



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIOS EN UN ÓXIDO DE GERMANIO COBRE Y CALCIO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U Í M I C O

P R E S E N T A:

FRANCISCO SÁNCHEZ ROJAS



MÉXICO, D.F

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO

Presidente	Profesora. Cira Piña Pérez
Vocal	Profesora. Ma. Elena Villafuerte Castrejon
Secretario	Profesora. María A. Castellanos Román
Primer suplente	Profesora Ma. De Lourdes Chávez García
Segundo suplente	Profesora. Ma del Pilar Gutiérrez Amador.

Sitio donde se desarrolló el tema

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. Departamento de Química Analítica. Laboratorio de Rayos-X. Edificio Anexo de Posgrado.

Asesor: M en C. María A. Castellanos Román.

Sustentante: Francisco Sánchez Rojas.

Resumen

El diagrama ternario CaO-GeO₂-CuO no se encuentra publicado y se elaboró uno a partir de referencias bibliográficas, con el fin de conocer las relaciones de fase existentes y sus estabilidades térmicas. En este trabajo, se implementó y realizó la síntesis del óxido [CaCuSi₄O₁₀] para investigar la sustitución isomorfa de silicio por germanio. Se encontró la formación de una nueva solución sólida de fórmula CaCuSi_{4-x}Ge_xO₁₀. Se siguió el método cerámico de reacción química en estado sólido principalmente; Los productos fueron caracterizados, vía Difracción de Rayos-X (método de polvos), Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía Electrónica de Transmisión, Colorimetría, Análisis Térmico Diferencial y Análisis Térmico Gravimétrico.

Se presenta la discusión del producto obtenido y su aplicación sobre pasta cerámica, en pruebas de bajo vidriado. Derivado de este trabajo se desarrolló una práctica para la asignatura "Química de Materiales" del nuevo plan de estudios de la Carrera de Química implantado en el semestre 2006-I. (2005).

Resultados parciales se presentaron en:

ÓXIDO DE GERMANIO, COBRE Y CALCIO EN MEZCLA DE FASE VÍTREA Y EN PASTA CERÁMICA; XII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS. Cancún, Quintana Roo, agosto de 2003.

ÓXIDO DE GERMANIO, COBRE Y CALCIO CARACTERIZADO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA; XIII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS. Cancún, Quintana Roo, del 22 al 26 de agosto de 2004.

Introducción

La síntesis de nuevos materiales, tiene una enorme importancia día con día. Los materiales en estado sólido han desarrollado una parte considerable de la tecnología con la que convivimos cotidianamente y que se ha vuelto imprescindible.

Los diagramas de fases son una gran herramienta en el estudio y desarrollo de nuevos materiales, proporcionan información sobre la estequiometría y la estabilidad, en función de la temperatura, de las fases cristalinas presentes, que son componentes de muchos materiales cerámicos tan utilizados en la actualidad. Las propiedades de estos materiales varían generalmente de manera notable con la composición. El conocimiento de la relación estequiometría-estructura-propiedad se vuelve necesario si se desea optimizar sus propiedades. (Vega, 2002).

Los óxidos de germanio, presentan una gran variedad de propiedades físicas de interés tecnológico, con diversas aplicaciones en diodos, dieléctricos, pigmentos cerámicos, Transistores Bipolares de Alta Capacidad, detectores de IR y fotodiodos, (Gelest, 1998).

En este trabajo se realizó una búsqueda bibliográfica exhaustiva de los óxidos de Germanio, Calcio y Cobre, para poder configurar el diagrama ternario CaO-GeO₂-CuO, el cual se presenta en el capítulo 5.12 y los resultados de la síntesis por el método cerámico con la estequiometría CaO: CuO: 4GeO₂.

En el apéndice 2 se presenta el guión de la práctica "Síntesis del Pigmento Azul Egipcio" que ha sido aplicado con éxito, como ilustración de la primera síntesis en la historia de la humanidad de un pigmento inorgánico de alta estabilidad en el tiempo y con la temperatura.

La sustitución isomórfica entre los silicatos es común y origina grandes familias de compuestos. El silicato de calcio y cobre, $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ conocido como Azul Egipcio es un pigmento cerámico bien establecido. Este compuesto resulta de gran interés porque además de su utilización como pigmento cerámico, partiendo de su estructura química es factible plantear la síntesis, por el método cerámico, del óxido **[CaCuGe₄O₁₀]**, con la esperanza de mantener la misma coordinación cuadrado plano del cobre que existe en el Azul Egipcio.

Objetivos

→ Investigar la formación del compuesto



→ Elaboración del diagrama ternario



A partir de referencias de la literatura.

ÍNDICE

1.	Antecedentes.....	1
1.1	Química del Germanio y Silicio.....	4
1.2	Isomorfismo.....	7
1.3	Polimorfos de SiO ₂	7
1.4	Silicatos.....	8
1.5	Pigmentos Cerámicos.....	8
1.6	Método cerámico.....	9
1.7	Solución Sólida.....	10
1.8	Aspectos básicos del color.....	11
1.8.1	Colorimetría.....	14
1.9	Termocromismo.....	26
1.10	Diagrama de fases.....	26
2.	Técnicas de caracterización.....	28
2.1	Difracción de Rayos – X (método de polvos).....	28
2.2	Microscopio electrónico.....	29
2.2.1	Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	30
2.3	Análisis Térmico Diferencial (ATD).....	31
3.	Desarrollo experimental.....	32
3.1	Reactivos.....	32
3.2	Toxicidad y propiedades físicas de los reactivos.....	33
3.3	Material.....	34
3.4	Equipo.....	34
3.5	Diagrama de flujo experimental.....	35

4.	Metodología experimental.....	36
4.1	Secado de reactivos.....	36
4.2	Análisis de reactivos por difracción de rayos x	36
4.3	Descarbonatación.....	41
4.4	Síntesis de los óxidos $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ y $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$	41
4.5	Reacciones que se llevan a cabo.....	42
4.6	Tratamientos térmicos.....	42
4.7	Caracterización.....	42
4.8	Aplicación de los compuestos formados sobre y bajo vidriado.....	43
4.8.1	Pruebas de aplicación del pigmento.....	43
4.8.2	Pruebas del pigmento en vidrio.....	44
5.	Resultados y Discusión.....	46
5.1	Difracción de rayos- x (método de polvos) Azul Egipcio.....	46
5.2	Microscopía electrónica de barrido para $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	48
5.3	Color en la composición del óxido $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	51
5.4	Pruebas del pigmento en cerámica.....	51
5.5	Pruebas del pigmento en vidrio.....	52
5.6	Síntesis del $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$	53
5.7	Descarbonatación.....	53
5.8	Rutas térmicas.....	54
5.9	Microscopía electrónica de barrido para $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$	60
5.10	Microscopía electrónica de transmisión para $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$	63
5.11	Análisis Térmico Diferencial (DTA).....	64
5.12	Elaboración del diagrama ternario “ $\text{CaO-GeO}_2\text{-CuO}$ ”.....	66

5.12.1	Sistema binario $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}\text{-GeO}_2$	67
5.13	Solución sólida $\text{CaCuSi}_{4-x}\text{Ge}_x\text{O}_{10}$	68
5.14	Aplicaciones de $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$ como pigmento cerámico.....	74
6.	Análisis de resultados.....	76
7.	Conclusiones.....	77
	Apéndice 1. “Manual de Microcolorímetro”.....	79
	Bibliografía.....	81
	Apéndice 2. “ Práctica Síntesis del pigmento azul egipcio ”.....	84

Capítulo 1.

Antecedentes

Azul Egipcio.

Hace más de 4,000 años se conoce la existencia del pigmento cerámico denominado **azul egipcio** [$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$], que fue ampliamente utilizado en la época de los faraones para decorar sus artículos cerámicos (Ricceri, 2002). En 1880 este pigmento fue mencionado por Plinio y en ese mismo año fue examinado por algunos mineralogistas franceses; en 1881 Fouqué estableció su composición química y sintetizó algunos cristales.

En 1940 se reporta la estructura del Azul Egipcio ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) por DRX (método de polvos).



Figura. 1 Esculturas y artículos cerámicos pigmentados con Azul Egipcio.

El silicato de calcio y cobre, $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, mejor conocido como “Azul Egipcio” posee una alta resistencia al ataque atmosférico y muestra extensa aplicación en pigmentos cerámicos, tiene una estructura cristalina que es isoestructural con la de Gillespita, $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$, en el grupo espacial $P4/ncc$. (Pabst. A, 1959).

La estructura del $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ contiene láminas formadas por una combinación de tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ y cuadrados planos de $[\text{CuO}_4]$, semejantes a los existentes en los superconductores; los tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ se enlazan para formar anillos de cuatro tetraedros, los vértices de cuatro diferentes anillos proporcionan la coordinación para los cuadrados planos de $[\text{CuO}_4]$. Estas láminas se unen formando capas dobles que están separadas por el ión calcio. Se conoce la existencia de gran cantidad de compuestos de germanio isoestructurales con los de silicio, por lo que, después de una revisión extensa en la literatura para verificar que no existe información acerca del compuesto " $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$ ". En este trabajo se investigó la sustitución del ión de Si^{4+} por el ión de Ge^{4+} en $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$. La Guillespita que es un mineral de fórmula $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$ que presenta un color rojo y el Azul Egipcio de fórmula $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ tienen una estructura similar. (Nicolini and Porta,1970), por lo que se piensa que es factible la preparación del óxido $[\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}]$.

La síntesis de silicatos de cobre con estructuras tipo $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$, donde M puede ser Ca, Sr. o Ba, se realiza a partir de sus óxidos constituyentes y utilizando el método cerámico de síntesis en estado sólido.

Se ha encontrado que los compuestos obtenidos de esta forma cristalizan en el grupo espacial $P4/ncc$ y muestran una geometría plano cuadrada alrededor del átomo de cobre, como se pueden observar en las estructuras cristalinas generadas con el programa CaRine V5, de las figuras 1 y 2.

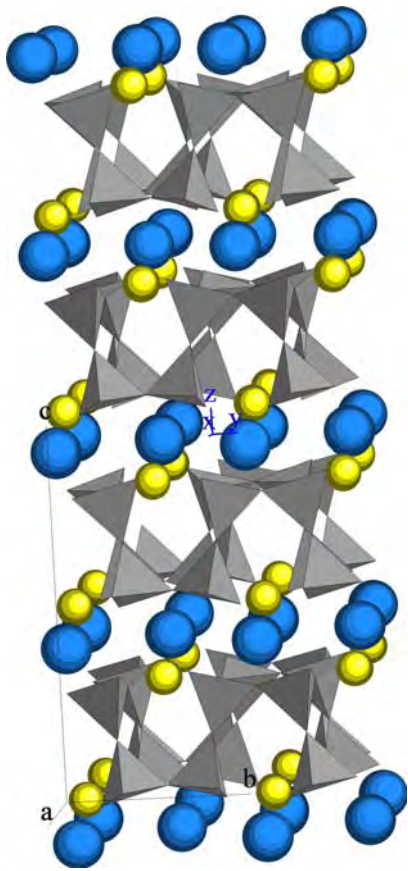


Figura 1. Estructura cristalina de $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$

Generada por el programa CaRine.V5

Donde:

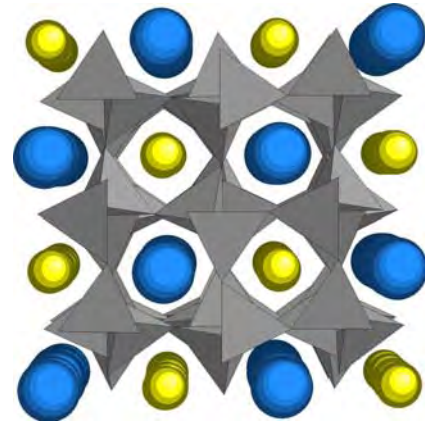
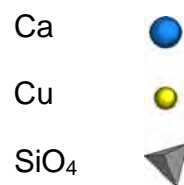


Figura 2. Estructura cristalina de $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$

Generada por el programa CaRine.V5

Se llevó a cabo una extensa investigación bibliográfica y hemerográfica, que nos garantizó que no se ha sintetizado el óxido **[CaCuGe₄O₁₀]**. La única referencia relacionada de síntesis de CaCuGe₄O₁₀ que se encontró en la literatura (Indian Journal of Chemistry (1969) 7(3)269-71) se refiere a una composición a partir de una solución de nitrato de calcio, nitrato de cobre, GeO₂ y del SiO₂ sintetizado a partir de la hidrólisis de SiCl₄, de una solución, llegando a la síntesis de una solución sólida de CaCuGe_ySi_{4-y}O₁₀; $y = 0.5$

Las fuentes consultadas fueron; Base de datos del Chemical Abstracts, Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Centre for Diffraction Data (JCPDS-ICDD) hasta el No 51 del año 2001, base de datos Powder Diffraction File (PDF) hasta el set 49, la Base de datos Phase Equilibria Diagrams Database versión 2.1 de la American Ceramic Society.

1.1 Química del Germanio y del Silicio

El silicio es el segundo elemento más abundante, después del oxígeno, en la corteza terrestre. Se encuentra como SiO₂ y en una gran variedad de minerales de silicio.

El silicio elemental posee una estructura tipo diamante, no se conoce un alótropo parecido al grafito debido a la debilidad de los enlaces π entre átomos de silicio. El silicio cristalino es un sólido gris, de aspecto metálico que funde a 1410°C, es un buen semiconductor por lo que se emplea en la fabricación de transistores y celdas solares; para emplearlo como semiconductor necesita estar extremadamente puro.

La distancia Si-Si es de 235.2 pm. El silicio es notablemente más volátil que el carbono y con menor energía de vaporización.

El silicio en la forma cristalina es relativamente inerte. La oxidación no es medible a temperaturas menores de 900°C, entre 950°C y 1160°C el intervalo de formación de SiO₂ se incrementa rápidamente y a 1400°C con el nitrógeno del aire reacciona para producir SiN y Si₃N₄. Algunas propiedades físicas del silicio se presentan en la tabla 1.

Punto de fusión (°C)	1420
Punto de ebullición (°C)	~3280
Densidad (20°C)/g cm ⁻³	2.336
$\Delta H_{\text{fus}}/\text{kJ mol}^{-1}$	50.6±1.7
$\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJ mol}^{-1}$	383±10
ΔH_f (gas monoatómico)kJ mol ⁻¹	454±12
a_0 /pm	541.99

Tabla 1. Propiedades físicas del silicio.

Las propiedades del germanio son comparables con las del silicio, en particular las energías de ionización, electronegatividades y sus radios iónicos en coordinación IV, como se observa en la Tabla 2.

	Si	Ge
Numero atómico	14	32
Estructura electrónica	[Ne]3s ² 3p ²	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²
Numero de isotopos	3	5
Peso atómico	28.0855(± 3)	72.59 (± 3)
Energía de ionización kJ mol ⁻¹ I	786.3	761.2
II	1576.5	1537.0
III	3228.3	3301.2
IV	4354.4	4409.4
R ^{IV} (covalente) pm	117.6	122.3
R ^{IV} (iónico coord 6) pm	40	53
R ^{II} (iónico coord 6) pm	-	73
electronegatividad	1.8	1.8

Tabla 2. Propiedades atómicas del Si y Ge

El germanio forma cristales brillosos blanco-grisáceos con estructura tipo diamante, se considera un metaloide con resistividad eléctrica similar a la del Silicio. En la tabla 3, se muestran algunas de sus propiedades.

Punto de fusión (°C)	945
Punto de ebullición (°C)	2850
Densidad (20°C)/g cm ⁻³	5.323
$\Delta H_{fus}/kJ mol^{-1}$	36.8
$\Delta H_{vap} /kJ mol^{-1}$	328
ΔH_f (gas monoatómico)kJ mol ⁻¹	283
a_0 /pm	565.76
Resistividad electrica(20°)/ohm cm	~47
Banda Gap E_g kJ mol ⁻¹	64.2

Tabla 3. Propiedades físicas del germanio

El Germanio se disuelve lentamente en ácido sulfúrico y ácido nítrico concentrado y caliente, no reacciona con agua o con ácidos o bases diluidas; con álcalis fundidos reacciona incandescentemente para dar germanatos, el germanio se oxida para dar GeO₂ en aire caliente, en H₂S y azufre gaseoso se obtiene GeS₂.

La química del germanio no está tan bien estudiada como la del silicio. En general la química de los dos elementos es similar, pero surgen un gran número de diferencias.

Al igual que el silicio el germanio es un semiconductor. El germanio fue utilizado en diodos, los primeros dispositivos semiconductores prácticos. En comunicación digital de alta velocidad el germanio tiene una alta expectativa en el papel de producción de transistores bipolares de alta capacidad. Esto es actualmente interesante en la fabricación de receptores de fibra óptica monolítica para después desarrollar fotodiodos para longitudes de onda entre 1.3-1.5 micras.

1.2 Isomorfismo

El isomorfismo se describe como la manifestación en una misma estructura cristalina, de sustancias con distinta composición química.

Ley del Isomorfismo

Goldschmidt, fue el primero en llamar la atención acerca el fenómeno de isomorfismo en silicatos,

En estructuras iónicas, no son los valores de la valencia los decisivos para el isomorfismo sino las relaciones de radio, además de los efectos de polarización ejercidos en los iones vecinos.

1.3 Polimorfos de SiO₂

Bajo el nombre de sílice se agrupan diversas formas cristalinas de SiO₂. El polimorfismo de una sustancia se refiere a una misma composición química, expresada en diferentes estructuras cristalinas.

Cuarzo, tridimita y cristobalita, están constituidas por tetraedros SiO₄ unidos de forma tal que cada átomo de oxígeno es común a dos tetraedros (resultando así la composición SiO₂), pero la disposición de los tetraedros unidos es completamente diferente en las tres formas cristalinas. Por otra parte, las formas α y β de cada una de las tres variedades difieren solamente en detalle; por ejemplo, ligeras rotaciones de los tetraedros al pasar de una a otra forma sin que se altere la forma general en la que están unidos. Por tanto, el cambio de cuarzo a tridimita implica la ruptura de enlaces Si-O-Si y una unión diferente de los tetraedros. (Huckel, 1953).

A presión atmosférica la sílice existe en tres formas cristalinas, que son estables en los intervalos de temperatura que se indican a continuación:

Cuarzo \longrightarrow 870°C \longleftrightarrow Tridimita \longleftrightarrow 1470°C, Cristobalita 1710°C (p.f.)

1.4 Silicatos

La unidad fundamental de la química de los silicatos es el tetraedro de silicio-oxígeno. Éste se halla como tal en los silicatos naturales más sencillos, los ortosilicatos. Estos son compuestos iónicos cristalinos del anión tetravalente $[\text{SiO}_4]^{4-}$. El tetraedro de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ es también la unidad básica de la estructura de los silicatos más complejos.

Una característica esencial de las estructuras de los silicatos es la formación de puentes de oxígeno para enlazar a los átomos de silicio.

Los diferentes tipos de silicatos se caracterizan por la compartición de los vértices del tetraedro $[\text{SiO}_4]$, desde no compartir ningún vértice hasta ir compartiendo 1, 2, 3 ó 4 vértices.

Los silicatos son insolubles, excepto en el ácido fluorhídrico.

1.5 Pigmentos Cerámicos

El pigmento cerámico es un material sólido e inalterable, física y químicamente en el medio en que se encuentra disperso e insoluble en el medio en el cual es aplicado.

Los pigmentos inorgánicos en su gran mayoría son proporcionados por óxidos metálicos de composición definida y bajo diferentes formas químicas; sin embargo, la mayoría de los pigmentos son mezclas complejas como silicatos, carbonatos, aluminatos, fosfatos y sales de diferentes metales.

Los pigmentos cerámicos pueden utilizarse en vidriados o vidriados cerámicos y, por lo tanto, deben soportar los efectos de las temperaturas altas (en ocasiones mayores a los 1100°C) junto con el ataque químico para fusionarlo al vidrio, todo esto por largos períodos (Ricceri, 2002).

Se utilizan principalmente en forma de sustancias pulverizadas. Dos propiedades importantes en los pigmentos, es el poder tintóreo y la estabilidad térmica.

El poder tintóreo es el grado de color que un pigmento imparte a un color blanco estándar; corresponde al rendimiento de color de un pigmento y no solo es una cuestión de color, si no también de brillo, el matiz, intensidad, poder cubriente, opacidad y dispersión.

El tamaño de partícula, para un pigmento, varía en un intervalo de 1-10 μm y determina la intensidad del color y la opacidad, (Eppler, A. R, 1977).

Pigmentos cerámicos como los óxidos, zirconatos y aluminatos son preparados al mezclar óxidos y silicatos como compuestos base o de inicio. Una de las formas de obtención es por reacción química en estado sólido para así poder obtener una sustancia con una muy bien definida estructura cristalina que posea un color característico. Además, la sustancia que se obtenga debe poseer una gran estabilidad tanto térmica como química en las condiciones de su uso.

1.6 Método Cerámico

El método cerámico consiste en el tratamiento térmico de una mezcla de al menos dos sólidos, en su mayoría óxidos, los cuales reaccionan para formar el producto deseado utilizando la estequiometría, la temperatura y el tiempo correcto; este método necesita de muy altas temperaturas y el tiempo de reacción es lento comparado con las reacciones en solución.

Las reacciones en estado sólido requieren de altas temperaturas para aumentar la cinética de reacción, aun en estas condiciones la velocidad de reacción es relativamente lenta, limitadas por la difusión y a menudo incompletas, sin que todos los reactivos hayan terminado de reaccionar. Los factores termodinámicos nos dicen la probabilidad de la reacción, considerando los cambios en la energía libre, en tanto que los cinéticos, determinan la velocidad de reacción que depende no solo de este factor en si misma, sino también del transporte de material en la fase sólida hasta

una posición de reacción; a menudo depende también de la nucleación de la nueva fase (Hannay N. B, 1971).

Por ello el área de contacto debe ser amplia, esto se obtiene moliendo y comprimiendo, así el área de contacto entre las partículas es mayor.

Debe existir difusión a través del sólido, de manera que uno o varios reactivos se muevan a través de la capa de productos y mantengan el contacto. Esta transferencia de masa puede producirse bien por difusión del conjunto, o a lo largo de fronteras de grano, etc. Las velocidades de las últimas son normalmente altas y, por tanto, predominarán cuando tales imperfecciones estén presentes.

Durante el tratamiento térmico de los reactantes, sin llegar a fundirlos, tienen lugar muchas reacciones químicas. Se producen emigraciones de átomos como es el caso de la sinterización o la formación de soluciones sólidas, pero el producto final, si se completa la reacción, tiene una composición y estructura definidas que difieren de las correspondientes a los reactantes.

1.7 Solución Sólida

Una solución sólida es básicamente una fase cristalina, que tiene una composición variable (West, 1984).

Existen varias propiedades de los materiales, que se modifican cuando se cambia su composición, como la conductividad y el ferromagnetismo.

De manera general existen dos tipos de soluciones sólidas

Solución sólida intersticial

Los solutos (átomos o iones) pueden entrar en un cristal de manera intersticial, solo si el tamaño del soluto es muy pequeño comparado con el disolvente, así el soluto puede ocupar los intersticios de la red sin provocar una distorsión notable. En este tipo de solución sólida el soluto que entra ocupa un sitio que normalmente se

encuentra vacío en la estructura cristalina, con esto ningún átomo o ión de la red original es modificado de su lugar.

Soluciones sólidas sustitucionales

Las soluciones sólidas sustitucionales se forman cuando los solutos de los componentes son casi del mismo tamaño, se dividen en (1) isovalente, como su nombre lo dice, la carga de los iones sustituyentes y los sustituidos tienen la misma valencia, y (2) heterovalente, de valencia diferente, por lo que causa cambios adicionales en la estructura para conservar la electroneutralidad. Este tipo de solución sólida se caracteriza por el incremento o decremento del volumen de la celda dependiendo del tamaño del soluto en relación con el del átomo que reemplaza.

1.8 Aspectos básicos del color.

El color es un atributo de la visión. Si el ser humano no poseyera ojos que detectan un ámbito poco extenso de las radiaciones electromagnéticas, no sería posible identificar subjetivamente cada uno de los colores que se perciben en la vida real.

El color, asimismo, es una característica de la luz.

La luz se puede definir como *"la forma de la energía radiante que es capaz de estimular la retina del ojo humano provocando un proceso consciente que da lugar a las sensaciones visuales"*. Esta definición es subjetiva, pues la hace depender del observador. Si éste es ciego, por ejemplo, no habrá para él diferencia entre una radiación de 400 nm de longitud de onda y otra de 700 nm. Sólo podrá darse cuenta (si son lo suficientemente intensas) que la primera produce quemaduras y la segunda calor al ser absorbidas por la piel.

El término color tiene diferentes significados. Los físicos lo aplican a las variaciones en las distribuciones espectrales de las luces, tanto si son emitidas directamente por fuentes como si lo son indirectamente reflejadas o transmitidas por objetos. Los químicos utilizan la palabra color para referirse a diferencias espectrales debidas a

variaciones en la composición molecular o en las configuraciones de los compuestos químicos. En sociología "color" significa un aspecto de la respuesta de un observador humano, una percepción que tiene lugar en el cerebro del observador como resultado de la estimulación visual. En el lenguaje normal el color se asocia con objetos, de modo que el mismo objeto debe de tener siempre el mismo color; así decimos rojo sangre o verde pasto. (Gilabert, E, 1998).

Por tanto, todos usamos la palabra color de manera diferente dependiendo del interés del momento.

La definición dada por Judd, que dice: *"si dos objetos de igual forma y textura iluminados con la misma luz y en iguales condiciones de observación pueden diferenciarse, el atributo de esos objetos que produce esa diferencia es el color "*.

(Gilabert, E, 1998)

Una definición más rigurosa es: *"el color es el atributo de la luz que hace corresponder de forma unívoca a cada distribución espectral una sensación. Esta sensación está condicionada por la intensidad y duración del estímulo, el estado de adaptación del observador, el área de la retina afectada y el contraste luminoso y cromático con que se recibe"*.

Es importante destacar algo; Cuando se indica que para cada composición espectral de la luz en las condiciones dadas se produce, una y sólo una, sensación de color. En cambio, inversamente, para cada sensación de color no existe una misma correspondencia, la misma sensación puede ser producida por infinitas combinaciones de distribuciones espectrales. A este fenómeno se le llama **metamerismo**.

Por lo tanto los colores dependen de los objetos, al mismo tiempo que de la luz que los ilumina. Sea cual sea el iluminante empleado, sus propiedades físicas permanecerán inalterables; sin embargo, su apariencia psicológica dependerá de la composición espectral del iluminante; es por tanto un fenómeno psicofísico.

No hay una sola definición de color, pero la norma UNE y la Comisión Internacional de Iluminación (CIE) definen dos conceptos diferentes: *color percibido* y *color psicofísico*.

De acuerdo con la CIE (1970) el **color percibido** se define como el aspecto de la percepción visual mediante el cual un observador puede distinguir entre dos campos del mismo tamaño, forma y textura basándose en las diferencias en la composición espectral de las radiaciones relacionadas con la observación.

El **color psicofísico** es la característica de la radiación visible que permite al observador distinguir las diferencias entre dos objetos de las mismas dimensiones, forma y estructura, siendo estas diferencias de la misma naturaleza que las producidas por una diferencia en la composición espectral de la radiación que interviene en la observación.

El Color (percibido) es un atributo de la percepción visual, y puede describirse por nombres de color (blanco, rojo, azul, etc.) así como por combinaciones de colores.

Luminosidad: atributo de la sensación visual según la cual una superficie emite más o menos luz.

Tono: atributo de la sensación visual según la cual una superficie parece similar a un color, o a proporciones de dos de los colores percibidos amarillo, naranja, rojo, verde, azul y púrpura. Esta definición divide a los colores percibidos en dos clases.

Color (percibido) acromático color percibido sin tono.

Color (percibido) cromático color percibido con tono.

Un color percibido cromático puede mostrar un tono más o menos intensos, por ejemplo como rosa o como rojo, por ello se define una tercera variable

Contenido de color: atributo de la sensación visual según la cual una superficie parece mostrar más o menos color cromático.

Luminosidad, tono y contenido de color se utilizan en el lenguaje habitual y son las tres características básicas del color percibido con superficies emisoras (fuentes). Para las superficies receptoras y en particular para los colores dependientes (vistos con relación a otros colores) se definen, además, otras magnitudes:

Claridad: (de un color dependiente) luminosidad de una superficie evaluada con la luminosidad de otra superficie igualmente iluminada, que parece blanca o altamente difusora.

Saturación: contenido de color de una superficie evaluado en proporción a su luminosidad.

Croma (de un color dependiente) contenido de color de una superficie evaluado en proporción a la luminosidad de una superficie, igualmente iluminada, que parece blanca o altamente difusora.

1.8.1 Colorimetría

La palabra "Colorimetria" significa el conjunto de métodos para medir y evaluar el color de los objetos. Generalmente usamos el término color para referirnos a un aspecto del mecanismo visual. Estas sensaciones son fenómenos personales y tienen lugar en nuestra mente. Sólo sabemos que vemos, y estas sensaciones personales reciben el nombre de "fenómenos psicológicos" ya que únicamente el individuo que experimenta la sensación la conoce. Si ahora esta persona desea comunicar a otros algo de lo que él ve, entonces intentará describir el fenómeno psicológico y lo más probable es, que cuando se describe el color percibido, el uso de palabras descriptivas que en el lenguaje común tienen una serie de asociaciones. Así cuando alguien dice amarillo todos lo comprenden y diferencian del rojo o el verde.

El proceso incluye los elementos necesarios para que se entienda la comunicación, e intenta transmitir información acerca de un acontecimiento de acuerdo con una convención de reglas: las del lenguaje habitual.

La "medida del color" implica la asignación de números que representen atributos del fenómeno psicológico de lo que llamamos color. Generalmente la medida del color no intenta describir directamente percepciones de color, en vez de ello, la medida del color intenta relacionar el fenómeno psicológico (color) con el fenómeno físico (flujo luminoso, longitud de onda, etc.) que provoca la percepción. La medida del color consiste en el proceso para determinar que condiciones físicas dan lugar a una condición psicológica (perceptiva) determinada, siendo un proceso de relacionar fenómenos psicológicos a fenómenos físicos. El nombre que reciben estos procesos es "psicofísico".

La forma más antigua de medir el color, y la más utilizada hoy en día, es la que determina la igualación de colores (color matching). No necesita conocer la medida de percepciones y por esta razón es aceptada por todo el mundo desde los físicos hasta los artistas.

La colorimetría tricromática se basa en la suposición de que exista en la visión un sistema trireceptor. No importa cuál sea la composición espectral de la radiación que llega a la retina, su respuesta será evaluada según tres parámetros.

Esto implica un proceso de integración. Cuando un observador ve un color, puede discriminar su claridad, su tono y su saturación. El observador no puede, en cambio, decir nada de la composición espectral del estímulo.

El mecanismo de la visión integra el resultado, lo que difiere, por ejemplo, del sistema auditivo, donde un oído debidamente entrenado puede discriminar los sonidos procedentes de los instrumentos en la ejecución de una partitura musical. El ojo sólo tiene en cuenta el resultado sin poder discernir (por bueno que sea el entrenamiento que el observador posea) qué tipo de radiación produce la sensación de color. Esto no implica la necesidad de medir todas las variables psicológicas de la

sensación producida por la "estimulación" de la retina, sólo basta con asegurarse de que en ciertas condiciones (adaptación, contraste, campo visual) los resultados experimentales sean válidos y que esa validez se extienda dentro de una amplia (aunque reducida) gama de variaciones.

Un principio enunciado por Newton (1672), reafirmado por Young (1802) y verificado en la práctica, afirma que cualquier color puede ser igualado por la suma de tres colores primarios convenientemente elegidos. Este principio fundamental es la base sobre la que se sustenta toda la colorimetría. Una técnica experimental simple para llevar a cabo la duplicación de un color es la siguiente: el observador mira en un instrumento óptico cuyo campo visual está dividido en dos partes, la luz cuyo color debe igualarse se introduce en una mitad y la otra se ilumina con las luces de las tres fuentes primarias. Variando las cantidades de estas luces puede encontrarse una combinación que produce una igualación de color exacta de las dos partes del campo visual, y sólo una combinación dada produce una igualación de color, El color desconocido puede especificarse por esas cantidades llamadas **valores triestímulo**. Los valores triestímulo así obtenidos constituyen una especificación del color para el observador y las condiciones que determinan el estímulo equivalente.

LEYES DE GRASSMAN.

Hermann Günter Grassman realizó diversos experimentos en el año 1853 sobre mezclas aditivas de colores (la combinación de dos estímulos que actúan de forma que entran en el ojo simultáneamente e inciden en la misma zona de la retina) y los resultados del estudio sistemático de las propiedades de las mezclas cromáticas se describen a continuación.

1.- Para especificar una mezcla de color son necesarias y suficientes tres variables independientes. De aquí el nombre de "triestímulo" y de "colorimetría tricromática" y el principio según el cual todos los tonos de color pueden igualarse con una adecuada mezcla de tres triestímulos diferentes, siendo la única condición a la hora

de elegirlos que ninguno de ellos pueda obtenerse (igualarse) como mezcla de otros dos. Matemáticamente se puede expresar:

$$c(C) = r(R) + g(G) + b(B) \quad \text{ec (1.8.1)}$$

donde r, g, b son la luminancia, es decir en lúmenes, de tres fuentes de referencia **R**, **G**, **B** (del inglés, **R**ed, **G**reen, **B**lue) necesarios para igualar c lúmenes de un color dado C.

Lo esencial de esta ley es que existe una y sólo una combinación de tres colores primarios que igualan cualquier color percibido.

2.- Los estímulos que evocan la misma apariencia de color producen resultados idénticos en mezclas aditivas de colores.

Estos estímulos, aunque físicamente diferentes que permiten la misma igualación de color se llaman **metámeros** y el fenómeno llamado **metamerismo** se presenta cuando una misma igualación de color consiste en diferentes componentes de la mezcla. Matemáticamente se expresa:

$$c_1(C_1) = r_1 (R) + g_1 (G) + b_1 (B)$$

$$c_2(C_2) = r_2 (R) + g_2 (G) + b_2 (B)$$

$$c_1(C_1) = c_2(C_2)$$

$$r_1 (R) + g_1 (G) + b_1 (B) = r_2 (R) + g_2 (G) + b_2 (B) \quad \dots\text{Ecuación (1.8.2)}$$

3.- En una ecuación de color la igualdad no varía si ambos miembros se multiplican por una constante K (ley de proporcionalidad). Esto supone que una vez igualado un estímulo las proporciones de cada componente de la mezcla aditiva no cambia cuando lo hace la luminosidad del estímulo de color.

4.- Si se suman dos colores cualesquiera, evaluados con los mismos estímulos de referencia, la suma algebraica de ambos es equivalente a la suma algebraica de las cantidades de los estímulos de referencia necesarios para igualar los colores en cuestión (ley de aditividad). Matemáticamente se expresa:

$$c_1(C_1) = r_1 (R) + g_1 (G) + b_1 (B)$$

$$c_2(C_2) = r_2 (R) + g_2 (G) + b_2 (B)$$

entonces $c_1(C_1) + C_2(C_2) = (r_1 + r_2)(R) + (g_1 + g_2)(G) + (b_1 + b_2)(B) \dots ec (1.8.3)$

Sobre la base de esta propiedad se constituye toda la colorimetría actual.

Este conjunto de propiedades se conoce como leyes de las mezclas cromáticas o leyes de Grassman. Ahora bien, una igualación de color no resulta afectada por una exposición previa a la luz (sea ésta blanca o coloreada) o por un cambio de adaptación si se modifica la luminancia del “patrón que hay que igualar”. Este hecho, conocido como *principio de persistencia* de las igualaciones de color, deja de cumplirse para niveles de luminancia altos, lo que implica que la ley de proporcionalidad también deja de cumplirse.

Existe una necesidad de estandarizar el color para poderlo clasificar y reproducir. El procedimiento utilizado en la medida del color consiste sustancialmente en sumar la respuesta de estímulos de colores y su normalización a la curva espectral de respuesta del fotorreceptor sensible al color. Como referencia, se utiliza la curva espectral codificada de la CIE, la llamada función colorimétrica. Debe recordarse que el color es una característica subjetiva, pues solo existe en el ojo y en el cerebro del observador humano, no siendo una característica propia de un objeto.

Los fotorreceptores del ojo humano son los conos de la retina, de los que existen diferentes tipos, con sensibilidades diferentes a las distintas partes del espectro luminoso.

Los valores triestímulos de la Comisión Internacional de Iluminación (CIE), se llaman X, Y y Z. De esta manera, en principio, todos los sistemas que cuantifican el color a partir de tres variables poseen aspectos colorimétricos.

Los colorímetros miden los valores triestímulos de forma más directa y funcionan usando tres filtros de amplio espectro.

Las características básicas que determinan el color son el brillo, matiz y saturación, esto de acuerdo al sistema CIE para la colorimetría.

Tono o Matiz: Se llama matiz al recorrido que hace un tono hacia uno u otro lado del círculo cromático, es decir el factor que permite describir al color en términos de longitudes de onda de la luz (sistema CIE).

Saturación: Indica el grado de pureza de un color. Cuanto más saturado esté un color, más intenso y vivo aparece. Cuando un color pierde saturación, se ve aproximado al gris neutro

Brillo: Es el mayor grado de claridad u oscuridad de un color; corresponde a la escala de grises del color dado. No se debe confundir luminosidad con intensidad de un color. Aunque sea menos visible, por ejemplo un rosado apagado corresponde al rojo con baja saturación.

El color puede crearse por síntesis aditiva o sustractiva. Se suele considerar como colores primarios de la síntesis aditiva el rojo, verde y azul (colores luz) puesto que con estos tres colores se pueden conseguir todos los demás colores, incluyendo el blanco. Los primarios de la síntesis sustractiva suelen ser los complementarios de la síntesis aditiva, es decir, el magenta, cian y amarillo.

Aplicando las leyes de Grassman, se obtiene la denominada ecuación unitaria del color, que al construir la gráfica, da una forma parecida a un triángulo, **el triángulo internacional de color** (figura 1.8.3).

El área dentro de las tres curvas que se obtienen al fin del procedimiento dan origen a tres valores: las coordenadas triestímulo X, Y y Z ligadas a las coordenadas de cromaticidad **x** e **y** por relaciones lineales. El paso de un espacio de colores a otro son datos de relaciones de transformación de coordenadas.

DIAGRAMAS RGB

La CIE adopta el sistema basado en tres colores primarios ideales (no reales) obtenidos mediante una transformación matricial del tipo.

$$[X] = a_{11}[R] + a_{12}[G] + a_{13}[B]$$

$$[Y] = a_{21}[R] + a_{22}[G] + a_{23}[B]$$

$$[Z] = a_{31}[R] + a_{32}[G] + a_{33}[B]$$

Funciones colorimétricas X, Y, Z

La transformación de un sistema de especificación del color, basado en tres primarios, por ejemplo RGB, a otro sistema basado en otra terna de primarios, como el XYZ, puede establecerse a partir de la expresión de un conjunto de primarios en función del otro, es decir.

La relación entre los primarios XYZ y RGB para el observador viene dada por:

$$[X] = 2,7689 [R] + 1,7517 [G] + 1,1302 [B]$$

$$[Y] = [R] + 4,5907 [G] + 0,0601 [B]$$

$$[Z] = 0,0565 [G] + 5,5943 [B]$$

Por consiguiente, la matriz de transformaciones es

$$A = \begin{vmatrix} 2,7689 & 1,7567 & 1,1302 \\ 1 & 4,5907 & 0,0601 \\ & 0,0565 & 5,5943 \end{vmatrix} \quad \text{Ec. 1.8.4}$$

A partir de estas transformaciones puede obtenerse la función de igualación de color en este sistema

$$\begin{vmatrix} \bar{x}_\lambda \\ \bar{y}_\lambda \\ \bar{z}_\lambda \end{vmatrix} = A^T \begin{vmatrix} \bar{r}_\lambda \\ \bar{g}_\lambda \\ \bar{b}_\lambda \end{vmatrix} \quad \text{Ec. 1.8.5}$$

Donde A es la matriz dada anteriormente y es posible definir las funciones colorimétricas X, Y, Z, en función de la longitud de onda. Fig 1.8.1

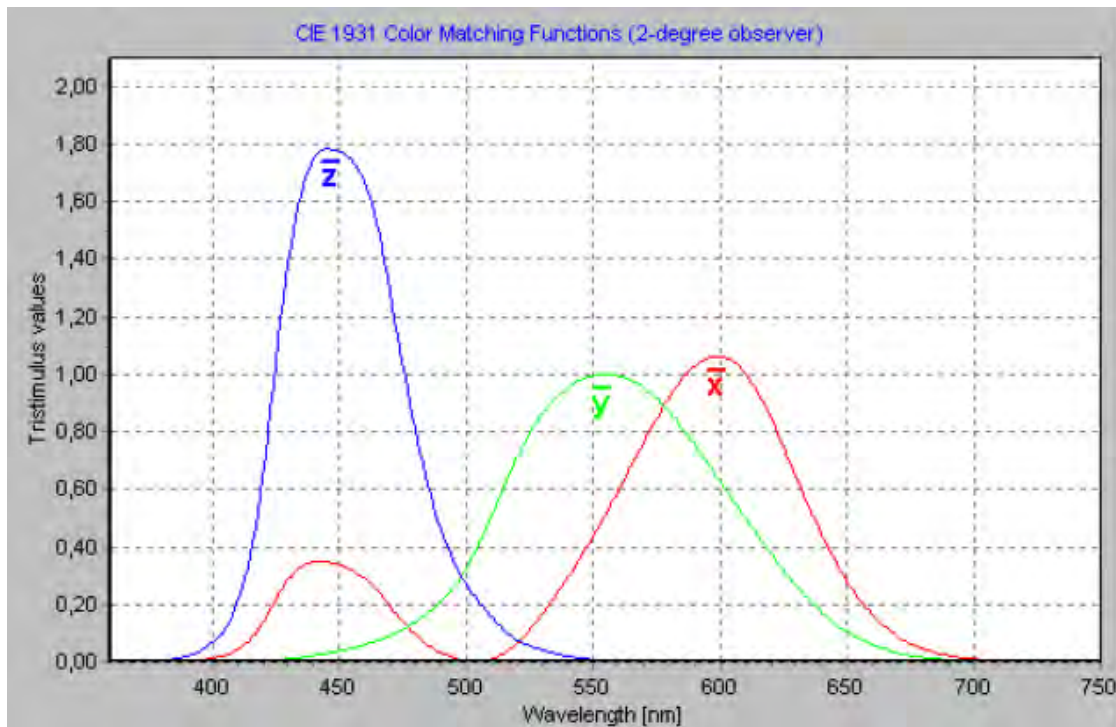


Figura 1.8.1 funciones colorimétricas, X_λ , Y_λ , Z_λ , en función de la λ para el observador patrón CIE 1931.

Los valores de estas funciones colorimétricas indican las cantidades de cada uno de los estímulos de referencia que se necesitan para igualar cada radiación monocromática del espectro visible, para un watt de potencia. Es decir, son los valores triestímulo de las componentes espectrales de la radiación equienergética, cuyo flujo radiante es la unidad.

Las principales características de estas funciones colorimétricas son:

- 1.- Todas las ordenadas son positivas, luego los valores triestímulo que se obtengan son siempre positivos.
- 2.- Las áreas bajo las tres curvas son iguales.

Estas funciones colorimétricas definen y componen el **sistema colorimétrico patrón CIE 1931**, aplicable a campos de observación hasta de 4° , siendo un sistema lineal y unívoco para la evaluación de cualquier radiación con ayuda de estas funciones. Igualmente queda definido el **Observador colorimétrico patrón UNE 3**, llamado también *Observador patrón u Observador 2°* siendo un receptor teórico de radiación, adoptado por acuerdo internacional, cuyas características colorimétricas corresponden a los valores triestímulo espectrales.

Cromaticidad

La evaluación de la cromaticidad de un estímulo de color se lleva a cabo definiendo tres nuevas variables llamadas coordenadas cromáticas o coordenadas de cromaticidad, como las relaciones de cada uno de los valores triestímulo y su suma:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad \text{Ec. 1.8.6}$$

A partir de la ecuación 1.8.6 se fundamenta la formación del diagrama cromático. CIE, 1931. (fig. 1.8.2)

Sólo dos de estas variables son independientes, cumpliéndose su relación indiferentemente de los valores asignados a X, Y, Z . Por ello, en lugar de utilizar los valores triestímulo para especificar un color, se comprende mejor si se especifica en función de y, x.

La cromaticidad puede representarse convenientemente en un plano mediante los valores x, y sobre un sistema cartesiano. Si los valores triestímulo se representaran, necesitaría una presentación tridimensional con los problemas que conlleva.

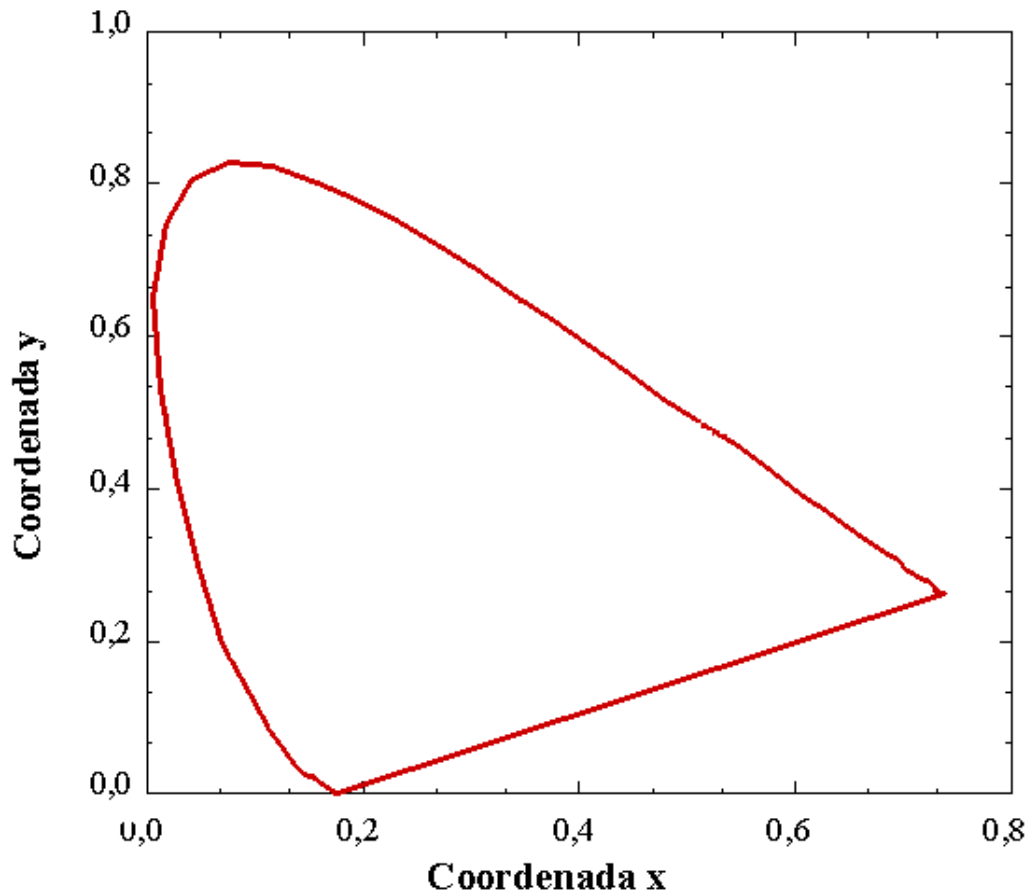


Fig. 1.8.2 diagrama cromático (x, y) para el observador patrón CIE 1931, con el lugar espectral y la línea de púrpuras.

En la fig 1.8.2 se puede apreciar la curva obtenida al representar las coordenadas de cromaticidad de los colores del espectro visible, llamada **spectrum locus** o **lugar de los estímulos espectrales**. La recta que une los extremos de la curva se llama límite de purpuras, y el conjunto recibe el nombre de **diagrama cromático** o **diagrama de cromaticidad CIE 1931**, dentro del cual deben de hallarse los puntos representativos de todos los colores reales.

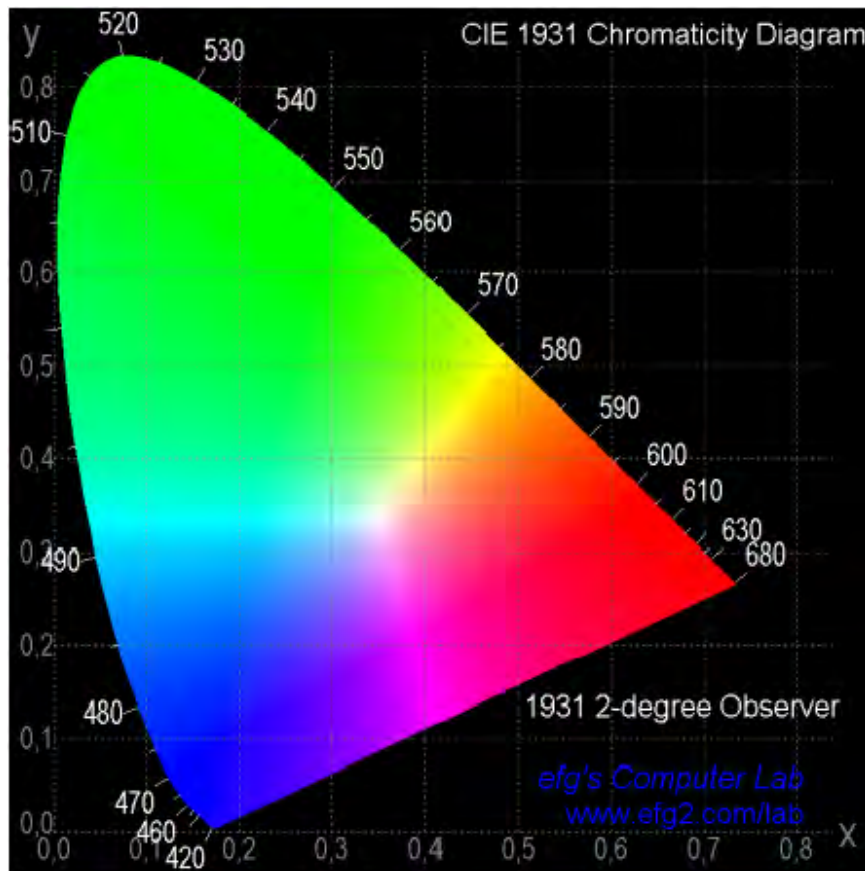


Fig- 1.8.3 diagrama cromático CIE 1931 obtenido al representar las coordenadas de cromaticidad de los colores del espectro visible con una simulación de los colores que se obtienen para las diferentes coordenadas cromáticas de los colores de una radiación compuesta.

En el diagrama de cromaticidad se representan en el eje x el rojo y en el eje y el verde, de esta forma el azul es la diferencia de la unidad. En los bordes se representan los colores puros, cada uno de ellos dado por la longitud de onda (en nanómetros) correspondiente. Así el punto (0.33, 0.33) que representa el blanco, se denomina luz diurna o punto de igual energía donde se presenta una saturación cero y cromaticidad nula. Se llama así porque corresponde a la mezcla de los tres colores primarios en igual proporción y la recta que une los dos extremos de la curva se llama límite de los púrpuras (Gilabert, E, 1998).

Espectrocolorímetro

El color de una superficie es el resultado de reflexiones selectivas de luz de partículas del pigmento, que están debajo de la superficie; en el caso de un filtro, el color es el resultado de transmisión selectiva.

El método mas completo de medición de color, es la medición de la reflexión de la superficie como una función de la longitud de onda, este es el fundamento del espectrocolorímetro.

El espectrocolorímetro consta de tres partes fundamentales,

- 1.- haz de luz.
- 2.-sistema monocromático.
- 3.-dispositivo de detección y medición.

La colorimetría ha tenido una gran expansión debido a la industria, la de pinturas, la de construcción, la cosmética. En la actualidad, otra importante expansión se ha debido a los problemas de gráficos por computadora, televisión y a la reproducción de colores, así como por el análisis de pinturas y murales antiguos. Utilizando técnicas para el análisis colorimétrico es posible llegar a un análisis químico del

material superficial que se está analizando, como el análisis de la respuesta espectral (Gilabert, E, 1998).

1.9 Termocromismo

Este fenómeno se observa cuando una sustancia al ser sometida a un cambio de temperatura, sufre un cambio muy notable en el color.

1.10 Diagrama de fases

Los diagramas de fases son gráficos donde se vierte información acerca de la composición de las fases, las mezcla de fases que son compatibles, es decir si son estables al entrar en contacto y de cómo las fases o mezclas de fases funden o se transforman en función de la temperatura o de la presión (West, 1984).

Para llevar a cabo el estudio de las relaciones entre fases se debe suponer que el sistema está bajo condiciones de equilibrio, es decir las propiedades del sistema no deben de cambiar con el paso del tiempo y debe ser posible alcanzar el mismo estado por más de una forma con respecto a las variables del sistema. O en otras palabras, el estado de equilibrio es aquel que presenta la menor energía libre $\Delta G = 0$ (Hummel, 1984).

Los diagramas de fases tienen su fundamento en la ecuación de Willard Gibbs, a partir de la primera y la segunda ley de la termodinámica llamada regla de las fases.

$$F+P=C+2$$

ec. 1.10.1

Donde F es el número de los grados de libertad o variables independientes (Temperatura, presión y composición de las fases presentes en el sistema); el número de fases presentes en el equilibrio es representado por P y C es el número de componentes necesarias para describir al sistema.

En los sistemas binarios de dos componentes, las variables independientes son la composición, la temperatura y la presión. Ésta permanece constante cuando se trata de sistemas condensados por lo que la regla de las fases se reduce a la conocida como “regla de las fases condensadas” (Hummel, 1984).

$$F+P=C+1$$

ec. 1.10.2

Los diagramas binarios se trazan considerando la temperatura como función de la composición, x-T.

Los diagramas constituidos por tres componentes se dibujan como diagramas triangulares; cada vértice representa a un componente mientras que cada arista a un sistema binario.

Los diagramas de fases ternarios normalmente se construyen utilizando el plano de un triángulo equilátero. Las composiciones de los sistemas ternarios se representan en el plano con el componente puro en cada vértice del triángulo.

Variabes como la temperatura se representan de manera perpendicular al plano del triángulo equilátero.

Los diagramas de fase ternarios con una composición de base triangular se construyen normalmente a una presión constante de 1 atm. La temperatura puede representarse uniformemente a lo largo de todo el diagrama. Este tipo de diagrama ternario se conoce como sección isotérmica. Para mostrar un intervalo de temperaturas a composiciones variables puede construirse una figura con la temperatura en un eje vertical con una base triangular.

Capítulo 2

Técnicas de caracterización

2.1 Difracción de Rayos-X (método de polvos)

La difracción de rayos X, para materiales policristalinos se basa en la ley de Bragg que se expresa por la ecuación: $n\lambda = 2d\sin\theta$.

Donde: n = número entero, λ = longitud de onda de los R-X incidentes, d = distancia interplanar, θ = ángulo de Bragg.

En la cual se considera a los cristales contruidos por familias de planos que actúan como espejos semitransparentes donde al incidir un haz monocromático de rayos X, ocurre el fenómeno de la difracción. La representación es similar a la reflexión de la luz en un espejo, aunque con varias diferencias, entre otras: los rayos X penetran bajo la superficie del cristal y los rayos reflejados de las familias de planos atómicos sucesivos, pueden o no estar en fase.

El difractómetro de polvos está constituido por un goniómetro para medir los ángulos de difracción, el cual está acoplado a un sistema de conteo y circuitos electrónicos para determinar la intensidad de la difracción a cualquier ángulo. En el goniómetro se utiliza un portamuestra plano situado tangencialmente en el círculo de enfoque que contiene la fuente de rayos X monocromáticos y el contador.

La radiación difractada recibida en el contador se transforma a pulsos electrónicos, los cuales son amplificados y alimentados a diversos circuitos para su medición, ya sea en cuentas por segundo o más comúnmente en una gráfica de intensidad vs ángulo de difracción, a la que se denomina “difractograma”

La difracción de R-X es la principal técnica de aplicación, en la identificación de fases cristalinas, tamaño de grano, medición de parámetros de red, etc. En particular la identificación de una fase cristalina pura o en mezcla encuentra numerosas aplicaciones.

Los materiales policristalinos presentan un patrón de difracción de R-X (DRX) característico, semejante a una huella digital, usado para su identificación. Existe una base de datos (Powder Diffraction File, PDF) donde se archivan las huellas digitales (difractogramas), de fases cristalinas, que facilitan la interpretación, mediante su comparación con el patrón de difracción correspondiente, de la posible fase en estudio.

Este método se aplicó para realizar un seguimiento de las reacciones en estado sólido desde sus diferentes tratamientos térmicos hasta la obtención del producto final.

2.2 Microscopio electrónico

Consiste fundamentalmente en un cañón de electrones (su fuente de iluminación), lentes condensadoras, objetivas, intermedias y proyectoras. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio electrónico, las demás son lentes electromagnéticas.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales facilitan la caracterización estructural y química de ésta. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, Auger, transmitidos y Rayos-X característicos.

Los electrones retrodispersados y secundarios revelan información sobre la superficie de la muestra por medio de su topografía. Estos electrones son la fuente que se utiliza para la microscopía electrónica de barrido.

Los electrones Auger y los rayos-X característicos dependen de la composición química de la muestra, por lo que con los dispositivos adecuados como el necesario para el análisis por dispersión de energía (Energy Dispersive Scattering, EDS) es posible realizar su análisis químico elemental.

Los electrones que atraviesan la muestra se clasifican en dos tipos:

1.-Transmitidos, aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de la dirección incidente, y

2.- Difractados aquellos que sí son desviados de su dirección de incidencia, estos haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en el microscopio electrónico de transmisión, al pasar a través de la muestra, dan información sobre las características estructurales de ésta.

Si en lugar de enfocar el plano-imagen de la lente objetiva para observar la imagen de la muestra, enfocamos el plano focal de ésta, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos que son el arreglo de los haces difractados y transmitidos llamado patrón de difracción.

En el cual se presenta un punto muy intenso (el haz transmitido) rodeado de varios puntos (los haces difractados), en un arreglo geométrico, el cual es característico de la muestra. El análisis del patrón de difracción permite hacer el estudio de la estructura atómica de la muestra.

2.2.1 Microscopio electrónico de barrido (Scanning Electrón Microscopy, SEM)

El microscopio electrónico de barrido se basa en el barrido de una muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña, de alta energía para generar una imagen punto a punto de ella. (Yacamán & Gasga, 1998)

Al exponer una superficie al bombardeo con electrones; los electrones emitidos en un punto son recolectados por medio de detectores apropiados, de esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente. Si repitiera la operación de barrido varias veces la imagen punto a punto representará las características topográficas de la superficie de la muestra. Por lo tanto lo que vemos en el monitor del microscopio es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación, de la misma forma que la imagen de un microscopio óptico es un mapa de la luz reflejada de la superficie.

La información que proporciona este microscopio es principalmente el estudio de relieve, tamaños de grano, homogeneidad del compuesto, saber si es una mezcla de fases, la orientación cristalina, la estructura magnética y la composición química.

2.3 Análisis Térmico Diferencial (ATD).

El análisis térmico es el proceso para determinar la temperatura a la cual, cambios en el arreglo atómico, acompañados por un cambio usualmente abrupto en el contenido de calor ocurre.

El Análisis Térmico Diferencial es la técnica en la cual la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia se monitorea vs tiempo o temperatura mientras se programa la temperatura de la muestra en una atmosfera específica.

Las curvas de ATD, por sus siglas en inglés DTA (Differential Thermal Analysis) generalmente se grafican, en la ordenada (incremento en la temperatura) ΔT y en la abscisa la temperatura y ocasionalmente el tiempo.

Para que los resultados sean válidos y reproducibles una de las variables más importantes que deben ser controladas es la velocidad de calentamiento.

El método diferencial implica el uso de un espécimen o muestra y un cuerpo neutro como un estándar de comparación, de preferencia debe ser un material que no tenga transformaciones térmicas en las temperaturas a las cuales se vaya a calentar la muestra.

Capítulo 3

Desarrollo experimental

3.1 Reactivos:

- Óxido de silicio SiO_2
"Alfa Products"
Pureza: 99.9%
Lote: 88316
Hecho por Danvers, MA.

- Carbonato de calcio CaCO_3
"GefällT Merck, Darmstadt"
Patrón primario para valoración
Lote: 3685070
Hecho en Alemania

- Óxido cúprico CuO
"Baker Analyzed"
Pureza: 99.85%
Lote: 402271
Hecho por J.T. Baker S.A. de C.V., Xalostoc Edo. de México

- Óxido de Germanio GeO_2
Pureza: 99.9 %
Donación

- Acetona. R.A

3.2 Toxicidad y propiedades físicas de los reactivos:

» **CaCO₃**: polvo blanco cristalino con punto de fusión (α) 1339°C, (β) 1339°C a 102.5 atm, densidad 2.7-2.95. g/cm³ Se encuentra en la naturaleza como caliza, marmol, aragonita , calcita y vaterita. Es inodoro e insípido. Existen dos formas cristalinas de importancia comercial: aragonita y la forma ortorrómbica con p.f.825°C. Se descompone a temperaturas mayores a los 825°C en CaO y CO₂. Prácticamente insoluble en agua y soluble en ácidos diluidos.

TOXICIDAD: extremadamente irritante en ojos y moderadamente en la piel; incompatible con ácidos y es común encontrarlo como contaminante del aire.

» **CaO**: estructura cristalina cúbica, incoloro, p.f 2580°C, densidad 3.37g/cm³

TOXICIDAD: es cáustico e irritante; el polvo de este óxido puede reaccionar explosivamente con el agua. Mezclas de CaO y etanol pueden formar ignición, reacciona violentamente con el B₂O₃ y CaCl₂, y con los halógenos, ClF₃, F₂, HF y P₂O₅

» **SiO₂**: es un mineral duro conocido comúnmente como cuarzo; se utiliza en la construcción, asbestos, refractarios entre otros.

TOXICIDAD: por sobreexposición causa silicosis que es un tipo de fibrosis pulmonar. No se ha reportado toxicidad por vía oral. Si cae en los ojos deben lavarse con abundante agua durante 15 minutos

» **GeO₂**: cristales blancos, con punto de fusión de 1115°C, poco soluble en agua, usualmente se forma a partir de la hidrólisis de GeCl₄

TOXICIDAD: altamente toxico por vía oral e irritante en los ojos.

» **CuO**: material cristalino color negro, este se forma al calentar Cobre metálico en presencia de Oxígeno.

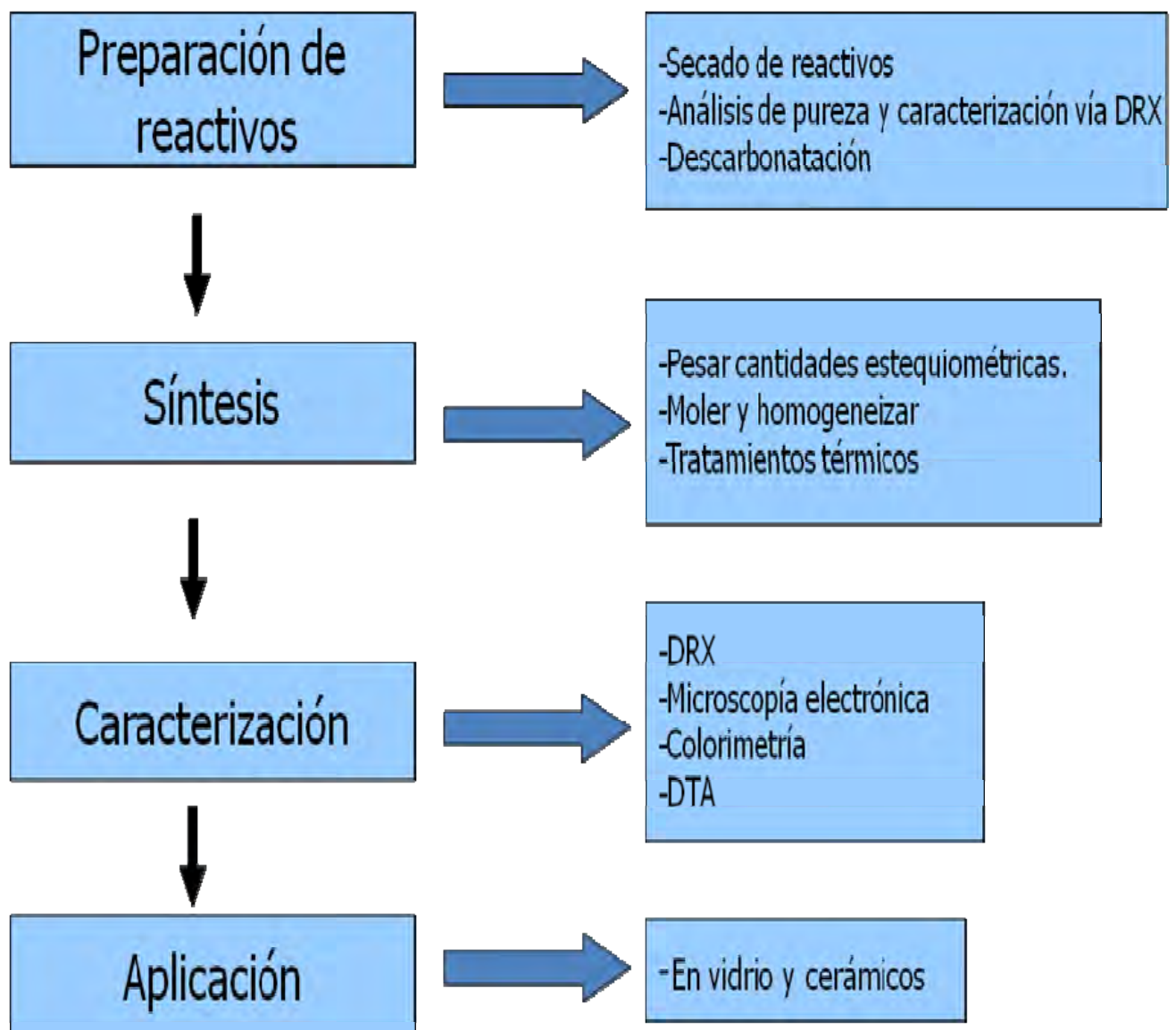
3.3 Material:

- Mortero de ágata
- Espátula de acero inoxidable
- Guantes de asbesto
- Pinzas de acero
- Lámina de platino de 1.6 cm²
- Ladrillo refractario de baja densidad 3x3 cm
- Lentes de protección con filtro
- Nave de alúmina
- Frascos de vidrio transparente con tapa de rosca
- Pincel con pelo de camello
- Crisoles
- Pasta para vidriar
- Desecador

3.4 Equipo:

- Balanza analítica Oertling NA164
- Difractómetro de polvos Siemens D500, con radiación de cobre
 $\lambda = 15406 \text{ \AA}$, monocromador de grafito, 35 KV, 30 mA
- Microscopio electrónico de barrido (MEB), Leica-Cambridge, Stereoscan 440
- Microscopio electrónico de transmisión (MET),
- Colorímetro Micro Color Labor-Station, Braive Instrument
- Mufla THERMOLYNE TYPE 46100
- Mufla LINDBERG
- Empastilladora
- Espectrofotómetro FTIR Modelo 1605 PERKIN ELMER

3.5 Diagrama de Flujo Experimental



Capítulo 4

Metodología experimental

El procedimiento experimental de acuerdo con el diagrama de flujo comienza con:

4.1 Secado de los reactivos

Los reactivos fueron sometidos a un proceso de secado para eliminar posibles moléculas de agua contenidas en ellos.

Secado de CuO:

Se pesó aproximadamente 50g de CuO en un crisol de alúmina, se secó en la . mufla a 650°C durante 2 horas.

CaCO₃

Se pesó aproximadamente 50g de CaCO₃ en un vaso de precipitados, se colocó en la estufa a 150°C por 3 horas.

El SiO₂ y GeO₂ se usaron directo del frasco.

4.2 Análisis de reactivos por difracción de rayos-X

Se analizaron los reactivos por medio de DRX para saber su identidad a cual polimorfo corresponden y el grado de pureza que presentan.

Los resultados son:

Carbonato de Calcio. CaCO_3

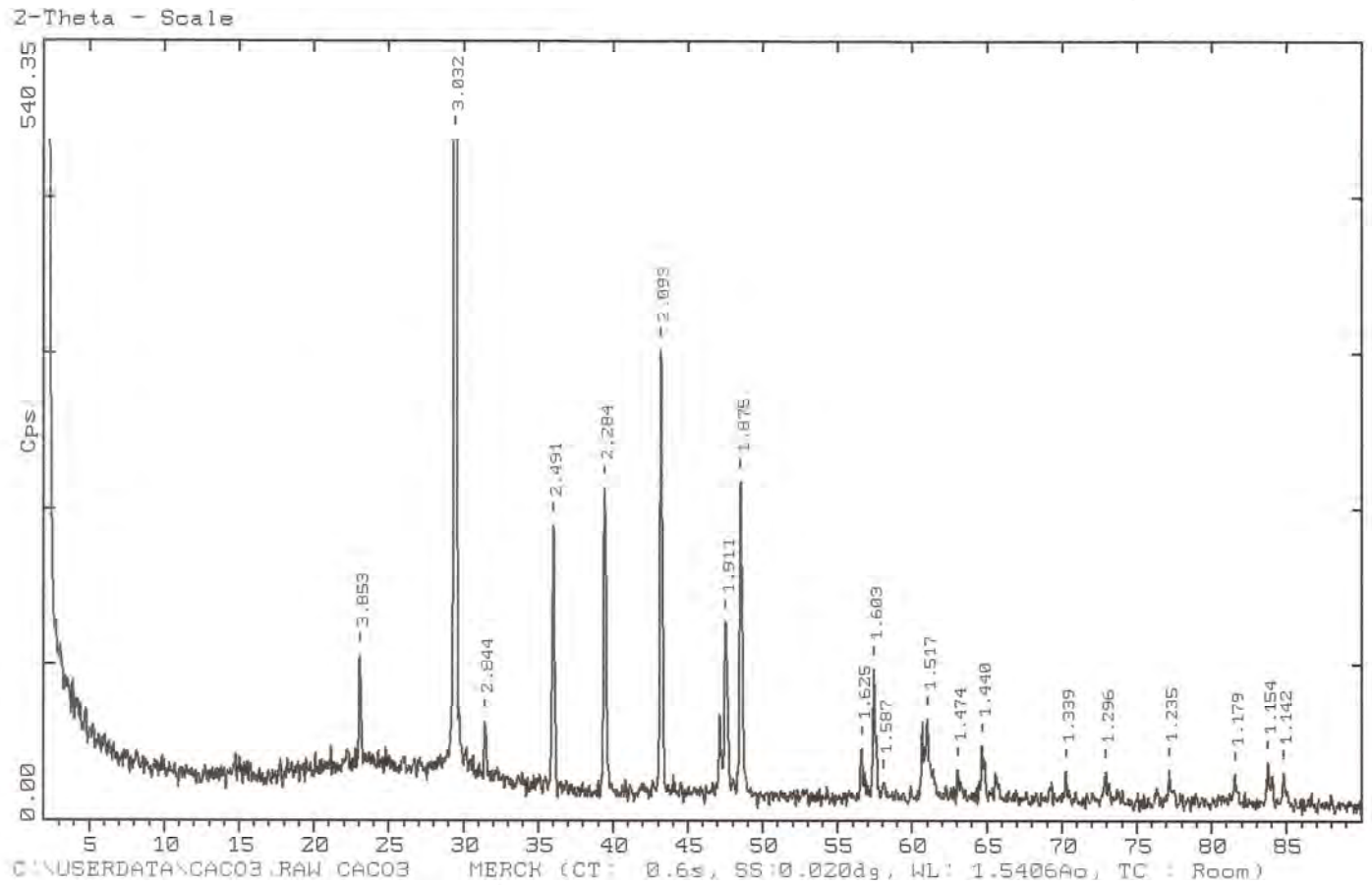
Calcita sintética PDF No 5-586.

Pertenece al sistema cristalino hexagonal, sus parámetros de celda son:

$$a=4.989 \text{ \AA}$$

$$b=4.989 \text{ \AA}$$

$$c=17.062 \text{ \AA}$$



Patrón de Difracción de R-X de CaCO_3 PDF No 5-586

Dióxido de Silicio, SiO₂

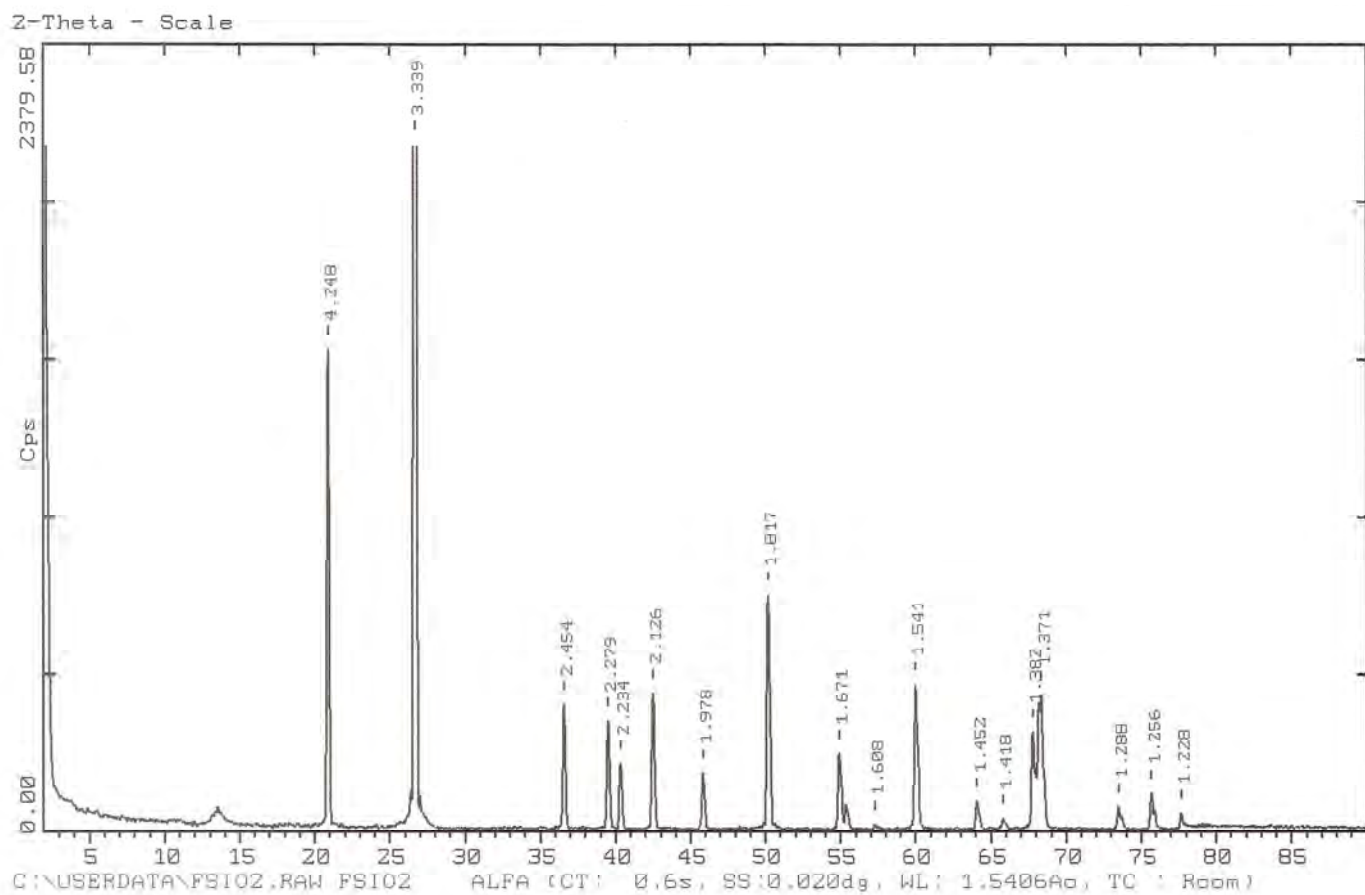
Cuarzo sintético, PDF No 33-1161

Sistema cristalino: Hexagonal

Parámetros de red:

a=b=4.9133 Å

c=5.4053 Å



Patrón de Difracción de R-X de SiO₂, PDF No 33-1161

Óxido Cúprico, CuO

Tenorita sintética, PDF No 45-937

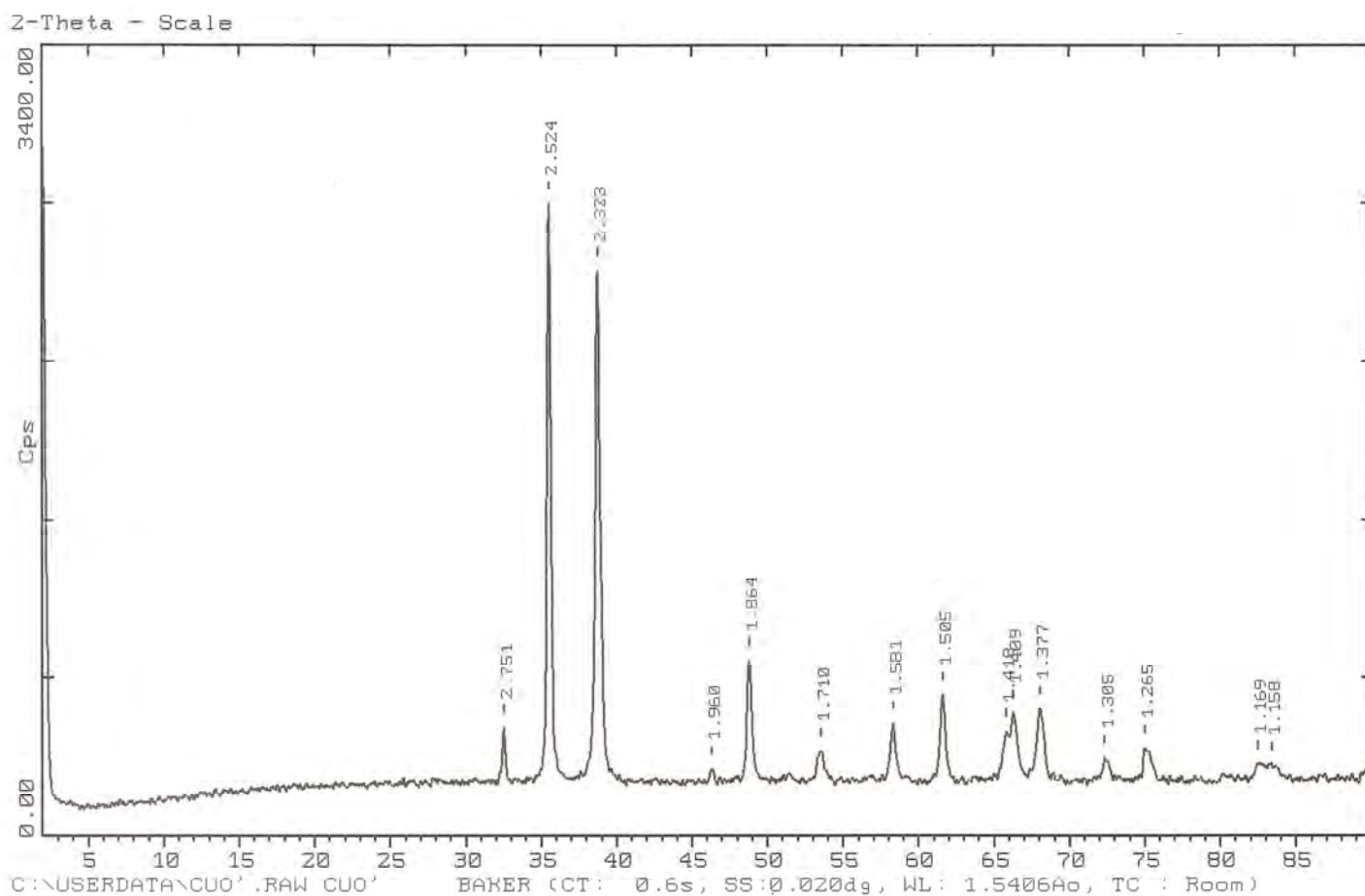
Sistema cristalino: monoclinico

Parámetros de red:

a=4.6853 Å

b=3.4257 Å

b=5.1303 Å



Patrón de Difracción de R-X de **CuO**, PDF No 45-937

Óxido de Germanio, GeO_2

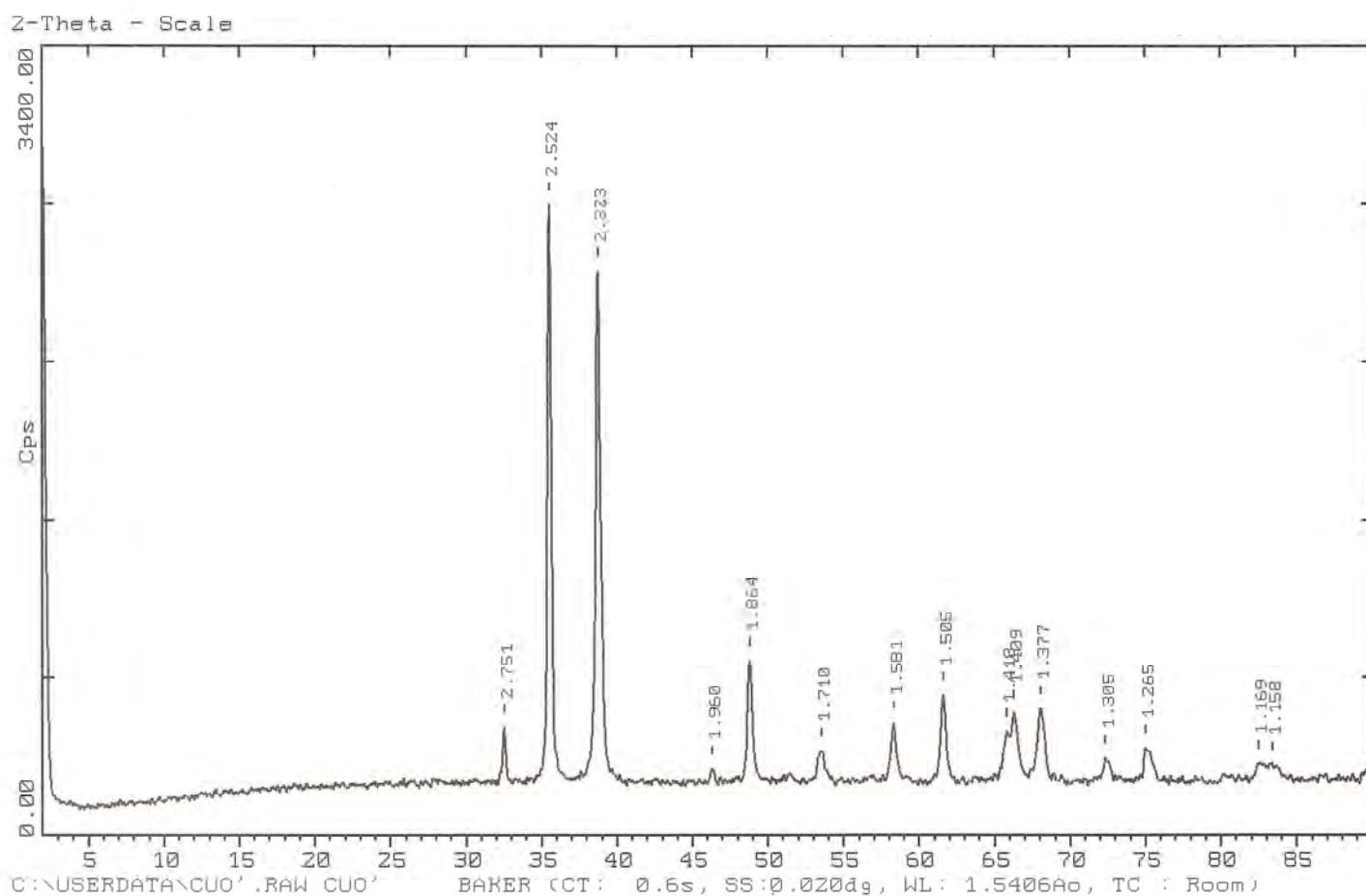
PDF No 36-1463

Sistema cristalino hexagonal

Parámetros de red:

$a=b=4.98502 \text{ \AA}$

$c=5.6480 \text{ \AA}$



Patrón de Difracción de R-X de GeO_2 , PDF No 36-1463

Los reactivos se analizaron en el difractómetro de polvos Siemens D5000, con radiación de cobre $\lambda = 15406 \text{ \AA}$, monocromador de grafito, 35 KV, 30 mA.

4.3 Descarbonatación

La fuente de calcio, se presenta en forma de carbonato de calcio (CaCO_3), por lo que se somete a una descarbonatación previa.

Se pesaron en la balanza analítica el CaCO_3 , CuO y SiO_2 , para el caso de la formación del óxido " $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ " Azul Egipcio y CaCO_3 , CuO y GeO_2 para la formación del óxido $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$ en las cantidades estequiométricas correspondientes. Se molieron en morteros de ágata junto con el vehículo (acetona) para homogeneizar la mezcla¹, una vez que la mezcla de reactivos es homogénea y el vehículo se ha evaporado por completo, se pasa al dado de acero inoxidable, para empastillar, se aplica una presión ligera².

La pastilla se pesa en la balanza analítica antes de introducirla en la mufla a 700°C , pasado este tiempo de descarbonatación de cada mezcla fresca, se pesó nuevamente y se calcula por diferencia el peso perdido por la eliminación de CO_2 , después se vuelve a moler y se obtiene el difractograma correspondiente, para verificar la eliminación de CO_2 .

4.4 Síntesis de los óxidos $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ y $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$

Para la obtención de los compuestos: $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ y $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$.

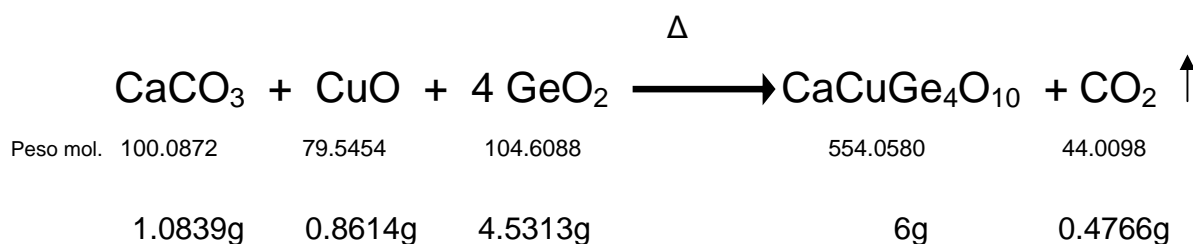
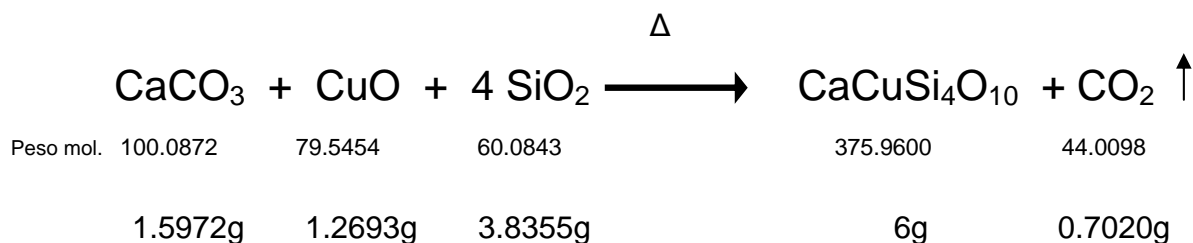
Se probaron y diseñaron las condiciones experimentales, siendo las mismas a las que se sometieron ambas síntesis.

La formación de los compuestos $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ y $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$ se llevó a cabo a través de una reacción por el método cerámico, pesando las cantidades estequiométricas de los óxidos correspondientes. A continuación se presentan las ecuaciones y los cálculos realizados.

¹ El vehículo no debe reaccionar con ninguno de los reactivos y debe poseer presión de vapor alta

² Esto es porque durante la descarbonatación se libera CO_2 y, si la pastilla estuvo sometida a altas presiones, tardará más en liberarse o posiblemente la pastilla se rompa por el efecto que éste ejerce al salir

4.5 Reacciones que se llevaron a cabo:



4.6 Tratamientos térmicos

Al llevar las pastillas a los tratamientos térmicos se colocaron en una lámina de platino, para evitar alguna reacción indeseable, y ésta a su vez se montó sobre una navicilla de alúmina, evitando una posible contaminación de las muestras. Todas las pastillas se pesaron antes y después de cada tratamiento térmico, no mostrando pérdida de masa.

4.7 Caracterización.

La principal caracterización, del compuesto fue la DRX (método de polvos), que nos permitió saber si los reactivos habían reaccionado en su totalidad,

- La Difracción de Rayos-X (método de polvos), se llevó a cabo en un difractor SIEMENS D5000, con radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$).

- La Microscopía de Barrido se realizó en un Microscopio electrónico de barrido (MEB, Leica–Cambridge, Stereoscan 440), en condiciones de 20 kV y la corriente de en un intervalo de 100 ρ Å a 1000 ρ Å.

- La medición de color se realizó en un Microcolorímetro (Micro Color Labor-Station Braive Instruments). Se describe el procedimiento que se hizo en este equipo en el apéndice 1.

4.8 Aplicación de los compuestos formados sobre y bajo vidriado

Sintetizados y caracterizados los compuestos $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ “Azul Egipcio” y $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$ se llevaron a cabo las pruebas de aplicación en piezas cerámicas por los métodos bajo y sobre vidriado para probar si efectivamente funcionan como pigmentos cerámicos.

4.8.1 Pruebas de aplicación del pigmento

En cerámica:

Para estas pruebas se utilizaron crisoles de pasta cerámica sin vidriar de 2.5 cm de altura y 1.3 cm de base.

PRUEBA CON AZÚCAR COMERCIAL

1. preparar una solución 1:1 de azúcar con agua
2. con la solución anterior hacer soluciones con el pigmento en las siguientes proporciones:
 - 50 mg de pigmento en 1 mL de solución de azúcar
 - 100 mg de pigmento en 1 mL de solución de azúcar
 - 200 mg de pigmento en 1 mL de solución de azúcar
 - 300 mg de pigmento en 1 mL de solución de azúcar
3. todas estas preparaciones se hicieron en vidrios de reloj
4. limpiar el crisol sobre el que se aplicará el pigmento
5. aplicar el pigmento con pincel sobre la superficie del crisol y dejar secar a temperatura ambiente.

VIDRIADO:

6. colocar la pasta para vidriar en un contenedor de boca ancha, esto para facilitar introducir el crisol con pigmento que se vidriará
7. agitar la pasta hasta que sea homogénea y no se observen depósitos sólidos en el fondo
8. tomar el crisol con pinzas e introducirlo en la pasta y sacar de inmediato sin esperar tiempo, de lo contrario, se formará una costra muy gruesa que a la hora de fundir el vidriado se podrá escurrir en la mufla y dañarla seriamente.
9. dejarlo secar sobre una superficie limpia
10. ya seco raspar la base con una espátula y limpiarla después con una brocha para asegurarse que no hay residuos de pasta en la base
11. colocar el crisol sobre un ladrillo refractario de baja densidad e introducirlos en la mufla a temperatura ambiente (apagada)
12. encender el interruptor de la mufla y esperar hasta que llegue a una temperatura de 1050°C
13. una vez a esta temperatura dejar que transcurran 10 minutos y apagar la mufla
14. ya que esté fría sacar los crisoles

4.8.2. PRUEBAS DEL PIGMENTO EN VIDRIO

En estas pruebas se pigmentó un vidrio que se preparó con SiO_2 al 36.18% en peso y Na_2CO_3 al 63.82% en peso con el pigmento a diferentes porcentajes

1. pesar el crisol de cerámica vacío
2. pesar el pigmento para tener porcentajes de concentración de 1, 5, 10, 20, 30 y 40%
3. pesar la masa para formar vidrio, la cantidad necesaria para tener 500 mg en total
4. molerlos en el mortero de ágata y pasarlos al crisol
5. colocar el crisol con la mezcla sobre un ladrillo refractario
6. introducirlo a la mufla (con el equipo de protección) y dejarlo durante 30 minutos a 1000°C

7. transcurrido el tiempo sacar el crisol y dejarlo enfriar a temperatura ambiente
8. pesar el crisol y calcular la pérdida de peso
9. anotar las coloraciones obtenidas

Capítulo 5

Resultados y Discusión

Después de haber realizado varios tratamientos térmicos para determinar cuáles son las condiciones experimentales necesarias para la formación de los compuestos esperados, utilizando el método cerámico, se presentaran los resultados obtenidos, de las condiciones experimentales óptimas observadas.

5.1 Difracción de Rayos-X (método de polvos) $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ “Azul Egipcio”

La descarbonatación de la mezcla de reacción se llevó a cabo a 700°C /29 h, la confirmación de esto fue dada por la pérdida en peso de CO_2 calculada y finalmente a través de DRX, donde se puede ver que ya no existen los picos característicos de CaCO_3 .

Se encontró que la síntesis completa del $(\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10})$ se llevó a cabo a 1000°C durante 72 horas, se puede confirmar que es el compuesto esperado comparando sus distancias interplanares de la Difracción de Rayos-X obtenida, con la tarjeta PDF 12-512, el color del compuesto es azul característico.

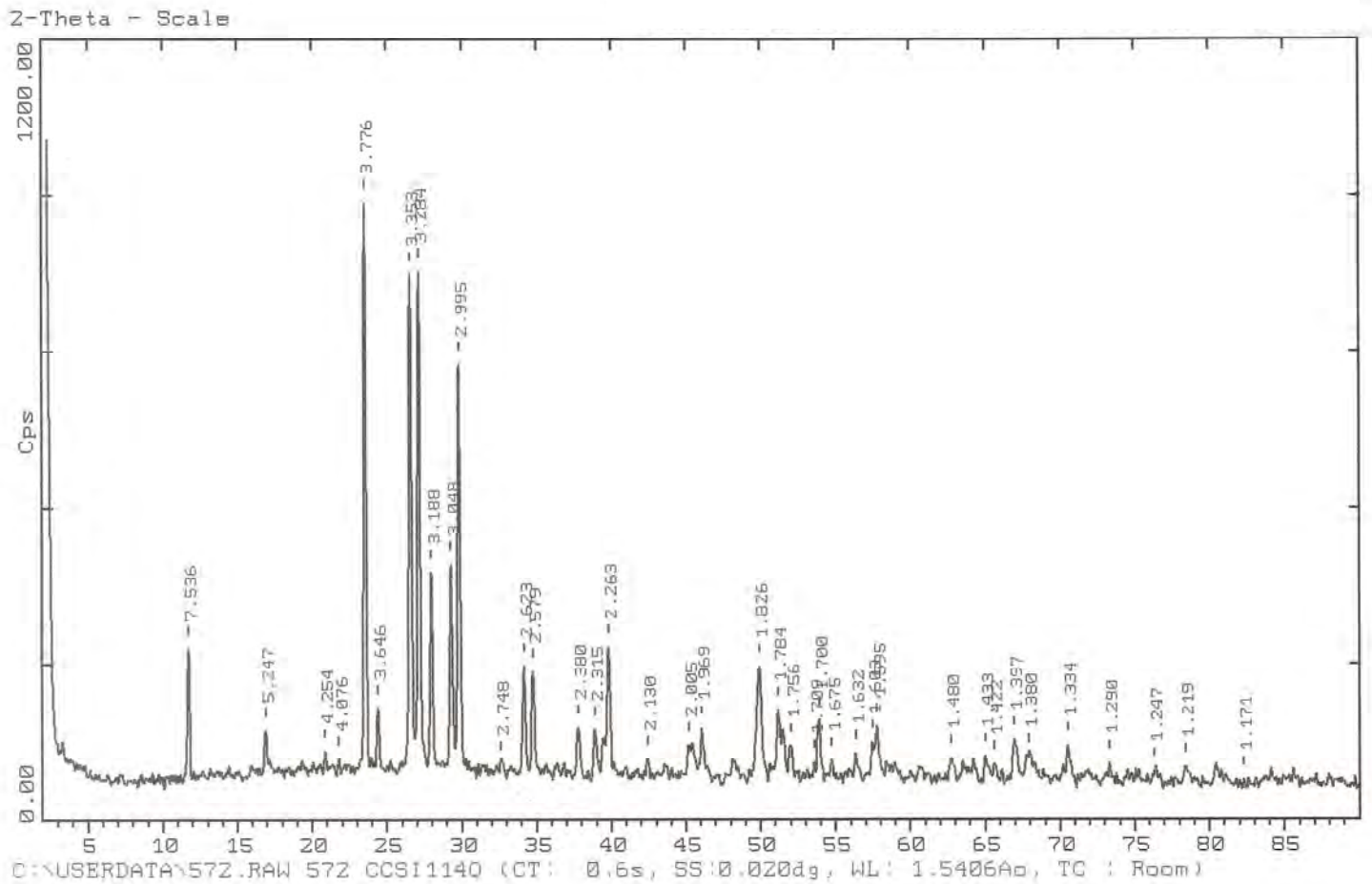


Figura 5.1 Patrón de Difracción de Azul Egipcio $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ obtenido a 1000°C durante 72 horas.

El compuesto sintetizado $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, se llevó a una temperatura de 1100°C por 18 horas, el compuesto cambió de color azul a negro, al obtener la DRX no corresponde con el $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$; este mismo compuesto se llevó a una temperatura de 1000°C por 18 h y la DRX corresponde al Azul Egipcio " $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ "

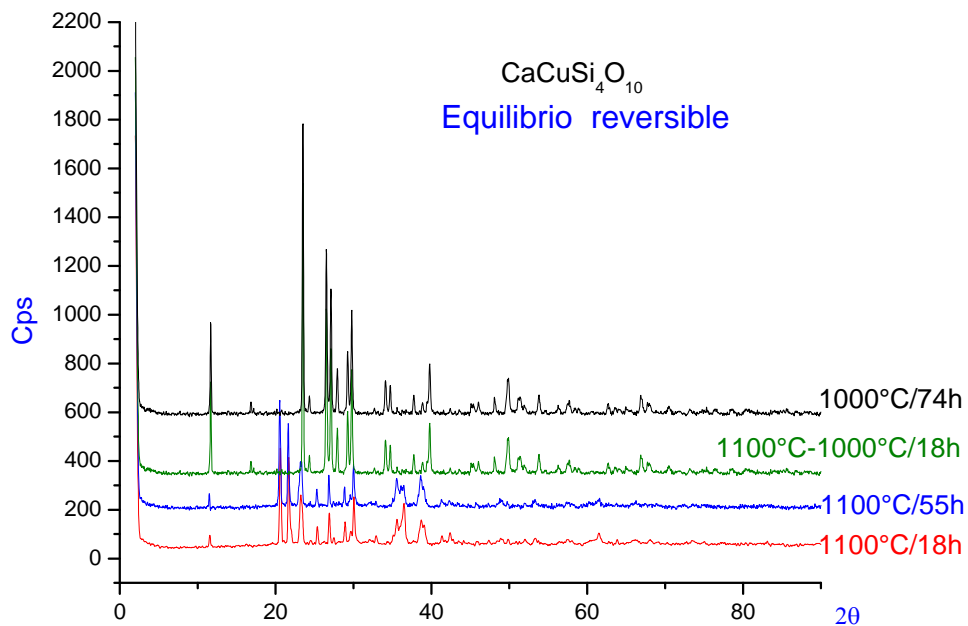


Fig 5.1.2 Patrones de Difracción de Azul Egipcio $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ donde se puede ver el cambio en las distancias interplanares de una temperatura de $1000^\circ\text{C} - 1100^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Color	Características
800	Gris-café	La pastilla no es homogénea en el color
900	Azul cielo claro	La pastilla es homogénea.
950	Azul cielo fuerte	La pastilla es homogénea.
1000	Azul cielo fuerte	La pastilla es homogénea y presenta mayor dureza.
1100	Café oscuro	La pastilla es de color negruzco.

Tabla 5.1. Características físicas y color de cada tratamiento térmico, para la formación de Azul Egipcio.

5.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Por microscopía electrónica de barrido (MEB) en el compuesto $1000^\circ\text{C}/72\text{h}$ se observaron partículas menores a 1 micra, notándose una sola fase homogénea, lo que nos habla de que se obtuvo un compuesto puro.

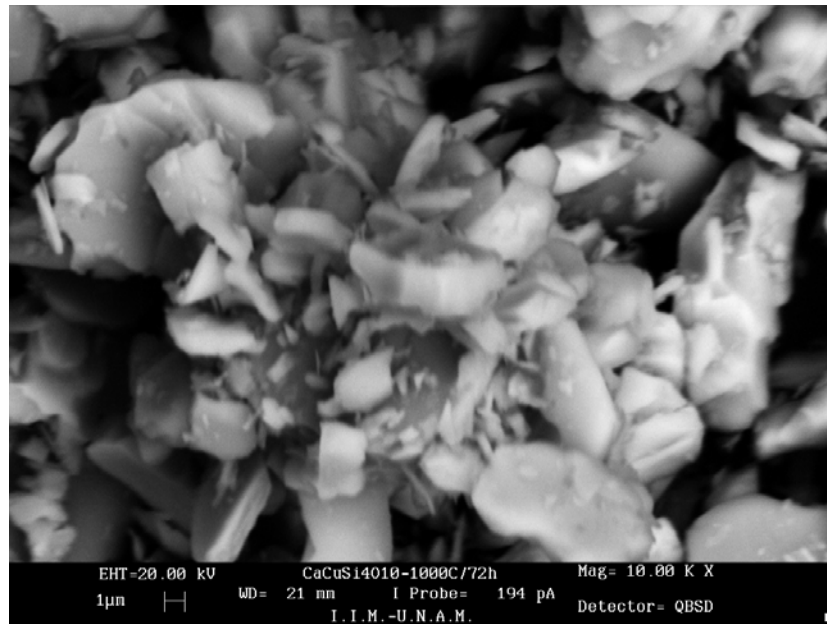


Figura 5.2. Micrografía del compuesto $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ “Azul Egipcio” a 10000X,

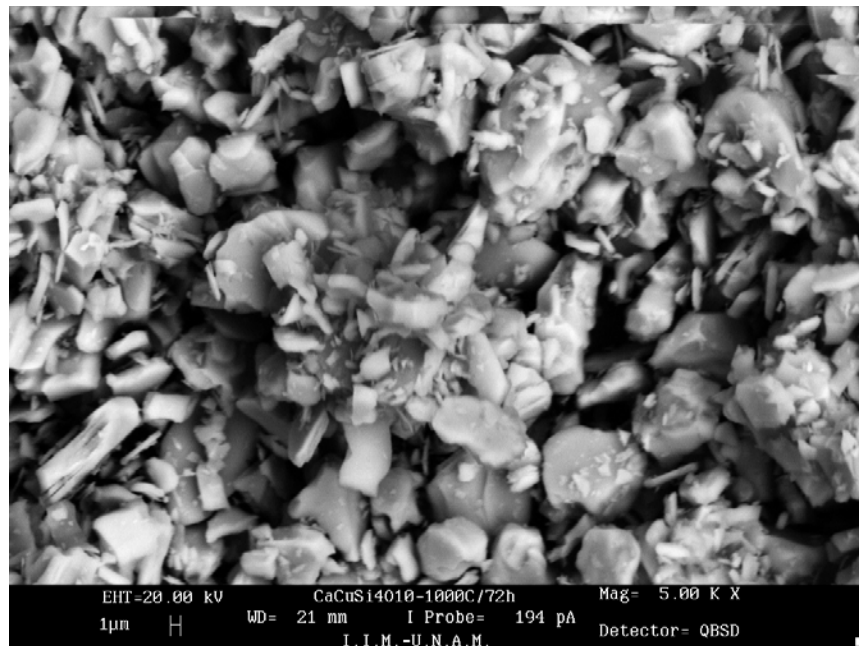


Figura 5.2.1. Micrografía del compuesto $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ “Azul Egipcio” a 5000X

El análisis cuantitativo (EDS) del % de cada elemento mostró lo siguiente

elemento	EDS %	CaCuSi ₄ O ₁₀ % teórico
Ca	6.97	7.232
Cu	13.47	11.469
Si	51.88	52.42
O	27.68	28.876

Tabla 5.2 Análisis cuantitativo (EDS) del % de cada elemento

Mediante este método se observa la composición elemental que se encuentra presente en el producto final, así como las cantidades correspondientes en porcentaje de elemento. Este análisis se hizo a diferentes voltajes. Cabe señalar que también ayuda a determinar si hay impurezas en la muestra.

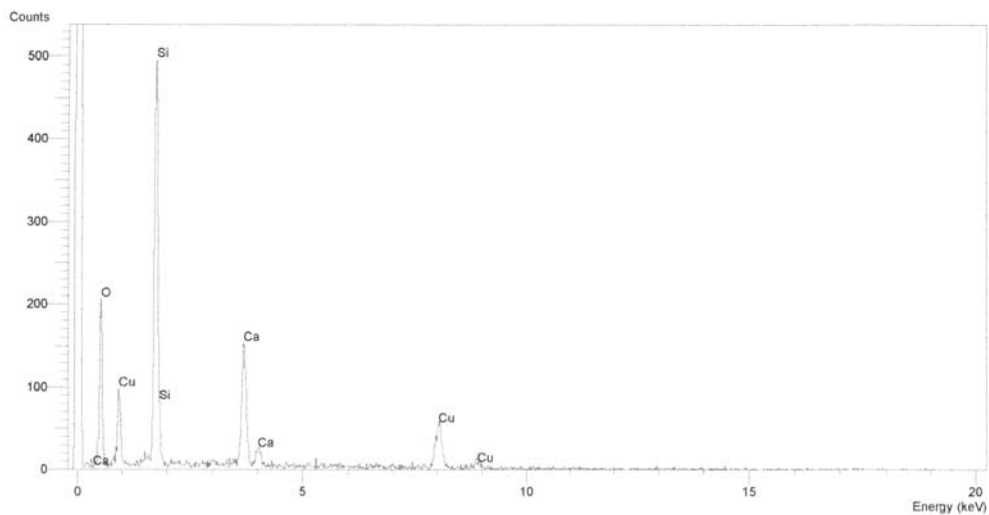


Figura 5.2.2 Gráfica de EDS del Análisis Elemental

5.3 Color en la composición del óxido $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$

La medición de los valores de triestímulos se determinaron en un Microcolorímetro (Micro Color Labor-Station Braive Instruments) de la siguiente manera:

Medición de color, por el método de reflexión difusa: La medición de color se lleva a cabo en contenedores de cuarzo de 2.5cm de diámetro por 1cm de altura, el compuesto sintetizado se vació en el contenedor, se compactó y se dejó lisa la superficie con una cuchara de acero inoxidable, la medición se hizo directa sobre la muestra, los resultados obtenidos son:

valores	X	Y	Z
$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	26.9	31.6	62.6

5.4 Pruebas del pigmento en cerámica:

El color observado es azul cielo y éste fue aumentando conforme se aumentó la concentración del pigmento en la solución de azúcar comercial, al vidriar el color del compuesto cambió a verde pasto y la intensidad se vio reflejada dependiendo de la concentración de pigmento utilizada.

5.5 Pruebas del pigmento en vidrio:

Concentración de pigmento en % peso	Color
1	verde claro transparente
5	azul cielo transparente
10	azul cielo más intenso
15	azul
20	azul
30	verdozo

Tabla 5.5 Color observado del pigmento Azul Egipcio a diferentes concentraciones en vidrio,

#

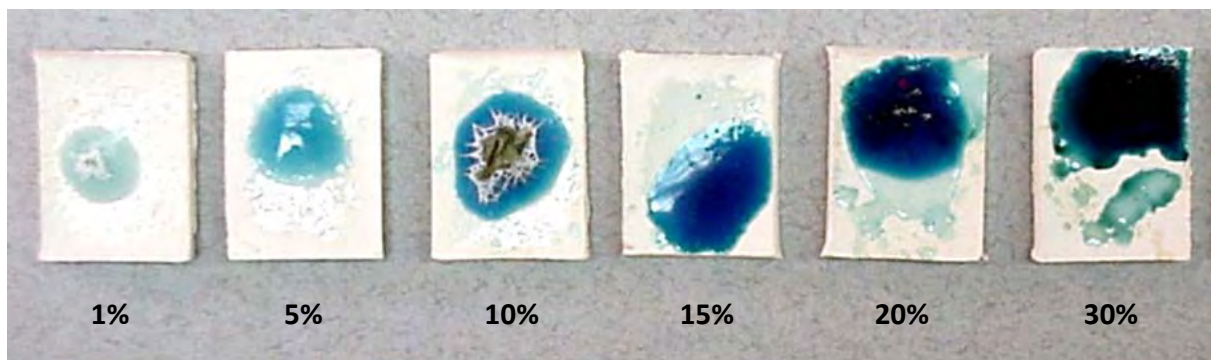
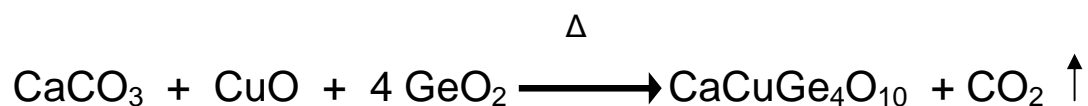


Figura 5.5 Vidrio sobre pasta cerámica, pigmentado con Azul Egipcio a diferentes concentraciones indicadas en % en peso.

5.6 Síntesis del CaCuGe₄O₁₀

La síntesis se planteó de acuerdo a la siguiente reacción:



Reactantes:

CaCO₃ PDF 5-0586.

CuO PDF 41-0254.

GeO₂ PDF 36-1463.

Se pesaron cantidades estequiométricas de cada reactivo posteriormente se molió, mezcló y homogeneizó en un mortero de ágata utilizando como vehículo acetona.

5.7 Descarbonatación

Experimentalmente se encontró a que temperatura presentaba la descarbonatación encontrándose que esta ocurría a 700°C. La mezcla de reactivos se sometió a 700°C durante 68 horas.

Una vez que se han eliminado los carbonatos en forma de CO₂, se debe corroborar su pérdida vía Difracción de Rayos-X y por pérdida de masa, Fig 5.7

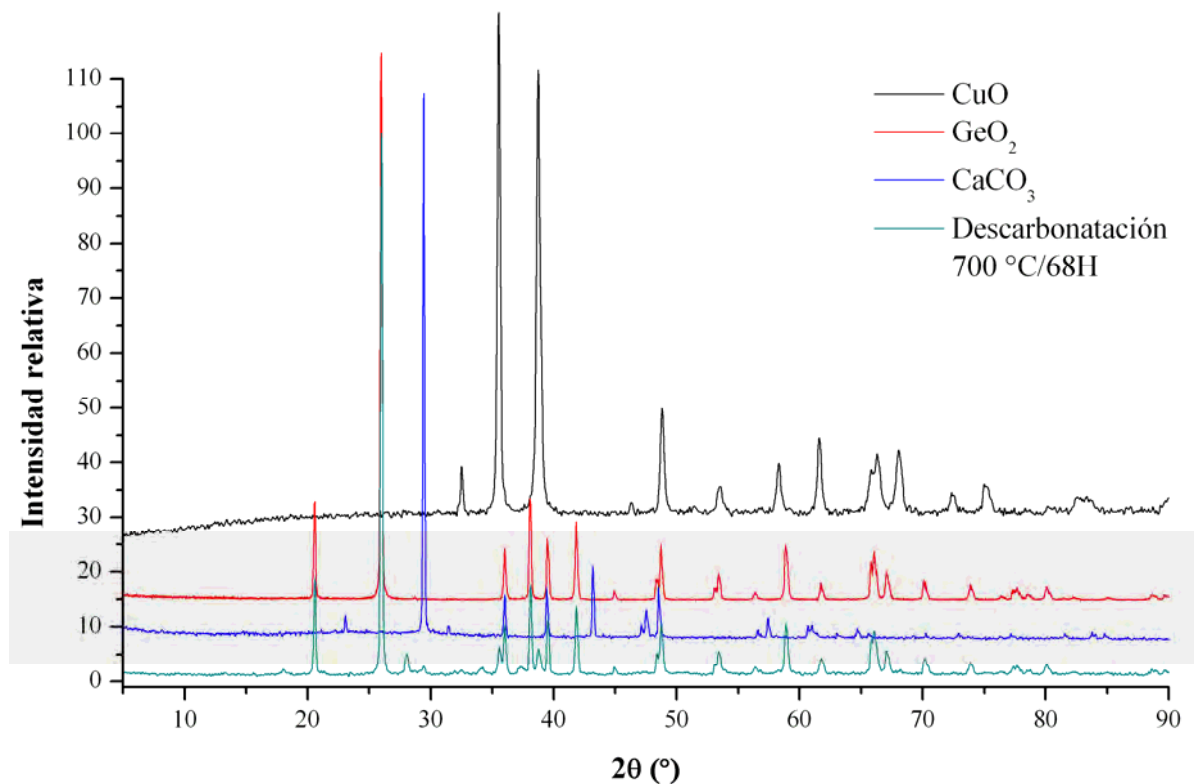


Fig 5.7 Descarbonación de la mezcla de reacción para la formación del óxido “**CaCuGe₄O₁₀**”.

5.8 Rutas térmicas

La mezcla de reactivos descarbonatada llamada mezcla fresca se colocó en una prensa para formar una pastilla de 1cm de diámetro y, con ello, se obtuvo una mayor superficie o área de contacto.

Se hicieron pastillas para cada tratamiento térmico, se pesaron y sometieron a diferentes temperaturas (800°, 900°, 950°, 1000° y 1050°C) por períodos de 18 horas cada uno, es importante resaltar, que no se presentó pérdida de masa considerable durante los tratamientos térmicos.

Usando (DRX) método de polvos, se observó en el tratamiento térmico a 800°C la formación de una solución sólida en la estructura cristalina del GeO₂. A 900° y

950°C se observó que la mezcla fresca (color gris oscuro) reaccionaba con respecto al tiempo hasta obtener un patrón de difracción de R-X que no varió con el tiempo, el color que presentó el compuesto a estas temperaturas fue verde fuerte que conforme se disminuyó la temperatura fue siendo más tenue y a temperatura ambiente es color azul cielo. El patrón de R-X de 1000°C (figura 5.8.1) no mostró cambios en las distancias interplanares (y estas son las mismas que se obtuvieron a 900 y 950°C cuando el patrón de R-X ya no varió, solo se afinaron los picos, y aumentó la proporción de la fase conforme se varió el tiempo, el color del compuesto fue el mismo que a 900 y 950°C con el mismo comportamiento.

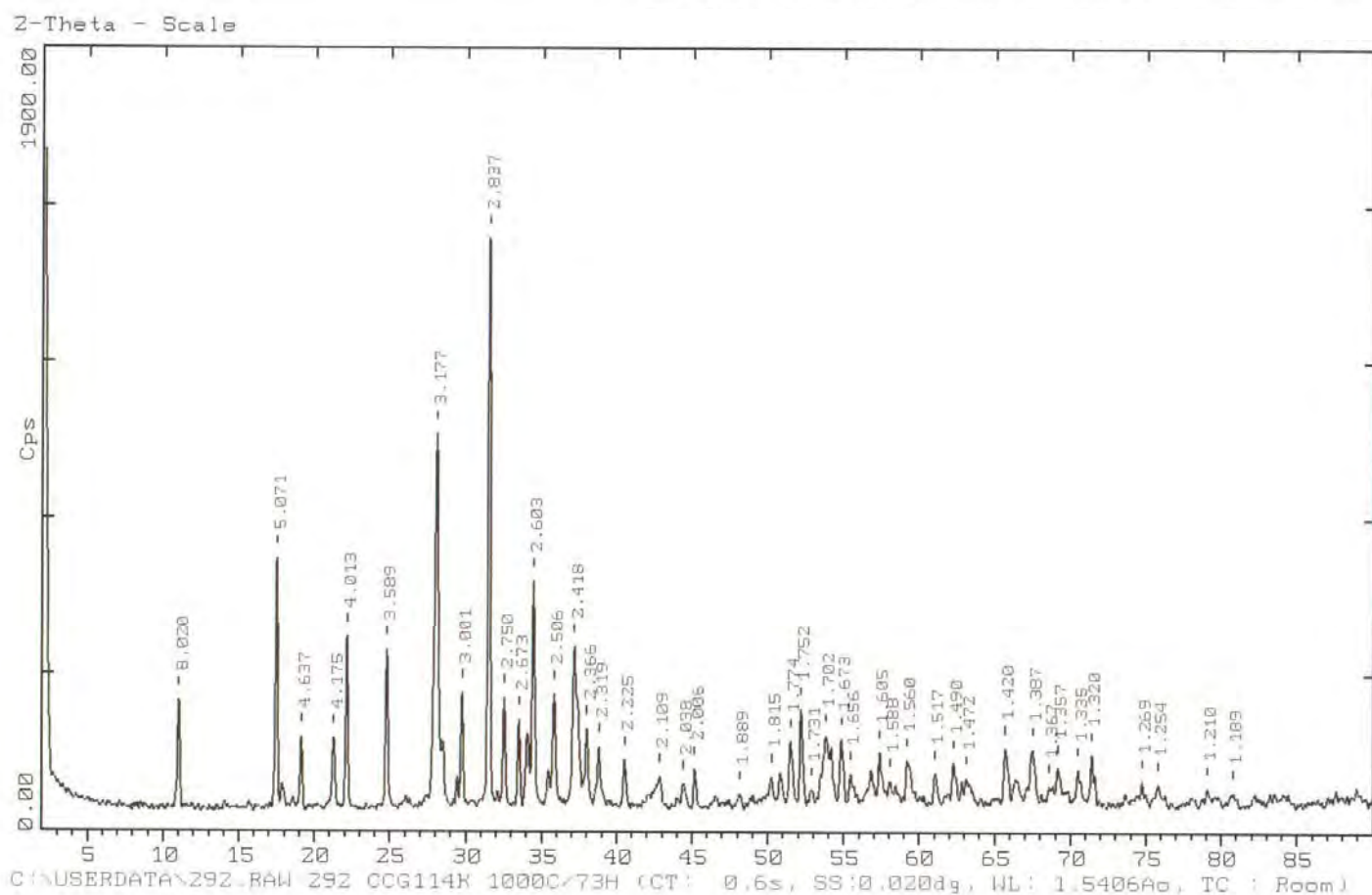


Fig 5.8.1 patrón de difracción de R-X, a 1000°C/ 73h, de la formación del óxido "CaCuGe₄O₁₀"

La DRX de 1050°C mostró desaparición de uno de los picos de las difracciones de los tratamientos anteriores y el color que presentó fue verde seco, no mostró cambios de coloración y no fue homogénea. A este tratamiento se le sometió a 1000°C para saber si era un compuesto reversible y se encontró que efectivamente el compuesto de 1000°C es un compuesto reversible termodinámicamente más estable, y el tiempo óptimo de reacción fue 73 horas. El patrón de difracción a 1050°C se presenta en la (Fig 5.8.2)

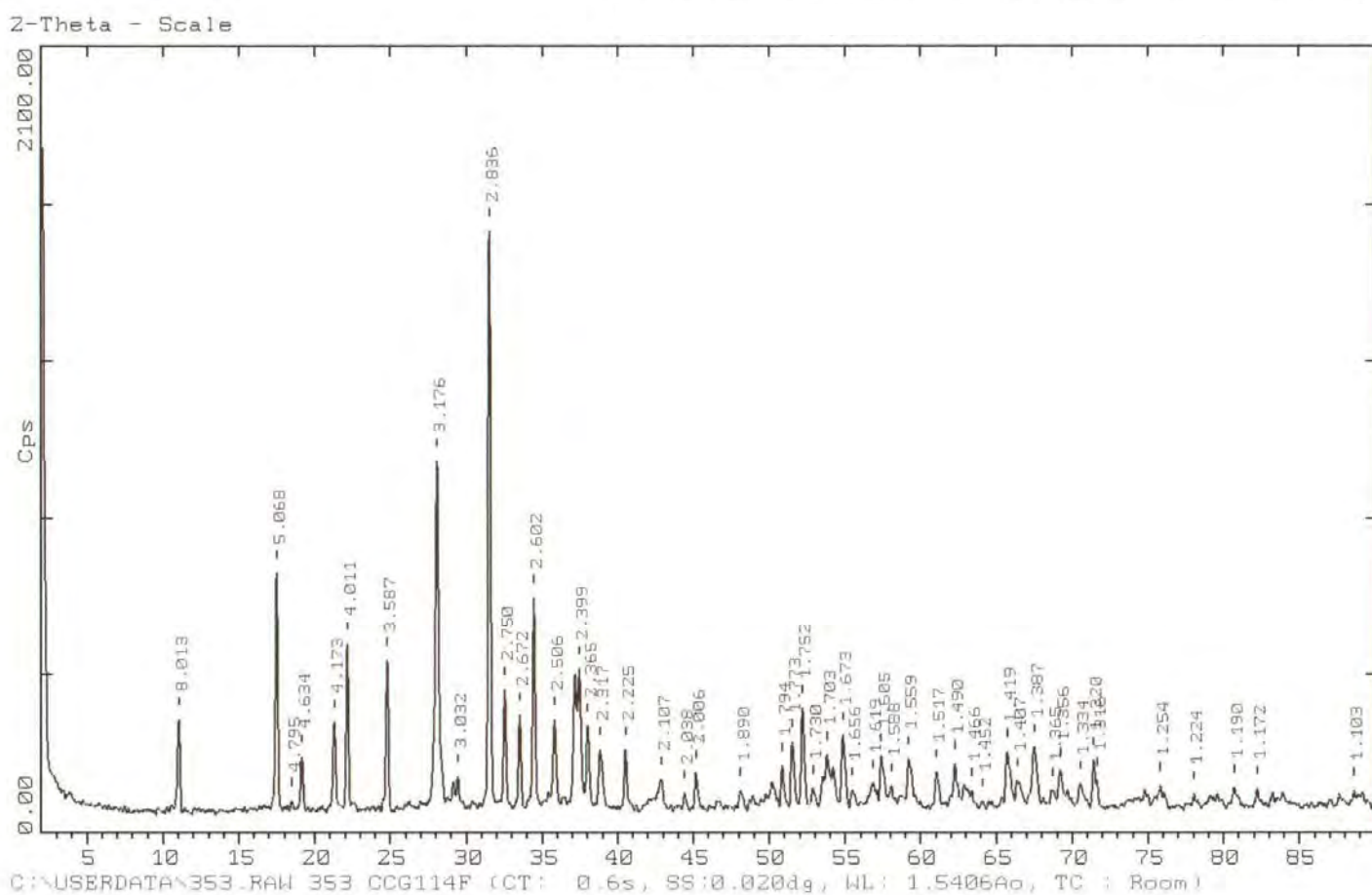


Fig. 5.8.2 compuesto de "CaCuGe₄O₁₀" tratado térmicamente a 1050°C.

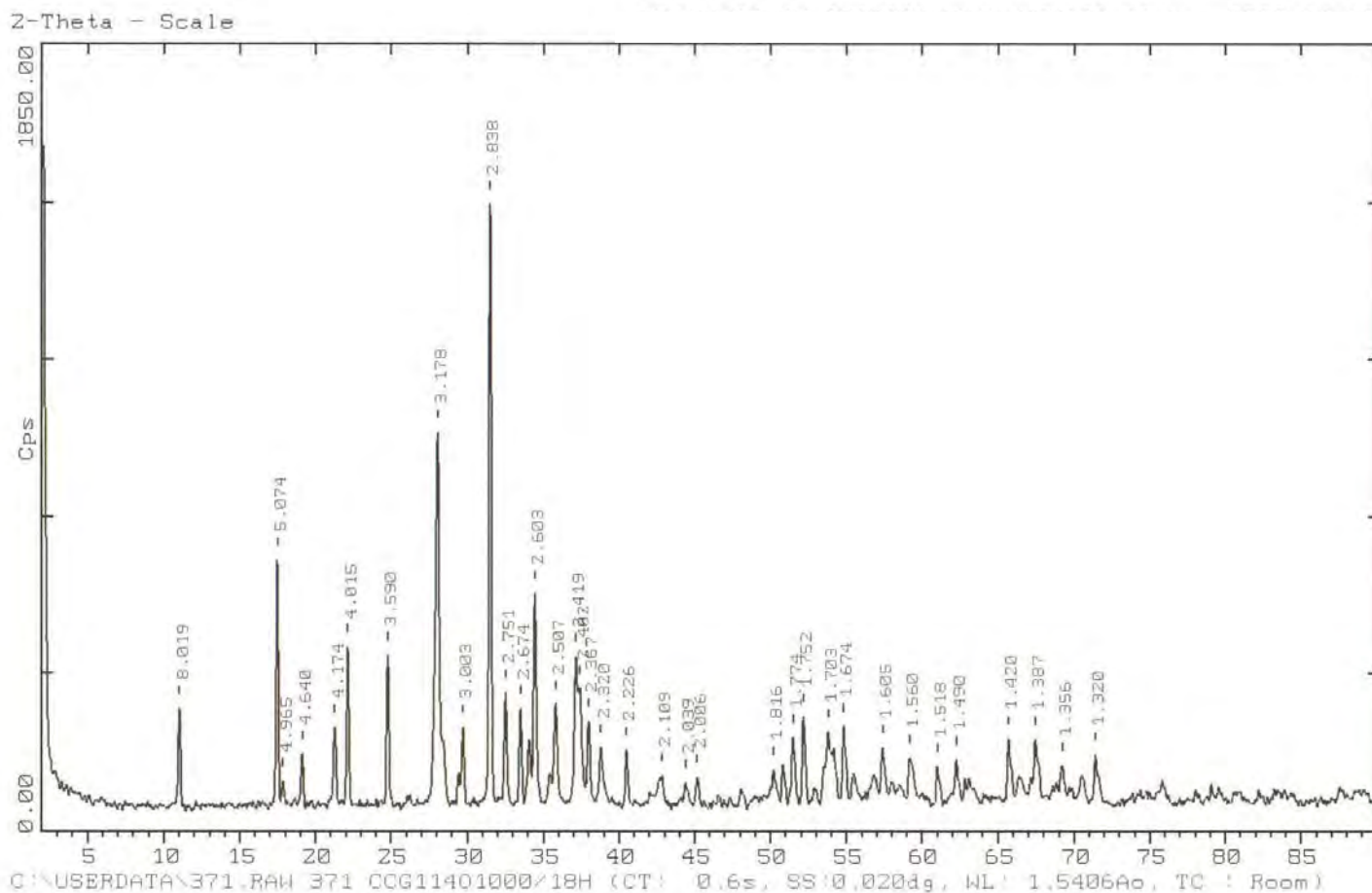


Fig. 5.8.3 “CaCuGe₄O₁₀”, de 1050°C a 1000°C/ 18 horas, en equilibrio reversible (ver fig. 5.8.1)

Rutas alternas de síntesis

Se intentaron rutas alternas de síntesis para la formación del compuesto CaCuGe₄O₁₀:

a) A partir de CaO, en lugar de CaCO₃, con un tratamiento térmico de 1000°C por 60h; dando como resultado el mismo patrón de difracción que por la primera ruta de síntesis ver . Fig 5.8.4

b) Con el propósito de observar la fase producto de 1000°C, se hizo un templado en nitrógeno líquido del compuesto formado en la ruta de síntesis vía CaCO₃,

obteniéndose el mismo patrón de difracción .del compuesto antes obtenido, Ver fig 5.8.5.

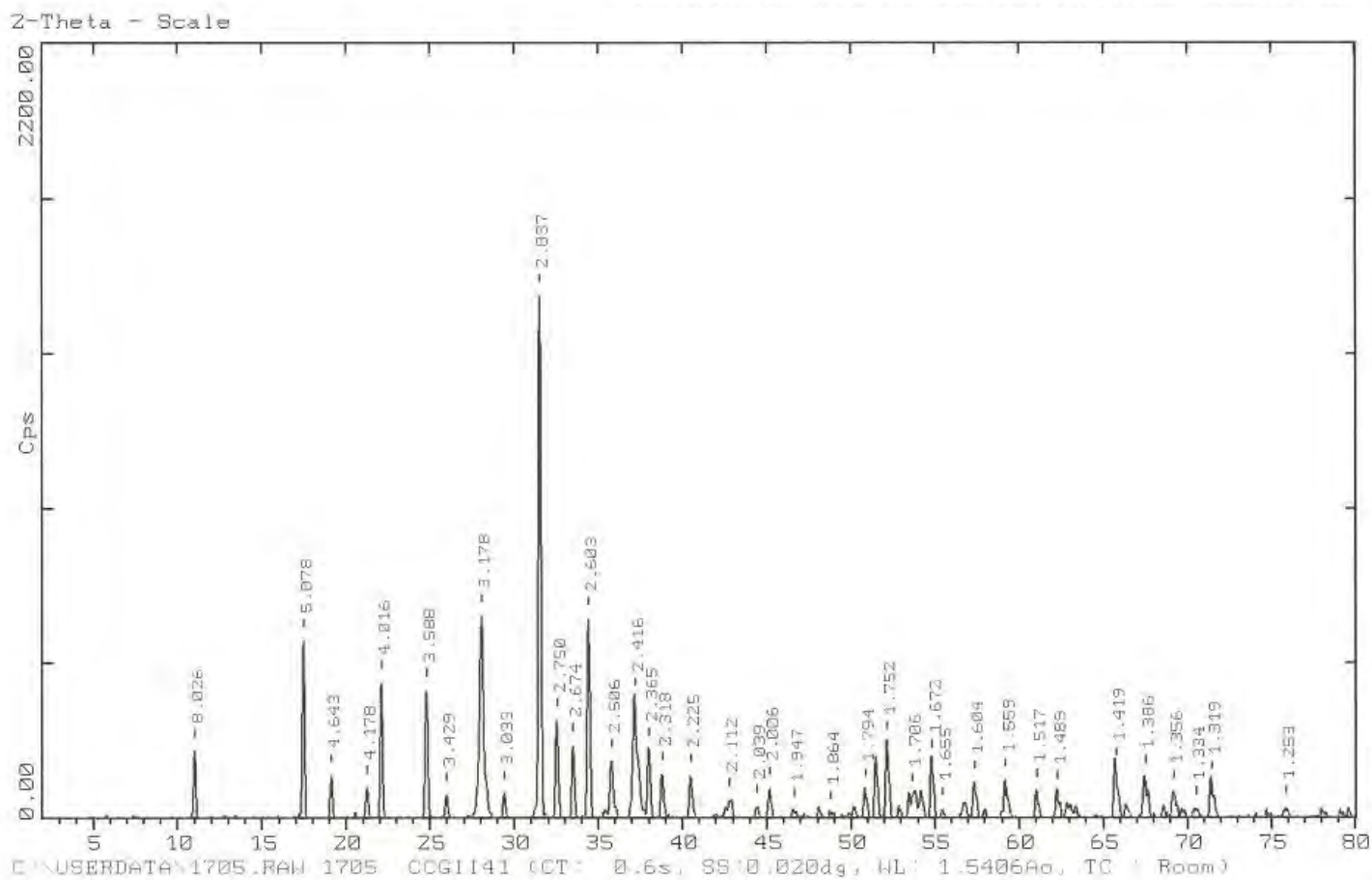


Fig. 5.8.4 Patrón de difracción de R-X de la formación del compuesto “CaCuGe₄O₁₀”, a partir de CaO.

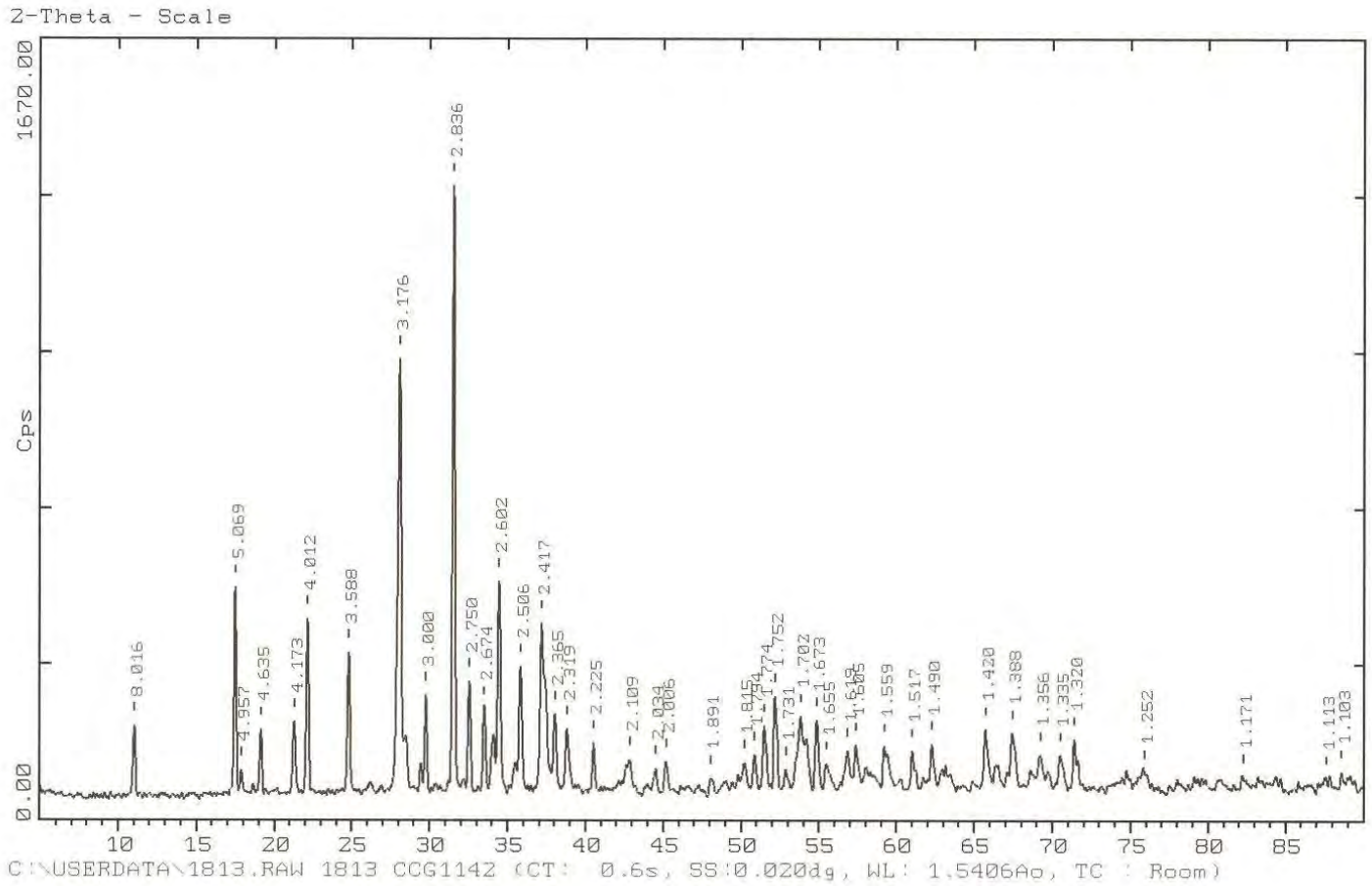


Fig. 5.8.5 Patrón de difracción de R-X de la formación del compuesto “CaCuGe₄O₁₀”, a 1000°C y templado en Nitrógeno líquido.

5.9 Microscopía Electrónica de Barrido

Por microscopía electrónica de barrido (MEB) en el compuesto producto de 1000°C/73h se observaron partículas menores a 1 micra, notándose una sola fase homogénea, lo que nos habla de que se obtuvo un compuesto puro. El análisis cuantitativo por EDS proporciona el porcentaje de cada elemento y en la tabla 5.9, se encuentra el porcentaje en mol experimental y el calculado; con estos datos se calculó la fórmula $\text{Ca}_{0.9638}\text{Cu}_{1.1745}\text{Ge}_{3.9587}\text{O}_{9.5859}$ para el producto obtenido.

elemento	EDS % mol experimental $\text{Ca}_{0.9638}\text{Cu}_{1.1745}\text{Ge}_{3.9587}\text{O}_{9.5859}$	$\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$ % mol teórico
Ca	6.97	7.232
Cu	13.47	11.469
Ge	51.88	52.42
O	27.68	28.876

Tabla 5.9 Análisis cuantitativo (EDS) del % de cada elemento

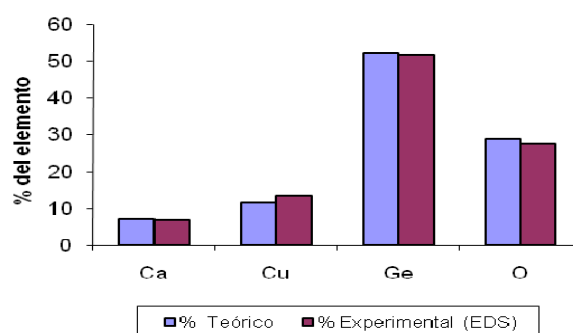


Figura 5.9 Histograma de % de elemento teórico y experimental de $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$

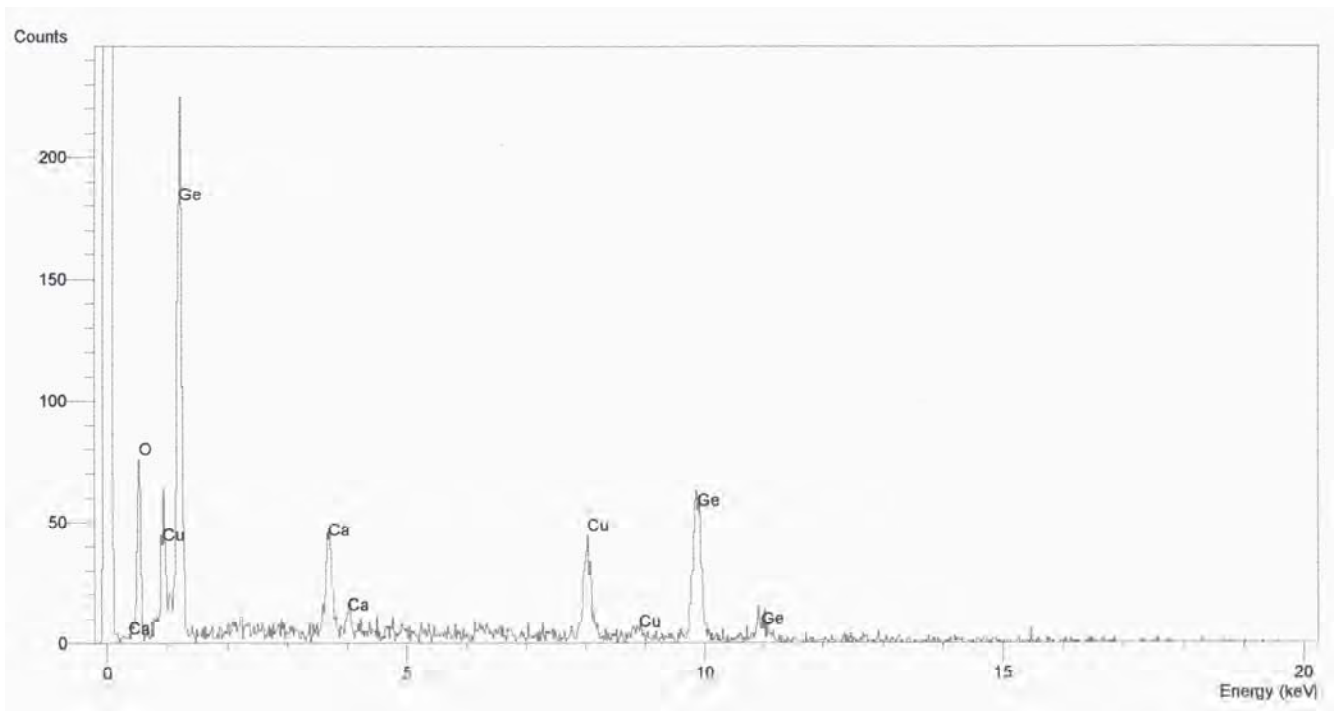


Figura 5.9.1 Gráfica de EDS del Análisis Elemental

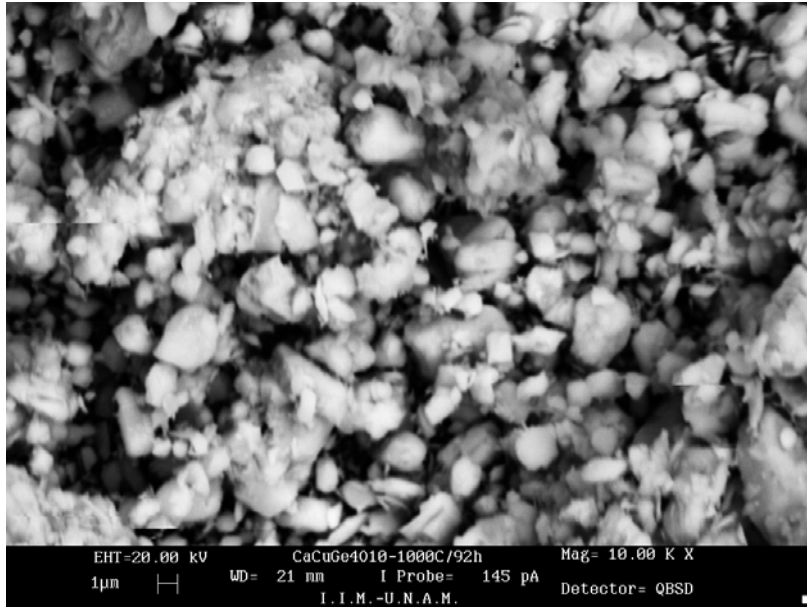


Figura 5.9.2 Micrografía del compuesto “ $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$ ” a 10000 X

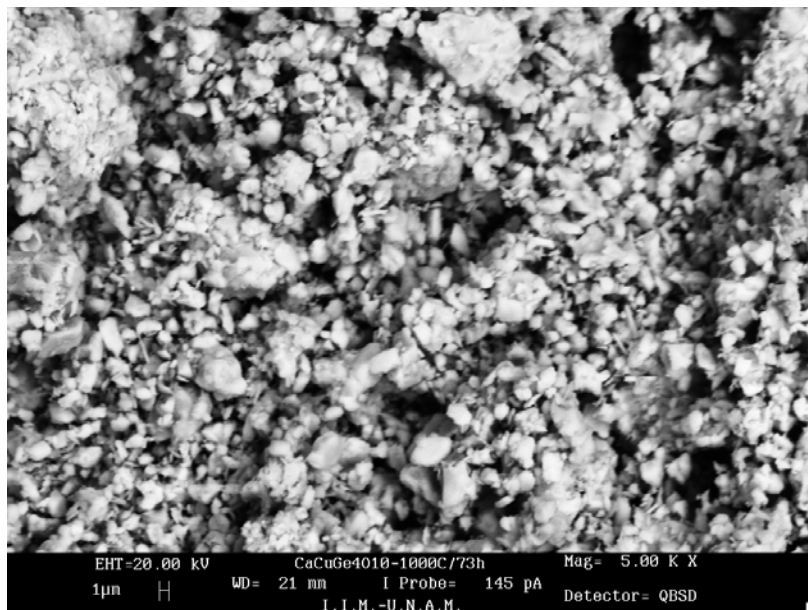


Figura 5.9.3 Micrografía del compuesto “ $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$ ” a 5000 X

5.10 Microscopia de transmisión patrones de difracción del compuesto $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$ es posible observar un patrón de difracción normal, compuesto por puntos bien definidos

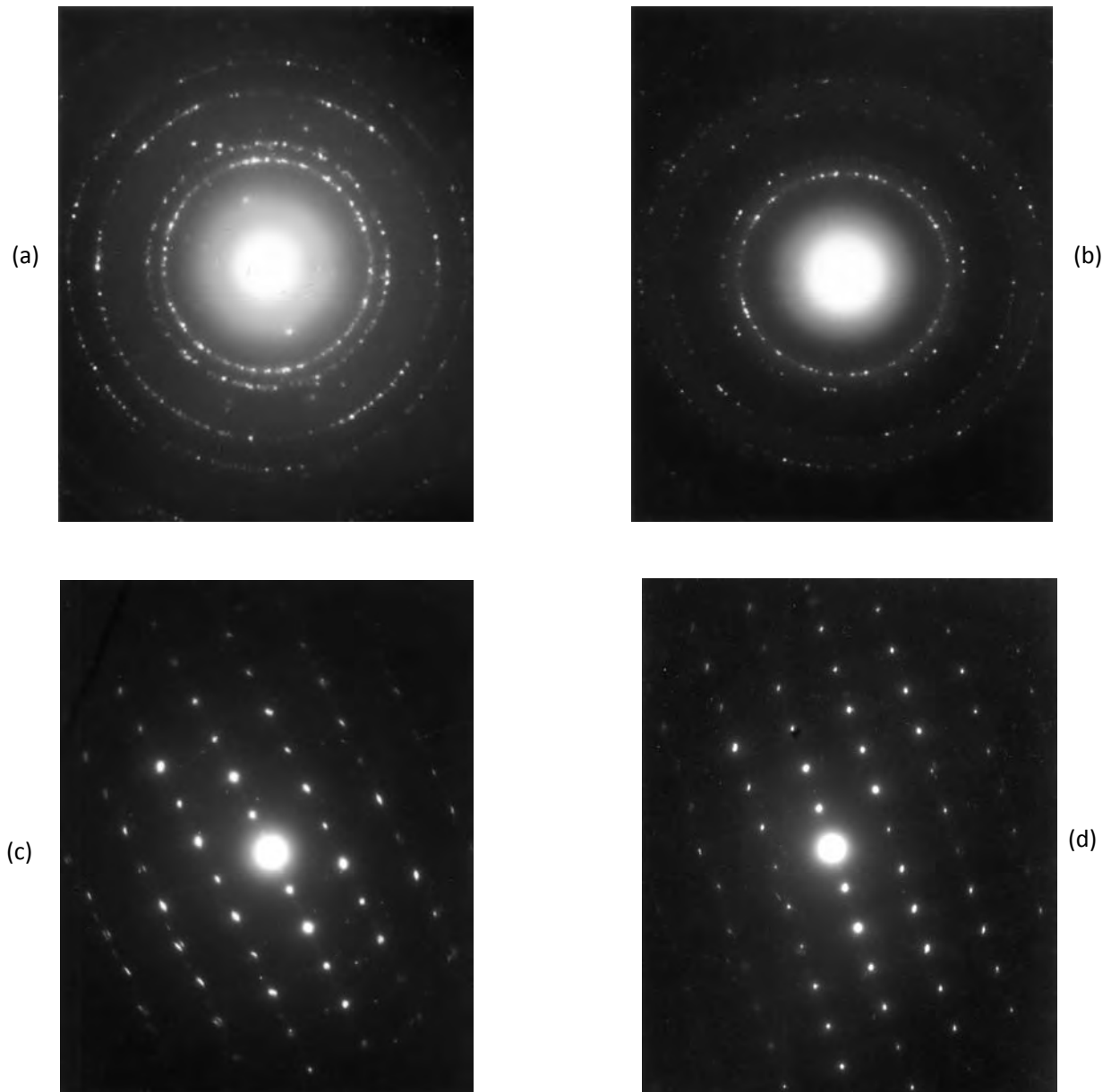


Fig 5.10 Patrones de difracción electrónica por microscopía electrónica de transmisión del compuesto “ $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$ ” (a),(b) material policristalino, (c) y (d) monocristal, donde se observan puntos bien definidos y simetría entre ellos.

5.11 Análisis Térmico Diferencial (DTA).

En el análisis diferencial se observa que la mezcla fresca de reacción, presenta un cambio que corresponde a la descarbonatación de la mezcla y esta ocurre a 726.08°C, ver Fig 5.10 y el DTA del compuesto $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$, presenta un solo punto de fusión a 1064.13°C. ver Fig 5.10.1 el cual podría corresponder a un compuesto puro.

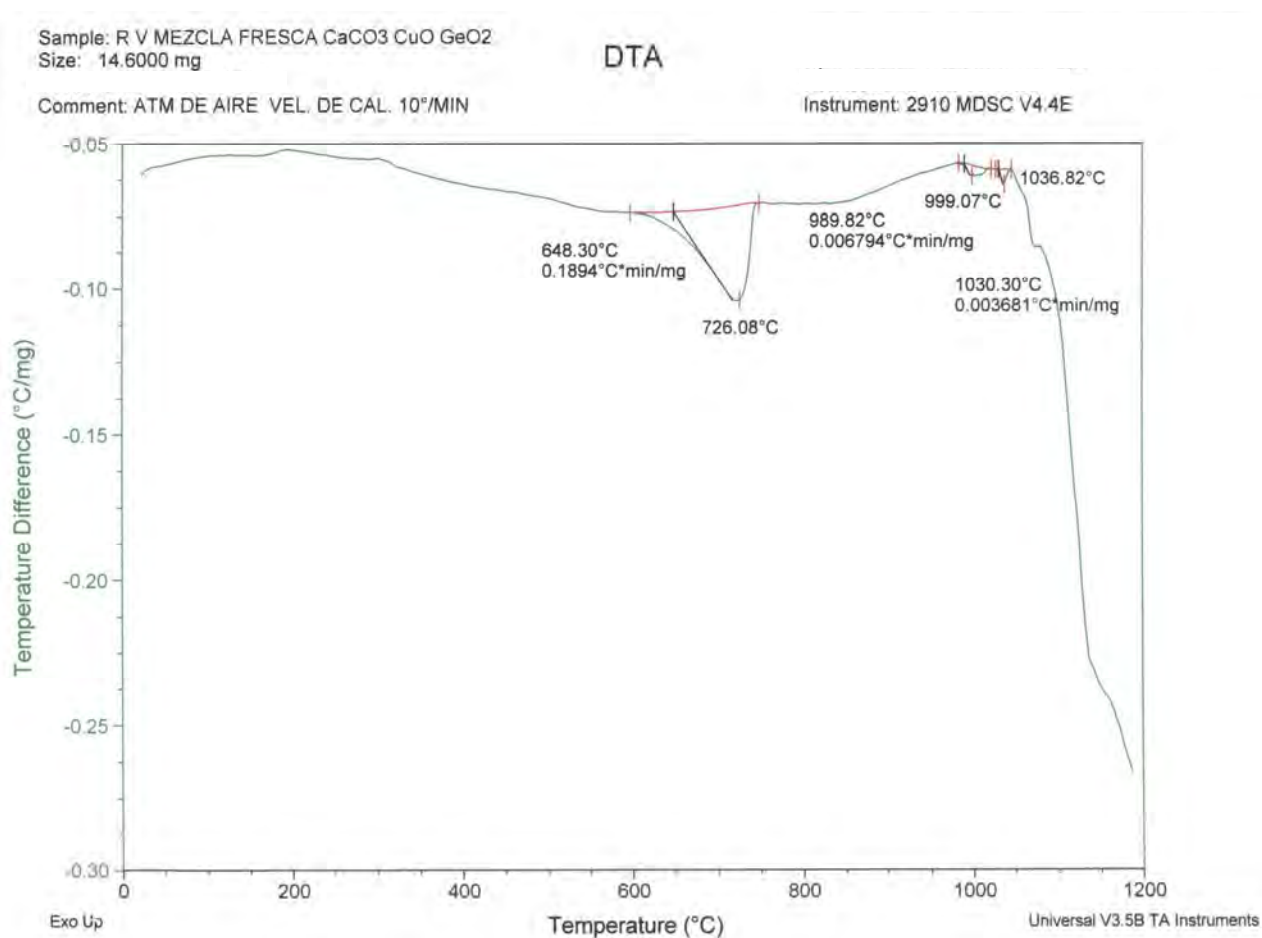


Fig. 5.11 DTA de la mezcla fresca de reacción para la formación del compuesto $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$

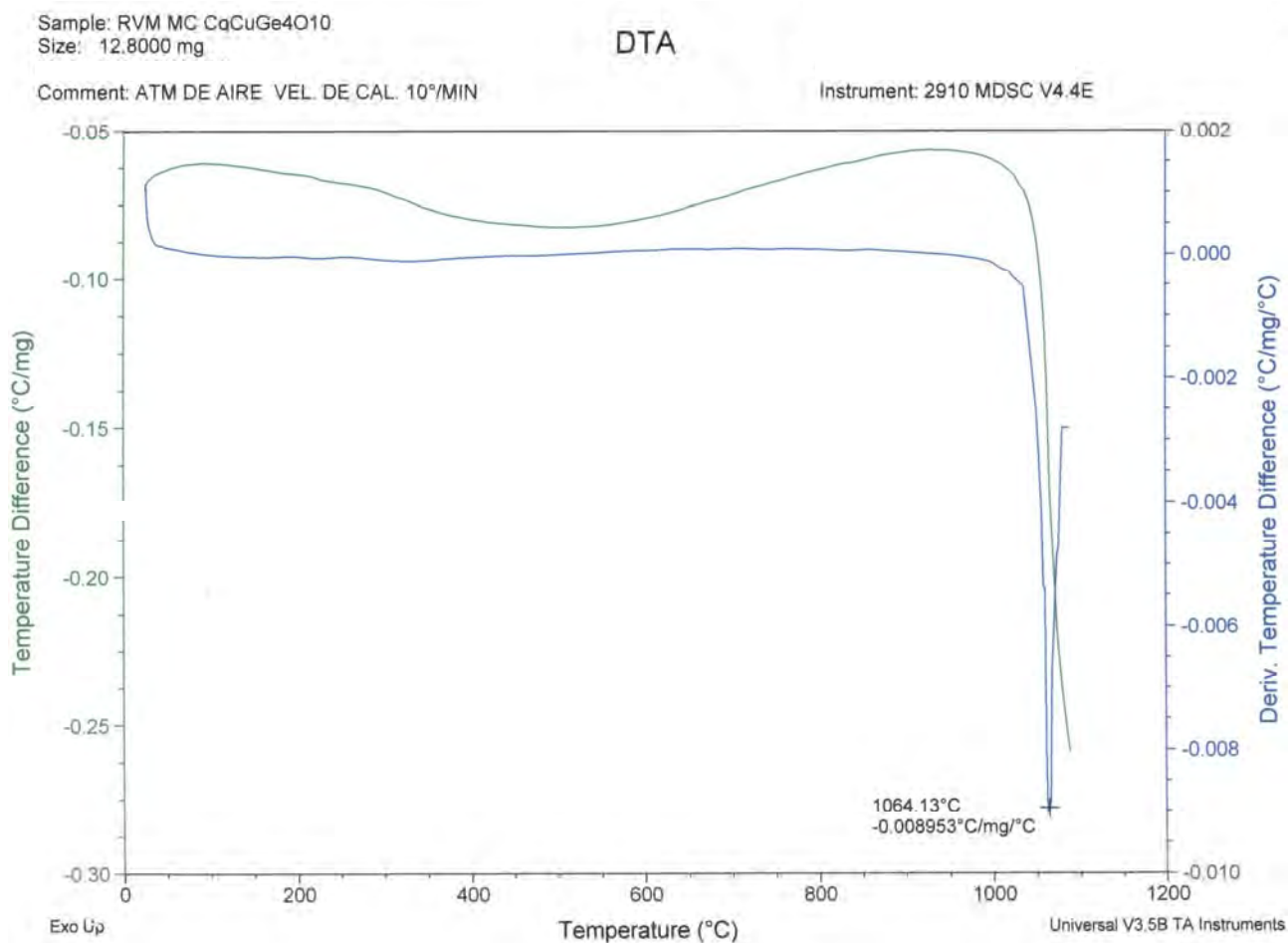
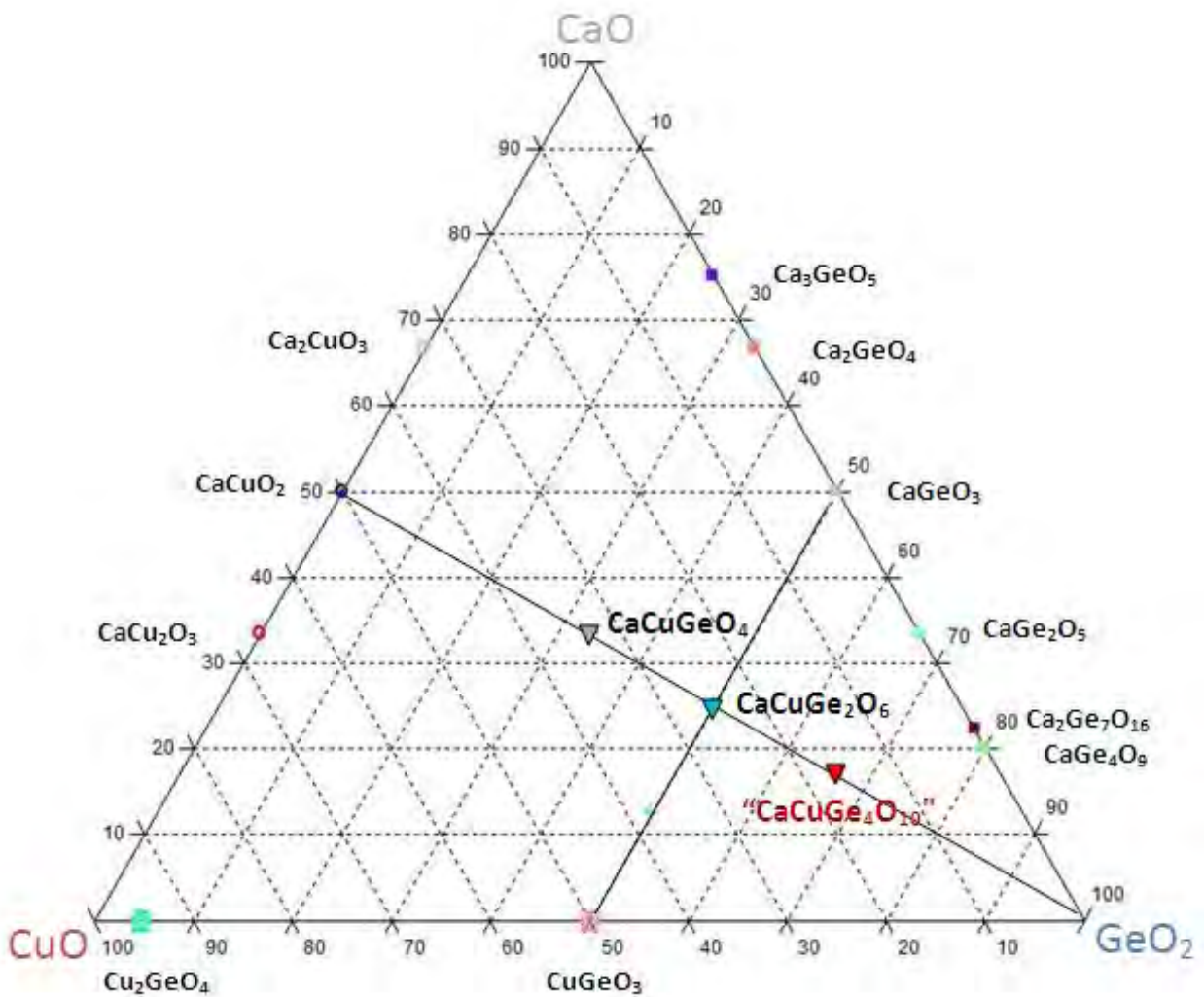


Fig. 5.11.1 DTA del compuesto CaCuGe₄O₁₀ donde se puede observar un punto de fusión bien definido (1064.13°C).

5.12 Elaboración del diagrama ternario "CaO-GeO₂-CuO"

Existen numerosos compuestos con los elementos Ca, Cu, Ge y O sintetizados por métodos hidrotermales, coprecipitación, etc pero en la construcción del triángulo se tomaron en cuenta sólo aquellas composiciones que fueron sintetizadas por el método cerámico según cada referencia bibliográfica.

En el diagrama ternario a 1000°C solo se encontraron los compuestos CaCuGe₄O₁₀ y CaCuGe₂O₆ en lo que sería la línea de unión binaria CaCuO₂ -GeO₂ y es en esta línea donde se ubicaría el compuesto de interés "CaCuGe₄O₁₀".



5.12.1 Sistema binario $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ – GeO_2

Debido al interés que plantea el encontrar un átomo de Cu^{2+} en coordinación cuadrado plana en el compuesto $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$; otro intento de síntesis para la obtención de $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$, se llevó a cabo buscando la sustitución de Si por Ge en la estructura de $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$.

La única referencia relacionada con la síntesis de $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$ que se encontró en la literatura (Indian Journal of Chemistry (1969) 7(3)269-71) se refiere a una síntesis a partir de soluciones de nitrato de calcio, nitrato de cobre, GeO_2 y de SiO_2 sintetizado a partir de la hidrólisis de SiCl_4 ; sólo prepararon dos composiciones de fórmula: $\text{CaCuGe}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{10}$ y $\text{CaCuGe}_{0.5}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}$, las cuales fueron caracterizadas por espectrometría de absorción; no se presentan los difractogramas de rayos X.

En este trabajo, siguiendo el método cerámico de síntesis, se investigó el sistema binario $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ – GeO_2 , Figura 5.12, en el cual se observa la formación de una solución sólida de fórmula general $\text{CaCuGe}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{10}$; $0 \leq x \leq 0.8$, Figuras 5.13 a 5.13.5; a la concentración de $x = 0.8$, persiste el patrón simple de máximos de difracción correspondiente al patrón del azul egipcio, con poco desplazamiento en las distancias interplanares y variaciones en la intensidad relativa de los picos. El color en esta composición es un azul menos intenso que el del azul egipcio.

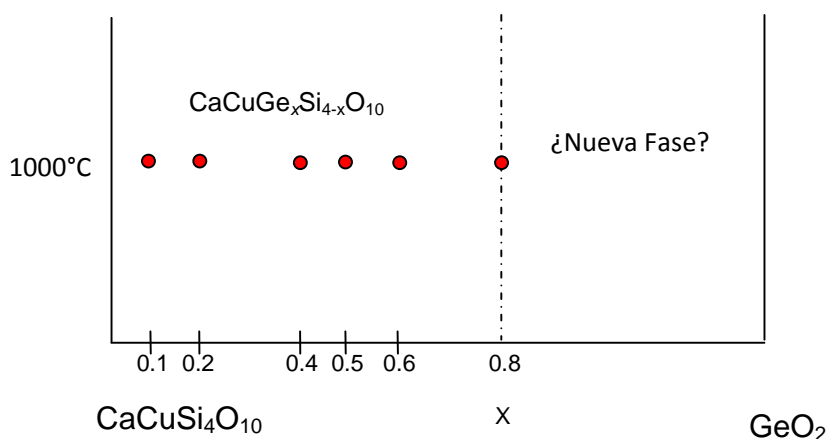
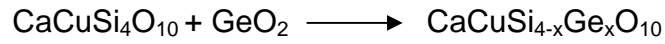


Fig 5.12 Sistema Binario $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ – GeO_2

5.13 Solución sólida $\text{CaCuSi}_{4-x}\text{Ge}_x\text{O}_{10}$

Con el propósito de investigar la formación del compuesto “CaCuGe₄O₁₀” por sustitución isomórfica de silicio por germanio se estudió la formación de la solución sólida CaCuSi_{4-x}Ge_xO₁₀ a partir del óxido CaCuSi₄O₁₀, según la ecuación:



donde X = 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8

A continuación se presentan los difractogramas correspondientes a cada solución

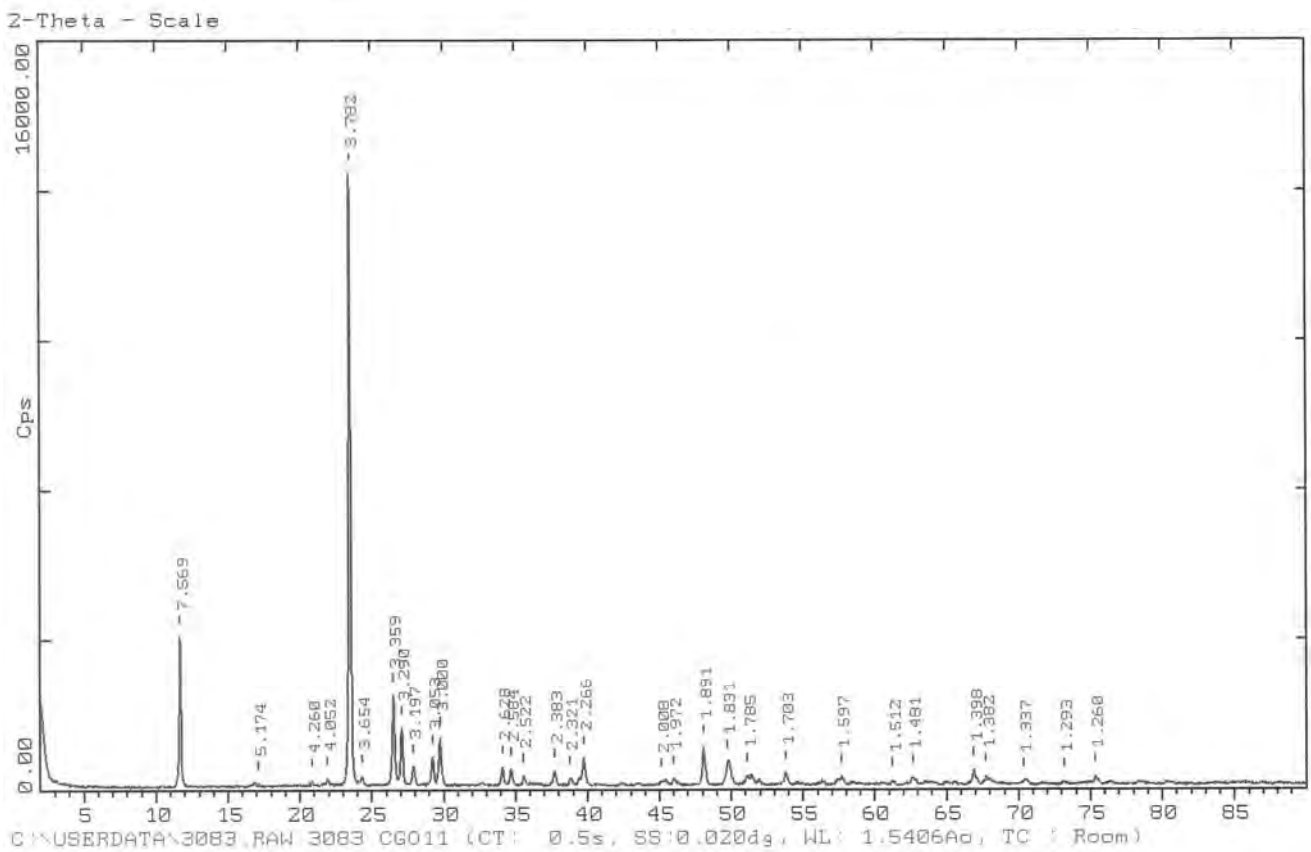


Fig 5.13 solución sólida de CaCuSi_{4-x}Ge_xO₁₀ con x=0.1

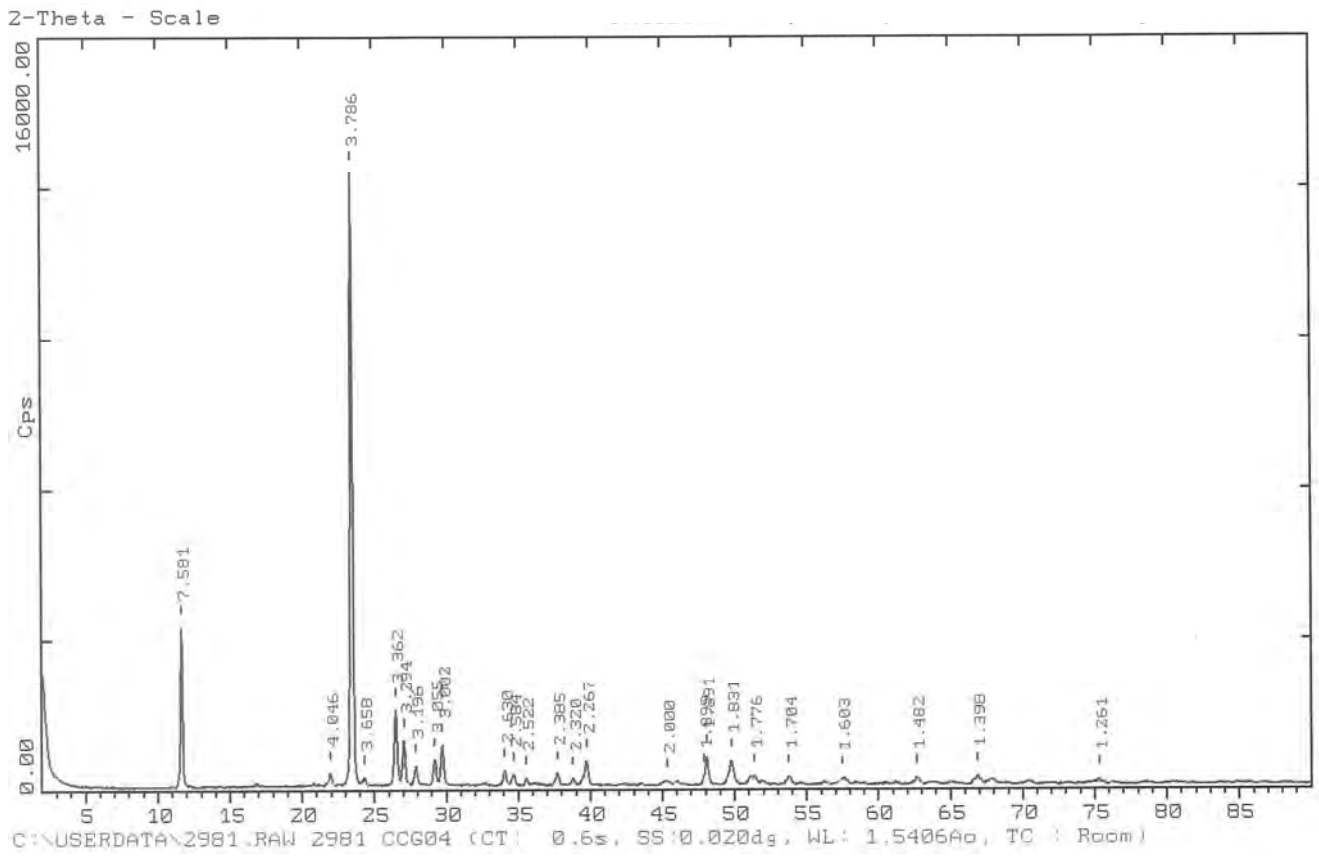


Fig 5.13.1 solución sólida de $\text{CaCuSi}_{4-x}\text{Ge}_x\text{O}_{10}$ con $x=0.2$

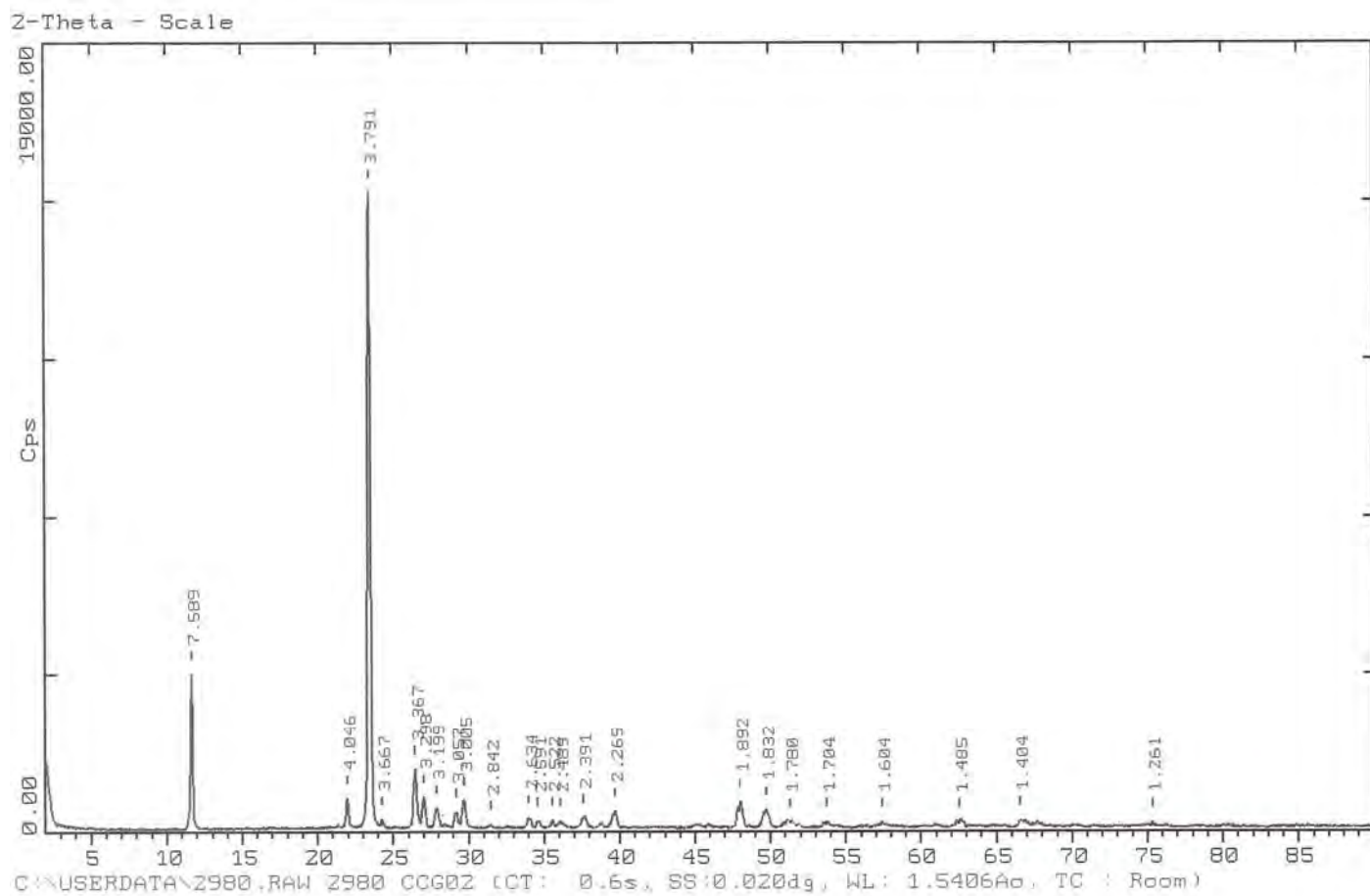


Fig 5.13.2 solución sólida de $\text{CaCuSi}_{4-x}\text{Ge}_x\text{O}_{10}$ con $x=0.4$

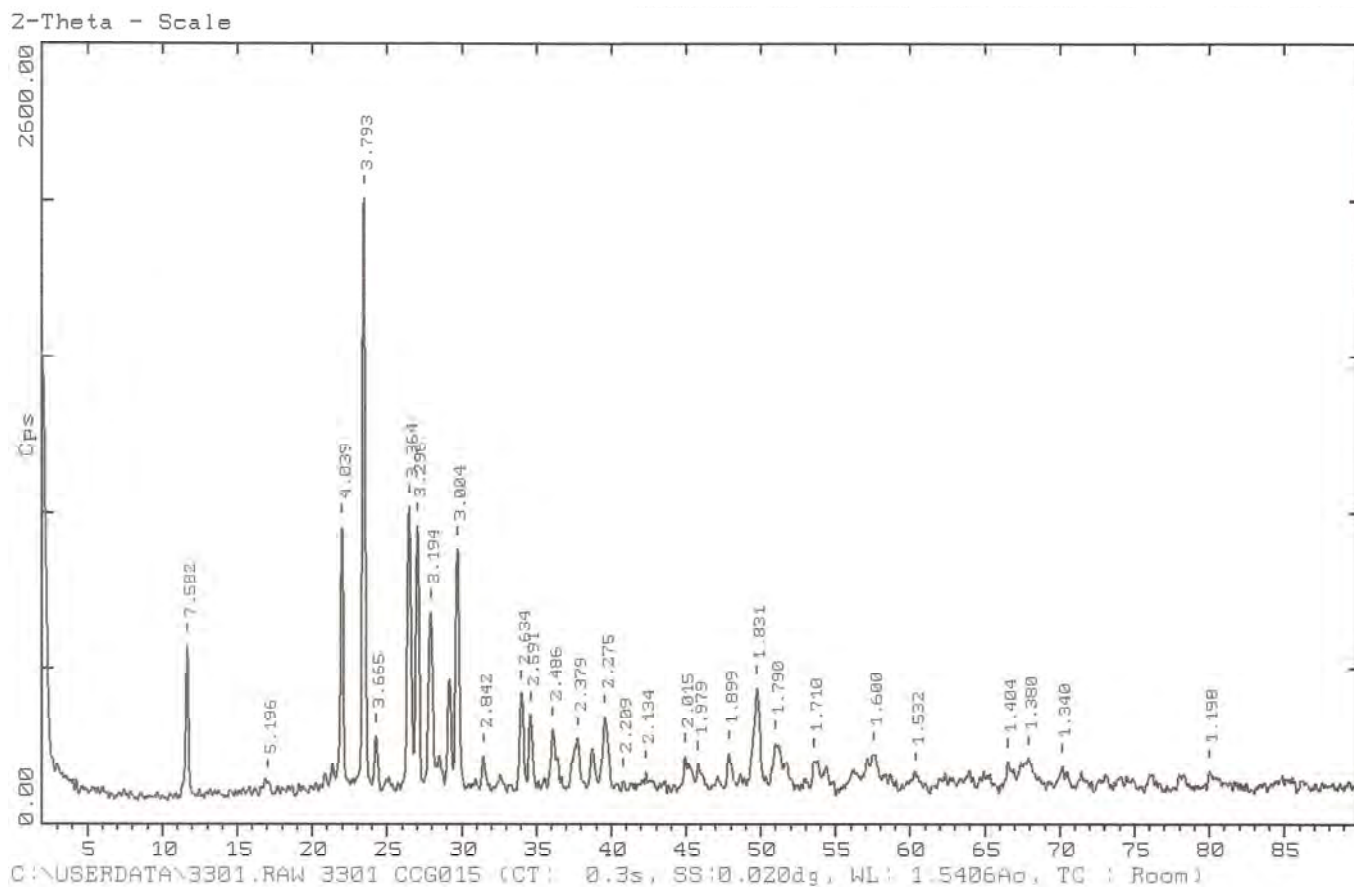


Fig 5.13.3 solución sólida de $\text{CaCuSi}_{4-x}\text{Ge}_x\text{O}_{10}$ con $x=0.5$

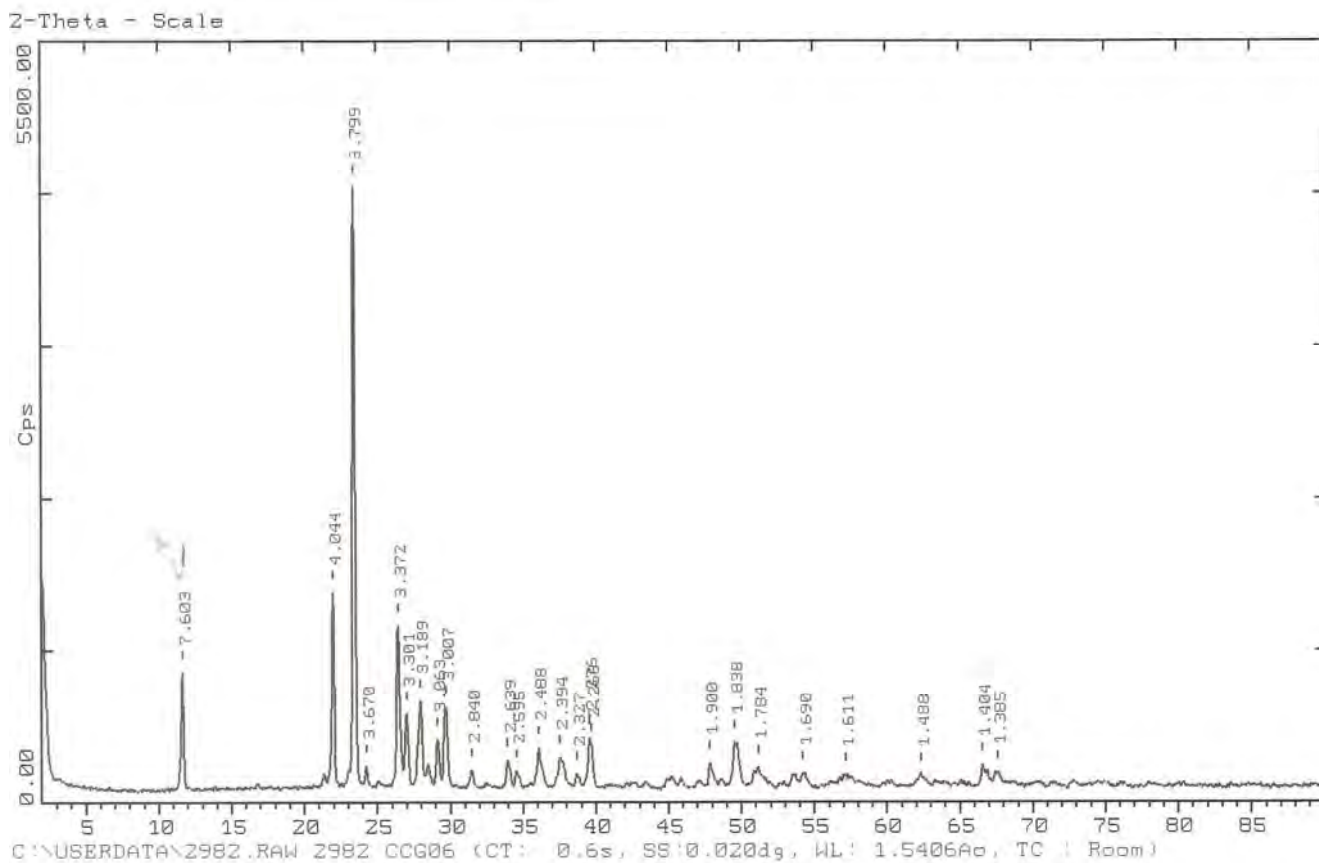


Fig 5.13.4 solución sólida de $\text{CaCuSi}_{4-x}\text{Ge}_x\text{O}_{10}$ con $x=0.6$

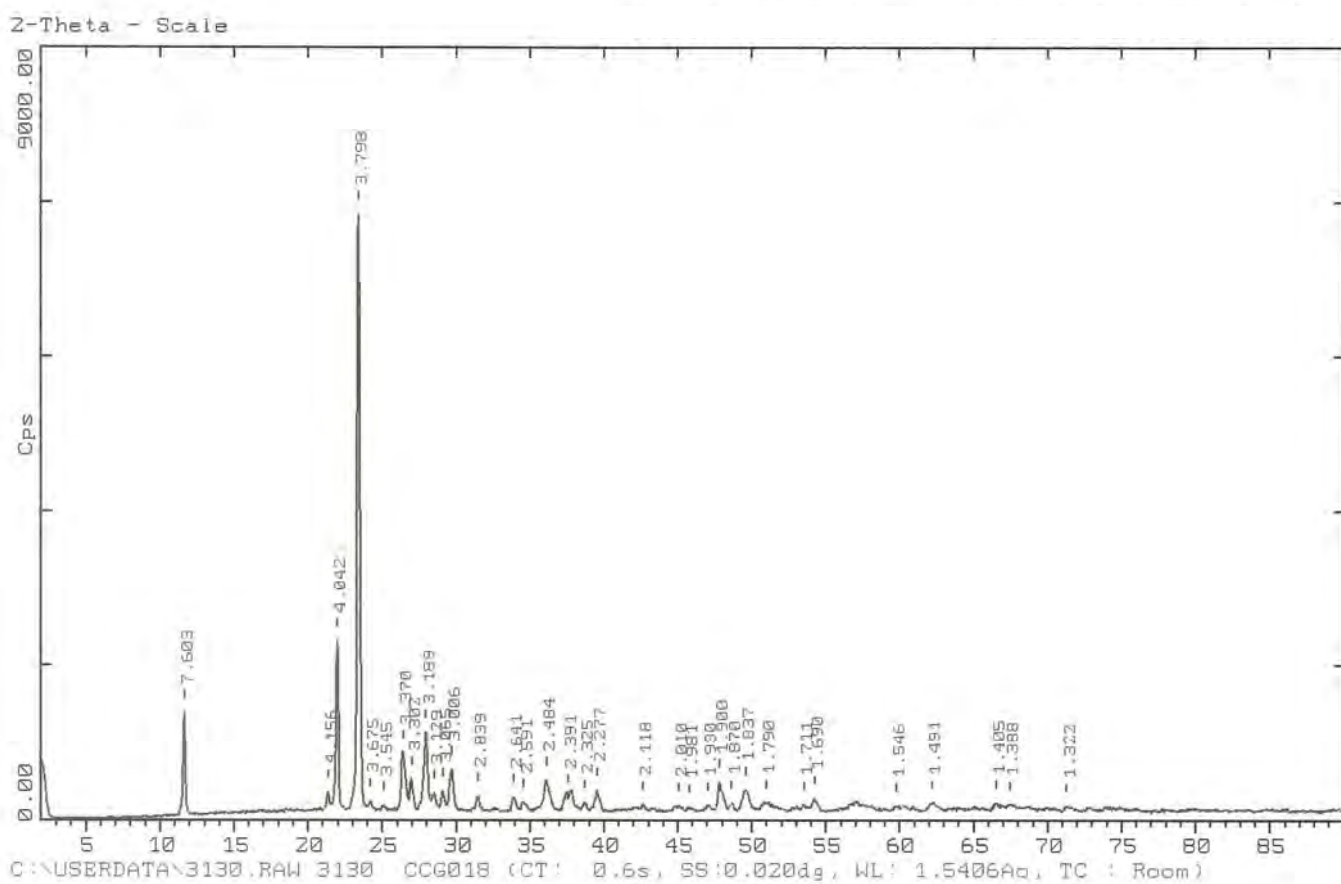


Fig 5.13.5 solución sólida de $\text{CaCuSi}_{4-x}\text{Ge}_x\text{O}_{10}$ con $x=0.8$

5.14 Aplicaciones como pigmento cerámico.

El compuesto obtenido se aplicó como pigmento cerámico en vidrio y bajo vidriado, a diferentes concentraciones, obteniéndose los siguientes colores.

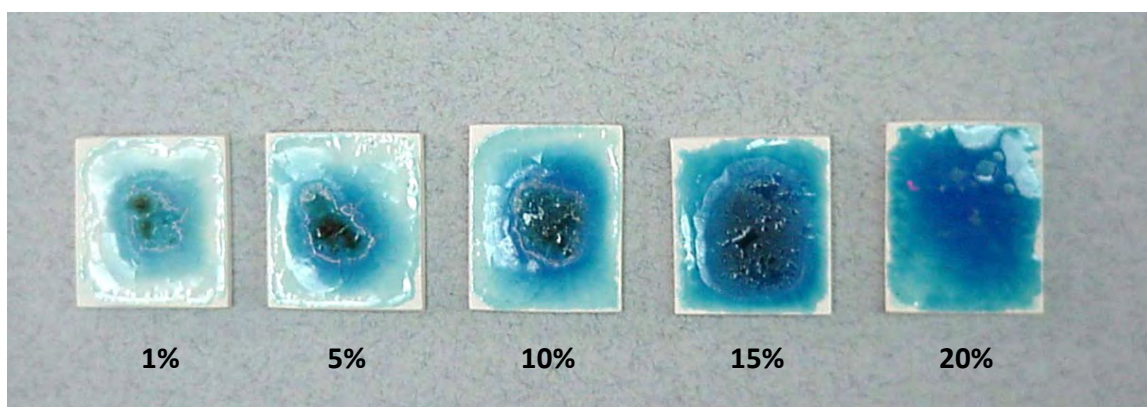


Fig 5.14. Vidrio pigmentado sobre pasta cerámica con el compuesto obtenido “CaCuGe₄O₁₀”, 1000°C/73h

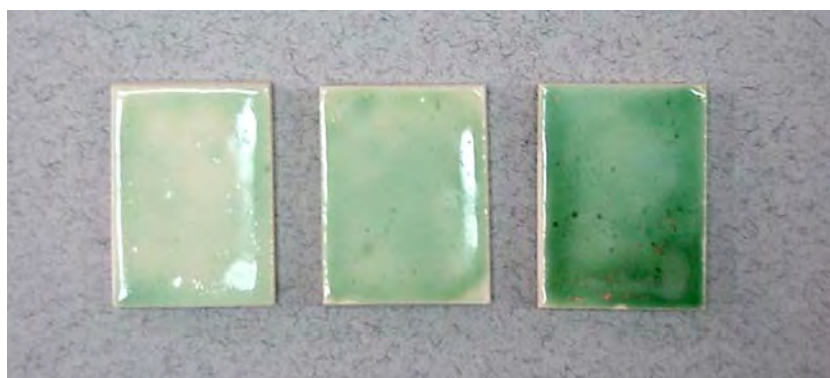


Fig 5.14.1 vidriado con el compuesto obtenido “CaCuGe₄O₁₀” 1050°C/18h

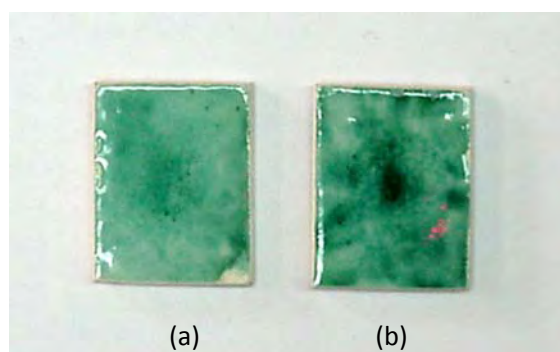


Fig 5.14.2 vidriado con el compuesto obtenido " $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$," usando (a) azúcar, (b) miel de abeja. A una concentración de pigmento del 20% en peso.

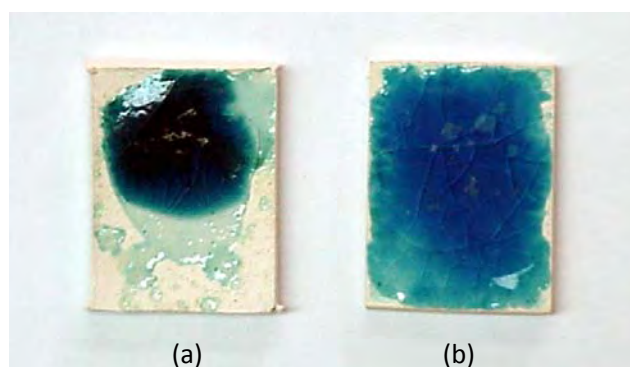


Fig 5.14.3 vidrio pigmentado con (a) con $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, (b) " $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$ ", al 20% en peso

Capítulo 6

Análisis de Resultados

Se encontraron las condiciones óptimas para sintetizar el azul egipcio logrando un compuesto con alta pureza que no necesitó ningún método físico o químico para su purificación. Al revisar la tarjeta PDF No 12-512 correspondiente al Azul Egipcio, reportada por Pabst, (Acta crystallogr. 12 -773 (1959)) no solo las distancias interplanares reportadas en la tarjeta corresponden con los picos del difractograma experimental, sino también todas las distancias calculadas en su artículo, por lo que se puede afirmar que este compuesto corresponde a $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ conocido también como Cuprovaita, con un sistema cristalino tetragonal, con parámetros de red: $a=b=7.30 \text{ \AA}$, $c=15.12 \text{ \AA}$.

El compuesto tiene un equilibrio reversible y manifiesta orientaciones preferenciales, como pigmento tuvo buenos resultados al aplicarse en vidrio, y vidriado en un cuerpo cerámico, las proporciones del pigmento en el vidrio son favorables hasta un 15%, más arriba de este porcentaje el vidrio pierde claridad y el color del vidrio ya no es azul

Para el compuesto " **$\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$** "

Se pudo obtener un compuesto termodinámicamente estable a 1000°C y el tiempo óptimo de reacción fue 73 horas, se trata posiblemente de un nuevo compuesto ya que vía DRX (método de polvos) no hay reportado en PDF hasta el año 2003 un compuesto con su patrón de rayos-X y por (MEB) se comprobó que es una fase homogénea y que corresponde a la estequiometría esperada **$\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$** , por EDS, ver la tabla 5.9, este nuevo óxido tiene color verde pálido.

Capítulo 7

Conclusiones

Se encontró que las condiciones óptimas para sintetizar el pigmento cerámico de fórmula $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, conocido como Azul Egipcio, son 1050°C por 3h, adicionalmente sirvió en la elaboración de la práctica “Síntesis del pigmento Azul Egipcio” para el programa de la asignatura de Química de Materiales, de la carrera de Química implantada en el año 2005.

De la colección de referencias bibliográficas revisadas de manera exhaustiva, se construyó un diagrama ternario condensado del sistema CaO-CuO-GeO_2 con la información completa de los 42 compuestos seleccionados y del cual se derivó un segundo diagrama ternario en la isoterma de aproximadamente 1000°C . No se encontró información de este diagrama en ninguna de las fuentes consultadas.

El resultado de la síntesis de $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$ por reacción química en estado sólido es el siguiente:

El producto de esta síntesis por descarbonatación a $700^\circ\text{C}/68\text{h}$ y tratamiento final de $1000^\circ\text{C}/73\text{h}$ es un polvo policristalino de color verde pálido, que al estudiarlo por Microscopía Electrónica de Barrido aparece como una fase pura; lo cual concuerda con el patrón de difracción electrónica realizado en el Microscopio Electrónico de Transmisión. Del análisis elemental por EDS se calculó la composición experimental $\text{Ca}_{0.9638}\text{Cu}_{1.1745}\text{Ge}_{3.9587}\text{O}_{9.5859}$, que se aproxima a la ideal de $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$. El punto de fusión que se determinó por Análisis Térmico Diferencial es definido y con un valor de 1064.13°C , lo cual podría indicar la presencia de una fase pura. En las pruebas como pigmento con la técnica de bajo vidriado se observó un color azul parecido al Azul Egipcio.

El difractograma obtenido por Difracción de Rayos X por el producto de síntesis en la estequiometría de $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$, presenta un conjunto de máximos de difracción por el cual existen dos formas de interpretar el patrón de difracción del compuesto $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$:

I.- en el cual se interpreta como una sola fase, y

II.- donde al comparar cual isomorfo le podía corresponder para hacer un refinamiento por el método de Rietveld, Se encontró la formación de una nueva solución sólida de fórmula general $\text{CaCuSi}_{4-x}\text{Ge}_x\text{O}_{10}$, en el intervalo $0 = x \leq 0.8$ mediante reacción química en estado sólido. Estos compuestos son estables se formaron a $1050^\circ\text{C}/3\text{h}$.

Con el propósito de verificar la sustitución isomorfa de $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+}$ se encontró que una mezcla de fases (CuGeO_3 , $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$, CaGe_2O_5) cubrió la mayor parte de las distancias interplanares, por lo que se tendría que hacer un refinamiento por el método de Rietveld para determinar si por este método es una mezcla de fases o es una fase pura, ya que conjuntando los resultados de MEB, DTA, MET, indican una sola fase.

Por lo que para determinar si se obtuvo el compuesto $\text{CaCuGe}_4\text{O}_{10}$ como fase pura, es necesario profundizar en el estudio.

Apéndice 1

Manual de microcolorímetro

Micro Color Labor-Station, Braive Instrument

1. conectar la unidad a C.A. 120V
2. presionar ON
3. presionar MESS
4. esperar a que la pila se cargue aproximadamente 2.5 horas

DATOS DE CALIBRACIÓN:

5. presionar ON
6. presionar START, en el display se observará
X 74.6
Y 79.5
Z 82.9
7. con la tecla [+] cambiar estos valores seleccionando uno por uno con la tecla ENTER (los valores X, Y, Z corresponden al color blanco utilizado como referencia)

CALIBRACIÓN CON NEGRO:

8. colocar la cabeza del dispositivo en su base sin ningún color
9. presionar CAL, en el display se observará dcal OK

CALIBRACIÓN CON EL ESTÁNDAR BLANCO:

10. posicionar la cabeza de medida sobre el estándar de color blanco
11. esperar a que el display muestre CAL
12. presionar CAL
13. en el display se observarán los valores de X, Y, Z que corresponden al estándar

MEDICIÓN DEL COLOR:

14. seleccionar el programa de medición
15. presionar PROGRAM hasta que aparezca en el display X,Y,Z

PROCEDIMIENTO CON MUESTRA:

16. Posicionar la cabeza de medida sobre la muestra, la muestra debe estar un contenedor con la superficie a medir totalmente lisa.
17. presionar MESS
18. los valores de la determinación se observarán en el display por aproximadamente 2 minutos
19. para realizar otra medición se debe esperar de 8 a 10 segundos

Bibliografía:

- Berger-Schaum A. "Practical Color Measurement" Ed. John Wiley & Sons.. (1994)
- Campanella Luigi, Tomassetti Mauro, Physico-chemical Analysis and Characterization of Ancient Roman Frescoes. Ann Chim (Rome), Sociedad Química Italiana, 90: 9-10, 525-543. (2000).
- Castellanos Román María. A. Cuaderno de Posgrado Facultad de Química. UNAM.
- DCMA, Classification an Chemical.
- Eppler, A. R. Zirconia based colors for ceramic glazes. Ceramic Bull. Vol.56. No. 22 (1977).
- Gelest Inc, A Survey of Properties and Chemistry, Arkles Barry, pag 262, 2nd edition. (1998).
- Greenwood. N. N and Earnshan, Chemistry of the elements, Pergamon Press U.K , (1990).
- Hannay N. B, Química del Estado Sólido. Ed. Alhambra. Madrid, (1971).
- Hughes E.M. y Pack J.M., Preparation and Structural Characterization of Alkaline Earth Sheet Silicates Containing Copper by Powder Neutron Diffraction, EXAFS and UV-visible Spectroscopy. Anales de Química int. Ed, Springer-Verlag Ibérica, 93: 233-236. (1997).

- Hummel A. F. Introduction to Phase Equilibria in Ceramic Systems. Marcel Dekker, U.S.A. (1984).
- Hutchings J. B. "Food Colour and Appearance" Ed. Blackie Academic & Professional. (1994).
- Lozano R. D. "El color y su medición" Ed. America Lee. (1978).
- Nicolini and Porta, Gazz. Chim. Italia, 100 923-30 (1970).
- Pabst. A ; Crystal structure of guillesspite $BaFeSi_4O_{10}$; Acta Crys 12 733 (1959).
- Patterson David, Pigments an introduction to he Physical Chemistry, Elsevier Publishing C Ltd, Barking Essex, England. (1967).
- Powder Diffraction File(PDF), Alphabetical Index, Inorganic Phases, set 1-49,International centre for diffraction data. Pennsylvania U.S.A.
- Ricceri Ricardo, Ardizzone Silvia; Ceramic pigments obtained by sol-gel techiques and by mechanochemical insertion of color centers in Al_2O_3 host matrix. J of the European Ceramic Society 22, 629-637. (2002).
- Smart Lesley, Moore Elaine. Química del Estado Sólido, Una Introducción. Addison Wesley Iberoamericana. Londres, Inglaterra. (1992).
- Solomon D.H. y Hawtrorne D.G., 1991, Chemistry of Pigments on Fillers, Krieger Publicaciones, Malabar Florida.
- Temple C. Patton, Pigment Handbook, I, II y III, Wiley Interscience Publicaciones, E.U.A. (1973).

- Vasuhiko Bito, Toshitada Sato, 2001, Secondary Nonaqueous-Electrolyte Battery Using Alloy Active Mass and Its Manufacture. Jpn. Koka, Tokio JP, p.p. 15 y 120. (2001).
- West. R Anthony. Solid State Chemistry and its Applications.. John Wiley and Sons, (1984).
- Wyszeccki G, W. S. Stiles. "Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae. Second Edition. Ed Wiley (1982).
- Yacaman José Miguel & Gasga Reyes José, , Microscopía electrónica, una visión del microcosmos Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Fondo de Cultura Económica. pag 25-28. (1998).
- www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v04n16/v4n16_2.pdf

Apéndice 2

“SÍNTESIS DEL PIGMENTO AZUL EGIPCIO”

M.A. Castellanos R., F. Sánchez R. y M. P. Gutiérrez A

PROBLEMA

Sintetizar el silicato $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, por el método cerámico.

REACTIVOS Y MATERIAL DE LABORATORIO

SUBSTANCIAS	MATERIAL	EQUIPO
CaCO_3	Vidrios de reloj	Balanza
CuO	Crisoles	Muflas
SiO_2	Lentes de protección, guantes y pinzas	
	Espátula	
	Mortero	

PROCEDIMIENTO

1. Pese las cantidades estequiométricas necesarias de los reactantes, para obtener 2g de $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$.
2. Mezcle y muele los constituyentes de la reacción utilizando unas gotas de acetona durante la molienda y una vez terminado el proceso deje evaporar completamente la acetona, vacíe la mezcla a un crisol y pese antes de llevarlo a la mufla.
3. Descarbonata la mezcla durante una hora a 650°C , deje enfriar y pese.
4. Muela el producto en frío y complete la reacción hasta 1050°C durante tres horas.
5. Envíe a difracción de rayos X para su caracterización, una muestra representativa del producto obtenido.
6. Utilice el Manual Alfabético y/o el de Hanawalt de Difracción de Rayos X, para identificar el producto de la reacción.

MEDIDAS DE SEGURIDAD: El procedimiento en la mufla deberá de realizarse con protección de guantes de asbesto, lentes de protección y cubriéndose con bata de algodón abrochada. Previamente deberá colocarse a un lado de la mufla un piso de ladrillo refractario.

CUESTIONARIO

- 1.- Anote la reacción que se lleva a cabo y realice los cálculos estequiométricos necesarios para obtener 2 g de $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$.
- 2.- ¿Por qué es necesario el primer tratamiento térmico a 650°C ? Calcule la pérdida de CO_2 y coteje con la pérdida experimental encontrada.
- 3.- Anote las condiciones, de temperatura y tiempo, reales a las cuales aparece por primera vez un color azul.
- 4.- ¿Por qué es interesante el pigmento azul egipcio?
- 5.- Anote tres aplicaciones importantes de este pigmento.