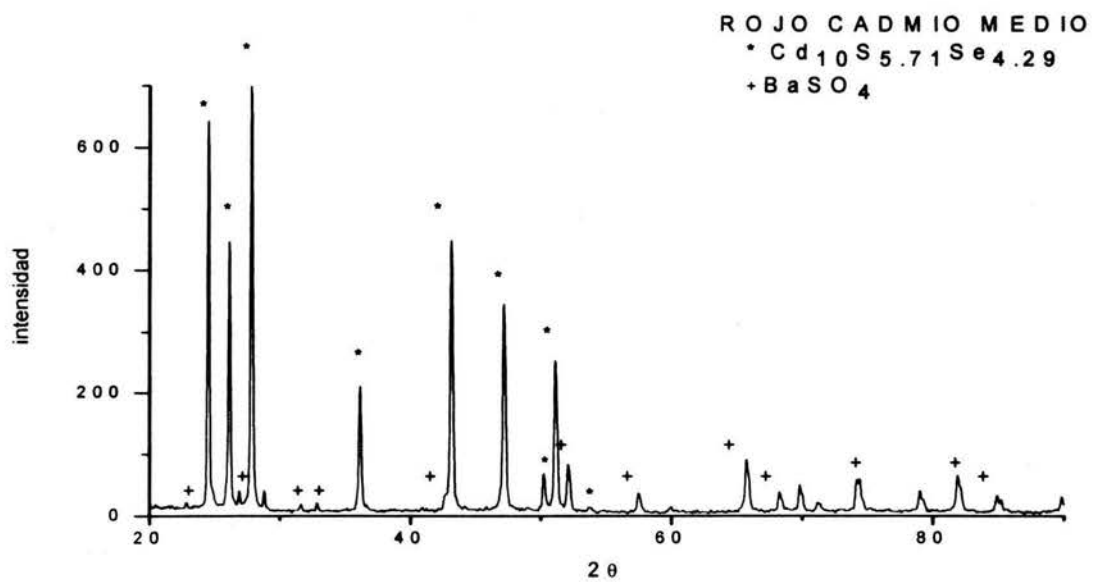


Figura 4. Difractograma de rayos-X por el método de polvos para la muestra rojo cadmio medio.

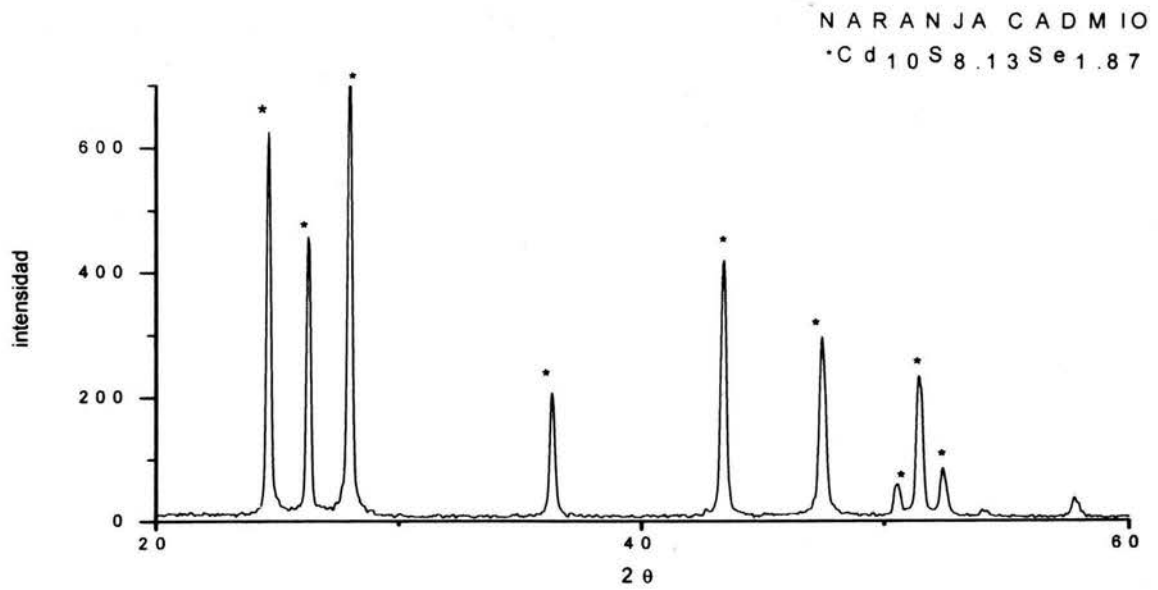


Figura 5. Difractograma de rayos-X por el método de polvos para la muestra naranja cadmio.

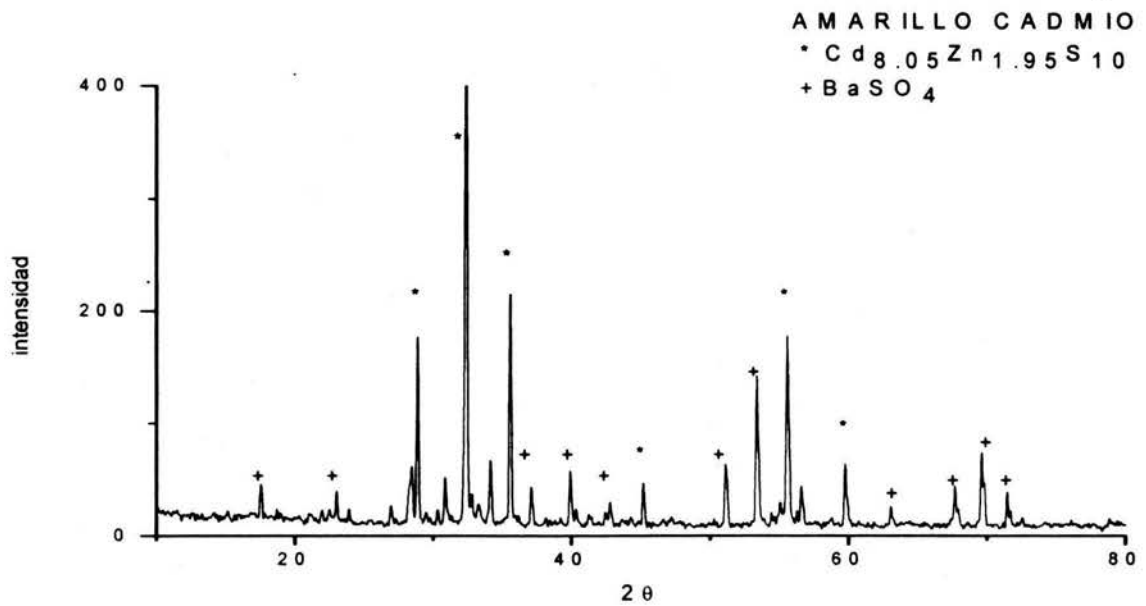


Figura 6. Difractograma de rayos-X por el método de polvos para la muestra amarillo cadmio.

Tabla B. Distancias interplanares más importantes de los pigmentos de cadmio

Rojo cadmio oscuro		Rojo cadmio claro		Naranja cadmio		Amarillo cadmio	
Distancias interplanares de la muestra	Cd _{7.16} Hg _{2.84} S ₁₀ I/Io / hkl	Distancias interplanares de la muestra	Cd ₁₀ S _{3.71} Se _{4.29} I/Io / hkl	Distancias interplanares de la muestra	Cd ₁₀ S _{8.13} Se _{1.87} I/Io / hkl	Distancias interplanares en el difractograma	Cd _{8.05} Zn _{1.95} S ₁₀ I/Io / hkl
3.570	79/100	3.629	86/100	3.610	75/100	3.516	89/100
3.355	93/002	3.408	89/002	3.388	60/002	3.306	90/002
3.154	100/101	3.204	71/101	3.186	100/101	3.103	100/101
2.064	93/110	2.485	18/102	2.470	25/102	2.409	18/102
-	-	2.096	100/110	2.084	-	2.030	76/110
-	-	1.927	36/103	1.915	40/103	1.866	36/103
-	-	1.786	13/200	-	-	1.730	10/200

En la Tabla B, se muestran las distancias interplanares más importantes correspondientes a cada uno de los compuestos antes mencionados.

En el caso de la barita presente en el rojo cadmio oscuro, el rojo cadmio medio y el amarillo cadmio, las intensidades correspondientes al compuesto, indican que se encuentra en pequeña cantidad en las muestras.

5.1.2 Microanálisis EDS:

De acuerdo al microanálisis EDS los elementos presentes en la muestra rojo cadmio oscuro son O, S, Cd, Ba, Al y Hg. En el análisis elemental (Tabla C y Figura 7), el cadmio es el que se encuentra en mayor concentración; aproximadamente del 50%; después el azufre con 17.43%, seguido del mercurio con 14.89% y el oxígeno con 12.81%. El 4.43% de bario, presente como sulfato, se encuentra en pequeña cantidad detectada por rayos-X, no así el 0.51% de aluminio que se considera una impureza, posiblemente en trazas de alúmina.

En el rojo cadmio medio los elementos presentes en la muestra son O, Se, Cd, Ba y S. En el análisis elemental (Tabla C y Figura 8), el cadmio es el que se encuentra en mayor concentración; aproximadamente del 64%; después el selenio con 14.05% y el azufre con 10.54%. El 2.95% de bario, presente como sulfato, se encuentra en pequeña cantidad detectada por rayos-X.

En el naranja cadmio los elementos presentes son Se, S y Cd. En el análisis elemental (Tabla C y Figura 9), el cadmio es el que se encuentra en mayor concentración; aproximadamente del 80%; después el azufre con 14.25% y el selenio con 8.51%.

En el amarillo cadmio los elementos presentes en la muestra son O, S, Cd, Ba y Zn. En el análisis elemental (Tabla C y Figura 10), el cadmio es el que se encuentra en mayor concentración; aproximadamente del 50%; después el azufre con 18.24%, seguido del oxígeno con 14.32% y el zinc con 9.83%. El 5.19% de bario, presente como sulfato, se encuentra en pequeña cantidad detectada por rayos-X.

Los resultados obtenidos por los microanálisis EDS, confirman la presencia de los compuestos registrados por rayos-X para cada uno de los pigmentos.

Tabla C. Microanálisis para los pigmentos de cadmio

Rojo cadmio oscuro		Rojo cadmio medio		Naranja cadmio		Amarillo cadmio	
<i>elemento</i>	<i>%</i>	<i>elemento</i>	<i>%</i>	<i>elemento</i>	<i>%</i>	<i>elemento</i>	<i>%</i>
O	12.81	O	8.63	Se	8.51	O	14.32
S	17.43	S	10.54	S	14.25	S	18.24
Cd	49.93	Cd	63.83	Cd	77.24	Cd	52.42
Ba	4.43	Ba	2.95	---	---	Ba	5.19
Al	0.51	Se	14.05	---	---	Zn	9.83
Hg	14.89	---	---	---	---	---	---
TOTAL	100	TOTAL	100	TOTAL	100	TOTAL	100

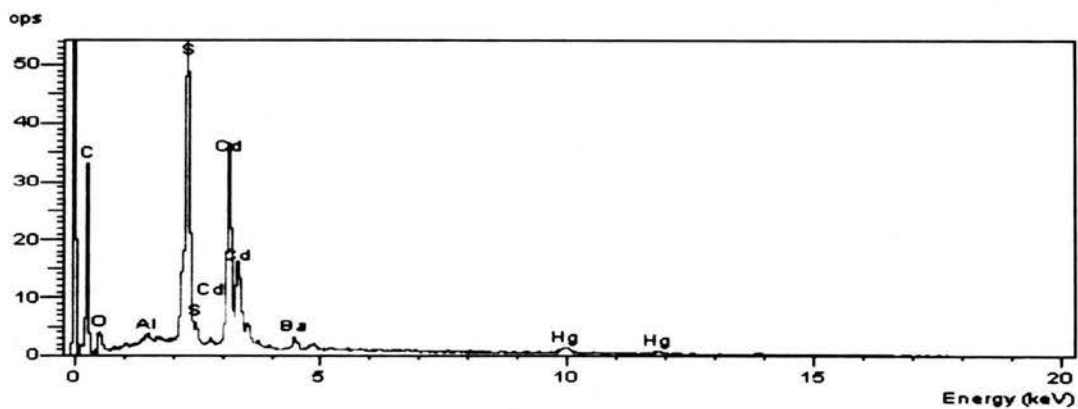


Figura 7. Espectro EDS para la muestra rojo cadmio oscuro.

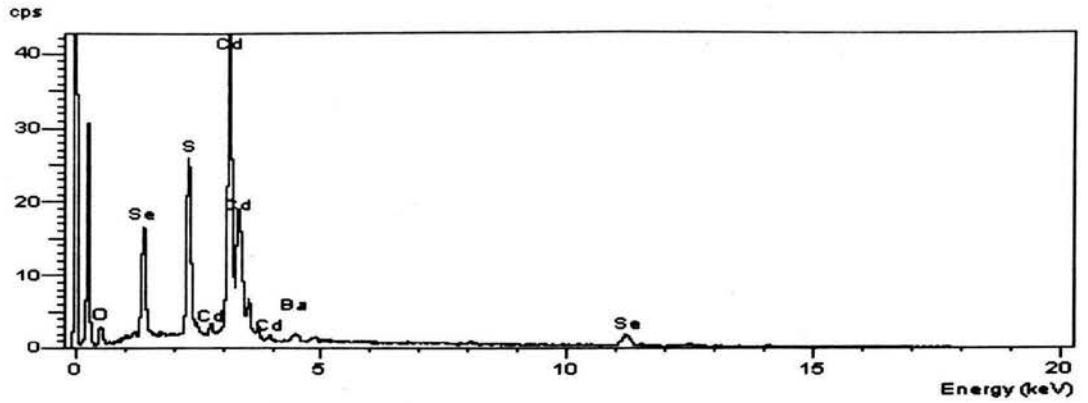


Figura 8. Espectro EDS para la muestra rojo cadmio medio.

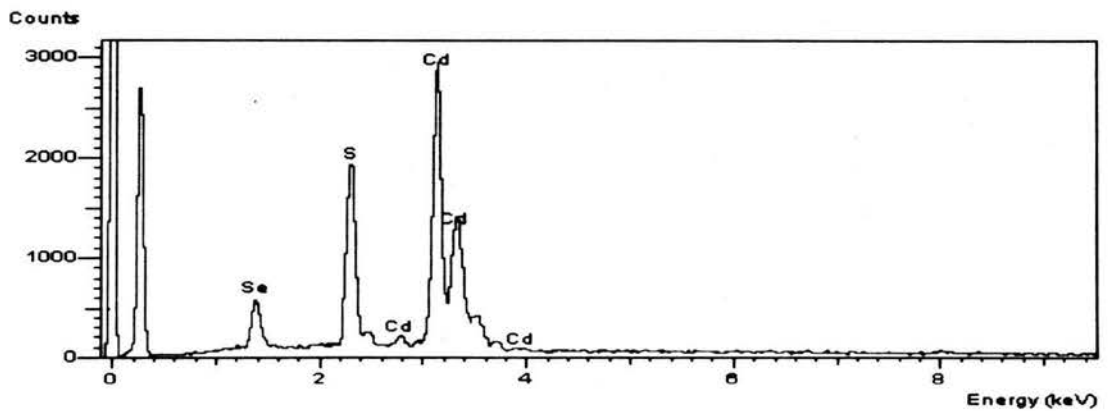


Figura 9.E espectro EDS para la muestra naranja cadmio.

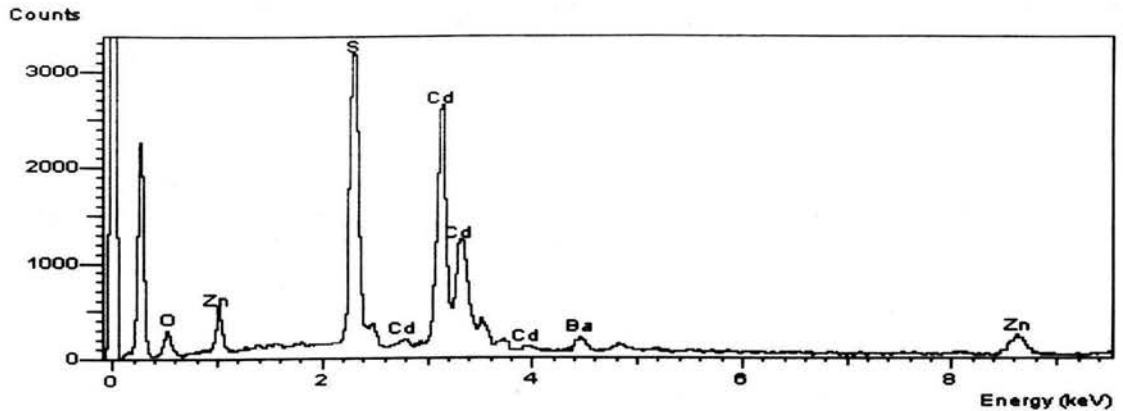


Figura 10. Espectro EDS para la muestra amarillo cadmio.

5.1.3 Reflectancia difusa:

La curva de absorción relativa contra número de onda para el pigmento rojo cadmio oscuro presenta un máximo entre los 17500 y los 22500 cm^{-1} , esta energía corresponde al color absorbido verde (17380 – 20343 cm^{-1}) cuyo color complementario, el emitido, es el rojo (15447 – 14277 cm^{-1}) como se aprecia en la Figura 11.

La curva correspondiente al pigmento rojo cadmio medio presenta un máximo entre los 17500 y los 20000 cm^{-1} , esta energía corresponde al color absorbido verde (17380 – 20343 cm^{-1}) cuyo color complementario, el emitido, es el rojo (15447 – 14277 cm^{-1}) como se aprecia en la Figura 12.

La correspondiente al naranja cadmio presenta un máximo entre los 20000 y los 22500 cm^{-1} , esta energía corresponde al color absorbido azul (20343 – 23810 cm^{-1}) cuyo color complementario; el emitido es el naranja (17083 – 15447 cm^{-1}), como se aprecia en la Figura 13.

La curva correspondiente al amarillo cadmio presenta un máximo entre los 20000 y los 25000 cm^{-1} , esta energía corresponde al color absorbido violeta (21978 – 26315 cm^{-1}) cuyo color complementario; el emitido es el amarillo (16694 – 17331 cm^{-1}), como se aprecia en la Figura 14.

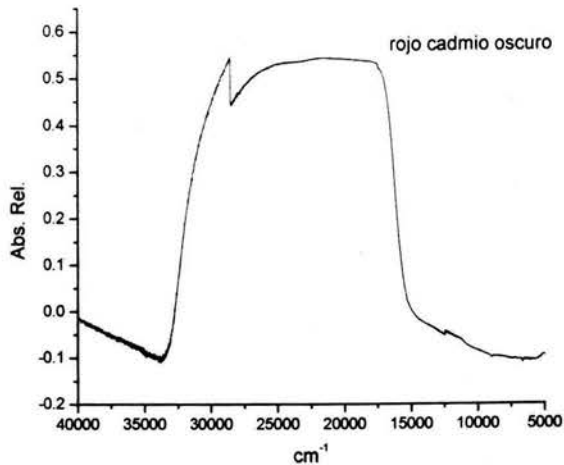


Figura 11. Reflectancia difusa para la muestra rojo cadmio oscuro.

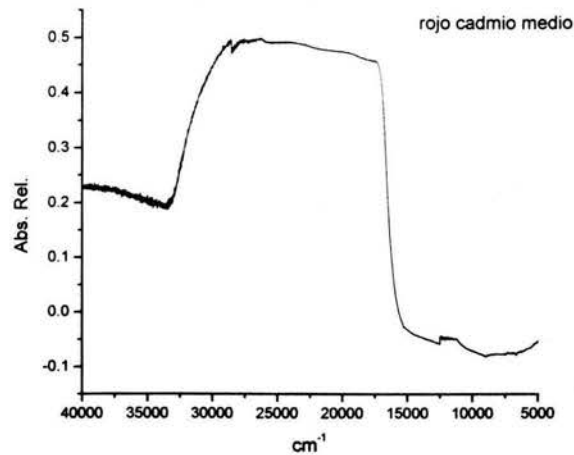


Figura 12. Reflectancia difusa para la muestra rojo cadmio medio.

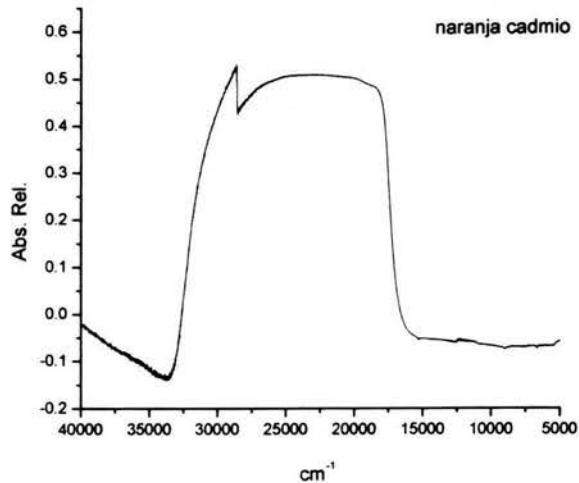


Figura 13. Reflectancia difusa para la muestra naranja cadmio.

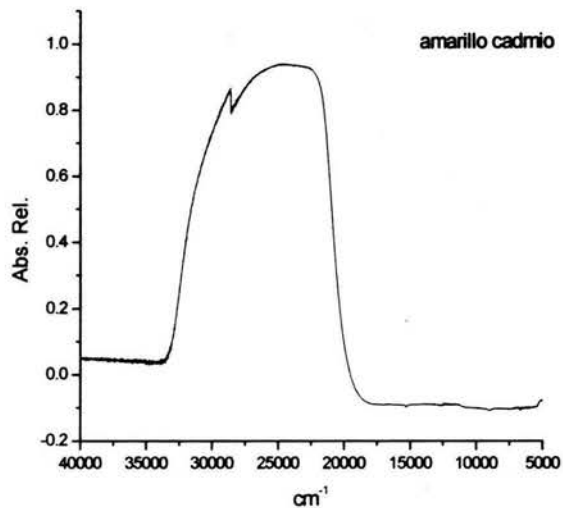


Figura 14. Reflectancia difusa para la muestra amarillo cadmio.

5.1.4 Microscopía óptica:

En la fotografía de la muestra rojo cadmio oscuro (Figura 15) se muestran dos tipos de partículas; las más abundantes son finas de color rojo-naranja, correspondientes a los compuestos de cadmio, las menos abundantes son incoloras y corresponden a la barita. En general, las partículas muestran un alto índice de refracción y son altamente coloreadas en rojo con luz transmitida.

Según el sistema Munsell ^[40] se identifica con el número 5R3/10, 4/12.

En la fotografía de la muestra rojo cadmio medio (Figura 16) se observan unas partículas finas globulares de tamaño similar, que no presentan birrefringencia ni pleocroísmo, son isotrópicas. El color que presentan es rojo luminoso ligeramente naranja. Según el sistema Munsell^[40] se identifica con el número 7.5R4/16.

En la fotografía de la muestra naranja cadmio (Figura 17) se observan unas partículas finas globulares de tamaño similar, que no presentan birrefringencia ni pleocroísmo; son isotrópicas y tienden a formar aglomerados; el color que presentan es naranja brillante. Según el sistema Munsell^[40] se identifica con el número 10R6/4.

En la fotografía de la muestra amarillo cadmio (Figura 18) se observan unas partículas muy pequeñas de tamaño similar, que no presentan birrefringencia ni pleocroísmo, son isotrópicas y tienden a formar aglomerados. El color que presentan es amarillo luminoso. Según el sistema Munsell^[40] se identifica con el número 7.5Y8.5/12



Figura 15. Fotografía de la muestra rojo cadmio oscuro.

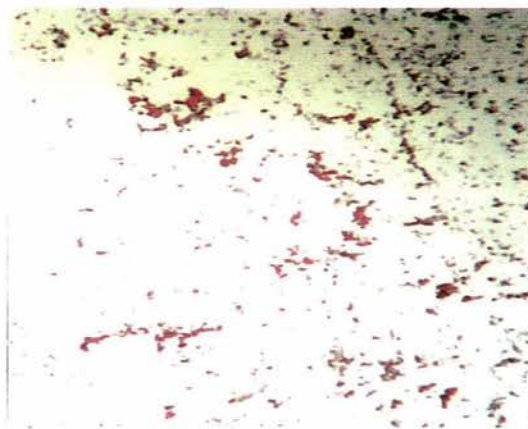


Figura 16. Fotografía de la muestra rojo cadmio medio.

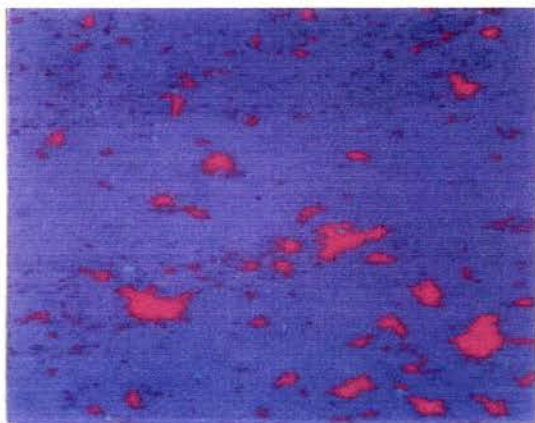


Figura 17. Fotografía de la muestra naranja cadmio.

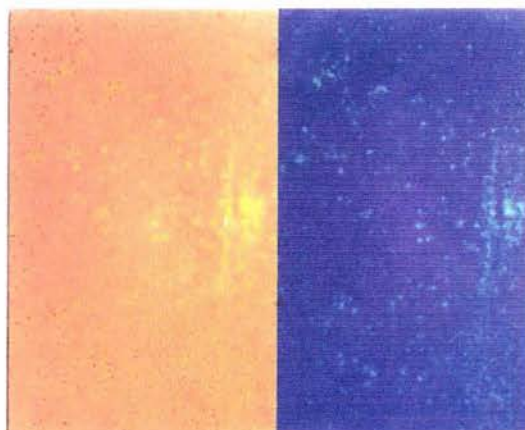


Figura 18. Fotografía de la muestra amarillo cadmio.

5.1.5 Micrografía:

En la Figura 19 se observa que las partículas de pigmento rojo cadmio oscuro, presentan una forma globular, con tamaño de partícula entre 0.2 y 0.5 micras, que forman aglomerados.

En la Figura 20 se observa que las partículas de pigmento rojo cadmio medio, presentan una forma globular, con tamaño de partícula aproximadamente de 0.3 micras, que forman aglomerados.

En la Figura 21 se observa que las partículas de pigmento naranja cadmio, presentan una forma globular, con tamaño de partícula entre 0.1 y 0.3 micras, que forman aglomerados.

En la Figura 22 se observa que las partículas de pigmento amarillo cadmio, presentan una forma globular, con tamaño de partícula aproximado de 0.2 micras, que forman aglomerados.

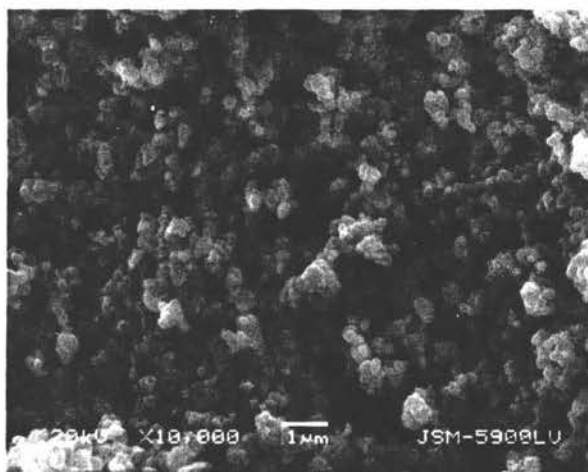


Figura 19. Micrografía a 10, 000 aumentos para la muestra rojo cadmio oscuro.

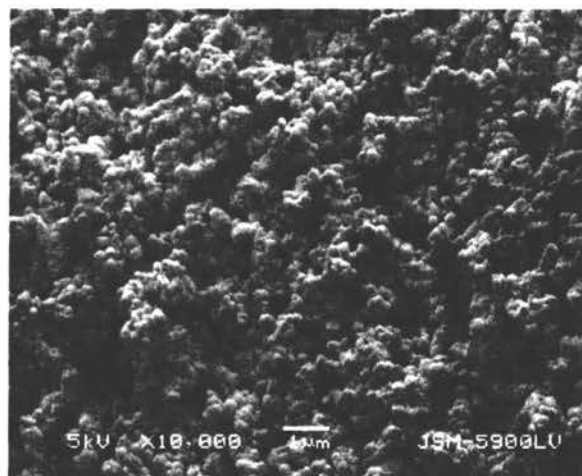


Figura 20. Micrografía a 10, 000 aumentos para la muestra rojo cadmio medio.

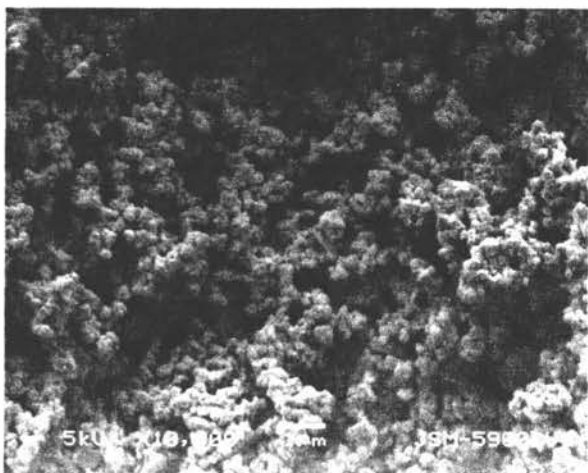


Figura 21. Micrografía a 10, 000 aumentos para la muestra naranja cadmio.

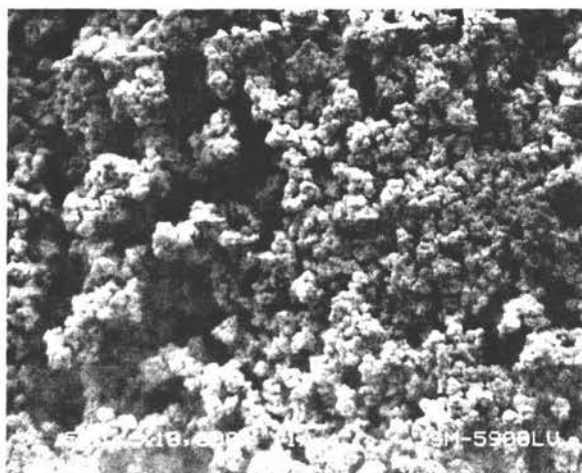


Figura 22. Micrografía a 10, 000 aumentos para la muestra amarillo cadmio.

5.2 Pigmentos de cobalto:

5.2.1 Difracción de rayos-X por el método de polvos:

En el difractograma de rayos-X para el pigmento verde cobalto (Figura 23) se observa la presencia de titanato de níquel (NiTiO_3), titanato de cobalto y litio (LiCoTiO_4), titanato de zinc ($\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$) y dióxido de titanio (TiO_2) como rutilo. El titanato de cobalto y litio y el titanato de zinc son isoestructurales, ambos poseen una celda unitaria cúbica de tipo espinela (Figura) con parámetros $a=8.4112$ angstroms para el LiCoTiO_4 y $a=8.429$ angstroms para $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$. El NiTiO_3 posee una celda unitaria hexagonal con parámetros $a= 5.0302$ y $c=15.7905$ angstroms. Algunas de las distancias interplanares del titanato de níquel coinciden con las del titanato de cobalto y zinc.

En el difractograma de rayos-X para el pigmento azul cerúleo (Figura 24) se observa la presencia de cromato de cobalto (Co_2CrO_4), aluminato de cobalto (CoAl_2O_4), dióxido de titanio (TiO_2) como rutilo y trióxido de aluminio (Al_2O_3) como alúmina. El aluminato de cobalto y el cromato de cobalto son isomorfos, ambos poseen una celda unitaria cúbica tipo espinela de parámetros $a= 8.102$ angstroms para el CoAl_2O_4 y $a= 8.17$ angstroms para el Co_2CrO_4 (Figura).

En el difractograma de rayos-X para el pigmento violeta cobalto (Figura 25) se observa la presencia únicamente de fosfato de cobalto y amonio monohidratado $\text{NH}_4\text{CoPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ que posee una celda unitaria ortorrómbica con parámetros $a= 5.624$, $b= 4.801$ y $c= 8.775$ angstroms (Figura).

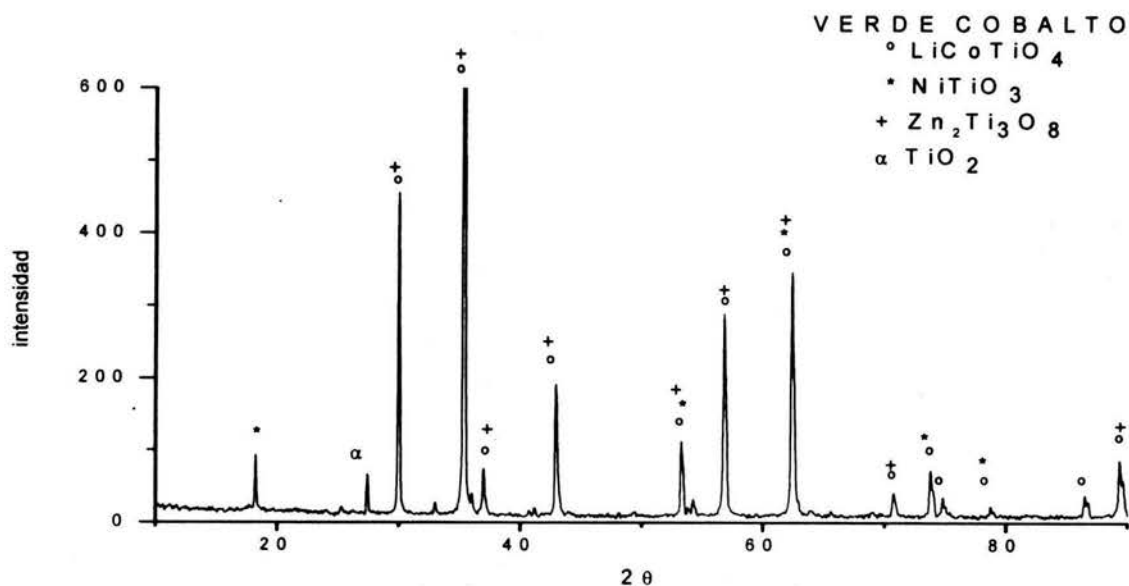


Figura 23. Difractograma de rayos-X por el método de polvos para la muestra verde cobalto.

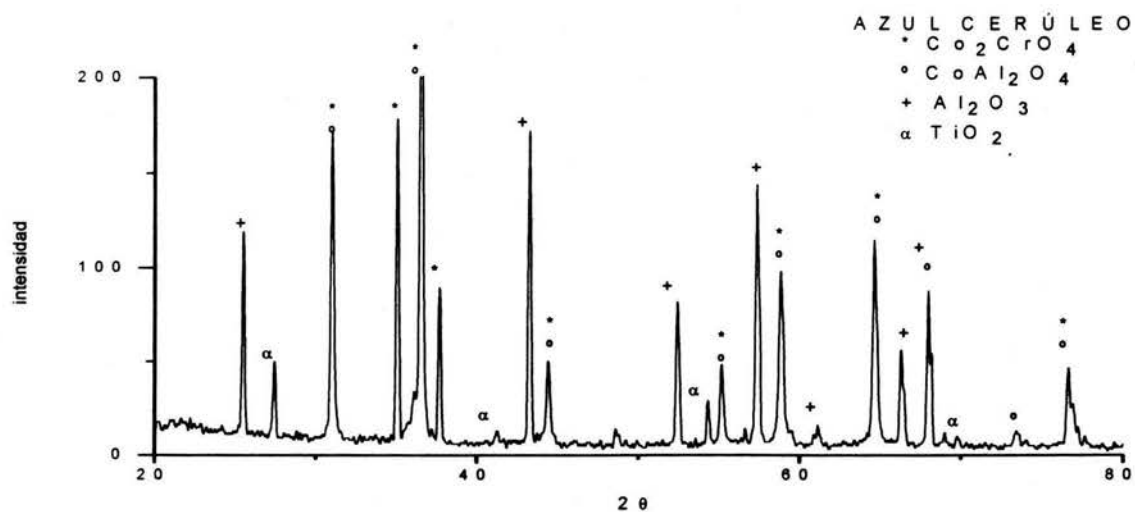


Figura 24. Difractograma de rayos-X por el método de polvos para la muestra azul cerúleo.

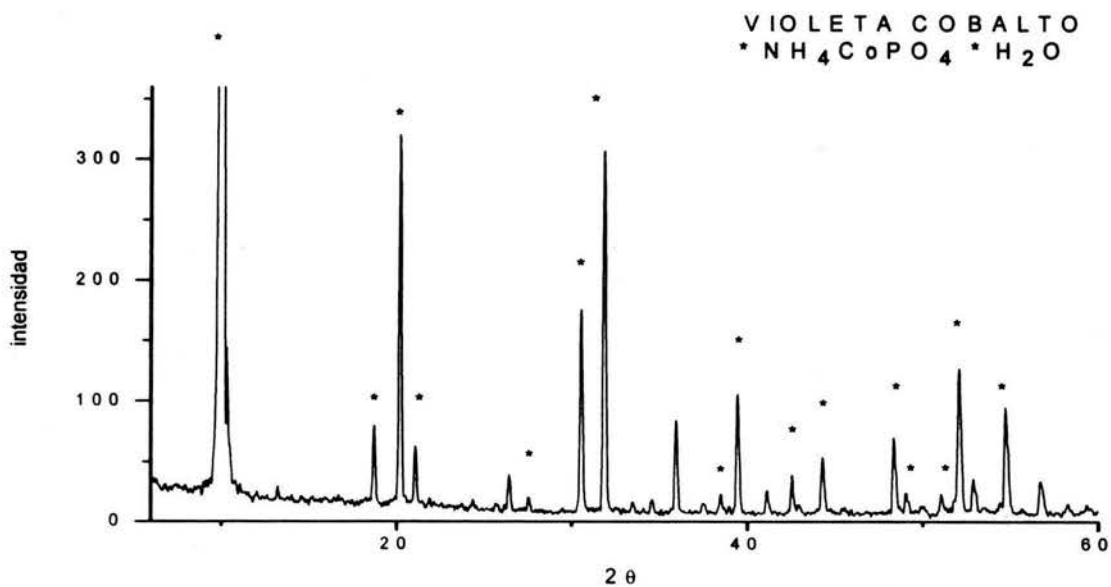


Figura 25. Difractograma de rayos-X por el método de polvos para la muestra violeta cobalto.

Tabla D: Distancias interplanares más importantes de los pigmentos de cobalto

Verde cobalto			Azul cerúleo			Violeta cobalto	
Distancias interplanares en el difractograma	LiCoTiO ₄ l/lo / hkl	Zn ₂ Ti ₃ O ₈ l/lo / hkl	Distancias interplanares en el difractograma	CoAl ₂ O ₄ l/lo / hkl	Co ₂ CrO ₄ l/lo / hkl	Distancias interplanares en el difractograma	NH ₄ CoPO ₄ ·H ₂ O l/lo / hkl
2.974	33/220	37/220	2.881	65/220	40/220	8.781	100/001
2.537	100/311	100/311	2.457	100/311	100/311	4.736	4/101
2.428	3/222	10/222	2.037	18/400	40/400	4.389	2/002
2.104	31/400	18/400	1.663	18/422	30/422	4.212	4/011
1.718	11/422	12/422	1.568	35/511	80/511	3.372	2/111
1.619	36/511	35/511	1.441	40/440	80/440	3.239	12/012
1.488	48/440	36/440	1.242	4/533	10/533	2.925	2/003
1.283	10/533	8/533	-	-	-	2.807	14/200
-	-	-	-	-	-	2.337	2/211
-	-	-	-	-	-	2.283	4/113
-	-	-	-	-	-	2.124	2/121
-	-	-	-	-	-	2.044	2/104
-	-	-	-	-	-	1.856	2/023
-	-	-	-	-	-	1.788	2/221
-	-	-	-	-	-	1.755	2/005
-	-	-	-	-	-	1.730	2/204
-	-	-	-	-	-	1.676	2/105
-	-	-	-	-	-	1.622	2/312
-	-	-	-	-	-	1.618	2/024

Las distancias interplanares más importantes correspondientes a cada compuesto mencionado están registradas en el difractograma correspondientes según se aprecia en la Tabla D.

5.2.2 Microanálisis EDS:

De acuerdo al microanálisis EDS los elementos presentes en el pigmento verde cobalto son O, Ti, Co, Ni, Zn y Sb. En el análisis elemental (Figura 26 y Tabla E), el níquel es el que se encuentra en mayor concentración; aproximadamente del 26%; después el titanio con 22.26%, seguido del oxígeno con 24.15%, el zinc con 19.59% y del 8.26% de Co. El 2.77% de antimonio se considera una impureza no detectada por rayos-X.

Con base en el microanálisis EDS los elementos presentes en el pigmento azul cerúleo son O, Al, Ti, Cr y Co. En el análisis elemental (Figura 27 y Tabla E), el oxígeno es el que se encuentra en mayor concentración; aproximadamente del 40%; después el aluminio con 31.96%, seguido del cobalto con 13.20% y el cromo con 7.90%. El 3.20% de titanio presente como óxido, indica que se encuentra en pequeña cantidad detectada por rayos-X.

Considerando el microanálisis EDS los elementos presentes en el pigmento violeta cobalto son O, Al, P y Co. En el análisis elemental (Figura 28 y Tabla E), el oxígeno es el que se encuentra en mayor concentración; aproximadamente del 40%; después el cobalto con 39.24%, seguido del fósforo con 18.97%. El 0.22% de aluminio presente seguramente como alúmina, indica que se encuentra en pequeña cantidad del orden de trazas apenas detectada por SEM, no así por rayos-X. El hidrógeno no se detecta por esta técnica debido a que es muy ligero. Para verificar la presencia del amoníaco en la muestra se aplicó la reacción de Nessler.

Los resultados obtenidos por los microanálisis EDS, confirman la presencia de los compuestos registrados por rayos-X para cada uno de los pigmentos.

Tabla E. Microanálisis para los pigmentos de cobalto

Verde cobalto		Azul cerúleo		Violeta cobalto	
<i>elemento</i>	%	<i>elemento</i>	%	<i>elemento</i>	%
Co	8.26	Co	13.20	Co	39.24
O	24.15	O		O	41.57
Ti	22.26	Ti	3.20	P	18.97
Zn	19.59	Cr	7.90	Al	0.22
Ni	25.97	Al	31.96	---	---
Sb	2.77	---	---	---	---
TOTAL	100	TOTAL	100	TOTAL	100

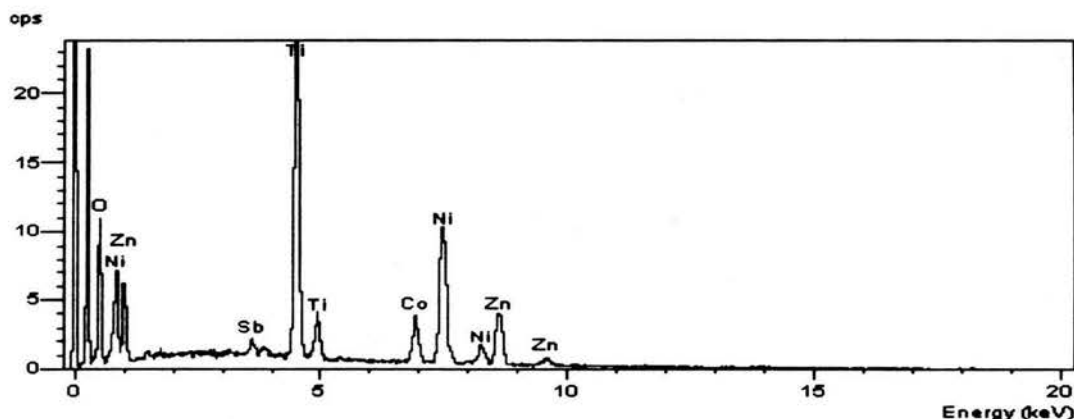


Figura 26. Espectro EDS para la muestra verde cobalto.

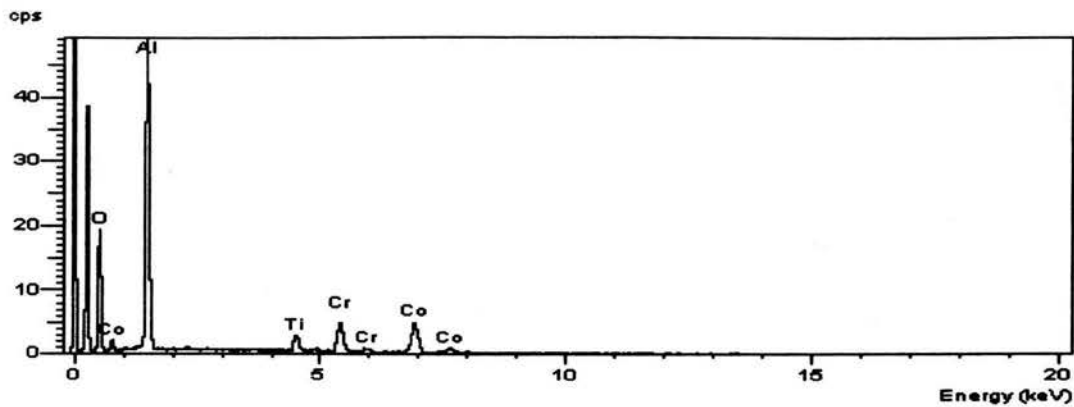


Figura 27. Espectro EDS para la muestra azul cerúleo.

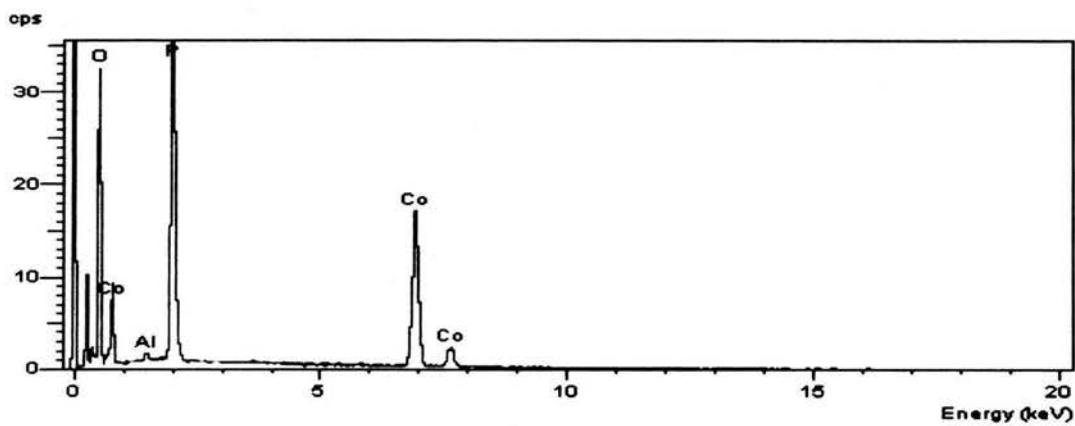


Figura 28. Espectro EDS para la muestra violeta cobalto.

5.2.3 Reflectancia difusa:

La curva de absorción relativa contra número de onda para el pigmento verde cobalto, presenta un máximo entre los 12500 y los 17500 cm^{-1} , esta energía corresponde al color absorbido rojo (12820 – 16077 cm^{-1}) cuyo color complementario; el emitido es el verde (17331 – 20325 cm^{-1}), como se aprecia en la Figura 29.

La curva de absorción para el pigmento azul cerúleo, presenta un máximo entre los 15000 y los 17500 cm^{-1} , esta energía corresponde al color absorbido naranja (16077 – 16694 cm^{-1}) cuyo color complementario, el emitido es el azul (20325 – 21978 cm^{-1}), como se aprecia en la Figura 30.

La curva de absorción relativa contra número de onda para el pigmento violeta cobalto, presenta un máximo entre los 16000 y los 18000 cm^{-1} , esta energía corresponde al color absorbido amarillo (16694 – 17331 cm^{-1}) cuyo color complementario, el emitido es el violeta (21978 – 26315 cm^{-1}), como se aprecia en la Figura 31 .

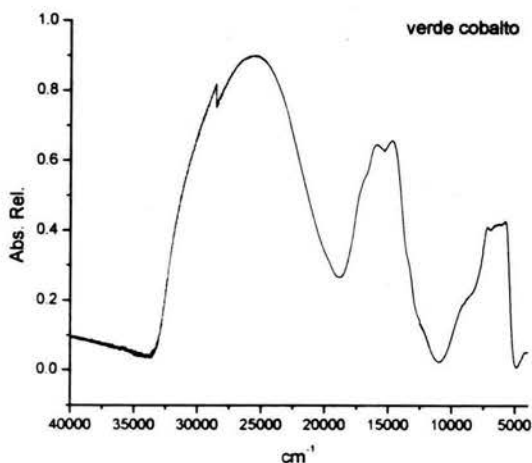


Figura 29. Reflectancia difusa para la muestra verde cobalto.

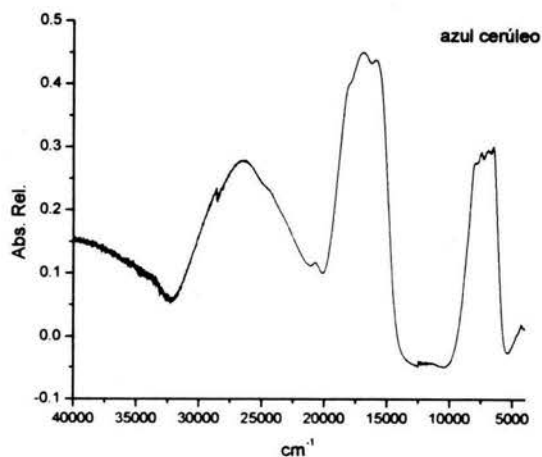


Figura 30. Reflectancia difusa para la muestra azul cerúleo.

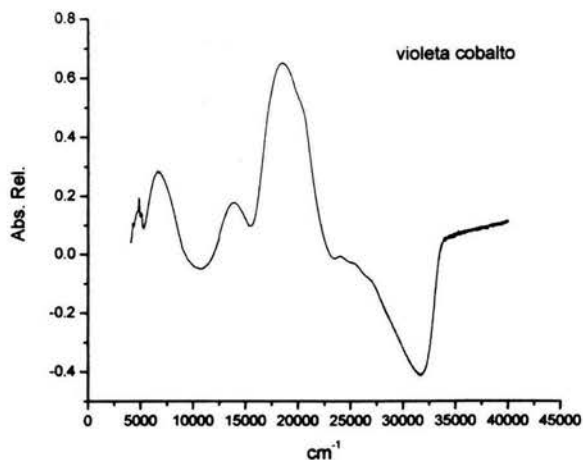


Figura 31. Reflectancia difusa para la muestra violeta cobalto.

5.2.4 Microscopía óptica:

En la fotografía del pigmento verde cobalto (Figura 32) se distinguen dos tipos de partículas, las más abundantes son muy pequeñas, de color azul verdoso transparente que forma aglomerados, son de color verde brillante en luz transmitida y presentan una alta refringencia y birrefringencia. Se observan también unas partículas oscuras en menor cantidad que se encuentran dispersadas en toda la muestra. Según el sistema Munsell^[40] el pigmento verde cobalto se identifica con el número 2.5G 5/10.

En la fotografía del pigmento azul cerúleo (Figura 33) se observan partículas finas de diferente tamaño, son de color azul claro bajo luz transmitida, son partículas isotrópicas con índice de refracción medio. Según el sistema Munsell^[40] se identifica con el número 7.5 B 5/8.

En la fotografía del violeta cobalto(Figura 34) se observan partículas de forma prismática, de tamaño variable, que presentan alta birrefringencia y pleocroísmo. En luz transmitida se observan rojo-violeta. Según el sistema Munsell^[40] se identifica con el número 10P5/12.

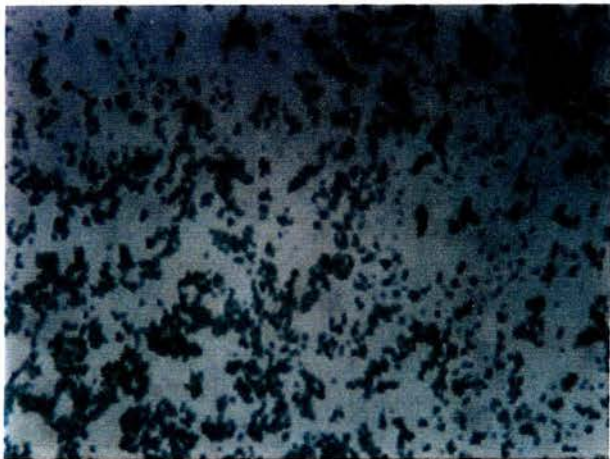


Figura 32. Fotografía de la muestra verde cobalto.

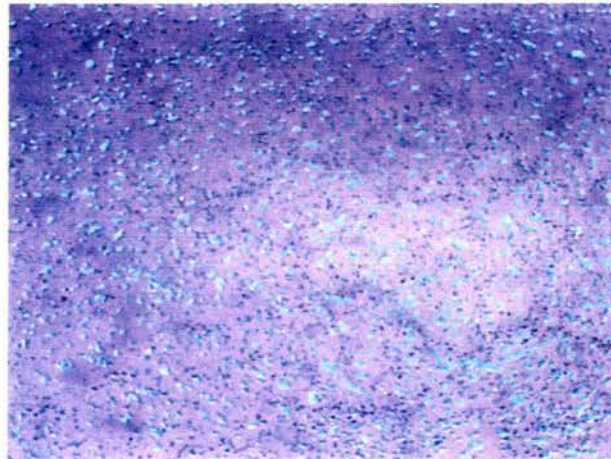


Figura 33. Fotografía de la muestra azul cerúleo.



Figura 34. Fotografía de la muestra violeta cobalto.

5.2.5 Micrografías:

En el pigmento verde cobalto (Figura 35) se observan partículas de forma globular de diferentes tamaños, desde 0.5 hasta 6 micras. Forma aglomerados.

En el pigmento azul cerúleo (Figura 36) se observan partículas de forma globular con tamaño entre 0.3 y 1 micra que forman aglomerados.

En el pigmento violeta cobalto (Figura 37) se observan partículas de forma de placas rectangulares. Su tamaño varía de 0.2 a 20 micras a lo largo.

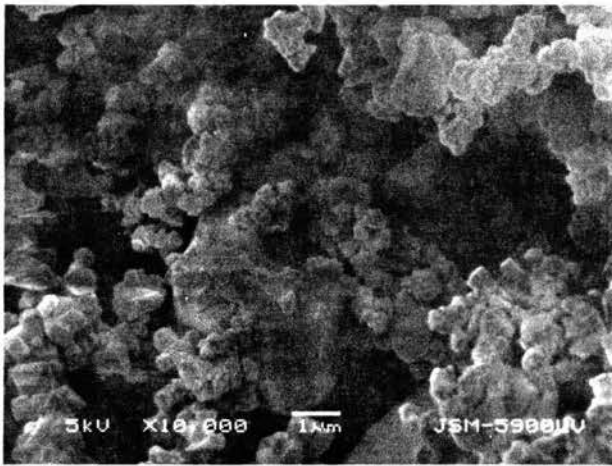


Figura 35. Micrografía a 10, 000 aumentos para la muestra verde cobalto.

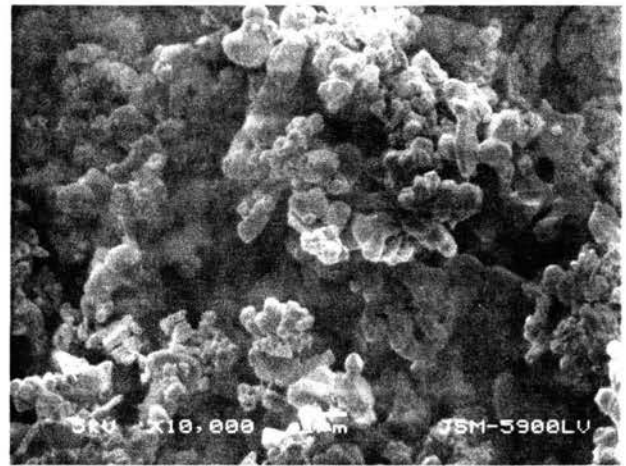


Figura 36. Micrografía a 10, 000 aumentos para la muestra azul cerúleo.

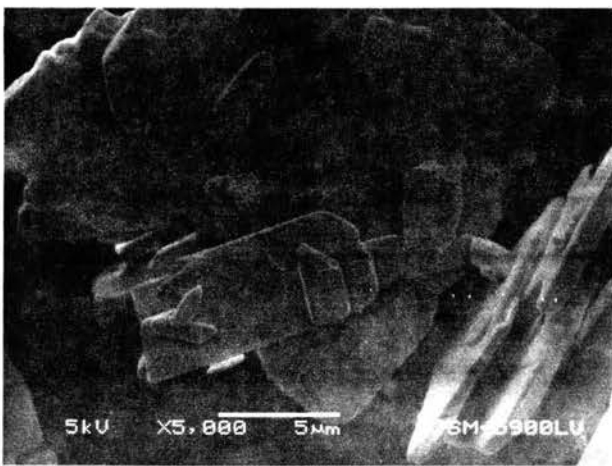


Figura 37. Micrografía a 5, 000 aumentos para la muestra violeta cobalto.

CAPÍTULO VI

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES:

6.1 Análisis de resultados.

a) Pigmentos de cadmio:

Los resultados de difracción de polvos de rayos-X, muestran que los pigmentos de cadmio corresponden a soluciones sólidas con estructura hexagonal formada de CdS y otro compuesto isomorfo como el ZnS para pigmentos amarillos, con HgS para pigmentos rojos y con el CdSe para pigmentos naranjas y rojos.

En el pigmento *rojo cadmio oscuro* la solución sólida $Cd_{7.16}Hg_{2.84}S_{10}$ corresponde a la sustitución del 28.4% del ión Cd(II) por Hg(II). En este caso el ión mercurio es ligeramente más grande que el ión cadmio que se manifiesta en los parámetros de la celda unitaria presentando un aumento en el parámetro *c* y una ligera disminución en el parámetro *a* ^[20].

Las soluciones sólidas: $Cd_{10}S_{5.71}Se_{4.29}$ y $Cd_{10}S_{8.13}Se_{1.87}$ corresponden a los pigmentos *rojo cadmio medio* y *naranja cadmio* respectivamente. En este caso se realiza una sustitución aniónica en donde el ión sulfuro S^{2-} es sustituido por el ión seleniuro Se^{2-} ; el ión seleniuro es ligeramente mayor que el ión sulfuro. A una menor concentración del Se^{2-} el amarillo del CdS se desplaza ligeramente a una mayor longitud de onda impartiendo una tonalidad anaranjada (18.7%) y conforme la concentración aumenta (42.9%) se desplaza hacia el rojo. En ambos casos, es evidente que, los parámetros *a* y *c* aumenten en relación directa con la concentración del ión seleniuro ^[20, 25].

El pigmento *amarillo cadmio*, corresponde a la solución sólida en donde el 19.5% de Cd(II) es sustituido por Zn(II), como se puede observar, es ligeramente más pequeño que el ión cadmio provocando una disminución en los parámetros *a* y *c* de la celda unitaria en la solución sólida; resultado acorde con el trabajo realizado por Huckle et al., la sustitución del Cd(II) por Zn(II) intensifica la tonalidad amarilla del pigmento y le imparte mayor luminosidad ^[20].

En todos los pigmentos, excepto el naranja cadmio, se observó por rayos-X la presencia de sulfato de bario en pequeña cantidad, de 2 a 5.6%. Lo que puede significar que se trata de pigmentos comerciales en los que se ha detectado como principal impureza al sulfato de bario coprecipitado presente del 2 al 4% ^[20]. De tal manera se comprueba que no se trata de litopones ya que éstos poseen la barita en un porcentaje mayor (60-65%) ^[39, 50].

Puede observarse en las fotografías y micrografías que las partículas son similares en cuanto a tamaño, distribución y forma. Son partículas globulares entre 0.2 y 0.5 micras y forman aglomerados ^[45, 51].

Todos estos pigmentos son isotrópicos, es decir, que sólo tienen un índice de refracción y por lo tanto no presentan el fenómeno de birrefringencia ^[47, 48, 50, 68].

Las curvas espectrofotométricas de absorción vs. número de onda, de los pigmentos de cadmio, muestran el desplazamiento del amarillo al rojo con disminución de la frecuencia, lo que puede observarse a más detalle en la figura 38. La posición, intensidad y forma de las curvas van acordes al matiz de los pigmentos y al tamaño de partícula.^[20, 39, 69]

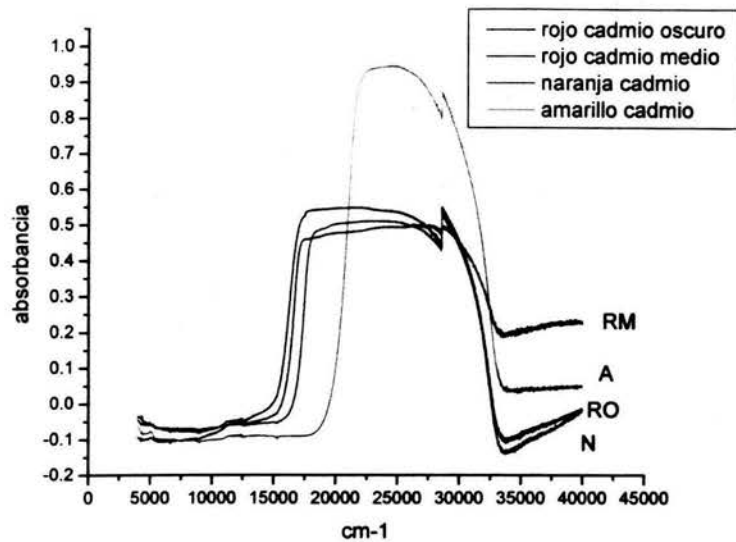


Figura 38. Curvas espectrofotométricas de los pigmentos de cadmio: (A) amarillo, (N) naranja, (RM) rojo medio, (RO) rojo oscuro.

Entre las curvas de los pigmentos rojos hay poca diferencia, lo que no es raro, ya que se ha relacionado la tonalidad rojiza entre las soluciones sólidas de CdS-HgS y CdS-CdSe. La ventaja del primero es su bajo costo y su brillantez en tonalidades más oscuras^[20, 39, 50].

Estos pigmentos de cadmio presentan una gran resistencia a los álcalis por lo tanto pueden utilizarse para elaborar pinturas al fresco. Una limitación que presentan es que presentan poca resistencia a los ácidos, por lo que pueden verse afectados si se exponen a exteriores dependiendo ampliamente de la resistencia y protección que le brinde el medio formador de película^[50].

Presenta una toxicidad potencial por su contenido de cadmio. Para un litopon, que es una mezcla de pigmento con un porcentaje aproximado del 60% de una carga como barita, los costos son de aproximadamente la mitad o una tercera parte del costo del pigmento puro^[50], pero su firmeza y poder cubriente se reducen.

b) Pigmentos de cobalto:

El Co(II) considerado como catión cromóforo según Alarcón^[2], es un elemento que por su configuración electrónica $3d^7$ en coordinación tetraédrica y octaédrica produce compuestos de colores intensos, principalmente azules, aunque también los hay verdes y violetas.

Estos compuestos generalmente son producidos por calcinación de óxidos de cobalto con óxidos de otros metales como Al, Cr, Li, Ti, etc., lo cual permite la formación de estructuras cúbicas de tipo espinela, que se comprueba con la difracción de rayos-X y que presentan una alta resistencia a las altas temperaturas, por lo tanto se utilizan como pigmentos para cerámicos, esmaltes, plásticos, etc.^[1, 18, 26, 47]

En el pigmento verde cobalto están presentes dos espinelas, una de cobalto y litio y la otra de zinc; además meta-titanato de Ni (II) que posee una estructura hexagonal y trazas de dióxido de titanio de estructura rutilo.

Entre las espinelas isomorfas, antes mencionadas, existe una diferencia en el parámetro a de la celda unitaria, de aproximadamente 0.02 Angstroms por lo que la mayor parte de las distancias interplanares de ambas estructuras se superponen.

El color verde del pigmento resulta de una mezcla de los titanatos, ya que el titanato de cobalto y litio posee un color verde oscuro^[1], el titanato de níquel es de color amarillo^[43] y el de zinc es blanco. El color resultante es verde brillante por microscopía óptica.

En el microanálisis se registran todos los elementos presentes y la presencia de Sb, no detectado por difracción de rayos-X; lo anterior puede deberse a lo mencionado por Cole sobre la síntesis del titanato de níquel, en donde se introduce antimonio como compensador de carga^[11].

En la microscopía electrónica se observan partículas globulares heterogéneas; unas pequeñas de aproximadamente 0.5 micras y otras mucho más grandes de 6 micras; esto puede ser resultado de una molienda deficiente del pigmento, ya que, partículas finas y uniformes en tamaño dependen de una molienda eficiente^[7, 8, 11, 38, 50, 55]. En el microanálisis, el metal de transición que predomina, además del titanio, es el níquel y el de menor cantidad es el cobalto, esto no es raro debido a que, en las formulaciones de los pigmentos a base de cobalto, se trata de minimizar el contenido del mismo por razones económicas ya que el precio del cobalto es elevado^[18].

En el pigmento azul cerúleo, la difracción de polvos de rayos-X muestra la presencia de cromato de cobalto y aluminato de cobalto, ambas de estructura isomorfa, tipo espinela^[26, 28], con una diferencia en el parámetro a de aproximadamente 0.07 Angstroms. Se registra, además, alúmina y dióxido de titanio en pequeña cantidad que pueden ser impurezas de los métodos de preparación. Según Patton^[50] y Gettens^[58], el azul cerúleo es esencialmente estanato cobaltoso $\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$, por otra parte el pigmento azul cobalto, se forma de cromato de cobalto Co_2CrO_4 y aluminato de cobalto CoAl_2O_4 y dióxido de titanio como rutilo, como se puede observar, la descripción del azul cerúleo de este trabajo, coincide con las referencias de Patton y Gettens sobre el azul cobalto más que del azul cerúleo, por lo tanto se deduce que el pigmento denominado azul cerúleo estudiado en esta tesis corresponde a un pigmento azul cobalto formado por aluminato de cobalto sustituyendo al aluminio por metales como cromo para producir un color tal que iguale al color del pigmento azul cerúleo original.

Sin embargo, cuando hay una mayor cantidad de alúmina presente en los pigmentos les imparte durabilidad y un mayor porcentaje de dióxido de titanio mejora la dispersión y consecuentemente las propiedades ópticas como opacidad y luminosidad. Además aumenta la estabilidad y la resistencia de los pigmentos^[11, 50]. El microanálisis reafirma los resultados obtenidos por rayos-X.

Por microscopía óptica se observan partículas azules isotrópicas es decir, que sólo tienen un índice de refracción y por lo tanto no presentan el fenómeno de birrefringencia^[47, 48, 50, 68], el índice de refracción es alto y las partículas absorben y transmiten luz en diferentes ángulos^[18, 56]. Las micrografías de microscopía electrónica muestran partículas globulares de 0.3 a 1.0 micras que forman aglomerados.

Los resultados de la difracción de polvos de rayos-X del pigmento violeta cobalto, corresponden únicamente al fosfato de cobalto y amonio monohidratado, de estructura ortorrómbica^[14]. El microanálisis elemental corrobora la composición química del compuesto, aunque registra una mínima cantidad de aluminio y los elementos correspondientes al hidrógeno que no se detectan por esta técnica. Posteriormente, se verificó la presencia del ión amonio con la reacción de Nessler.

La microscopía óptica muestra partículas prismáticas anisotrópicas, es decir, presentan más de un índice de refracción y por lo tanto presenta el fenómeno de birrefringencia, es decir, que presenta cierta luminosidad bajo luz polarizada, en este caso, de color violeta. También se puede observar el fenómeno de pleocroísmo como una consecuencia de la anisotropía óptica de los índices de refracción; éste es un fenómeno de dispersión luminosa que depende de los ejes de incidencia de la luz, generalmente se observa como un cambio de color en algunos cristales cuando se cambia la dirección en que son observados bajo luz polarizada, se puede decir que es una muestra policróica ya que presenta diferentes colores como verde, rojo, azul amarillo y azul.

Finalmente en la observación por microscopía electrónica se observan prismas superpuestos de diferente tamaño de 0.2 a 20 micras.

Muchas estructuras de tipo espinela contienen átomos metálicos y es difícil determinar la distribución de los átomos en sitios tetraédricos u octaédricos por cristalografía de rayos-X, lo anterior solo puede resolverse con difracción neutrónica^[13, 16, 66].

En las reflectancias difusas se observan 3 picos, aproximadamente en 8000, 16000 y 19000, para la zona del espectro visible que corresponden con los picos que presenta el Co(II) en coordinación octaédrica lo cual confirma que la coordinación del cobalto en estos pigmentos es octaédrica de fórmula general $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

En todas las reflectancias difusas, tanto de cadmio como de cobalto, se puede observar un pico sobre la curva que se observa como una discontinuidad de la misma, ubicada aproximadamente a los 27500 cm^{-1} (363 nm), que al presentarse tanto en los compuestos de cadmio como en los de cobalto, excluye la idea de que pueda representar alguna característica de unos y otros compuestos, por lo tanto se deduce que ese pico, corresponde al cambio de lámpara del equipo en el límite de la zona de luz visible, asumiéndose así que ese pico es la representación de un desajuste en el equipo y no una representación de alguna característica de los pigmentos estudiados.

Una de las mejores razones para usar los pigmentos de cobalto es porque presentan una gran resistencia al calor, por lo tanto son ampliamente usados en la industria de cerámicas. También poseen una gran estabilidad ante el medio ambiente, siendo colores resistentes usados para interiores, exteriores y para coberturas. Otra propiedad importante es la resistencia química ante los álcalis y los ácidos, además de su facilidad de dispersión con resistencia a la migración. Por estas razones se utilizan en la industria de plásticos y recubrimientos y cerámicos^[11, 42, 54].

Una de las desventajas que presentan estos pigmentos es su alto costo aunada a un bajo poder cubriente, por lo que se requieren grandes cantidades de pigmento para obtener el color deseado^[18, 26], también por contener un metal pesado y por ser un material sintético se considera que es relativamente tóxico.

6.2 Conclusiones:

Todos los pigmentos de cadmio corresponden a soluciones sólidas de CdS y otros compuestos isomorfos de ZnS, HgS y CdSe. Poseen estructura cristalina hexagonal con ligeras variaciones en los parámetros a y c de la celda unitaria relacionados con el tamaño iónico de los cationes divalentes del Zn y Hg que ocupan el sitio del cadmio (II) o del anión Selenio que ocupa el sitio de S(II), así como, de las relaciones estequiométricas señaladas en el presente trabajo. A excepción del naranja cadmio, todos los pigmentos rojos y amarillo presentan sulfato de bario como impureza. El tamaño, distribución y forma de las partículas son similares.

Algunas de las ventajas que ofrecen los pigmentos derivados del sulfuro de cadmio es que presentan cierta resistencia al calor, buena resistencia a los álcalis, una atractiva y extensa gama de colores, además de un buen poder cubriente, buena resistencia a la luz y facilidad de dispersión. Como desventaja presentan una relativa toxicidad y poca resistencia en exteriores.

El pigmento verde cobalto corresponde a la mezcla de titanato de cobalto y litio, titanato de zinc, ambos de estructura espinela y metatitanato de níquel (II) de estructura hexagonal con trazas de dióxido de titanio tipo rutilo y antimonio.

El pigmento azul cerúleo corresponde según referencias al pigmento azul cobalto; éste es una mezcla de cromato de cobalto y aluminato de cobalto, ambos de estructura espinela con trazas de alúmina y dióxido de titanio tipo rutilo. Las partículas de los pigmentos verde y azul son globulares de tamaño variable.

El pigmento violeta cobalto corresponde al ortofosfato de cobalto y amonio monohidratado de estructura ortorrómbica de partículas prismáticas superpuestas de diferentes tamaños que oscilan entre 0.2 y 20 micras.

Algunas de las ventajas que presentan los pigmentos de cobalto, son una gran resistencia al calor, estabilidad ante el medio ambiente, resistencia química ante los álcalis y los ácidos, además de su facilidad de dispersión con resistencia a la migración. Las desventajas que presentan estos pigmentos son su alto costo, un bajo poder cubriente y su relativa toxicidad.

Las diferentes impurezas que presentan los pigmentos no afectan las propiedades físicas y químicas por lo que son materiales apropiados para ser utilizados como pigmentos artísticos.

APÉNDICE 1. FENÓMENOS DE PRODUCCIÓN DE COLOR:

El color es una propiedad inherente a los materiales pigmentos y puede producirse de varias maneras:

a) fenómeno de absorción-reflexión de la luz:

El sol es una fuente gigantesca de radiación de diferentes longitudes de onda, de la cual sólo una fracción es capaz de estimular la retina del ojo humano y a esta fracción de radiación se la llama luz visible^[41].

La luz se forma por una serie de ondas de diferentes longitudes de onda que se mueven en diferentes direcciones, cuando estas ondas se orientan en un solo plano, y pasan por una rendija, se dice que están polarizadas en un plano particular o que presentan polarización plana. La luz polarizada vibra en muchos planos, la luz con polarización plana vibra en un solo plano^[41].

El fenómeno de absorción de la luz visible se produce debido a que cuando los electrones de los compuestos pasan del estado basal a estados excitados, esa energía absorbida, generalmente es transformada en calor, pero no disminuye la transparencia de los objetos. La magnitud de la energía liberada en un salto, determina la energía de luz del espectro o el color del material, aunque el color absorbido no es el color observado, sino el color complementario al absorbido, según se muestra en el círculo cromático. En el círculo cromático se observan los colores que aumentan su energía en sentido a las manecillas del reloj, de menor energía en el color rojo a mayor energía en el violeta^[3, 24].

La opacidad y la translucidez de un objeto son proporcionadas por el fenómeno de dispersión de la luz, como resultado de la redirección de la radiación sin cambio en la longitud de onda.

A escala macroscópica la reflexión ocurre en las superficies, y puede darse de varias formas especularmente (como en un objeto lustroso) o de manera difusa (como ocurre en un objeto de superficie mate), o desde dentro del cuerpo de un objeto, el cual es la fuente predominante de efectos del color en la mayoría de los cuerpos opacos y translúcidos.

b) fenómeno de luminiscencia:

Otro fenómeno responsable de producir color es la interferencia, que se crea cuando las longitudes de onda interfieren unas con otras, reflejando distintos brillos de luz con presencia de colores, por ejemplo el color de las burbujas de jabón, el color de las gotas de aceite en el agua, el color en las conchas de las ostras y de los caracoles, etc.

c) fenómeno de interferencia:

Los niveles de energía que hay en cada elemento, son característicos del mismo. Los electrones de un átomo específico solo tienen ciertas transiciones entre sus niveles de energía, y se llaman transiciones permitidas.

El modelo ondulatorio del átomo supone que mientras un electrón se mueve alrededor del nivel, sigue una trayectoria que es múltiplo entero de la longitud de onda, entonces el electrón se refuerza continuamente y su energía permanece constante.

A cualquier nivel en el que no se logre que el largo de la trayectoria sea un múltiplo entero de la longitud de onda, la onda interferirá consigo misma por lo tanto el electrón perderá energía.

Pero se sabe que un electrón ocupará solo los niveles de energía en los que se mantiene constante la energía. Por esto cuando un electrón se mueve de un nivel a otro, se mueve solo entre niveles exactos. Cuando un electrón regresa de un nivel mas alto de energía a uno inferior, de nuevo sólo se permiten ciertas transiciones, no es necesario que estas transiciones sean iguales a las que aumentaron la energía del átomo. Por lo tanto cualquier material fluorescente puede excitarse con luz de un color y después emitir luz de diferente color. Cada elemento tiene su propio grupo de transiciones permitidas por ello, bajo condiciones normales, cada elemento emite solo luz de ciertas longitudes de onda y por ello es que cada elemento tiene su propio espectro de emisión y absorción. Sin embargo, el color de un cuerpo no solo depende llanamente de la luz absorbida o emitida por un cuerpo, ya que también depende de otros factores como el tamaño y la forma de las partículas de pigmento, por ejemplo las partículas grandes de pigmento también pueden dispersar la luz y por lo tanto tener influencia en la opacidad del medio formador de película^[26].

La capacidad que tiene un pigmento de poder cubrir una superficie, depende sobre todo de la habilidad de las partículas dispersas para dispersar la luz. Los factores que influyen en esta propiedad son: el índice de refracción y el tamaño de la partícula. El tamaño efectivo de la partícula para la mayoría de los pigmentos, debe ser de aproximadamente un medio de la longitud de onda de la luz visible. Para determinar el tamaño de la partícula se puede hacer con microscopía, absorción de gases y técnicas de sedimentación.

La luz se mide en paquetes de energía llamados “cuantos” de luz (ϵ), un cuanto de luz es equivalente al producto de la constante de Planck (h) por la frecuencia de luz (ν) como se muestra en la ecuación 1.

$$\epsilon = h \nu \quad \dots(\text{ec. 1})$$

Como la frecuencia de luz (ν) es igual al cociente entre la velocidad de la luz (c) y la longitud de onda (λ), si se realiza la sustitución correspondiente se tiene la ecuación 2.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \dots(\text{ec. 2})$$

De lo cual se deduce que la energía irradiada por un cuanto de luz o fotón es inversamente proporcional a la λ como se mencionó anteriormente, siendo ϵ la energía de un fotón como se muestra en la ecuación 3.

$$\epsilon = h \frac{c}{\lambda} \quad \dots(\text{ec. 3})$$

APÉNDICE 2.

PROPIEDADES ÓPTICAS

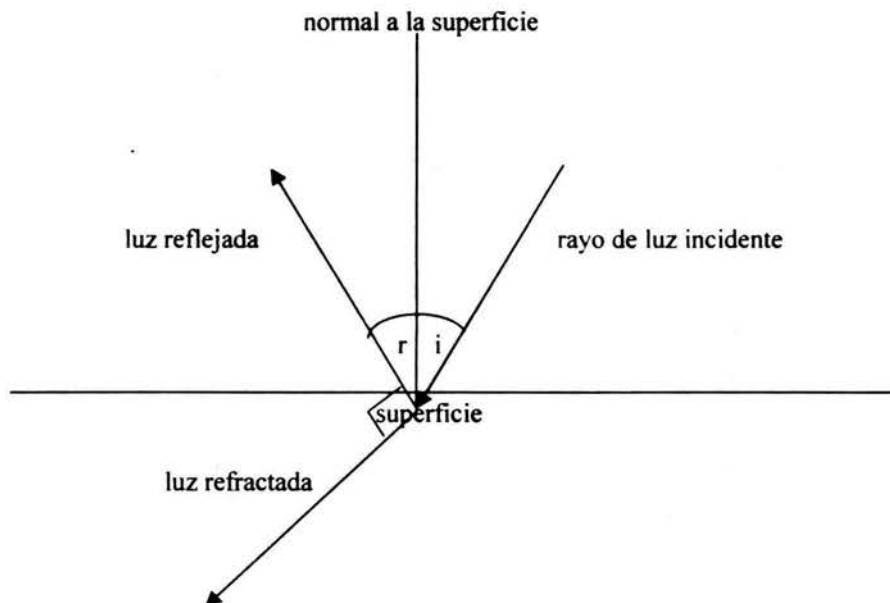
Las propiedades ópticas de los materiales pueden detectarse con ayuda de un microscopio de luz polarizada, algunas de las propiedades de mayor interés al hablar de pigmentos son las siguientes:

El índice de refracción: es una medida del ángulo de incidencia de la luz en una superficie, que absorbe una parte de luz mientras refleja otra, el ángulo de incidencia define el ángulo de emisión de la luz en la superficie de un objeto. Para un rayo de luz que pasa del aire a un medio dado, la razón entre los dos senos de los ángulos se llama índice de refracción (n), para dicho medio^[28].

Cuando un rayo de luz incide sobre una superficie, el ángulo de incidencia (i) es igual al ángulo de reflexión (r), ambos se miden con respecto a una normal a la superficie en el punto de incidencia. El rayo incidente, el rayo reflejado y la normal quedan en el mismo plano y se dice que estos rayos están polarizados^[41]. Cuando un haz de rayos de luz choca con la mayoría de las superficies, los rayos se reflejan en muchas direcciones porque la mayor parte de las superficies no son lisas, por lo tanto no pueden reflejar la luz de una manera regular, ya que cada rayo se refleja de acuerdo a la *ley de reflexión* y los rayos se dispersan en direcciones diferentes.

Si un haz de rayos cae sobre una superficie muy lisa, los rayos se reflejan en forma regular y los rayos reflejados también serían paralelos al igual que los incidentes paralelos, en cambio en una superficie rugosa los rayos se reflejarán de acuerdo con la ley de reflexión para cada rayo incidente y aunque estos hayan incidido paralelos, se reflejarán de forma irregular dependiendo de la superficie del objeto.

La luz viaja a diferentes rapidezces en diferentes medios, por esta razón la luz puede desviarse en su trayecto entre dos medios, la desviación de la luz en la frontera entre dos medios se llama *refracción*, cuando un rayo incidente cae sobre el límite entre dos medios, al momento en que entra al medio nuevo ya es un rayo refractado. El ángulo entre el rayo incidente y una normal a la superficie de separación en el punto de incidencia, es el ángulo de incidencia. El ángulo entre el rayo refractado y la misma normal es el ángulo de refracción. La refracción se produce sólo cuando el rayo incidente llega oblicuamente entre los dos medios, cuando el ángulo de incidencia es cero (el rayo es perpendicular a la superficie) no hay refracción, entonces el rayo pasa, derecho al nuevo medio.



La densidad óptica es la propiedad de cada medio que determina la rapidez con que se mueve la luz a través de él. Si un medio es ópticamente denso, disminuye más la rapidez que en un medio que sea menos denso ópticamente.

El índice de refracción es importante porque el poder cubriente de un pigmento transparente es proporcional a su índice de refracción. El dióxido de titanio tiene un índice de refracción de 2.55 y presenta una gran blancura y buen poder cubriente. El blanco de plomo y el de zinc tienen un índice de refracción de 2.00 y presentan un bajo poder cubriente. Merwin, explica que la cantidad de luz reflejada por unidad de superficie de un pigmento, aumenta con el índice de refracción. Los granos de pigmento reflejan más luz cuando se rodean de aire y reflejan menos cuando se rodean de un medio formador de película, por lo tanto hay una clara relación entre el color y el índice de refracción tanto del pigmento como del medio formador de película, que según Merwin dice así “ el índice de refracción es mayor en la región de longitudes de onda altas y menor en la región de longitudes de onda pequeñas. Por esta razón, los pigmentos rojos, anaranjados y amarillos generalmente presentan índices de refracción mas altos que los azules o violetas. El índice de refracción de las lacas es determinado por la base que siempre son comparativamente bajas”^[53].

Se desconocen muchos de los índices de refracción de los pigmentos precipitados químicamente, ya que generalmente son muy pequeños para ser medidos o no toman forma de cristales definidos cuando son preparados .

Dependiendo del índice de refracción, los cristales pueden ser *isotrópicos o anisotrópicos*, a los que tienen uno solo, se les llama isotrópicos, y pueden no presentar birrefringencia, a los que presentan mas de uno se les llama anisotrópicos, que generalmente si presentan birrefringencia; los pigmentos inorgánicos a diferencia de los orgánicos, pueden encontrar sus valores definidos de índices de refracción tabulados, por ejemplo, para el sulfuro de cadmio el IR es de 2.38 –2.48, mientras que para el sulfoseleniuro de cadmio es 2.50 –2.77 los colores mas profundos tendrán mayor índice de refracción, por ejemplo para azules 1.74, rojo 1.78, verdes 1.73, etc.

b) *El pleocroísmo*: es un fenómeno de dispersión luminosa que depende de los ejes de incidencia de la luz, generalmente se observa como un cambio de color en algunos cristales cuando se cambia la dirección en que son observados , siempre y cuando sea bajo luz polarizada, comprende el dicroísmo para 2 colores observados y el tricroísmo o policroísmo, para tres colores observados o más. Es una consecuencia de la anisotropía óptica de los índices de refracción

c) *La birrefringencia*: es el fenómeno en el cual una sustancia presenta cierta luminosidad bajo luz polarizada.

Otra propiedad importante de los pigmentos es el *metamerismo*: cuando dos objetos tienen diferentes curvas de reflectancia espectral que, al combinarse con la distribución de energía espectral de una fuente específica, y las respuestas espectrales de un observador dado, dan lugar a un mismo color, o sea, a dos colores que combinan los objetos, forman un par metamérico. En general un cambio en las características de la fuente o del observador destruirá la igualdad de colores, el reconocimiento y anulación del metamerismo es un parámetro importante en el uso de los colorantes industriales^[3, 11, 24, 27, 45].

BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS:

- 1) ALBA J.A., I. RASINES, "The new spinels LiCoMO_4 (M= Ti, Ge) as members of the series $\text{Li}_s\text{Co}_{4-3s}\text{M}_{2s-1}\text{O}_4$ ($1 \leq s < 4/3$)" *Journal of Materials Science Letters* 4 (1985) 950-953.
- 2) ALARCÓN J., P. ESCRIBANO, R. M^aMARÍN, "Co(II) Based Ceramic Pigments", *Br. Ceram. Trans., J.*, 84, 170-172, 1985.
- 3) AMES JIM, "Color Theory Made Easy", Watson-Guption Publications, New York, 1996.
- 4) BRILL, Thomas B., "Why objects Appear as They do", en *Journal of chemical education*, Vol. 5, No.4, 1980, pp. 259-263.
- 5) BURGYAN, A., EPPLER, R. "Classification of Mixed-Metal-Oxide Inorganic Pigments", *Ceramic Bulletin* vol. 62, No. 9 (1983), p. 1001-1003.
- 6) BURNSTOCK, A.; JONES, C. Scanning electron microscopy techniques for imaging materials from paintings. *Radiation in Art and Archeometry*, Elsevier Science, 2000 B.V. pp.202-231
- 7) CARR, W., "Pigment Powder and Their Applications" *Pigment Handbook* Wiley-inter-science, vol. I Properties and economics, pp. 1-9.
- 8) CARR, W., "Pigment Powder and Dispersions" *Pigment Handbook* Wiley-inter-science, vol. I Properties and economics, pp. 11-28.
- 9) CARR, W., "Improving the Physical Properties of Pigments" *Pigment Handbook* Wiley-inter-science, vol. I Properties and economics, 29-35.
- 10) CASTELLANOS M., "Difracción de rayos X: método de polvos", *Cuadernos de la división de Posgrado* de la Facultad de Química de la U.N.A.M, pp. 21-43.
- 11) COLE, R. J., "Colorantes utilizados en pinturas y recubrimientos" *Rev. Prog. Coloration* Vol. 5 1974, pp. 75-84.
- 12) DELAMARE & GUINEAU *Colors : The Story of Dyes and Pigments* Harry N Abrams, Inc., New York, 2000.
- 13) DOUGLAS, B., SHIH-MING HO, " A System of Notation and Classification for Typical Close-Packed Structures", *Journal of Chemical Education*, Vol. 46, No. 4, April 1969, pp. 207-216.
- 14) Durif and Averbuch-pouchot, *bull. Soc. Franc. Min. Crist.*, 91-495-96 (1968).
- 15) EHRICH, F.F., " Pigmentation of Automotive Finishes", *Pigment Handbook* Wiley-inter-science, vol. II Applications and Markets, p. 19

- 16) GEHMAN, W.G., "Standard Ionic Crystal Structures", *Journal of Chemical Education*, Vol. 40, No. 2, February 1963, pp. 54-60.
- 17) GOTTSEGEN Mark D. *The Painters Handbook* Watson-Guption Publications/New York, U.S.A. 1993.
- 18) HACKMAN, J. R., "Synthetic Inorganic Complexes" *Pigment Handbook* Wiley-inter-science, vol. I Properties and economics pp. 419-427.
- 19) HARRISON, L., "Evaluation of spectral radiation hazards in window-lighted galleries", *Recent Advances in Conservation, contributions to the IIC Rome Conference*, London ed. Butterworths, 1961. p. 1-6
- 20) HUCKLE, SWIGERT G., WIBERLEY S., "Cadmium pigments", *I & EC Product research and development*. Vol. 5, no. 4, december 1966. P. 362-366.
- 21) HUHEEY, J., Keiter, E., et al. *Química Inorgánica, Principios de estructura y reactividad*. 4^a ed. 1997, pp. 411-489.
- 22) JENKINS R., SNYDER R., *Chemical Analysis. A series of monographs on analytical chemistry and its applications, introduction to X-Ray Powder Diffractometry.*, vol. 138, John Wiley & Sons Inc., 1966.
- 23) Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1995). *Powder Diffraction File, File Set 1-455*, Swarthmore, Penn.
- 24) JOHNTSON, RUYH M., "Color Theory" *Pigment Handbook* Wiley-inter-science, vol. I Properties and economics pp. 229-237.
- 25) LEVISON, HENRY W., "Pigmentation of Artists' Colors", *Pigment Handbook* Wiley-inter-science, vol. I Properties and economics, pp. 426-434
- 26) Kirck Othmer, , encyclopedia of chemical technology
14th edition john wiley & sons, 1992, vol. 4, pp. 751-773
- 27) Kirck Othmer, , encyclopedia of chemical technology
14th edition john wiley & sons, 1992, vol. 6, pp. 784-792
- 28) Kirck Othmer, , encyclopedia of chemical technology
14th edition john wiley & sons, 1992, vol. pp. 841-871
- 29) Kirck Othmer, , encyclopedia of chemical technology
14th edition john wiley & sons, 1992, vol. 6 pp. 877-893
- 30) Kirck Othmer, , encyclopedia of chemical technology
14th edition john wiley & sons, 1992, vol. 16, pp. 651-667

- 31) Kirck Othmer, , encyclopedia of chemical technology
14th edition john wiley & sons, 1992, vol. 19pp. 1-40
- 32) Kirck Othmer, , encyclopedia of chemical technology
14th edition john wiley & sons, 1992, vol. 22 pp. 627-635
- 33) Kirck Othmer, , encyclopedia of chemical technology
14th edition john wiley & sons, 1992, vol. 22 pp.643-653
- 34) LODEWIJKS, J., “ The influence of light on museum objects”, *Recent Advances in Conservation, contributions to the IIC Rome Conference*, London ed. Butterworths, 1961. p. 7-8
- 35) MAASS WALTER B., “Pigmentation of Paints”, *Pigment Handbook* Wiley-inter-science, vol. I Properties and economics, pp.75-78.
- 36) MAASS WALTER B., “Pigmentation of Heat-Resistant Paints”, *Pigment Handbook* Wiley-inter-science, vol. I Properties and economics, pp. 137-141.
- 37) Mc.CRONE, WALTER C., “Pigment Identification”, *Pigment Handbook* Wiley-inter-science, vol.I Properties and economics, pp. 63-69.
- 38) Mc. CRONE, WALTER C., “Size, Shape, and Size Distribution of Pigments”, *Pigment Handbook* Wiley-inter-science, vol. I Properties and economics, pp.71-87.
- 39) MOORE EDWARD L., “ Cadmium/Mercury Sulfides”., ”, *Pigment Handbook* Wiley-inter-science, vol. I Properties and economics, pp.395-399.
- 40) Munsell book of colors 1976. Macbeth Division of Kollmorgen Corporation Baltimore Maryland, 21218, U.S.A.
- 41) MURPHY –SMOOT. *Física, principios y problemas*. Cia. Editorial Continental, ,S.A. de C.V., México, 1986.
- 42) MURRAY BERNARD G., “ Pigmentation of Colored Plastics” ”, *Pigment Handbook* Wiley-inter-science, vol. I Properties and economics, pp. 280-285.
- 43) Nat. Bur. Stand. (V.S.) Monogr. 25, sec.18 (1981).
- 44) Newbury, D.E., Joy, D.C., Echlin, P., Fiori, C.E. and Goldstein J.J. *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press, New York, 1986.
- 45) OLSON WALTER H., “ Color Esthetics”, *Pigment Handbook* Wiley-inter-science, vol. II Applications and Markets, pp.477-491.
- 46) ORNA, M.V., “Chemistry and artists’ colors. Part I. Light and color”, en *Journal of chemical education*, Vol. 57, No. 4, 1980, pp.256-258.

- 47) ORNA, M.V., "Chemistry and artists' colors. Part II. Structural Features of colored compounds", *Journal of chemical education*, Vol. 57, No. 4, 1980, pp.264-267.
- 48) ORNA, M.V., "Chemistry and artists' colors. Part III. Preparation and Properties of artists' pigments", *Journal of chemical education*, Vol. 57, No. 4, 1980, pp.267-269.
- 49) ORNA, M.V., "The Chemical Origins of Color", *Journal of chemical education*, Vol. 57, No. 4, 1980, pp.264-267.
- 50) PATTON, Temple C. "Cadmium Sulfide Pigments" *Pigment Handbook*_Wiley-inter-science, vol. I Properties and economics, pp. 389-393.
- 51) PEINTURES, PIGMENTS-VERNS, Identification et appréciation des pigments. Spectrophotométrie par réflectance. Vol. 40, No. 4, avril 1964, pp. 217-219
- 52) PEINTURES, PIGMENTS-VERNS, Sur l'ordre chronologique d'apparition des principaux constituants solides des peintures et des préparations assimilées. Vol.40, No.11, novembre 1964, pp. 667-669.
- 53) PEINTURES, PIGMENTS-VERNS, Sur l'ordre chronologique d'apparition des principaux constituants solides des peintures et des préparations assimilées. Vol.40, No.12, décembre 1964, pp. 731-733.
- 54) PEINTURES, PIGMENTS-VERNS Vol.40, No.12, décembre 1964, pp. 731-733.
- 55) PIÑA PÉREZ, Cira, "Pigmentos Cerámicos", en *Química Inorgánica II* (Cuadernos de Posgrado 5, U.N.A.M., Facultad de Química, División de Estudios de Posgrado, 1982, pp. 107-124.
- 56) RICHARDS WILLARD L., " Size Distribution of Pigment Particles", *Pigment Handbook*_Wiley-inter-science, vol. I Properties and economics, pp. 89-100.
- 57) ROTHSTEIN EDWIN C., "Nature of Pigment Surfaces", *Pigment Handbook*_Wiley-inter-science, vol. I Properties and economics, pp. 131-138.
- 58) RUPERT, F. a study of pigments primaries and mixtures. *Journal of the optical society of America*. Vol. 20, No. 6, dec. 1930, pp. 661-684
- 59) RUTHERFORD J. GETTENS, STOUT, *Painting Materials, a Short Encyclopedia*. Dover Publications, Inc., New York, 1966.
- 60) SANDERSON BENJAMÍN S., " Characterization of Pigment Particles", *Pigment Handbook* Wiley-inter-science, vol. I Properties and economics, pp. 107-116.
- 61) Skoog, L., *Análisis Instrumental*, 4a edición. 1994, Mc. Graw Hill, pp. 142-172.
- 62) SMART L., "Química del Estado Sólido, una introducción", Addison-Wesley Iberoamericana, 1995.

- 63) SNYDER R. Diffraction Theory. Chemical analysis. A series of monographs on analytical chemistry and its applications. Vol 138, John Wiley & Sons. 1966.
- 64) STIEG FRED B. Jr, "Pigment/Binder Geometry", *Pigment Handbook* Wiley-inter-science, vol. I Properties and economics, pp. 203-217.
- 65) STUTZ, G.F.A. , Reflectance methods in the paint industry. Journal of the optical society of America. Vol. 21, No. 6, June 1931, pp. 323-335
- 66) SÚLCOVÁ PETRA, "New Green Pigments; ZnO-CoO", *Dyes and Pigments*, Vol. 4, (1998), pp. 83-86.
- 67) TORRES LUIS, "Maya Blue: How the Mayas could have made the pigment" *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 123, Materials Research Society, 1988, pp. 123-128.
- 68) VARAS ROJAS, O. "Caracterización Óptica del Sulfuro de Cadmio", *TECNIA*, Vol. 4, No. 1, pp. 49-53, 1989.
- 69) WESLEY W., WENDLANDT W. & HECHT H., *Chemical Analysis. A series of monographs on analytical chemistry and its applications, Reflectance Spectroscopy*, vol. 21, Interscience Publishers, 1966. pp. 47-251.
- 70) <http://depa.pquim.unam.mx>