UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN
DE POLVOS NANOCRISTALINOS DE $BiVO_4$

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

ALEJANDRA ITZTANI CERVANTES MACÍAS

ASESORA: DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO

CUAUTITLAN IZCALLI ESTADO MEXICO 2011

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

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.

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

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

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

DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

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

Preparación y Caracterización de Polvos Nanocristalinos de $BiVO_4$.

Que presenta la pasante Alejandra Itztani Cervantes Macías

Con número de cuenta: 30275252-2 para obtener el título de:

Ingeniera Química.

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

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlan Izcalli, Mex. a 1 de abril de 2011

PRESIDENTE	Dr. Juan Manuel Aceves Hernández	
VOCAL	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	
SECRETARIO	Dr. José Franco Pérez Arévalo	
1er SUPLENTE	Dr. Ricardo Paramont Hernández García	
2º SUPLENTE	MC. Marina Lucía Morales Galicia	

DEDICATORIA

Este trabajo de tesis está dedicado a la memoria de la **Sra. Teresa Medrano Lumbreras**, mi abuelita, quién en vida me llenó de amor y de compañía, quién siempre tuvo fe ciega en mí y quien fue ejemplo de esfuerzo constante, de lucha por obtener aquello que se quiere y de fortaleza. Muchas gracias abuelita por todo lo que me enseñaste, por toda tu paciencia, comprensión, apoyo, cariño, por todo lo que significas para mí y porque eres parte fundamental de este sueño.

AGRADECIMIENTOS

A DIOS

Por guiarme siempre en el camino de la vida, por todas las enseñanzas que me ha dejado de las experiencias vividas, porque nunca nos ha dejado y porque sin él simplemente nada sería posible.

A MI MADRE

Quien ha sido la gran constante de mi vida, gracias mamá por todo tu apoyo y por todo tu cariño, porque has sido un ejemplo de lucha y fortaleza, por todos los sacrificios que has hecho por mí y porque dentro de todo lo que hemos vivido, me has dado siempre la posibilidad de brillar. Te quiero mucho.

A MI TÍA SOCORRO

Quien siempre me ha apoyado ya me ha contagiado de su alegría, me ha dado consejos y me ha escuchado, a quien quiero mucho, y admiro.

A LA NINA

Por apoyarme, y preocuparse siempre por mí y ser parte importante de este proyecto y de mi vida.

A MIS TÍOS MANUEL, JESÚS Y MOISÉS

Porque pese a las situaciones vividas me han apoyado y porque siempre serán parte importante de mi vida.

A NORMAN

Por toda su paciencia y su amor, gracias por caminar siempre a mi lado y porque siempre has estado conmigo en las buenas y en las malas, y por todos los momentos que hemos vivido juntos.

A LA FAM. RODRÍGUEZ PÉREZ

Lulú, José Luis, Cinthya e Isaac, por todo el apoyo y el cariño que he recibido de todos ustedes.

A MIS AMIGAS quien más que amigas han sido mis hermanas:

ANDY Por todo tu apoyo y por todas las cosas que vivimos desde la infancia.

BRENDA Por escucharme siempre, por ser mi IT Supporter 24/7 y por ser una amiga excelente.

FERNANDA Por todo el apoyo y los consejos.

ADRIANA Porque pese a la distancia siempre me has apoyado y escuchado.

A LA SEÑORA ADELA NORIEGA

Quien me abrió el camino de mi educación y por quien pude conocer a mis amigas y maestros excelentes.

A LA MAESTRA ESPERANZA JAIMES

Gracias a ella, quién me dio la oportunidad de terminar mi educación en la mejor escuela el IBRK.

AL IBRK

Porque fue la parte fundamental de mi educación, de donde saque sólo cosas buenas y herramientas sólidas para enfrentar los retos de la vida, el lugar donde conocí excelentes personas y maestros.

PROF. MOY RIVAS

Porque siempre ha sido un amigo que nos ha guiado y enseñado.

PROF. ROGELIO LÓPEZ

Gracias por los conocimientos que comparte conmigo, por los momentos que dedico para mi aprendizaje, porque gracias a usted soy una persona que lucha por salir adelante. Por todo el apoyo y los consejos que me ha dado.

PROFA. LULÚ RODRÍGUEZ

A quien admiro y quien me ha enseñado a luchar por lo que quiero y no darme nunca por vencida.

A MARÍA

Porque me ha enseñado que las mejores satisfacciones de la vida, no son cosas materiales.

A MIGUEL

El amigo que me ha guiado y aconsejado a lo largo de esta vida, y quien siempre ha tenido para mí un consejo que me ha ayudado a seguir adelante y ha estado presente siempre en las buenas y en las malas.

A DOMINGO

El amigo que siempre me ha ayudado a superar cosas difíciles y me ha guiado en este camino.

A LOS AUSENTES

Porque gracias a su ausencia, pude crecer como persona.

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Por la educación profesional que me brindó.

A MIS COMPAÑEROS DE GENERACIÓN

Gracias a todos por su apoyo y por el camino que recorrimos juntos, en especial le agradezco a Heberth, Jorge Luis, Mario, Monse, Yessica, Daniel, Izamara, Mandy, Magda, Fernando, Ivette, Adriana, Felipe, Ross, Osh.

A MIS SINODALES

A todos los miembros del jurado

Dra. Ana Leticia Fernández

Dr. José Franco Pérez

Dr. Juan Manuel Aceves

Dr. Ricardo Paramont Hernández

MC. Marina Lucía Morales

Por el tiempo dedicado a este trabajo y por enriquecerlo con sus observaiones.

En especial:

A la Dra. Ana Fernández directora de la tesis, por el tiempo,paciencia, apoyo y dedicación que le brindó a mi trabajo.

Al Dr. Franco Pérez, por su paciencia, dedicación y enseñanzas.

Al Proyecto **PAPIME PE100509**, porque gracias a este se presentaron los resultados del presente trabajo de investigación en el 1st International Congress of Instrumentation and Applied Science celebrado en Cancún Quintana Roo en Octubre del año 2010.

Página

Índice……..1

Objetivos…….4

Introducción……5

Capítulo I

1.0 Pigmentos Cerámicos……..….….7

1.1 Clasificación de los pigmentos cerámicos…….…….8

1.2 Pigmentos de Bismuto……..….10

1.2.1 Aspectos históricos y económicos…….…….……...…….11

1.2.2 Propiedades……...…….....12

1.2.3 Estructura cristalina…….…..…..14

1.2.4 Descripción estructural…….……...15

1.3 Producción general de los pigmentos cerámicos…….…….….17

1.4 Métodos de preparación de $BiVO_4$.....20

1.4.1 Reacción en estado sólido……..….….23

1.4.2 Reacción de precipitación en medio acuoso……..…...23

1.5 Usos del $BiVO_4$.....25

1.6 Configuración electrónica, descripción estructural y color del pigmento $BiVO_4$…..…25

1.7 Técnicas de Caracterización……...…30

1.7.1Cuantificación del fotocromismo…….....32

1.7.2 CIE (Comisión Internacional en Iluminación)……..….....32

1.7.3 El diagrama de cromaticidad ……..……34

1.7.4 Efecto fotocrómico……38

1.7.5 Difracción de rayos - X…….…….38

1.7.6 El método de polvos…….....40

1.7.7 Identificación de fases……...……41

1.7.8 Ley de Bragg……...….…..43

1.7.9 Espectroscopia de UV-Visible……...…….45

1.7.10 Espectroscopia Raman……..47

1.7.11 Microscopia electrónica de barrido…….….51

1.7.12 Microscopia electrónica de transmisión de alta definición……..…....52

Capítulo II

2.0 Nanociencia…….……..…55

2.1 Antecedentes de la Nanotecnología…….…….….….….55

2.2 Materiales nanoestructurados…….…….…….57

2.2.1 Aplicaciones…….....59

2.3 Método en general para preparar nanopartículas……..……...60

2.4 Método para preparar nanopartículas de $BiVO_4$.....60

2.5 Preparación por el método de solución de precipitación en medio acuoso…..…61

Capítulo III

3.0Síntesis……...……...63

3.1 Cálculos…….....64

3.2 Equipo empleado…….....……67

Capítulo IV

4.0 Difracción de rayos - X…….....69

4.1 Espectroscopia Raman……..77

4.2 Espectroscopia de absorción de UV-Visible……....80

4.3 Efecto foto crómico…….….....…82

4.4 Cuantificación del fotocromismo: CIE L*a*b*……86

4.5 Microscopia electrónica de barrido……...…88

4.6 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución…….…….….…89

Conclusiones……..….91

Apéndice…….....…93

Bibliografía…….……94

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar las dos fases cristalinas nanoestructuradas, TETRAGONAL Y MONOCLÍNICA, del vanadato de bismuto ($BiVO_4$) por medio de dos rutas de síntesis, reacción de precipitación en medio acuoso y reacción en estado sólido, y estudiar el efecto fotocrómico de ambas fases cristalinas, para determinar cuál de ellas muestra una mayor resistencia a la luz solar.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar el $BiVO_4$ mediante una reacción de precipitación, en medio acuoso, utilizando como precursores $Bi(NO_3)_3$ y $NaVO_3$.
- Sintetizar el $BiVO_4$ por medio de una reacción en estado sólido partiendo de: Bi_2O_3 y V_2O_5.
- Aplicar tratamientos térmicos a los productos obtenidos por medio de estas dos rutas de síntesis y determinar las temperaturas en las cuales se presentan las transiciones de fase.
- Observar el efecto fotocrómico que presentan las muestras al ser expuestas a la luz solar, por medio de espectros de absorción electrónica en UV- Visible.
- Determinar las fases cristalinas obtenidas mediante las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopia RAMAN.
- Determinar mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) la morfología que presentan las partículas obtenidas.
- Determinar el tamaño de partícula obtenido tanto por la técnica de microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM) como por la técnica de difracción de rayos utilizando la ecuación de Scherrer.

INTRODUCCIÓN

Los pigmentos inorgánicos en general, muestran estabilidad térmica por arriba de los 1000ºC, se usan en pinturas, tintas impresoras, plásticos, cerámica, vidrio, así como en recubrimientos cerámicos.

Sin embargo, muchos de los pigmentos inorgánicos contienen metales que contaminan el medio ambiente y pueden afectar la salud humana. Por ejemplo, la mayoría de los pigmentos amarillos contienen compuestos tóxicos tales como: $PbCrO_4$, CdS, HgI_2, HgS.

Por décadas, el $PbCrO_4$ fue uno de los pigmentos amarillos más ampliamente utilizado, pero debido a la alta toxicidad que presentan tanto el plomo como el cromato, se ha reducido significativamente su uso. Es por esto, que se han elaborado pigmentos amarillos a base de vanadato de bismuto ($BiVO_4$), que son pigmentos amarillos potenciales sustitutos de los mencionados anteriormente, sin embargo, las propiedades mostradas por este compuesto, hacen pensar en su aplicación directa como pigmento cerámico.

El vanadato de bismuto ($BiVO_4$) muestra propiedades físicas y químicas únicas, es un material semiconductor, ferroelástico, opto-acústico, se usa como catalizador en la conversión de etil benceno a estireno, y actualmente se estudian sus propiedades fotocatalíticas. La intensidad de su color depende de varios factores incluyendo la composición de la fase, el tamaño de partícula y su morfología.

El $BiVO_4$ presenta dos polimorfos, la estructura tetragonal, que absorbe en la región ultra violeta y la estructura monoclínica, que absorbe en la región visible.

La fase tetragonal del $BiVO_4$ se caracteriza por ser un pigmento de color amarillo claro que se obtiene a partir de una reacción de precipitación en medio acuoso y que no muestra gran resistencia a la luz solar, ya que éste cambia de color de amarillo claro a amarillo verdoso.

La fase monoclínica del $BiVO_4$ se caracteriza como un pigmento amarillo que tampoco muestra gran resistencia a la luz solar, es decir, cuando los productos coloreados con este pigmento se exponen a la luz solar, muestran decoloración.

En este trabajo de tesis se sintetizaron las fases tetragonal y monoclínica del $BiVO_4$ en forma nanoestructurada, estudiándose el efecto fotocrómico que presentan, así como los colores obtenidos de estos pigmentos. Los métodos de síntesis utilizados fueron dos, el primero una reacción de precipitación en medio acuoso a partir de $NaVO_4$ y $Bi(NO_3)_3$ y, el segundo, una reacción en estado sólido a partir de $Bi_2O_{3(s)}$ y $V_2O_{5\ (s)}$.

Las técnicas utilizadas para caracterizar los sólidos sintetizados fueron: difracción de rayos X (método de polvos), espectroscopía de dispersión Raman, espectroscopía de absorción de UV-Visible (método de reflectancia difusa), determinación de las propiedades del color (método CIE), microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión de alta resolución (HRTEM)[1].

ANTECEDENTES

1.0 PIGMENTOS CERAMICOS

Pigmentos

La palabra "pigmento" proviene del Latín ***pigmentum*** y originalmente denotaba a la materia colorida, sin embargo, este término se extendió para indicar coloración en decoración. En la edad media tardía, la palabra fue también utilizada para toda clase de extractos de plantas y vegetales.

El significado moderno de pigmento proviene del siglo XX conforme a estándares aceptados, y éste es el siguiente: Es una sustancia que consiste en pequeñas partículas que son prácticamente insolubles en el medio al que se aplican y se utilizan tomando en cuenta sus propiedades protectoras, de coloración y magnéticas. Ambos, pigmentos y colorantes se incluyen en el término general de "materiales colorantes", que denota a todos los materiales utilizados por sus propiedades de coloración.

La característica que distingue a los pigmentos de los colorantes orgánicos solubles, es su baja solubilidad en solventes y aglutinados.

Los pigmentos pueden estar caracterizados por su composición química o por sus propiedades tecnológicas u ópticas [2].

Pigmentos Cerámicos

Los pigmentos cerámicos son compuestos inorgánicos coloridos, obtenidos de la mezcla y calcinación de óxidos a temperaturas de 800 a 1300 ºC y que son insolubles en ácidos y bases.

Las principales características de un pigmento cerámico son:

- Estabilidad química a altas temperaturas.
- Estabilidad química en presencia de ácidos y bases.

Las principales propiedades de un pigmento cerámico son:

1- **Propiedades físicas y químicas en general:** Composición química, humedad, contenido en sales, contenido de materia soluble en agua o ácido, tamaño de partícula, densidad y dureza.

2- **Propiedades de estabilidad:** Resistencia a la luz, al calor, al medio ambiente, a agentes químicos, propiedades anticorrosivas, retención del brillo.

3- **Comportamiento en aglutinantes:** Interacción con las propiedades del aglutinante, dispersabilidad, propiedades especiales en ciertos aglutinantes, compatibilidad y efecto solidificante.

1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS PIGMENTOS CERÁMICOS.

Los pigmentos cerámicos se pueden clasificar conforme al color que presentan, como se puede ver en la tabla 1.1 y a las fases cristalinas encontradas.

Término	Definición
Pigmentos blancos	El efecto óptico es causado por la dispersión ligera no selectiva (los ejemplos: dióxido de titanio TiO_2 y Oxido de Zinc ZnO)
Pigmentos Coloridos	El efecto óptico es causado por la absorción de la luz en la región del visible. (Los ejemplos: los pigmentos rojos y amarillos de óxido de cadmio, los pigmentos del azul de ultramar, el amarillo de cromo, el azul cobalto).
Pigmentos Negros	El efecto óptico es causado por la absorción ligera no selectiva (ejemplo: pigmento del negro de carbón, óxido de fierro negro)
Pigmentos del lustre	El efecto óptico es causado por la reflexión.
Pigmentos del efecto del metal	La reflexión regular ocurre en las plaquetas principalmente planas y paralelas del pigmento (ejemplo: escamas del aluminio)
Pigmentos de Nacreous	La reflexión regular ocurre en las plaquetas paralelas altamente refractivas del pigmento (ejemplo: dióxido titanio en la mica)
Pigmentos de interferencia	El efecto óptico de los pigmentos coloridos del lustre es causado principalmente por el fenómeno de interferencia (ejemplo: óxido del hierro en la mica)
Pigmentos luminiscentes	El efecto óptico es causado por la capacidad de absorber la radiación y de emitirla como luz de una longitud de onda más larga.
Pigmentos fluorescentes	La luz de una longitud de onda más larga se emite después de la excitación sin retraso (ejemplo: sulfuro plata-dopado de zinc)

Tabla 1.1 Clasificación de los pigmentos cerámicos

Las estructuras (o fases) cristalinas que presentan los pigmentos generalmente son del tipo:

1. Cúbica
2. Tetragonal
3. Rómbica
4. Hexagonal
5. Monoclínica

Pigmentos amarillos Comerciales:

Índice de Color	Constituyentes Químicos	Estructura	CAS-No.	Colores
Pigmento amarillo 53	Ni(II), Sb(V), Ti(IV)	Rutilo	8007-18-9	Verde con matiz amarillo
Pigmento amarillo 162	Cr(III), Nb(V),Ti(IV)	Rutilo	68611-42-7	Matiz Ocre
Pigmento amarillo 164	Mn(II), Sb(V), Ti(IV)	Rutilo	68412-38-4	Café -amarillo
Pigmento amarillo 119	Zn(II), Fe(II,III)	Espinela	68187-51-9	Ocre- café

Tabla 1.2 Amarillos comerciales

Debido a la toxicidad que presentan los iones metálicos de estos pigmentos, se desarrolló el vanadato de bismuto ($BiVO_4$) como una alternativa para obtener pigmentos amarillos con elementos menos tóxicos [3].

1.2 PIGMENTOS DE BISMUTO

La introducción en 1985 al mercado de pigmentos de la gama del amarillo verdoso con base $BiVO_4$, representaba una cierta clase de pigmentos con propiedades de color interesantes, estos pertenecen al grupo de la familia de pigmentos inorgánicos de la gama de los amarillos (ej. Amarillo fierro, amarillo cromo, amarillo cadmio, amarillo níquel-titanio y amarillo cromo-titanio). En particular, estos sustituyen al pigmento amarillo verdoso de cromato de plomo y de sulfuro de cadmio.

La producción actual de los pigmentos a base de vanadato de bismuto se estima en alrededor de 1200 toneladas por año y sigue en constante aumento.

1.2.1 Aspectos históricos y económicos

El vanadato de bismuto se encuentra en la naturaleza en forma de un mineral marrón conocido como pucherita (ortorrómbico). Sin embargo, estos depósitos no tienen importancia práctica en la industria de los pigmentos debido a que la estructura cristalina presenta temperaturas de fusión menores a 900°C.

Su síntesis fue reportada primeramente en 1924 como patente para usos farmacéuticos. El desarrollo de los pigmentos con base en $BiVO_4$ comenzó a mitad de la década de los años 70. En 1976, Du-Pont describe la preparación y las propiedades del vanadato de bismuto monoclínico como "amarillo claro (rosa de primavera o primavera) brillante". La compañía Montedison desarrolló numerosas combinaciones de pigmentos con base en vanadato de bismuto, sin embargo, el $BiVO_4$ únicamente fue empleado como base de estos pigmentos.

Los pigmentos que contienen otras fases aparte de $BiVO_4$ ej. Bi_2XO_6 (X = Mo ò W) fueron reportados por la compañía BASF y se convirtieron en los primeros productos a nivel comercial, registrados bajo el nombre de Amarillo Sicopal L 1110. Desde entonces, las compañías Bayer, Ciba-

Geigy y BASF, entre otras, han publicado diferentes métodos para la manufactura de los pigmentos basados en $BiVO_4$ [4].

Los siguientes proveedores ofrecen pigmentos con base de $BiVO_4$ para los mercados de pinturas y plásticos:

- BASF AG.
- Ciba SC.
- Gebroeders Cappelle N.V.
- Bruchsaler Farbenfabrik GmbH.

Las compañías BASF y Cappelle ofrecen, además, pigmentos rojizos a base de $BiVO_4$ en su gama de productos. Para 1999 el consumo mundial de los pigmentos a base de $BiVO_4$ se estimó en alrededor de 500-750 toneladas [5].

1.2.2 Propiedades

Todos los pigmentos comerciales de $BiVO_4$ tienen su base en vanadato de bismuto puro con estructura monoclínica o tetragonal. Las propiedades más importantes de todos estos pigmentos son:

- Excelente brillo en la sombra.
- Muy buen poder de recubrimiento.
- Alto poder colorante.
- Muy buena resistencia (solidez).
- Alta resistencia química.
- Fácil dispersión.
- Amigable al medio ambiente.

El pigmento $BiVO_4$ es de tonalidad verde-amarilla. Cuando se compara con otros pigmentos inorgánicos amarillos éste tiene más similitud al amarillo cadmio y al amarillo cromo en sus propiedades del color, como se muestra en la figura 1.1.

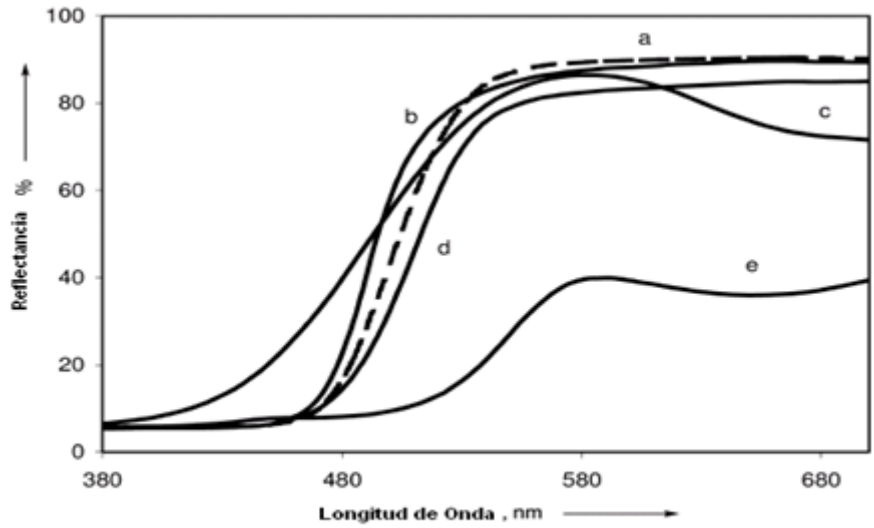


Fig.1.1 Curvas de reflectancia de pigmentos inorganicos amarillos a) $BiVO_4$, b) CdS, c) $(Ti,Ni,Sb)O_2$, d) $PbCrO_4$–$PbSO_4$, e) FeOOH.

450 nm y tiene un color considerablemente más alto que el amarillo hierro y el amarillo níquel-titanio. Tiene muy buena resistencia al medio ambiente en combinación con TiO_2 [6].

Las propiedades generales del pigmento son:

Matiz (medio alquídico[1] /sistema de melanina[2]):

Ángulo de matiz	H ° (HGD, grado hue CIELab	93.8
Saturación	C* *ab* (CIELab)	95.4
Luminosidad	L* (CIELab)	87.1
Capacidad de recubrimiento	a 42.5% por peso en película seca aprox.	70 ìm sobre negro/blanco
Resistencia al medio ambiente	(DIN 54002) alquídico /sistema de melamina	
Sombreado		4–5
Mezclado con TiO_2		1:11 4–5

Resistencia química en películas reticuladas:

[1] Empleado como agente formador de película y reduce el tiempo de secado a la mitad.
[2] Se utiliza para lograr la fijación del pigmento.

Ácido	5 (2% HCl)
Alcalino	5 (2% NaOH)

Estabilidad térmica: 1000 °C

1.2.3 Estructuras Cristalinas

Las estructuras cristalinas que se pueden observar del pigmento $BiVO_4$ son las siguientes:

1) La pucherita, con estructura ortorrómbica.
2) La dreyerita con estructura tetragonal.
3) La clinovisbanita con estructura monoclínica [7].

A continuación la tabla 1.3 muestra algunas propiedades cristalográficas de los sistemas ortorrómbico, tetragonal y monoclínico

Tabla 1.3 sistemas

SISTEMA	LONGITUDES AXIALES Y ANGULOS	REDES DE BRAVAIS	SIMBOLO DE RED
ORTOROMBICO	$\alpha = \beta = \delta = 90°$	Simple	P
		Centrado en cuerpo	I
		Centrado en las bases	C
		Centrado en caras	F
TETRAGONALL	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \delta = 90°$	Simple	P
		Centrado en cuerpo	I
MONOCLINICO	Tres ejes distintos, un par a ángulos rectos $a \neq b \neq c$ $\alpha = \delta = 90° \neq \beta$	Simple	P
		Centrado en las bases	C

El presente trabajo, se enfocó en la obtención, de las estructuras cristalinas de tipo zircón Dreyerita (tetragonal) y Clinovisbanita (monoclínica) mediante la síntesis de de reacciòn de precipitaciòn en medio acuoso y reacción en estado sólido, para determinar, cuál de estas estructuras presenta mayor resistencia a la decoloración por exposición de la luz solar.

1.2.4 Descripción Estructural

Para poder describir mejor la relación entre las estructuras cristalinas y las propiedades de las mismas, es necesario retomar la química de los compuestos cristalinos del tipo AMO_4. Donde A^{3+}= Bi y M^{5+}= V.

Las celdas unitarias para el tipo de estructuras de nuestro interés, se muestran en la figura 1.2.

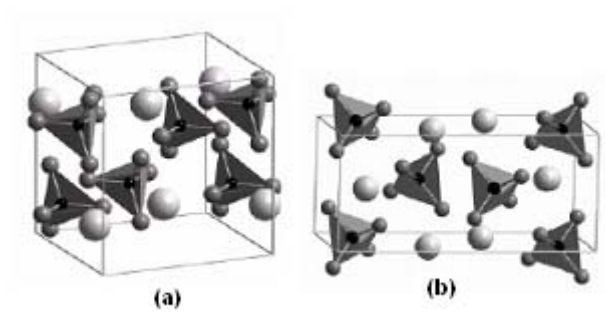


Fig. 1.2 Estructuras del $BiVO_4$ tipo zircón, (a) Tetragonal (b) Monoclínica.

La estructura tipo zircón es simétrica y se obtiene generalmente de la combinación de un catión pequeño preferentemente de una coordinación tetraédrica y un catión más largo capaz de adoptar una coordinación octaédrica. Ésta consiste en un tetraedro MO_4 aislado conectado por antiprismas AO_8, pero difieren en la forma en que estos poliedros están conectados (fig.1.3) [8].

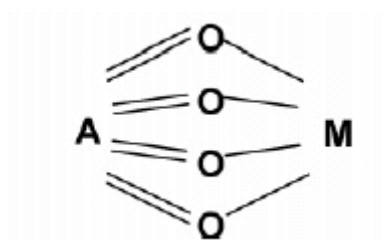


Fig.1.3 Representación del grafico de enlace de la estructura simétrica tipo zircón.

La simetría del sitio del catión más grande en la estructura del tipo zircón corresponde a un sitio octaédrico. Es importante tomar esto en cuenta ya que esta simetría de sitio prohíbe la mezcla de los orbitales s y p del catión más grande que normalmente se asociaría con una distorsión estéreo activa del par solitario. La forma metaestable del $BiVO_4$ adopta la estructura del zircón, los compuestos que contienen cationes del bloque p (ns^2) típicamente favorecen estructuras más distorsionadas.

En algunos casos la reducción simétrica puede describirse como una distorsión simétrica. Este es el caso de la forma monoclínica del $BiVO_4$ que es termodinámicamente estable, Justo por encima de la temperatura de transición de fase (400ºC), el Bi^{3+} posee una simetría S_4. A temperatura ambiente, en la forma monoclínica, el ion Bi^{3+} se desplaza del centro para producir un ambiente distorsionado con mayores distancias entre Bi-O, y el sitio de simetría del Bi^{3+} se reduce a C_2 [9].

1.3 PRODUCCIÓN GENERAL DE PIGMENTOS CERAMICOS

Para obtener un pigmento cerámico de buena calidad se lleva a cabo el siguiente proceso (método cerámico):

MEZCLADO DE MATERIAS PRIMAS

El objetivo del mezclado es utilizar materiales que al calcinarse a altas temperaturas formen óxidos, es importante que los materiales de la fórmula estén en estrecho contacto para que la reacción de lleve a cabo satisfactoriamente, ya que se ha demostrado que cuando no hay un tamaño de partícula adecuado entre los materiales de la fórmula y no hay una afinidad entre los componentes, la reacción puede no llevarse a cabo

por completo y esto puede ocasionar, al final de la calcinación, la aparición de tonalidades diferentes.

CALCINACIÓN DE L A MEZCLA

El objetivo de la calcinación de la mezcla es lograr la reacción de los materiales para que se formen retículos cristalinos. La calcinación consiste en dosificar la mezcla en crisoles que son introducidos al horno donde el ciclo y la temperatura que se emplean, son críticos ya que definen la calidad del producto, éste presenta las características básicas de un pigmento, pero las partículas están muy gruesas como para ser empleadas directamente.

La utilización de materiales no calcinados adecuadamente estará inevitablemente acompañada de la aparición de diversos defectos como son pin-holes, hervido, aureolas etc.

MOLIENDA

Se hace por cualquiera de los dos métodos siguientes:

- ***VIA SECA*** cuando el color obtenido en la calcinación está libre de sales y el terrón que se forma no es muy duro.
- ***VIA HUMEDA*** que es el proceso que se da a la mayoría de los pigmentos sobre todo si contienen sales solubles, esta molienda se hace en molinos de bolas.

Al moler un pigmento, la intensidad de éste va incrementándose hasta llegar a su máximo y después, si continúa la molienda, la intensidad va en decremento, por ello debe vigilarse de cerca el tiempo de molienda el cual varía de color a color.

FILTRADO

En la producción de pigmentos se utilizan como catalizadores (para acortar los tiempos de reacción) sales solubles, sujetas a volatilizaciones que deben ser eliminadas, ya que algunas pueden ser tóxicas o dañar los esmaltes.

El lavado de los pigmentos se realiza en filtros prensa que permiten el paso de agua y aditivos específicos que favorecen la sustracción de los componentes solubles (sales). La cantidad de sales se evalúa con una medición de conductividad de las aguas de lavado.

SECADO

Los pigmentos molidos vía húmeda deben secarse perfectamente para su correcto almacenamiento y posterior mezclado con otros polvos.

MICROPULVERIZADO

El color seco debe ser homogenizado para tener un lote con características similares donde quiera que se muestre sin tener grumos o contaminación. Tras este paso se obtiene lo que llamamos colores base o concentrados.

COLORES MEZCLADOS

Los pigmentos que se utilizan, son finalmente mezclas de pigmentos base, obtenidos tras realizar pruebas de igualación de color contra un estándar.

CONTROL DE CALIDAD

Es el estudio de todas las propiedades de un producto, para confirmar si éste cumple las especificaciones que el cliente requiere, para el caso de un pigmento cerámico serían:

- Tono al ser integrado en esmalte.
- Homogeneidad.
- % de residuo (inferior al 0.20%).
- % de sales solubles (inferior a 0.20%) [10].

1.4 METODOS DE PREPARACIÓN DE $BiVO_4$

Estructura del Bismuto

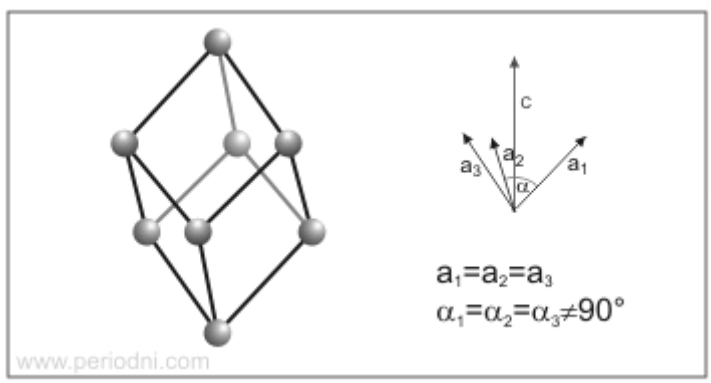


Fig. 1.4 Estructura romboédrica del Bismuto

Estructura cristalina: Romboédrica

Dimensiones de la celda unidad / pm: a=454.950, c=1186.225

Grupo espacial: R3m [11].

Óxidos de Bismuto

El óxido de bismuto (Bi_2O_3) se halla naturalmente en el mineral bismutocre o bismite; tiene el aspecto de un polvo amarillo por los característicos cristales rómbicos o cúbicos. Si se calienta, el óxido de bismuto asume una coloración oscura y después de enfriarse vuelve a su color natural.

El compuesto en cuestión también es conocido con el nombre de trióxido de bismuto y óxido de bismuto amarillo y se emplea en la industria química, sector en el que se utiliza como catalizador, en la industria cerámica y en la industria del cristal.

Estructura del Vanadio

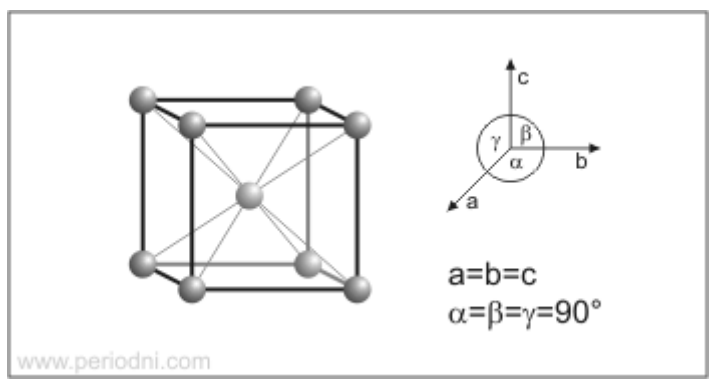


Fig. 1.5 Estructura cúbica centrada en el cuerpo del Vanadio

Estructura cristalina: Cúbica centrada en el cuerpo

Dimensiones de la celda unidad / pm: a=302.40

Grupo espacial: Im3m [11].

El vanadio en sus compuestos puede exhibir cuatro estados de oxidación: 2+,3+,4+ y 5+, con un color característico, por lo que, se presentan cambios en el color cuando cambia su estado de oxidación.

El estado de valencia más estable es el pentavalente 5+, como en pentóxidos y vanadatos.

El ion vanadato más simple es el anión ortovanadato VO_4^{3-}, tetraedro, el cual está presente, en el $BiVO_4$.

Convencionalmente este ión es representado con un enlace doble sencillo (Fig. 1.6), sin embargo esta es una forma de resonancia ya que el ión es un tetraedro regular con cuatro átomos de oxígeno equivalentes [12].

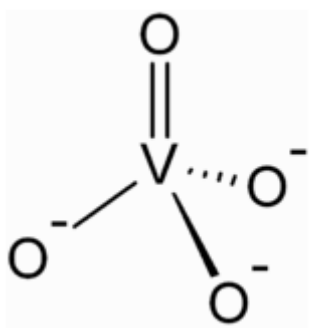


Fig.1.6 Ion Vanadato

Vanadatos

La principal aplicación de los *vanadatos* minerales es la obtención del elemento vanadio. La mena principal de vanadio es la vanadinita $Pb_5Cl(VO_4)_3$.

El metal vanadio se emplea para la fabricación de aleaciones especiales (ferrovanadio**)** que produce aceros de gran tenacidad y dureza.

Otros compuestos de vanadio se emplean como pigmentos en pinturas y en la industria del vidrio. Algunos óxidos y carburos de vanadio se usan como catalizadores de reacciones que transcurren a elevadas temperaturas.

El vanadato de bismuto puede ser sintetizado ya sea por una reacción en estado sólido utilizando reactivos apropiados por ejemplo: Bi_2O_3 y V_2O_5 o por una reacción de precipitación en solución acuosa a partir de $NaVO_3$ y $Bi(NO_3)_3$ [13].

1.4.1 Reacción en estado sólido

Las reacciones en estado sólido (o método cerámico) consisten en calentar juntos dos sólidos en un crisol para que reaccionen, formando así el producto deseado. Para alcanzar temperaturas elevadas se utilizan hornos de resistencia, técnicas de arco o incluso láseres de CO_2 y a nivel laboratorio, se emplean muflas eléctricas [14].

1.4.2 Reacción de precipitación en medio acuoso.

La reacción de precipitación es un tipo común de reacción en disolución acuosa que se caracteriza por la formación de un producto insoluble o precipitado. Un precipitado es un sólido insoluble que se separa de la disolución. En las reacciones de precipitación por lo general participan compuestos iónicos. [15].

Las reacciones de precipitación se pueden utilizar para hacer pigmentos, para remover las sales del agua para su posterior tratamiento y para efectuar análisis químicos cualitativos.

El fenómeno de la precipitación es útil tanto en el campo industrial como en el campo científico, debido a que esta reacción química produce un sólido el cual puede ser separado de la solución por varios métodos (ejemplo: filtración, decantación, centrifugación).

1- Reacción de precipitación en medio acuoso.

$$NaVO_3 \xrightarrow{H_2O} Na^+ + VO_3^-$$

$$Bi(NO_3)_3 \xrightarrow{H_2O} Bi^{3+} + NO_3^-$$

$$Bi^{3+} + NO_3^- + Na^+ + VO_3^- \xrightarrow{H_2O} BiVO_4 + NO_3^- + Na^+$$

El tono del color y la brillantez del sólido obtenido dependen fuertemente de las condiciones de precipitación; por ejemplo, concentración, temperatura y pH. Además, la incorporación de un proceso térmico al proceso de manufactura, conduce a productos con mejoras en las propiedades del color.

Reacción en estado sólido.

Este tipo de reacciones son aquellas en donde dos reactivos en estado sólido se mezclan y se llevan a altas temperaturas (que pueden ir desde 800 °C hasta 1500°C) para que pueda ocurrir la reacción y se forme el nuevo producto.

1 Reacción en estado sólido.

$$Bi_2O_3 + V_2O_5 \leftrightarrow 2\ BiVO_4 \quad [16]$$

1.5 USOS

Los pigmentos a base de $BiVO_4$ son empleados en la manufactura de pigmentos libres de plomo y resistentes al medio ambiente de un tono amarillo brillante para automóviles, pinturas industriales y decorativas, para recubrimientos en polvo y para sistemas de recubrimiento de bobinas.

En combinación con pigmentos adicionales, los pigmentos de $BiVO_4$ pueden ser utilizados como base importante para colores amarillo, rojos y naranjas [17].

1.6 CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA, DESCRIPCIÓN ESTRUCTURAL Y COLOR DEL PIGMENTO $BiVO_4$.

En este sistema ($BiVO_4$) el vanadio presenta la siguiente configuración electrónica:

Z = 23

c.e. = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$

c.e = [Ar] $4s^2 3d^3$

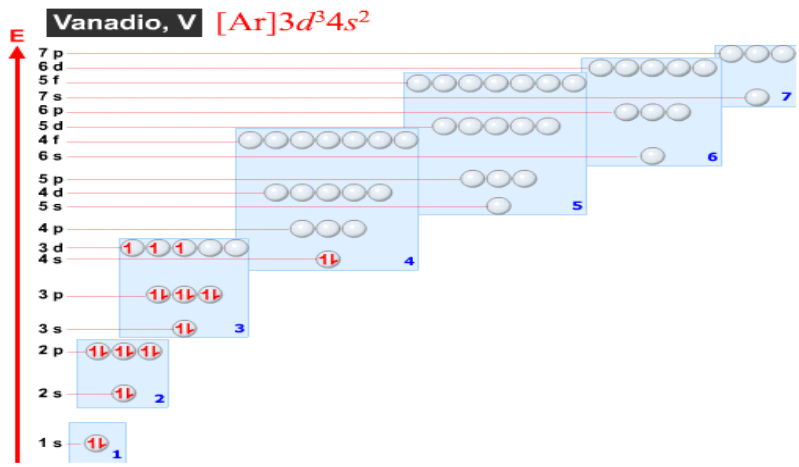


Figura 1.7 Configuración electrónica del Vanadio

Por tanto la configuración electrónica del catión V^{5+} sería:

$V\ (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3) - 5e^- \rightarrow V^{5+}\ (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$

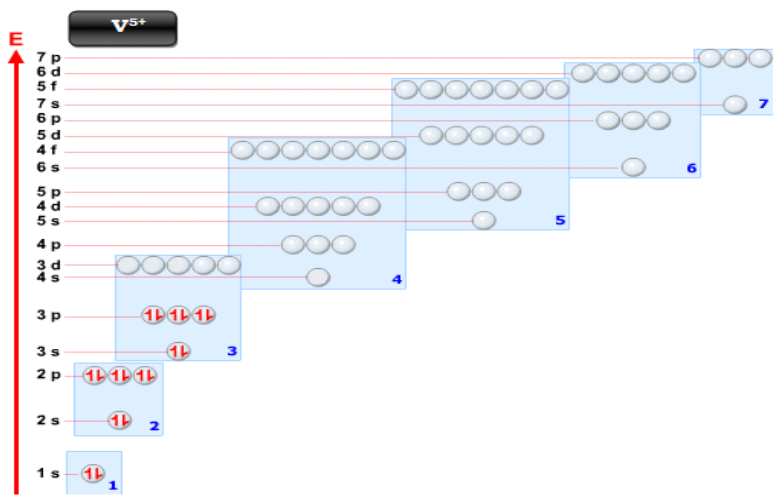


Figura 1.8 Configuración electrónica del catión V^{5+}.

Por otra parte, el bismuto presenta la siguiente configuración electrónica:

Z = 83

c.e. = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^3$

c.e. = [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$

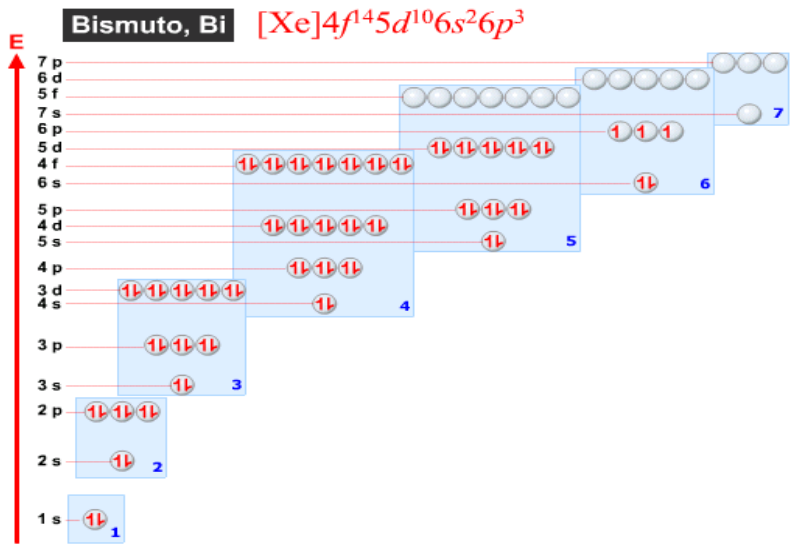


Figura 1.9 Configuración electrónica del Bismuto.

Por tanto la configuración electrónica del catión Bi^{3+} sería:

Bi ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^3$) – $3e^-$ →

Bi^{3+} ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$)

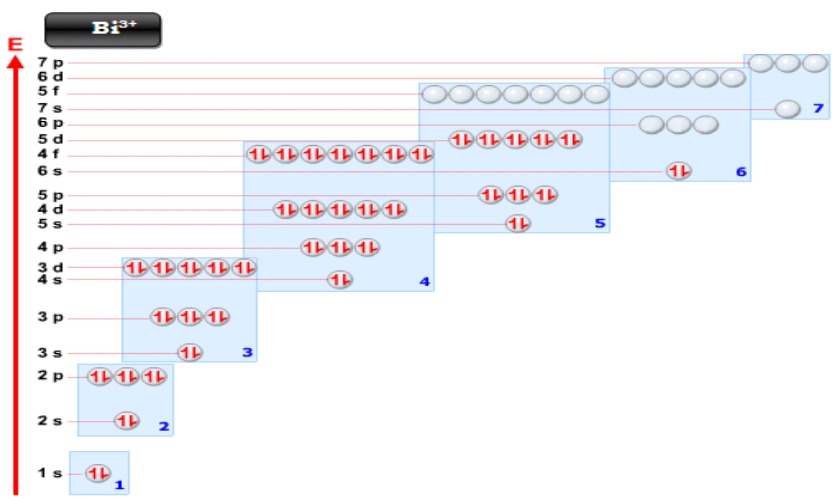


Figura 1.10 Configuración electrónica del catión Bi^{3+}:

Descripción estructural $BiVO_4$

La estructura de tipo zircón (tetragonal) consiste en el grupo VO_2^{3-}tetraédrico que comparte vértices con los dodecaedros AO_8 $[BiO_8]^{-13}$ para formar cadenas que corren paralelamente al eje de las x. El entorno del vanadio es altamente simétrico con cuatro enlaces equivalentes V-O. El catión Bi^{3+} tiene un sitio de simetría octaédrica y está rodeado por ocho átomos de oxigeno formando un antiprisma con dos conjuntos diferentes de enlaces A-O de longitud casi igual. Como se reportó anteriormente (pág. 17) la forma de $BiVO_4$ de tipo zircón es una estructura metaestable. El polimorfo más estable, corresponde a la forma monoclínica.

Estructura del ión Vanadato

Para comprender la estructura electrónica, se muestra el esquema de las interacciones de los orbitales del $BiVO_4$ (Fig. 1.11).

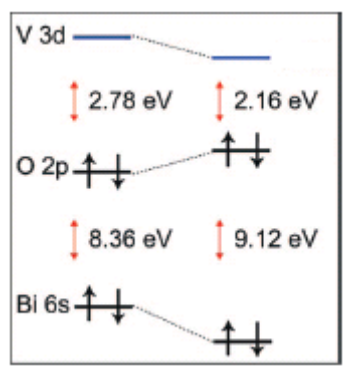


Figura 1.11 Esquema de las interacciones de orbitales en el $BiVO_4$

El orbital molecular HOMO[1] tiene simetría t_1 y se compone por los orbitales 2p de anti enlace del O. El orbital molecular LUMO[2] es una combinación lineal de los orbitales 3d de anti enlace del V y los orbitales 2p del O con simetría e. El orbital molecular SLUMO[3] también se origina de las interacciones orbitales de anti enlace 3d del V y 2p del O, pero tiene simetría t_2.

Los orbitales LUMO y SLUMO corresponden a la separación de energías de los orbitales d esperada en un campo tetraédrico.

La excitación del orbital HOMO al LUMO corresponde a la llamada transición de la transferencia de carga del ligando al metal.

Se tiene un transición en los estados de enlace del 3d del V^{5+} al 2p del O^{2-} en la mitad inferior de la banda de valencia a un estado de anti enlace puro de los estados superiores de la banda de valencia del O 2p. La banda de conducción posee un carácter de anti enlace V 3d-O 2p.

Existe una separación entre los estados de la banda de conducción de menor energía, que se originan de los estados de anti enlace e del tetraedro VO_4^{3-} , y los estados de la banda de conducción de mayor reflexión de un pequeña separación de campo cristalino que se espera de un ion de metal de transición 3d, que a su vez viene de una extensión espacial reducida de los orbitales V 3d.

Numerosos estados diferentes surgen de la presencia de los orbitales 6s y 6p del bismuto, el aumento de la carga nuclear efectiva debe conducir a una mayor contracción y la reducción de la energía de los orbitales 6s y 6p.

Los estados del Bi 6s están estabilizados energéticamente y su interacción con los orbitales O 2p esta reducida, como resultado el carácter del orbital en la cima de la banda de valencia es casi completamente 2p de anti enlace del oxigeno. La banda gap se ve reducida de 2.8 eV en la forma de zircón.

Color en el pigmento $BiVO_4$

El color desarrollado en este pigmento se debe entonces, a transiciones de carga del O^{2-} al metal de transición. La banda de valencia (BV) del $BiVO_4$ está formada por los orbitales híbridos del Bi 6_s y del O 2_p, mientras que la banda de conducción (BC) está formada por los orbitales 3_d del V.

Como el par solitario es estereoquímicamente inactivo en el caso del $BiVO_4$ con estructura cristalina del tipo zircón se pueden observar cambios en el color y en la banda de valencia, por lo tanto este cambio de color se asocia con el cambio en el tipo de estructura en lugar de la actividad estereoquímica del ion Bi^{3+} [18].

1.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Algunas consideraciones respecto al color

Los cuerpos luminosos, como el Sol o una lámpara, emiten radiaciones en un amplio espectro que comprende muchas longitudes de onda. Aquellas longitudes de onda que están comprendidas entre unos 380 y 700 nm son capaces de afectar la retina del ojo humano y con ello dar origen a las impresiones subjetivas de la visión del color.

[1] Orbital molecular ocupado de mayor energía, por sus siglas en inglés **Highest Occupied Molecular Orbital.**

[2] Orbital molecular vacío de menor energía, por sus siglas en inglés **Lowest Unoccupied Molecular Orbital.**

[3] Segundo Orbital molecular vacío de menor energía, por sus siglas en inglés **Second Lowest Unoccupied *Molecular Orbital.***

Cuando incide radiación electromagnética visible sobre la materia puede ser absorbida total o parcialmente; si la absorción es total, el objeto aparece de color negro, y si se reflejan todas las radiaciones, de color blanco. Los objetos se perciben por medio de la luz emitida o reflejada, de forma que cuando la luz blanca (conteniendo todas las longitudes de onda) pasa a través de un medio que es transparente a ciertas longitudes de onda, pero que absorbe otras, para el observador ese medio aparece coloreado. Debido a que solo las radiaciones no absorbidas llegan al ojo, sus longitudes de onda indican el color del medio. Se dice que este color es **complementario** al color que se percibiría si la luz absorbida se pudiera detectar, debido a que tanto la luz emitida como la luz absorbida forman la luz blanca original.

En la tabla 1.4 se indican los valores que corresponden a determinadas zonas del espectro visible.

λ absorbida (nm)	Color absorbido	Color observado (complementario)
380-420	violeta	amarillo-verdoso
420-440	azul-violeta	amarillo
440-470	azul	anaranjado
470-500	verde-azulado	rojo
500-520	verde	púrpura
520-550	amarillo-verdoso	violeta
550-580	amarillo	azul-violeta
580-620	anaranjado	azul
620-680	rojo	verde-azulado
680-780	púrpura	verde

Tabla1.4 colores del espectro visible.

1.7.1 Cuantificación del Fotocromismo

Para poder describir el grado de cambio de color cuantitativo debido a la iluminación, una propiedad adecuada y bien definida es necesaria. La diferencia en el comportamiento de la absorción se ve como el parámetro a elegir, pero se deben considerar dos aspectos. En primer lugar, las propiedades exactas que se derivan de polvos altamente absorbentes y dispersantes no son tan sencillas, y en segundo lugar, en el caso de los pigmentos, la atención se enfoca primordialmente en la sensación que nos da el color, que se restringe a la parte visible del espectro (380-780 nm) y que implican elementos psicológicos y fisiológicos.

Este aparente problema puede ser resuelto mediante la colorimetría, y muchos métodos de prueba a nivel industrial. En vez de medidas de absorción o transmisión, los espectros de reflectancia difusa son relevantes para los pigmentos y proveen toda la información necesaria para describir apropiadamente la fuerza del efecto fotocromático.

Los principios de la colorimetría se basan en la idea de una mezcla aditiva de color. Mediante la elección de tres colores de referencia adecuados, puede ser posible producir todos los colores percibidos por el sistema nervioso humano, y la fracción de estas referencias puede tomarse para una descripción cuantitativa del color en cuestión.

1.7.2 CIE (Comisión Internacional en Iluminación)

Diferentes espacios de color han sido establecidos, y específicamente hay una organización, la Comisión Internacional en Iluminación CIE, que

desarrolla y provee estándares y procedimientos en el campo de la luz y la iluminación.

El espacio de color CIE

El espacio de color CIE, se utiliza para caracterizar los colores, mediante un parámetro de luminiscencia “Y” y dos coordenadas de color “x” y “y”, las cuales especifican un punto en el diagrama de cromaticidad.

Este sistema ofrece una mayor precisión en la medición del color, debido a que los parámetros mencionados se basan en la distribución espectral de la luz emitida de un objeto coloreado y que toman en cuenta las curvas de sensibilidad que se han medido para el ojo humano. Basado en el hecho de que el ojo humano tiene tres diferentes tipos de conos (fotorreceptores) en la retina sensitivos al color, la respuesta que se genera en el ojo se describe mejor en términos de tres valores “tri estímulos” (tal como azul, el rojo y el verde) que son representados en el diagrama de cromaticidad mediante un triángulo que une las coordenadas de los tres colores como se muestra en la figura 1.12.

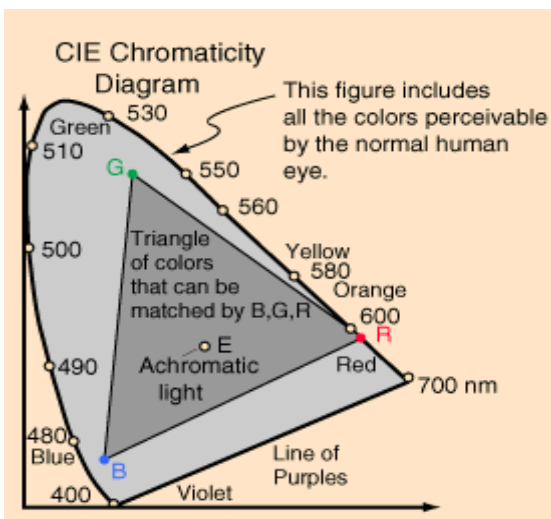


Figura 1.12 Diagrama de cromaticidad

Estos tres valores ("triestímulos) nos dan las fracciones de cada color de referencia cuya mezcla aditiva iguala todos los espectros del color a través de la parte visible del espectro. Estas valores nos dan unas funciones que se llaman funciones de coincidencia de colores CIE (**X**, **Y** y **Z)** y están disponibles de 380 a 780 nm en un ancho de banda de 1 nm.

Antes de que se desarrollase un sistema para la definición de colores de una fuente de luz, era necesario tener el conocimiento de cómo las personas perciben el color. En los años 20's, W. David Wright y John Guild fueron pioneros en el estudio de la percepción del color en las personas. Sus resultados fueron tabulados con el fin de obtener un "observador estándar" el cual define como una persona promedio ve el color. Los datos obtenidos por Wright y Guild fueron utilizados en el sistema de color CIE XYZ.

El sistema CIE XYZ es especial por dos que se basa en la medición directa del color del ojo humano, específicamente, los tres conos recetores y que es la base que se utiliza para describir otros sistemas. [19].

1.7.3 EL DIAGRAMA DE CROMATICIDAD

El diagrama de cromaticidad es una imagen bidimensional del espacio de color tridimensional CIE XYZ. La imagen que se muestra en la figura 1.13 (diagrama "suela de zapato"), es una representación bidimensional, que es más fácil de entender que la gráfica CIE XYZ, y nos ayuda para comprender la mezcla de colores, porque éstos se pueden ver con facilidad.

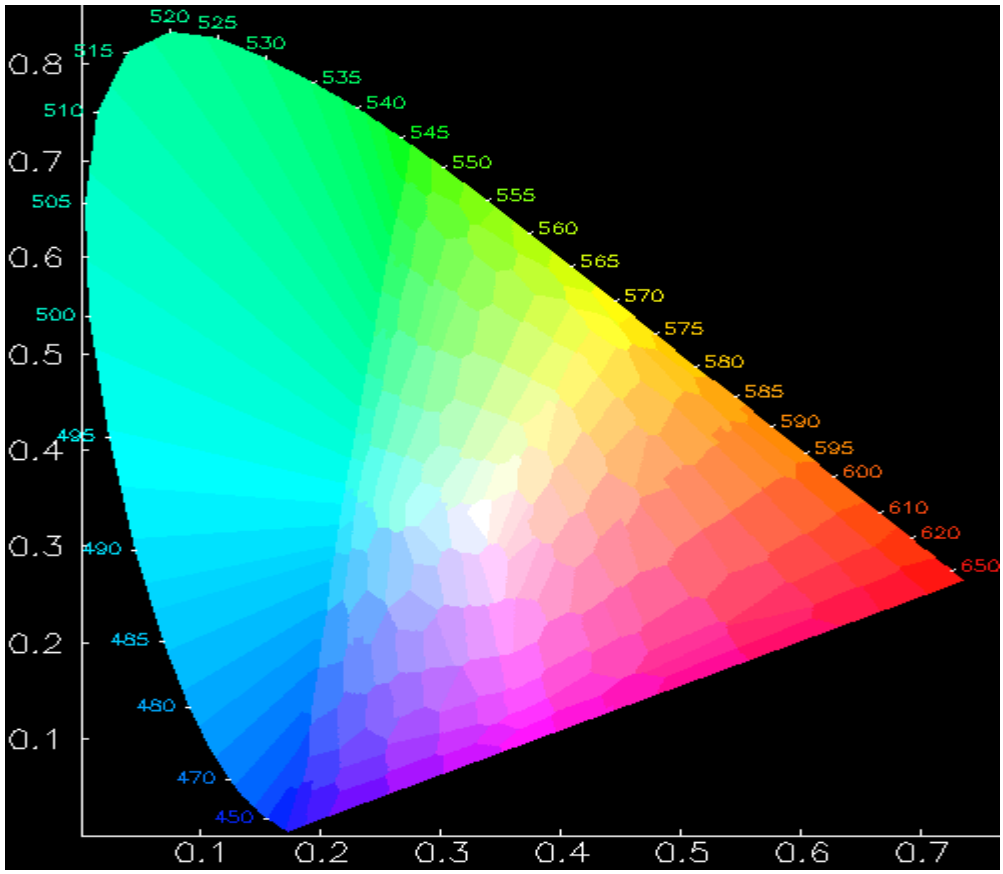


Figura 1.13 Diagrama de cromaticidad bidimensional

Esta gráfica muestra la cromaticidad que una persona promedio puede ver. La cromaticidad es el aspecto del color que se determina por su longitud de onda dominante y su pureza, en otras palabras, es el color que observamos. Cuando todas las cromaticidades se muestran, se denomina la gama de colores de la visión humana.

El borde curvo superior del diagrama es el denominado "lugar espectral". Aquí encontramos a los colores monocromáticos, es decir, los colores que se componen de un solo color, no creados por la mezcla de colores. El "lugar espectral" muestra la longitud de onda monocromática de estos colores en nanómetros. En esta gráfica, los colores se vuelven menos saturados a medida que se avanza al centro del diagrama. El blanco, o el lugar de la distribución equitativa de energía de radiofrecuencia, se

encuentra en un punto donde el valor de 1 / 3 “x” y “y” 1 / 3 se intersectan.

En la línea recta de la parte inferior del diagrama, se conoce como la línea de los púrpuras, aunque estos colores no tienen una definición monocromática estos sólo pueden formarse mezclando diferentes proporciones de dos colores en las esquinas de las líneas de los púrpuras. Esta línea conecta a los extremos del espectro visible [20].

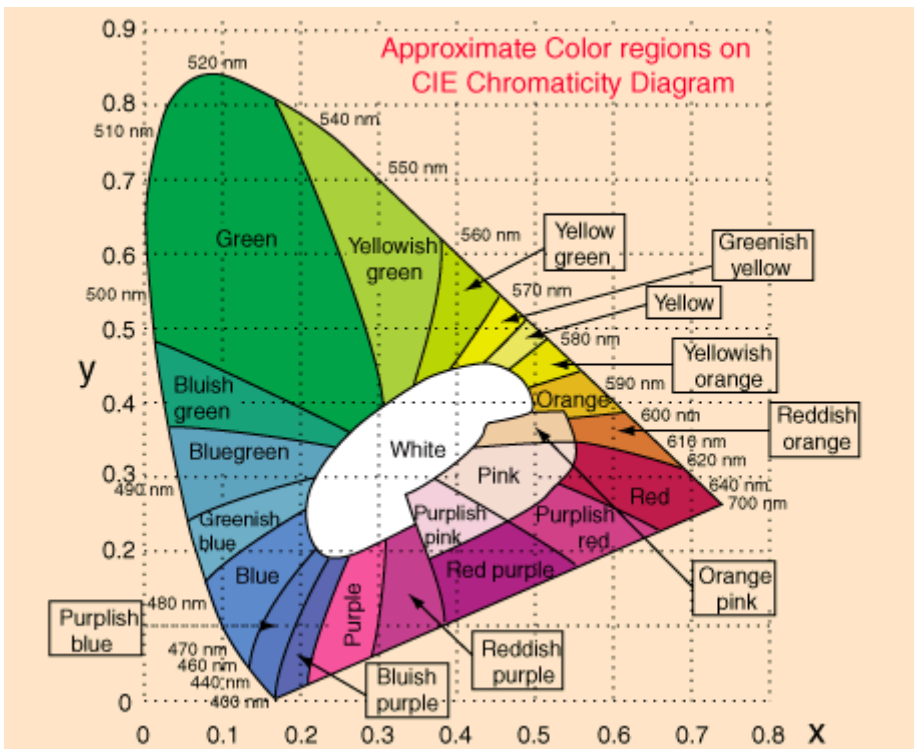


Figura 1.14 Muestra el diagrama de cromaticidad CIE típico con la forma de “suela de zapato”.

La desventaja de este método es que el sistema CIE XYZ no constituye un espacio de color fisiológicamente equidistante, por ejemplo, la misma distancia en diferentes partes del espacio de color no concuerda con la diferencia percibida del color. Para las pruebas de pigmentos y control de calidad, uno debe apoyarse en otro método, uno que utilice otro conjunto

de coordenadas de color, que son calculadas a partir de X, Y y Z. El sistema más utilizado es el sistema CIELAB.

El CIE L*a*b es un modelo cromático usado normalmente para describir los colores que puede percibir el ojo humano.

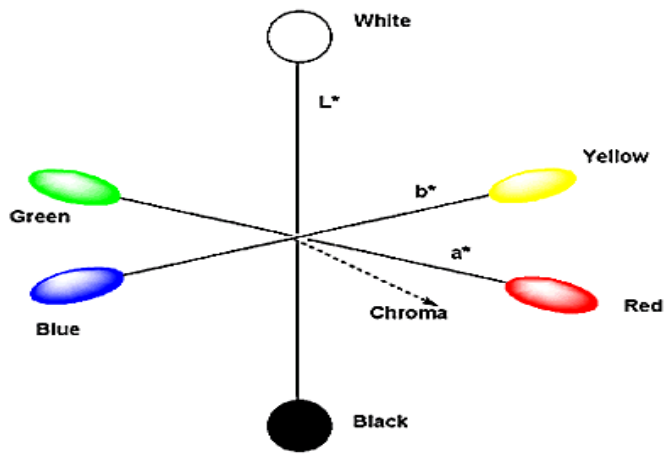


Figura 1.15 Muestra el diagrama de cromaticidad CIELAB.

Nuevamente se requieren tres parámetros para una descripción numérica del color: **L*** representa luminosidad (L*= 0 negro, L* = 100 indica blanco), su posición entre rojo y verde (**a***, valores negativos indican verde mientras valores positivos indican rojo) y su posición entre amarillo y azul (**b***, valores negativos indican azul y valores positivos indican amarillo).

La ventaja de este método es que una misma combinación de a, b y L sirve para describir siempre el mismo color de forma exacta. [21].

1.7.4 Efecto Fotocrómico

Durante las últimas décadas, numerosos materiales inorgánicos con diversas propiedades ópticas, como monocristales y polvos policristalinos se han desarrollado para aplicaciones técnicas. Un cierto grupo de compuestos exhibe un fenómeno notable cambiando sus características ópticas (índice de refracción y absorción) bajo la influencia de la luz. En el campo de la producción y caracterización de pigmentos, el término fotocromismo es aplicado comúnmente.

Por definición, el fotocromismo implica cambios reversibles en la propiedad de absorción (de la luz) de los materiales (y por tanto, cambios de color) debido a la influencia de la radiación. Si se mantienen en oscuridad, las muestras iluminadas regresan a su estado inicial [22].

La técnica CIE y CIElab fueron empleadas para verificar los cambios ocurridos en el tono, la saturación y la luminosidad del pigmento al ser expuesto a la luz solar y por tanto constatar el fotocromismo presentado en el pigmento $BiVO_4$.

1.7.5 Difracción de rayos - X

Sin duda, la técnica de caracterización más importante y útil en química del estado sólido, es la difracción de rayos - X, debido a que mediante esta podemos obtener información que única para cada compuesto, es una analogía de las “huellas digitales” en los seres humanos pero que se emplea en los materiales cristalinos y sirve para la determinación de las estructuras cristalinas (o fases).

Rayos - X y su generación

Los rayos - X son radiaciones electromagnéticas de una longitud de onda de ≈ 1 Å.

$$\mathbf{1Å = 10^{-10}\ m}$$

Generalmente los rayos - X se generan en un tubo de rayos - X que consiste en un tubo al vacío con un filamento de tungsteno en un lado y del otro una placa metálica.

Al hacer pasar una corriente por el filamento se desprenden electrones que son acelerados mediante una diferencia de potencial (por ej. Electrones acelerados a través de 30000 V) para así chocar con materia, el choque genera una transición electrónica la cual produce los rayos - X.

Estos se encuentran en la parte del espectro electromagnético entre los rayos γ y los rayos ultravioleta.

El fenómeno de la difracción, característico, de las ondas electromagnéticas consiste en la dispersión y el curvado, aparente de las ondas, cuando se encuentran con un obstáculo.

La difracción es un fenómeno interferencial y como tal supone la superposición de ondas coherentes y la anulación de las incoherentes.
La longitud de onda asociada a la energía característica de los rayos - X es del orden de las distancias de enlace de los compuestos químicos.

Los compuestos cristalinos poseen intrínsecamente un arreglo a largo alcance. La unidad mínima estructural que se repite infinitamente se conoce como celda unitaria.

1.7.6 El Método de polvos

Este método tiene como principal característica que la muestra del material a analizar es pulverizada antes de ser analizada. Esto permite obtener conos de difracción uniformes y de líneas continuas.

El haz de rayos - X que pasa a través de una muestra micro cristalina genera un patrón de difracción bien definido y característico. La información obtenida se interpreta mediante la ley de Bragg (página 40) más o menos de una manera simple.

La difracción de rayos - X se usa para confirmar la identidad de un material cristalino y la composición en el caso de ser una mezcla.

El Difractómetro de rayos-X de polvos

El difractómetro de rayos-X es un instrumento que se utiliza para poder llevar a cabo estudios estructurales de muestras de polvo (cerámico) y registrar la información de las reflexiones obtenidas en un dispositivo electrónico.

Normalmente posee una geometría de tipo Bragg-Brentano en el que, el contador electrónico puede formar un ángulo variable ($2\theta = 3^{o}$-110°) con el haz incidente de rayos X.

Cuando la muestra gira un ángulo θ el contador gira 2θ, este movimiento θ-2θ es el que hace que el difractómetro se denomine “Difractómetro de

dos círculos" (Figura 1.16). En un difractómetro comercial la muestra se sitúa en el centro de eje del goniómetro.

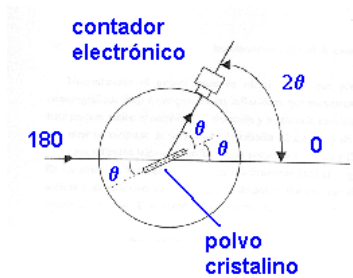


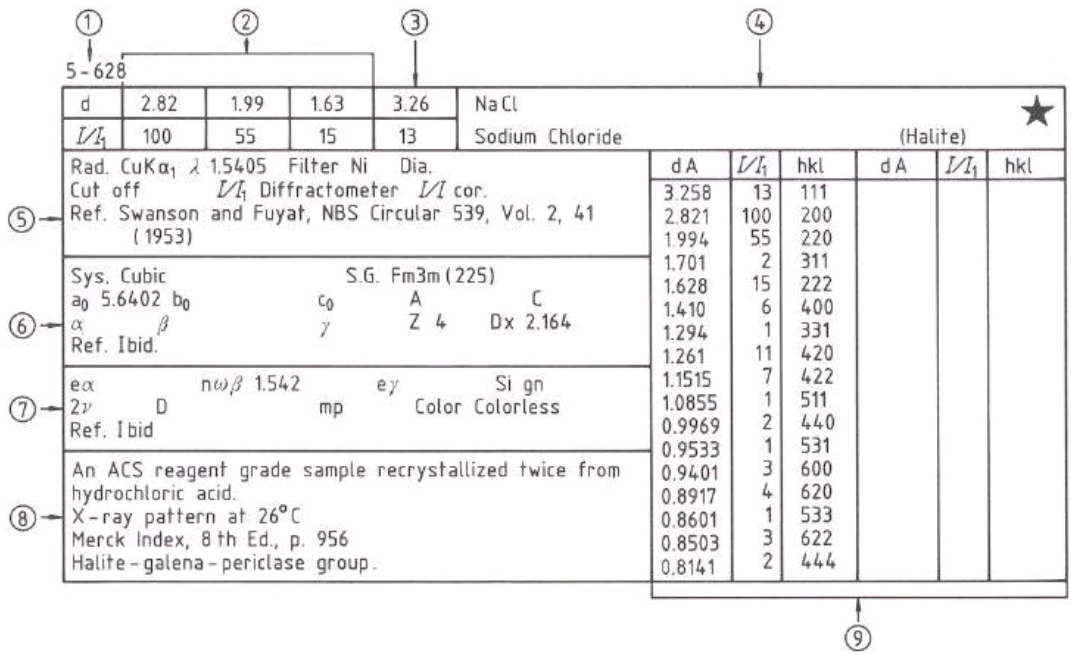
Figura 1.16 Difractómetro de dos círculos.

El difractograma consiste en representación gráfica de picos de difracción en función de los valores angulares, 2θ, los cuales corresponden a las reflexiones que representan [23].

1.7.7 Identificación de fases

La identificación de una fase cristalina por este método se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Estos diagramas están coleccionados en fichas, libros y bases de datos del *Joint Committee on Powder Difraction Standards* (JCPDS) y agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales. Se trata, por lo tanto, de encontrar el mejor ajuste del difractograma obtenido con uno de los registrados en la base de datos (JCPDS)[24].

De las fichas JCPDS se obtienen los siguientes datos:



5-628

d	2.82	1.99	1.63	3.26
I/I_1	100	55	15	13

NaCl
Sodium Chloride (Halite) ★

Rad. CuKα$_1$ λ 1.5405 Filter Ni Dia.
Cut off I/I_1 Diffractometer I/I cor.
Ref. Swanson and Fuyat, NBS Circular 539, Vol. 2, 41 (1953)

Sys. Cubic S.G. Fm3m (225)
a_0 5.6402 b_0 c_0 A C
α β γ Z 4 Dx 2.164
Ref. Ibid.

eα nωβ 1.542 eγ Si gn
2ν D mp Color Colorless
Ref. Ibid

An ACS reagent grade sample recrystallized twice from hydrochloric acid.
X-ray pattern at 26°C
Merck Index, 8 th Ed., p. 956
Halite-galena-periclase group.

dA	I/I_1	hkl	dA	I/I_1	hkl
3.258	13	111			
2.821	100	200			
1.994	55	220			
1.701	2	311			
1.628	15	222			
1.410	6	400			
1.294	1	331			
1.261	11	420			
1.1515	7	422			
1.0855	1	511			
0.9969	2	440			
0.9533	1	531			
0.9401	3	600			
0.8917	4	620			
0.8601	1	533			
0.8503	3	622			
0.8141	2	444			

(1) Las líneas más fuertes.

(2) La línea más baja de ángulo.

(3) La fórmula química.

(4) Datos sobre el método de difracción utilizado.

(5) Datos cristalográficos.

(6) Datos ópticos.

(7) Datos de la muestra.

(8) Datos del patrón de difracción.

(9) Generalmente, esta información es referente al software de instrumentación [24].

1.7.8 Ley de Bragg

La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos - X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en que los rayos - X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos).

En la aproximación de Bragg se considera que los cristales están construidos en capas o planos y estos actúan como un espejo semitransparente. Algunos de los rayos - X se reflejan en un plano con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, pero el resto son transmitidos para ser reflejados subsecuentemente por los planos siguientes.

La derivación de la ley de Bragg se muestra en la (Figura 1.17). En donde dos haces de rayos - X, 1 y 2, son reflejados de planos adyacentes,

A y B, dentro del cristal y deseamos saber bajo qué condiciones se reflejan los haces 1` y 2 que se encuentran en fase.

Ley de Bragg $$2 \sin \theta = n\lambda$$

Donde:

- ***n*** es un número entero,
- **λ** es la longitud de onda de los rayos - X,
- ***d*** es la distancia entre los planos de la red cristalina y,
- **θ** es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

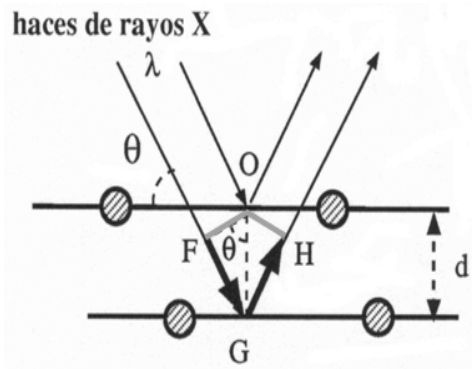


Figura 1.17 Derivación de la ley de Bragg

Cuando se satisface la ley de Bragg los haces reflectados están en fase y en interferencia constructiva [25].

En este trabajo de tesis, la técnica de difracción de rayos -X fue empleada para demostrar que efectivamente el producto obtenido fuera $BiVO_4$, y además, para obtener la ficha de identificación JCPDS para confirmar las estructuras cristalinas obtenidas.

Determinación del tamaño de partícula

El tamaño de partícula se puede determinar utilizando la ecuación de Scherrer que se puede expresar de la siguiente manera:

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

Donde:

t = Es el diámetro del cristal en Å.

K = Es una constante = 0.9.

λ = Es la longitud de onda de rayos x (1.5406 Å para este caso, ya que este dato dependerá del equipo utilizado para la difracción de rayos x).

θ = Es el ángulo de Bragg.

β = Es el ancho de los picos de difracción.

1.7.9 Espectroscopia de UV-Visible

La radiación de la región del ultravioleta (1-400 nm) nos permite obtener información de las transiciones electrónicas entre los niveles más alejados que están asociados en una zona de≈ 10^{4} a 10^{5} cm^{-1} o 10^{2} a 10^{3} $KJmol^{-1}$. Estas distancias energéticas están en la zona cerca del infrarrojo entre el visible y el UV.

La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente.

Todas las técnicas de absorción suponen que cuando una radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia (Figura 1.18): átomo, molécula o ión, X, pasando al estado excitado, X*, el resto de radiación es transmitida. Así analizando una u otra podemos relacionar la cantidad de especie activa presente en la muestra.

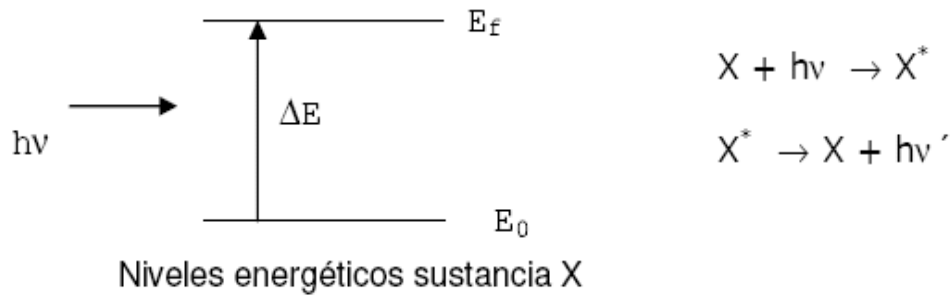


Figura 1.18 Transición entre los niveles energéticos de la sustancia

Teoría de la espectroscopia de UV-Visible

Los átomos vecinos A y B de una estructura sólida, que pueden ser un catión y un anión de un cristal iónico (Figura1.19).

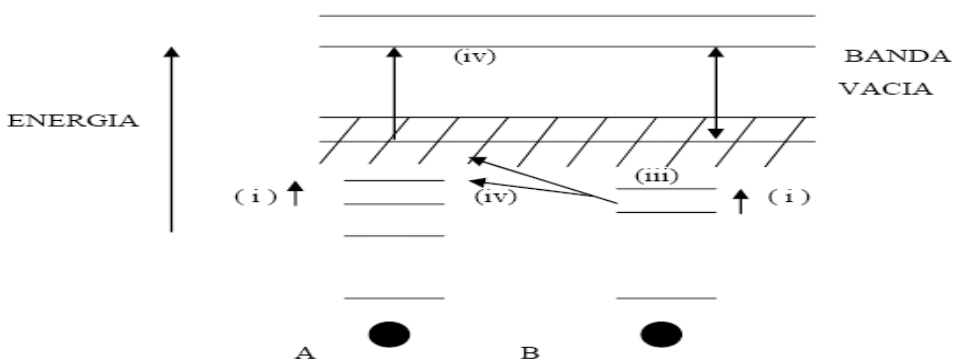


Figura 1.19 Posible transición electrónica en un sólido.

Las bandas de absorción en los espectros de UV-visible se deben a:

- Transiciones entre orbitales d-d y orbitales f-f en compuestos metales de transición.
- En compuestos de metales pesados hay transiciones en niveles externos.
- Transiciones asociadas con defectos cristalinos.
- Promoción de un electrón de un orbital localizado en un átomo de alta energía a un orbital localizado en un átomo adyacente.
- Promoción de un electrón desde un orbital localizado en un átomo a una banda de energía deslocalizada, banda de conducción la cual es una característica de semiconductores.
- La promoción de un electrón desde una banda de energía (banda de valencia) a otra de mayor energía (banda de conducción) [26].

La técnica de UV-Vis, permitió, en este trabajo de investigación, identificar en que región del espectro absorbe el pigmento BiVO4 y de esta manera caracterizar el color obtenido.

1.7.10 Espectroscopía Raman

El efecto Raman es el resultado de la interacción que se produce entre una molécula y un fotón correspondiente a ésta radiación. Cuando se hace incidir un rayo de luz sobre un conjunto de moléculas, los fotones de energía hv (suponiendo radiación monocromática) colisionan con moléculas y puede esperarse que suceda una de estas dos cosas.

Si la colisión es inelástica, los fotones desviados podrán tener mayor o menor energía que la de los fotones incidentes. En buena aproximación, se puede decir que la energía cinética del fotón y de la molécula, permanece igual antes y después de la colisión. La ley de la conservación de la energía entonces exige que:

$$hv + E = hv` + E`$$

Donde:

E Representa la energía rotacional, vibracional y electrónica de la molécula antes de la colisión.

E` Representa los mismos valores después de la colisión.

Reordenando la ecuación anterior tenemos que:

$$\frac{E - E`}{h} = v - v`$$

La radiación difundida se clasifica como:

E = E` (v = v`) Difusión de Raleigh.

E > E` (v < v`) Difusión de Raman.

E < E` (v > v`) Difusión de Raman.

Así, en el caso de la difusión Raman, la energía puede ser absorbida o emitida por la molécula como resultado de la interacción.

Cuando se lleva una molécula desde el estado fundamental a un estado vibracional inestable más elevado por la radiación incidente, ésta puede retornar al estado original o a otro estado vibracional diferente. El primero da lugar a la difusión Raleigh y el último a la difusión Raman.

Si una molécula está inicialmente en el primer estado vibracional excitado, puede ser llevada a un estado superior inestable y entonces volver al

estado fundamental. Esta es también difusión Raman, la cual origina las líneas anti-Stokes. La intensidad de la línea Raleigh es mucho mayor que las líneas Stokes, que a su vez es mucho mayor que de las líneas anti-Stocks. Por supuesto que se tienen también cambios en los niveles rotacionales, además de las transiciones en los niveles vibracionales.

La elección de la frecuencia de radiación incidente para los experimentos Raman no es tan restrictiva como para el IR, siempre y cuando la frecuencia no sea suficientemente alta como para inducir transiciones electrónicas.

El rango de frecuencia de los métodos Raman, incluyendo la radiación Stokes y anti-Stokes, es de aproximadamente 4000 a 100 cm^{-1}.

El sistema de detección para el experimento Raman es perpendicular a la radiación incidente.

La figura 1.20 muestra el diagrama esquemático de un espectrómetro de Raman. La fuente excitatriz es normalmente un tubo de descarga de mercurio, cuya línea azul a 435.8 nm es la más útil para los experimentos de difusión. El detector puede ser una placa fotográfica o bien un fotomultiplicador. La célula en forma de cuerno sirve para reducir la reflexión directa de la fuente desde la parte posterior de ésta.

En la espectroscopia Raman la luz dispersada por la muestra es la de interés, la luz transmitida no es de interés.

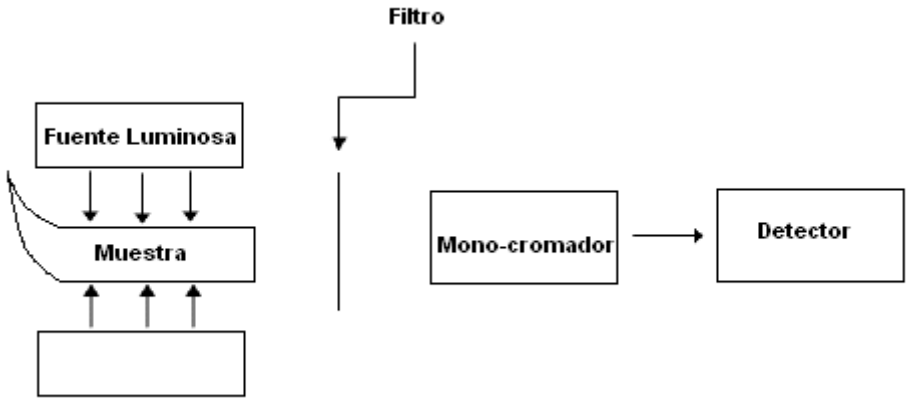


Figura 1.20 Diagrama esquemático de un espectrómetro de Raman.

Las partes principales son:

- La fuente de iluminación láser.
- El microscopio donde se colocan las muestras.
- El espectro o el policromador.

Los espectros Raman se pueden diferenciar en espectros de primer y segundo orden en la siguiente tabla 3 se muestran los intervalos para cada uno de ellos [27].

Tabla 3. Intervalos para espectros de primer y segundo orden

Espectro Raman	Longitud de Onda cm^{-1}
Primer Orden	1000 a 1800
Segundo Orden	1800 a 4000

En el presente trabajo, la técnica de espectroscopía Raman fue empleada para confirmar las estructuras cristalinas obtenidas mediante rayos - X del pigmento $BiVO_4$.

1.7.11 Microscopia electrónica de barrido

Un **microscopio electrónico de barrido** crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión.

Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

En la fig.1.21 se puede observar el esquema del microscopio electrónico de barrido [28].

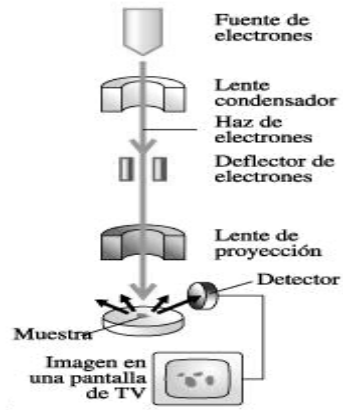


Figura 1.21 Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido.

La microscopía electrónica de barrido se empleó en el presente trabajo para determinar la morfología de las partículas obtenidas del pigmento $BiVO_4$ (sintetizado).

1.7.12 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.

Un **microscopio electrónico de transmisión** es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto cuyas dimensiones se encuentran en el orden de los nanómetros, debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible.

Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra ultra fina y que la imagen es obtenida de los electrones que atraviesan la muestra.

Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas (nm).

Las partes principales de un microscopio electrónico de Transmisión son:

- **Cañón de electrones**, que emite los electrones que chocan o atraviesan la muestra, creando una imagen aumentada.
- **Lentes magnéticas** permiten crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.
- **Sistema de vacío** es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.
- **Placa fotográfica o pantalla fluorescente** que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- **Sistema de registro** que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser un dispositivo electrónico [29].

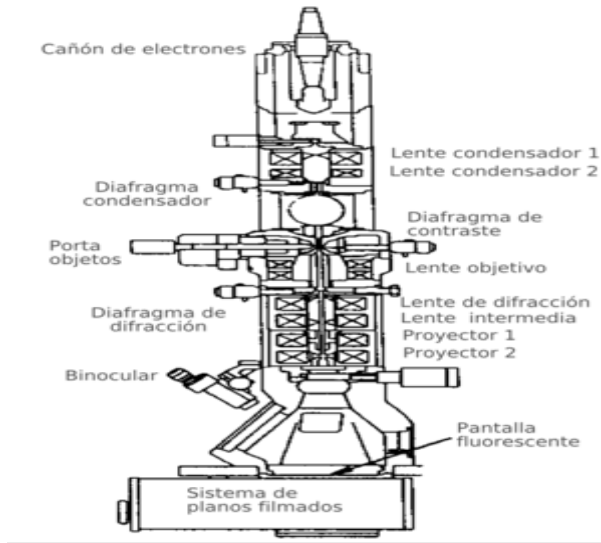


Figura 1.22 Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de transmisión.

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se empleó en el presente trabajo para determinar el tamaño de las partículas obtenidas del pigmento $BiVO_4$.

2.0 Nanociencia

La **nanociencia** es un área emergente de la ciencia que se ocupa del estudio de los materiales de muy pequeñas dimensiones.

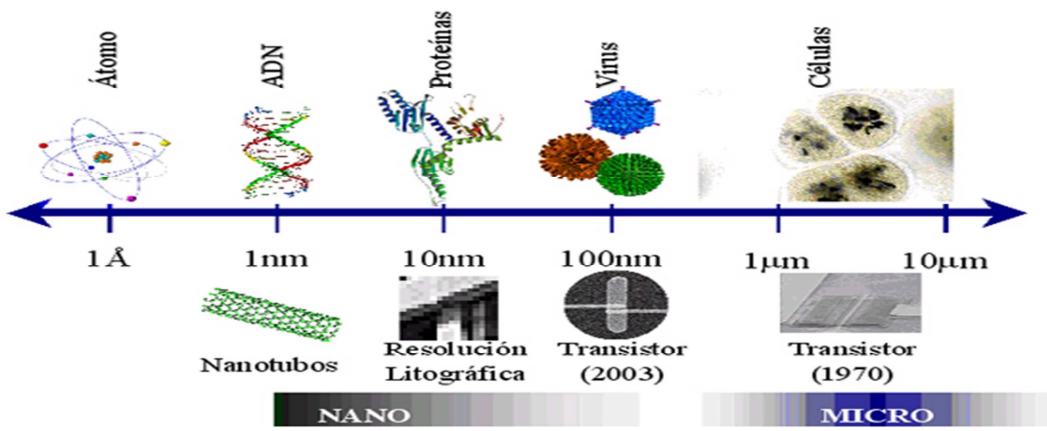


Figura 2.1 Comparación entre nano y micro.

2.1 Antecedentes Nanotecnología

En una conferencia impartida en 1959 por uno de los grandes físicos del siglo pasado Richard Feynman, predijo que "había un montón de espacio al fondo" (el título original de la conferencia fue "*There's plenty of room at the bottom*") y auguraba una gran cantidad de nuevos descubrimientos si se pudiera fabricar materiales de dimensiones atómicas o moleculares. Hubo que esperar varios años para que el avance en las técnicas experimentales, culminado en los años 80 con la aparición de la Microscopía Túnel de Barrido (STM) o de Fuerza Atómica (AFM), hiciera posible, primero, observar los materiales a escala atómica y, después,

manipular átomos individuales. Con respecto a qué es la nanotecnología, empecemos por aclarar el significado del prefijo "nano"; éste hace referencia a la milmillonésima parte de un metro Bien, pues todos los materiales, dispositivos, instrumental, etc., que entren en esa escala, desde 5 a 50 ó 100 átomos es lo que llamamos Nanotecnología.

Con la nanotecnología se pretenden desarrollar fármacos que trabajen a nivel atómico, nanochips capaces de realizar complejos análisis genéticos, generación de fuentes de energía inagotables, construcción de edificios con nano robots, combates de plagas y contaminación a escala molecular, estos son sólo algunos ejemplos de los campos de investigación en los que se aplicará la nanotecnología, conocimiento que permite manipular la materia a escala nanométrica, es decir, átomo por átomo.

Vinculado a la investigación científica desarrollada en varias instituciones de educación superior, la nanotecnología fomenta un modelo de colaboración interdisciplinario en campos como la llamada nanomedicina (aplicación de técnicas que permitan el diseño de fármacos a nivel molecular), la nanobiología y el desarrollo de conductores a nivel nanométrico [30].

La nanotecnología es en un sentido, la miniaturización que hemos presenciado en la última década donde la tolerancia de la millonésima parte de un metro (10^{-6} m) en la ingeniería de los productos se ha convertido en un lugar común, por ejemplo, en las industrias aeronáuticas y automotrices que permiten la construcción de vehículos más seguros y de mejor calidad.

Fue la industria de la computación la que llevó a los límites la miniaturización y muchos dispositivos que ahora se ve, tienen

características “nano”, por ejemplo, las cámaras, los DVD, las bolsas de aire de los autos, sensores de presión e impresoras de inyección de tinta.

Debido a las oportunidades que ofrece la nanotecnología en la creación de nuevas características y funciones, que ya están proporcionando soluciones a varios problemas tanto en medicina, como sociales y como ambientales. También por su potencial como negocio, la nanotecnología es de interés global y está atrayendo más financiación pública que cualquier otra área de la tecnología, se estima que en 2010 hubo una inversión mundial de 6 billones de dólares.
La contribución de la nanotecnología a los nuevos procesos y los nuevos productos requiere de esfuerzo colectivo, que puede incluir biólogos y bioquímicos que trabajan con físicos y químicos y con expertos en tecnología de información.

Los científicos que se dedican al estudio de la nanociencia, están examinando cómo el mundo de los seres vivos trabaja, con el fin de encontrar soluciones a los problemas que pueden generarse en la sociedad. La forma en que los organismos marinos construyen sus duras corazas, ha servido de lección para generar materiales más duros para los autos; la manera en que una hoja realiza la fotosíntesis puede ser tomada como ejemplo para obtener técnicas más eficientes para generar energía renovable, incluso la observación de cómo la ortiga desarrolla su espina puede conducirnos a mejores técnicas de vacunación [31].

2.2 Materiales Nanoestructurados

Los materiales nanoestructurados son sistemas en donde al menos una de sus tres dimensiones se encuentra en el intervalo de 1 a 100 nm. Éstos adoptan formas diferentes a las que presentarían en estado macroscópico)

másico, debido a que muestran varias configuraciones mínimas locales correspondientes a diferentes estructuras.

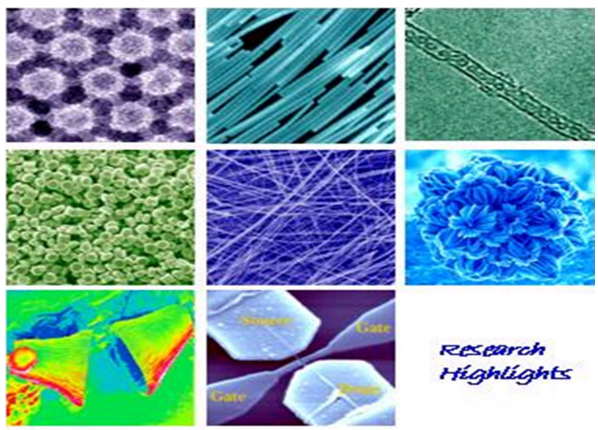


Figura 2.2 Algunas nanoestructuras

Los nanomateriales pueden ser subdivididos en:

Nanocompuestos. Se trata de materiales creados introduciendo, en bajo porcentaje, nanopartículas en un material base llamado *matriz*. Con el resultado se obtiene materiales con propiedades distintas a las de los materiales constituyentes. Por ejemplo en propiedades mecánicas (como la rigidez y la resistencia). Los nanopolímeros son usados, por ejemplo, para relleno de grietas en estructuras afectas por sismos.

Nanopartículas. Se trata de partículas muy pequeñas con cuando menos una dimensión menor de los 100 nm. Las nanopartículas de silicato y las metálicas, se usan en los nanocompuestos poliméricos.

Nanotubos. Son estructuras tubulares con diámetro nanométrico. Aunque pueden ser de distinto material, los más conocidos son los

de silicio y principalmente, los de carbono. Son tipo canuto o de tubos concéntricos (o multicapa). Algunos están cerrados por media esfera de fulereno (o fullereno), una forma estable del carbono, del nivel siguiente al del diamante y el grafito.

Materiales nanoporosos. Que son materiales cuyo tamaño de poro se encuentra en el rango de 1 a 50 nanometros, principalmente de sílice y alúmina. Usados, por ejemplo, para captura de elementos nocivos.

Nanocapas. Se trata de recubrimientos con espesores de nanoescala. Son usados en barnices, lubricantes o para endurecer compuestos frágiles o como protección ante la corrosión.

Nanoestructuras biológicas. Materiales biomiméticos a escala nanométrica. Como polímeros usados como base para el crecimiento de la piel. O gomas antimicrobianas [32].

2.2.1 Aplicaciones

El campo de la nanotecnología es aún muy reciente pero ya existen algunas aplicaciones importantes como:

- Sensores para aplicaciones médicas, control medioambiental o fabricación de productos químicos y farmacéuticos.
- Técnicas fotovoltaicas para fuentes de energía renovables.
- Materiales más ligeros y más fuertes para la industria aeronáutica y del automóvil.
- Envolturas inteligentes para el mercado de alimentos.
- Tecnologías visuales que permiten pantallas más ligeras, flexibles y finas.
- Técnicas de diagnóstico 'Lab-on-a-chip'.

- Cremas de protección solar.
- Gafas y lentes con capas imposibles de rayar.
- Aparatos tecnológicos como impresoras, reproductores de CD.
- Cristales autolimpiables.
- Ropa antigérmenes.
- Sensores para sistemas de seguridad [33].

2.3 Método en general para preparar nanopartículas.

Existen dos aproximaciones para la generación de objetos nanométricos, conocidas como "top-down" y "bottom-up". La primera como su nombre lo indica, es la fragmentación por métodos físicos, de objetos macroscópicos para obtener sistemas nanoestructurados. Mientras que la segunda se refiere al ensamblado o autoensamblado de bloques atómicos o moleculares para construir objetos nanométricos. Ésta última involucra los métodos de obtención de sol-gel, coloidal, hidrotérmicos y la mecanosíntesis.

2.4 Método de preparación de nano partículas de $BiVO_4$.

Los pigmentos pueden ser sintetizados tanto por el método de reacción de precipitación en soluciones acuosas como por el método de reacción en estado sólido, utilizando diferentes combinaciones de productos.

La tendencia de los fabricantes a excluir de sus formulaciones a los metales pesados ha modificado los tipos utilizables de pigmentos, que han sido sustituidos en parte por productos modificados o totalmente nuevos.

Los pigmentos de $BiVO_4$ han llamado la atención debido a que sus componentes no son tóxicos, sin embargo, el $BiVO_4$ debe mezclarse con

otros pigmentos, que pueden presentar cierto grado de toxicidad ya que el $BiVO_4$ por si sólo no muestra una gran resistencia a la luz solar, es por esto que actualmente la industria produce pigmentos a base de $BiVO_4$ y no de $BiVO_4$ puro.

En el laboratorio de materiales cerámicos donde se llevó a cabo el trabajo de tesis, ya se comprobado que las rutas de síntesis empleadas (precipitación en medio acuoso y reacción en estado sólido) eran adecuadas para obtener nanopartículas de óxidos transicionales.

Estabilización del pigmento inorgánico de $BiVO_4$

El área donde se ha experimentado progresos en los últimos años es la de la estabilización de los pigmentos inorgánicos, que en algunos casos deben resistir temperaturas de hasta 900 °C, y deben poseer una alta resistencia a la luz y a la intemperie.

La gran mayoría de los pigmentos inorgánicos contienen metales pesados en sus composiciones químicas, el trabajo de investigación en esta área se basa en sintetizar pigmentos que no incluyan dichos metales por la toxicidad que presentan. Sin embargo, los pigmentos obtenidos son menos estables química y térmicamente, es por esto que los pigmentos nanoestructurados representan una respuesta a este problema. Estos nanopigmentos presentan propiedades físicas y químicas diferentes a la de los pigmentos comerciales, además se desarrollan mejor como pigmentos.

2.5 Preparación por el método de precipitación en medio acuoso

En la literatura, se reporta la siguiente preparación:

Soluciones alcalinas de vanadio se agregaron a soluciones ácidas de bismuto. Ajustando el pH ya sea 3.8 o 4.5, la suspensión se calienta a 90°C o a 96°C. Inicialmente, el pH aumenta lentamente, pero después de 2 horas se observa un rápido aumento y un precipitado color amarillo-naranja pálido. Para los ajustes de pH algunos autores utilizan NaOH y HNO_3. Estas técnicas reporten tener pigmentos nonestructrados [34].

Desarrollo Experimental

3.0 Síntesis

La primera ruta de síntesis que se utilizó para preparar el $BiVO_4$ fue mediante una reacción de precipitación en solución acuosa partiendo de vanadato de sodio y nitrato de bismuto como se ilustra en la siguiente ecuación química (1).

$$NaVO_3 + Bi(NO_3)_3 \xrightarrow{H_2O} BiVO_4 + NO_3^- + Na^+ \quad .....(1)$$

Se preparó por separado una solución acuosa de $NaVO_3$ de concentración 0.302 M y otra de $Bi(NO_3)_3$ de concentración 0.302 M (Fig. 3.1 (a)) , ambas soluciones se agitaron a temperatura ambiente durante 8 minutos, posteriormente, se mezclaron, formándose instantáneamente un precipitado amarillo (Fig. 3.1 (b)), el cual se dejó secar a temperatura ambiente durante una semana (Fig. 3.1 (c)). El sólido, una vez seco, se identificó mediante la técnica de difracción de rayos X (por el método de polvos) y la espectroscopia UV-VIS (por el método de reflectancia difusa).

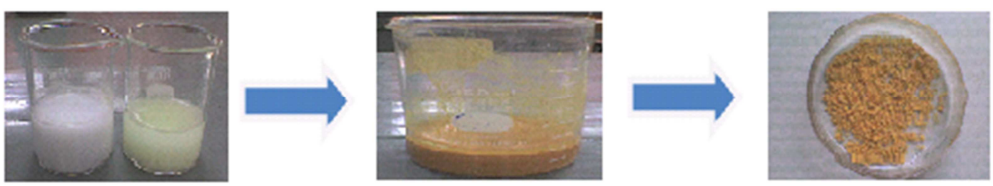


Fig.3.1. a) Soluciones acuosas del $Bi(NO_3)_3$ y $NaVO_3$,b)Mezcla acuosa de $Bi(NO_3)_3$ + $NaVO_3$,c) $BiVO_4$ sólido.

La segunda ruta de síntesis se llevó a cabo mediante una reacción en estado sólido. Para ello, se pesaron 2.16 g Bi_2O_3 y 0.84 g de V_2O_5, para obtener 3 g de $BiVO_4$, ambos sólidos se colocaron en morteros separados, posteriormente, se molieron con el pistilo hasta obtener un polvo fino, una vez realizado esto, ambos sólidos se mezclaron en un crisol, el cual se colocó en una mufla eléctrica y se llevó a una temperatura de 800ºC durante 2 horas. La reacción química para esta ruta de síntesis está representada por siguiente ecuación química:

$$Bi_2O_{3(s)} + V_2O_{5(s)} \xrightarrow{800°C} 2BiVO_4 \quad ...(2)$$

Al sólido obtenido de la reacción de precipitación en solución acuosa (1) se le aplicaron tratamientos térmicos a temperaturas de 100º C, 200º C, 300º C, 400º C, 500º C, 600º C, 700º C, 800º C y 900º C, cada uno durante 2.

3.1 Cálculos

Síntesis por reacción de precipitación en soluciones acuosas

$$NaVO_3 + Bi(NO_3)_3 \rightarrow BiVO_4$$

Cálculo para el peso molecular de $BiVO_4$

Bi		208.908	g/mol
V		50.942	g/mol
O	(16 x 4) =	64	g/mol
		323.85	g/mol

Cálculo para la obtención de los gramos necesarios del reactivo $Bi(NO_3)_3$, para obtener 2 gramos de $BiVO_4$.

$$(2g\ BiVO_4)\left|\frac{1\ mol\ BiVO_4}{323.85\ g\ BiVO_4}\right|\left|\frac{1\ mol\ Bi(NO_3)_3}{1\ mol\ BiVO_4}\right|\left|\frac{485.07g\ Bi(NO_3)_3}{1\ mol\ Bi(NO_3)_3}\right| = 3\ g\ Bi(NO_3)_3$$

Cálculo para la obtención de los gramos necesarios del reactivo $NaVO_3$, para obtener 2 gramos de $BiVO_4$.

$$(2g\ BiVO_4)\left|\frac{1\ mol\ BiVO_4}{323.85\ g\ BiVO_4}\right|\left|\frac{1\ mol\ NaVO_3}{1\ mol\ BiVO_4}\right|\left|\frac{121.93g\ NaVO_3}{1\ mol\ NaVO_3}\right| = 0.753\ g\ NaVO_3$$

Síntesis por reacción en estado solido

$$Bi_2O_{3\,(s)} + V_2O_{5\,(s)} \xrightarrow{800°C} 2BiVO_4$$

3g (obtener)

Cálculo para el peso molecular de $BiVO_4$

Bi		208.908	g/mol
V		50.942	g/mol
O	(16 x 4) =	64	g/mol
		(323.85 g/mol) x 2 =	647.7 g/mol

Cálculo para la obtención de los gramos necesarios del reactivo Bi_2O_3, para obtener 3 gramos de $BiVO_4$.

$$(3g\ BiVO_4)\left|\frac{2\ mol\ BiVO_4}{647.7\ g\ BiVO_4}\right|\left|\frac{1\ mol\ Bi_2O_3}{2\ mol\ BiVO_4}\right|\left|\frac{465.96g\ Bi_2O_3}{1\ mol\ Bi_2O_3}\right| = 2.16\ g\ Bi_2O_3$$

Cálculo para la obtención de los gramos necesarios del reactivo V_2O_5, para obtener 3 gramos de $BiVO_4$.

$$(3g\ BiVO_4)\left|\frac{2\ mol\ BiVO_4}{647.7\ g\ BiVO_4}\right|\left|\frac{1\ mol\ V_2O_5}{2\ mol\ BiVO_4}\right|\left|\frac{181.8g\ V_2O_5}{1\ mol\ V_2O_5}\right| = 0.84g\ V_2O_5$$

Para el cálculo de las concentraciones de las soluciones se empleó la siguiente fórmula:

$$m_{RA} = \frac{C_{(M)}V(MM)}{10 \times \%P}$$

Donde:

m_{RA} Es la masa (en gramos) de un reactivo analítico sólido.

$C_{(M)}$ Es la concentración molar de la solución.

V Es el volumen (en mililitros) de la solución.

(MM) Es la masa molar del reactivo analítico.

%P Es el porcentaje de pureza (en masa) del reactivo analítico.

3.2 Equipo empleado

Los patrones de difracción de los pigmentos se obtuvieron de un difractómetro marca Siemens modelo D5000 con radiación Kα de Cu de 1.5406 Å.

- Difractómetro de Rayos -X.

Fig.3.2. Difractómetro de Rayos X

Con los datos de difracción y utilizando la ecuación de Scherrer se calcularon los tamaños de las partículas de los diferentes pigmentos obtenidos.

Los espectros de absorción electrónica fueron obtenidos de un espectrómetro de marca Ocean Optics modelo HR4000 con fibras ópticas.

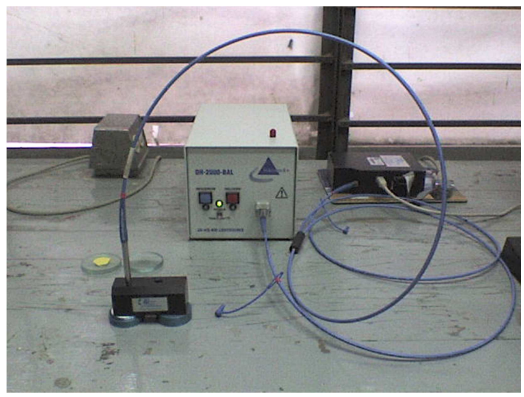


Fig.3.3. Espectrómetro Ocean Optics con fibras ópticas.

Ambos ubicados en laboratorio de materiales cerámicos de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1.

Se obtuvieron las fases:

a) Tetragonal, a temperatura ambiente.
b) Monoclínica, cuando se llevó a la temperatura de 400°C.

Para determinar la estabilidad térmica de la muestra tetragonal, ésta fue introducida a la mufla, se llevó a temperaturas de 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C y 900°C, y se dejó durante dos horas (cada muestra).

Para estudiar el cambio en el color que presentan los polvos de $BiVO_4$, se pusieron bajo iluminación con luz solar por dos semanas, y posteriormente se obtuvieron sus espectros de absorción de UV-visible, así como los valores de CIE.

RESULTADOS

El pigmento $BiVO_4$ obtenido mediante una reacción de precipitación en solución acuosa a temperatura ambiente, presentó un color amarillo, característico de los vanadatos [35].

4.0 DIFRACCIÒN DE RAYOS - X.

La figura 4.1 corresponde al difractograma de $BiVO_4$ obtenido a temperatura ambiente.

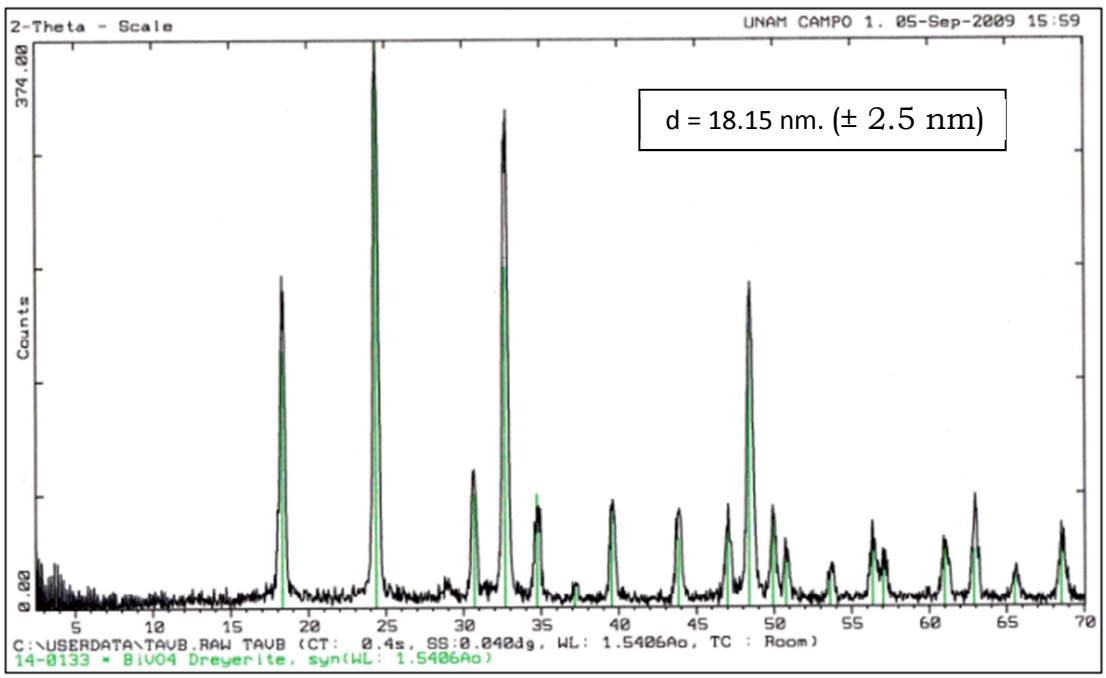


Fig. 4.1 Difractograma de $BiVO_4$ a temperatura ambiente.

En él se pueden apreciar dos tipos de señales, la señal de color verde, es la señal que nos proporciona la base de datos JCPDS, cabe destacar que cada compuesto que se encuentra en esta base de datos tiene una señal característica; por otra parte la señal de color negro, corresponde a la de la muestra obtenida experimentalmente.

Para hacer la comparación del resultado obtenido experimentalmente con el de la base de datos JCPDS, se deben sobreponer las señales, tal como lo muestra la figura 4.1, se puede observar que ambas muestras empatan correctamente, esto demuestra que lo obtenido experimentalmente es efectivamente $BiVO_4$.

Este difractograma tiene un número, que coincide con el de una ficha de identificación la cual reafirma el resultado del difractograma, éste número es 14-0133 y se muestra en la figura 4.2.

14-133 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1989 Quality: *

BiVO
4

Bismuth Vanadium Oxide

Dreyerite, syn

Rad: CuKa1 Lambda: 1.5405 Filter: Ni d-sp:
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor:
Ref: Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 3 14 (1964)

Sys: Tetragonal S.G.: I41/amd (141)
a: 7.2999 b: c: 6.4573 A: C: .8846
A: B: C: Z: 4 mp:
Ref: Ibid.

Dx: 6.25 Dm: SS/FOM: F28=76(.010,38)

ea: nwB: ey: Sign: 2V:
Ref:

Color: Orange-yellow
Pattern was made at 26 C. Sample was obtained from City Chemical Corporation, New York, USA. Sample was also precipitated at NBS from solutions of Na3VO4 and Bi(NO3)3. Spectrographic analysis 0.0001-0.01% each of Al and Si. Changes to stable monoclinic form on heating to 400-500 C. Zircon group, xenotime subgroup. PSC: tI24. Mwt: 323.92. Volume[CD]: 344.10.

d A	Int.	h k l
4.839	45	1 0 1
3.649	100	2 0 0
2.912	20	2 1 1
2.738	60	1 1 2
2.582	20	2 2 0
2.419	4	2 0 2
2.278	18	3 0 1
2.065	12	1 0 3
1.932	14	3 2 1
1.879	50	3 1 2
1.825	16	4 0 0
1.797	8	2 1 3
1.708	6	4 1 1
1.632	12	4 2 0
1.614	8	0 0 4
1.5183	10	3 3 2
1.4765	10	2 0 4
1.4240	6	5 0 1
1.3687	12	2 2 4
1.3261	4	5 2 1
1.3087	12	5 1 2
1.2169	6	6 0 0
1.2092	10	4 0 4
1.2008	6	2 1 5
1.1799	2	6 1 1

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
1.1673	6	5 3 2						
1.1543	8	6 2 0						
1.1478	10	4 2 4						

Strong lines: 3.65/X 2.74/6 1.88/5 4.84/5 2.91/2 2.58/2 2.28/2 1.83/2

Fig. 4.2 Tarjeta de identificación del banco de datos JCPDS de $BiVO_4$ con estructura cristalina tetragonal.

De la ficha de identificación expuesta anteriormente, se confirma que el sólido obtenido experimentalmente es $BiVO_4$ y proporciona la siguiente información del compuesto:

- Estructura cristalina: **Tetragonal**.

- Grupo espacial: **$I4_1$**.
- Parámetro de red: **a= 7.2999, c= 6.4573**.
- Color: **Amarillo- naranja**.

El tamaño de partícula se determinó con la ecuación de Scherrer y para esta muestra se obtuvo **18.15 nm** (± 2.5 nm). El tamaño de partícula obtenido cae dentro del intervalo de las estructuras nano cristalinas (1 – 100 nm).

La figura 4.3 muestra los difractogramas de rayos- X del $BiVO_4$ llevado a temperaturas de 100°C, 200°C, 300°C y 400°C por dos horas cada temperatura en una mufla eléctrica.

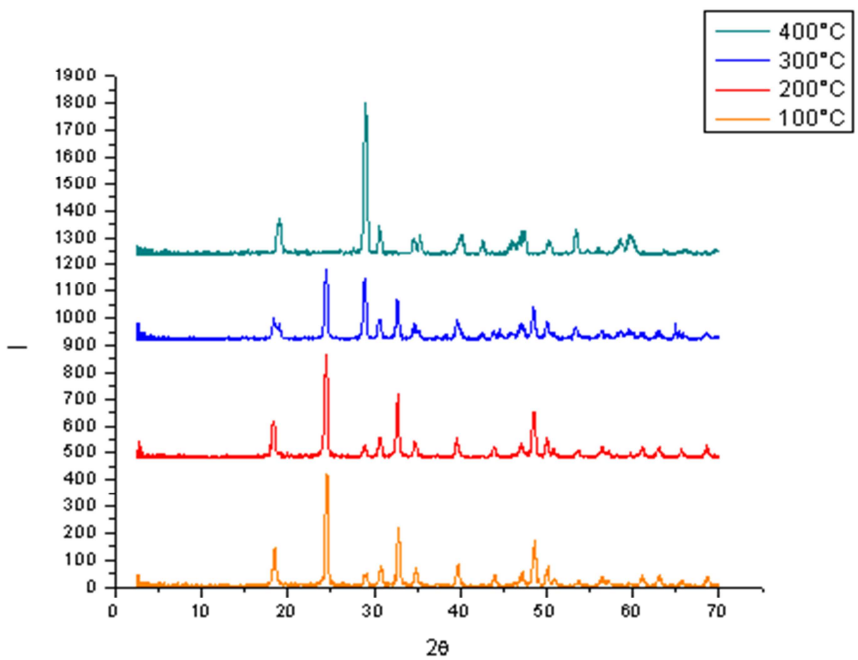


Fig. 4.3 Difractogramas de $BiVO_4$ llevado a temperaturas de 100°C, 200°C, 300°C y 400°C.

De acuerdo a la figura 4.3 se puede observar que a las temperaturas de 100°C y de 200°C, no hay modificación significativa en la señal obtenida,

sin embargo, cuando la temperatura aumenta a 300°C, empieza a observarse un cambio en la señal,en tanto que a la temperatura de 400°C se puede apreciar que la señal obtenida es completamente diferente a la de 100°C.

La figura 4.4 muestra el difractograma de rayos- X del $BiVO_4$ tratado térmicamente a 400°C.

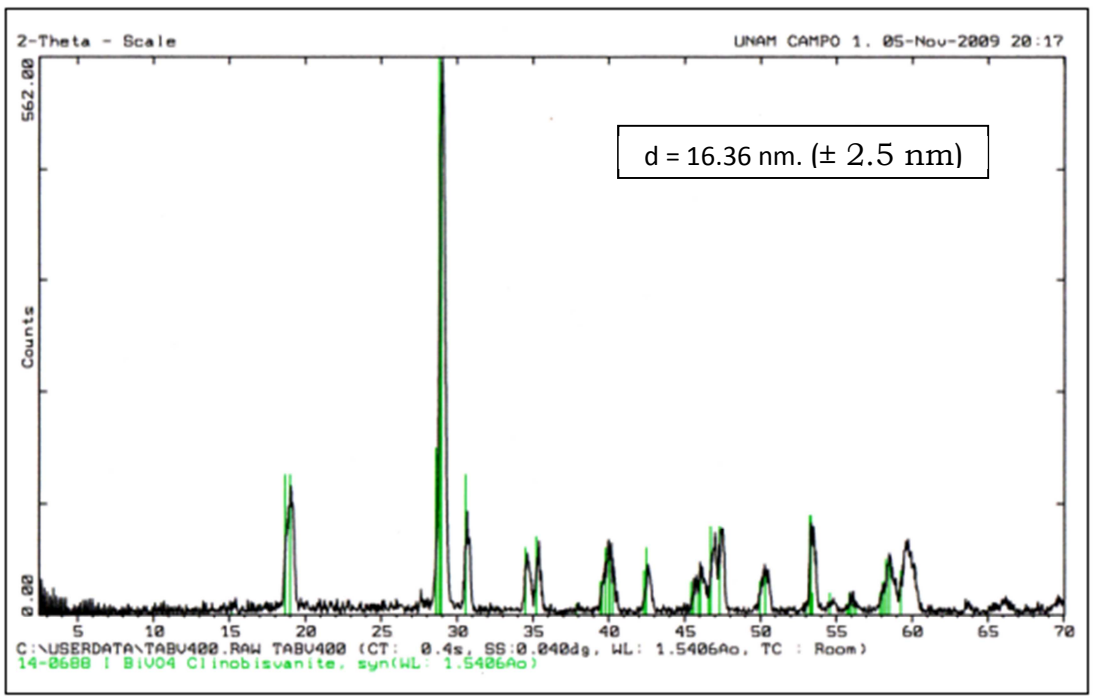


Fig. 4.4 Difractograma de $BiVO_4$ a 400°C con estructura cristalina monoclínica.

Al igual que en el difractograma anterior (fig. 4.1) al sobreponer la señal obtenida experimentalmente, con la proporcionada por la base de datos JCPDS, se observa que ambas señales empatan correctamente, por lo que se puede afirmar que se obtuvo nuevamente $BiVO_4$ siendo el número de

ficha de identificación, diferente al anterior, éste es 14-0688 (figura 4.5) lo cual indica que hubo un cambio de fase en el compuesto.

14-688 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1989 Quality: i

BiVO
4

Bismuth Vanadium Oxide

Clinobisvanite, syn

Rad: CuKa1 Lambda: 1.5405 Filter: Ni d-sp:
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor:
Ref: Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 3 14 (1964)

Sys: Monoclinic S.G.: I2/a (15)
a: 5.195 b: 11.701 c: 5.092 A: 0.4440 C: 0.4352
A: B: 90.38 C: Z: 4 mp:
Ref: Ibid.

Dx: 6.95 Dm: SS/FOM: F30=50(.018,34)

ea: nwB: ey: Sign: 2V:
Ref:

Color: Orange-yellow
Pattern was made at 26 C. Sample was prepared at NBS by heating stoichiometric mixtures of bismuth oxide and vanadium oxide at 895 C for 16 hours.
Spectrographic analysis: 0.001 to 0.01% each of Al and Si. PSC: mC24. Mwt: 323.92. Volume[CD]: 309.52.

d A	Int.	h k l
5.847	2	0 2 0
4.749	25	1 1 0
4.670	25	0 1 1
3.120	30	-1 3 0
3.095	100	-1 2 1
3.082	95	1 2 1
2.924	25	0 4 0
2.598	12	2 0 0
2.546	14	0 0 2
2.374	2	2 2 0
2.282	6	-1 4 1
2.277	6	1 4 1
2.264	12	2 1 1
2.250	10	-1 1 2
2.239	8	1 1 2
2.133	8	1 5 0
2.127	12	0 5 1
1.995	6	-2 3 1
1.988	4	2 3 1
1.976	6	-1 3 2
1.970	8	1 3 2
1.949	4	0 6 0
1.943	16	2 4 0
1.920	16	0 4 2
1.824	6	-2 0 2

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
1.812	8	2 0 2	1.680	4	0 1 3	1.591	4	1 7 0
1.726	2	2 2 2	1.648	2	-2 5 1	1.587	6	0 7 1
1.719	18	-1 6 1	1.644	4	2 5 1	1.582	10	-3 2 1
1.717	18	1 6 1	1.639	2	-1 5 2	1.5757	10	3 2 1
1.713	4	3 1 0	1.633	2	1 5 2	1.5580	8	1 2 3

Strong lines: 3.10/X 3.08/X 3.12/3 4.75/3 4.67/3 2.92/3 1.72/2 1.94/2

Fig. 4.5 Tarjeta de identificación del banco de datos JCPDS de $BiVO_4$ con estructura cristalina monoclínica.

La ficha de identificación con el número 14-0688 proporciona la siguiente información del compuesto:

- Estructura cristalina: **Monoclínica**.
- Grupo espacial: **I_2**.
- Parámetro de red: **a = 5.195, b = 11.701 y c = 5.092**.
- Color: **amarillo oro**.
- Esta estructura se conoce con el nombre de Clinobisvanita.
- El tamaño de partícula se determinó con la ecuación de Scherrer y para esta muestra se obtuvo **16.36 nm** (± 2.5 nm), tamaño de partícula esperado ya que cae dentro del rango de las estructuras nano cristalinas (1 – 100 nm).

La figura 4.6 muestra el difractograma del sólido obtenido mediante reacción en estado sólido a 800ºC.

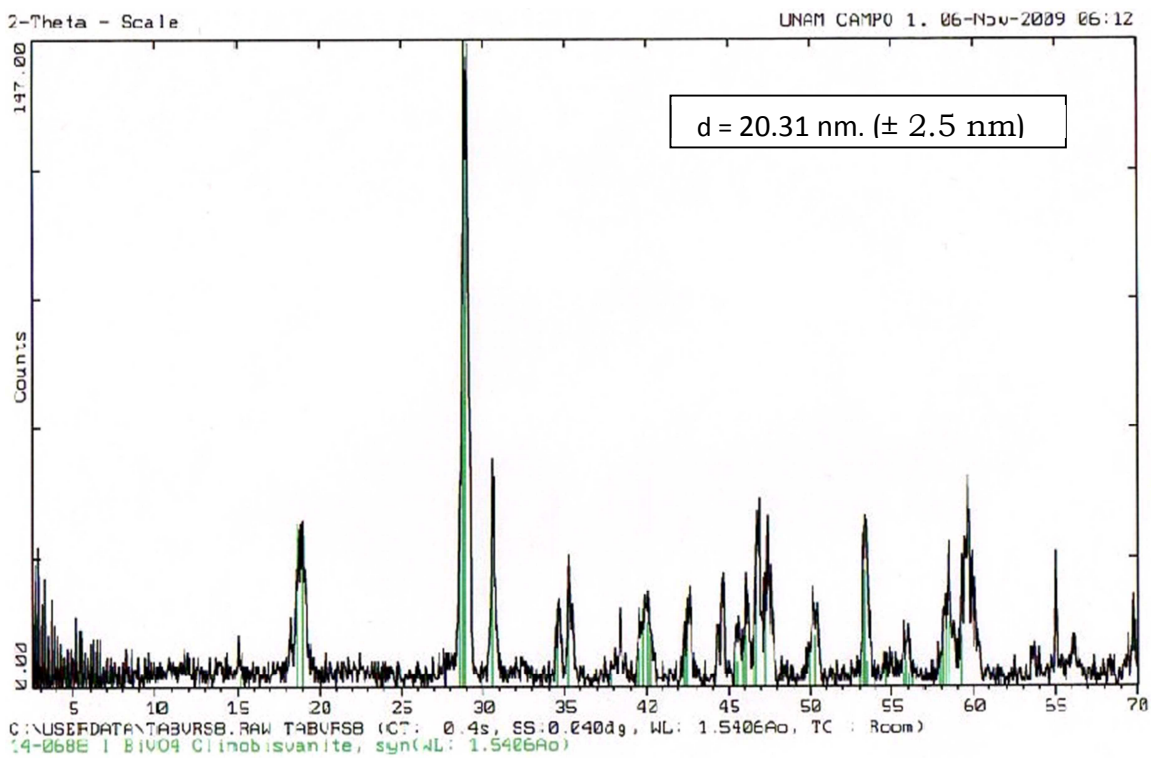


Fig. 4.6 Difractograma del sólido obtenido mediante reacción en estado sólido a 800ºC.

Al sobreponer la señal obtenida experimentalmente, con la proporcionada por la base de datos JCPDS, se observa que ambas señales empatan correctamente, por lo que confirma que se obtuvo $BiVO_4$.

La ficha de identificación es la misma que la de la figura 4.5 con el número 14-0688 y proporciona la siguiente información del compuesto:

- Estructura cristalina: **Monoclínica**.
- Grupo espacial: $\mathbf{I_2}$.
- Parámetro de red: **a = 5.195, b = 11.701 y c = 5.092**.
- Color: **amarillo oro**.

El tamaño de partícula se determinó con la ecuación de Scherrer y para esta muestra se obtuvo **20.31 nm** (± 2.5 nm), tamaño de partícula esperado ya que cae dentro del rango de las estructuras nano cristalinas (1 – 100 nm).

Se puede concluir que el cambio de temperatura, provoca un cambio en la estructura cristalina del compuesto $BiVO_4$, la cual pasa de tetragonal a monoclínica.

A continuación se muestra una tabla 4.1, con los tamaños de partícula promedio, que se obtuvieron de la muestra obtenida experimentalmente de $BiVO_4$.

Temperatura [°C]	Tamaño de partícula [nm]
25	18,16 (± 2.5 nm)
100	17,26 (± 2.5 nm)
200	21,42 (± 2.5 nm)
300	18,14 (± 2.5 nm)
400	16,37 (± 2.5 nm)
500	22,20 (± 2.5 nm)
600	24,00 (± 2.5 nm)
700	25,00 (± 2.5 nm)
800	20,31 (± 2.5 nm)
900	22,96 (± 2.5 nm)

Tabla 4.1 Tamaños de partícula obtenidos a las diferentes temperaturas.

Los tamaños de partícula obtenidos, fueron los deseados, ya que todos se encuentran dentro del régimen de las nanoestructuras cristalinas y se puede observar que en el intervalo de temperatura de 250 a 300ºC (estructura tetragonal) se obtuvieron tamaños experimentales de partícula que van de 17.26-21.42 (± 2.5 nm); mientras que en el intervalo de 400-900ºC (estructura monoclínica) se obtuvieron tamaños experimentales de partícula que van de 16.37 a 25 nm (± 2.5 nm).

4.1 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman puede ofrecer información estructural y a su vez es un método sensible para la estructura local de cristalización, y las propiedades electrónicas de los materiales.

La figura 4.7 muestra los espectros Raman de las muestras de $BiVO_4$ con estructura cristalina tetragonal sintetizadas a temperatura ambiente mediante el método de reacción de precipitación en medio acuoso, sin iluminar (línea negra), e iluminada con luz solar (línea roja), durante 4 semanas.

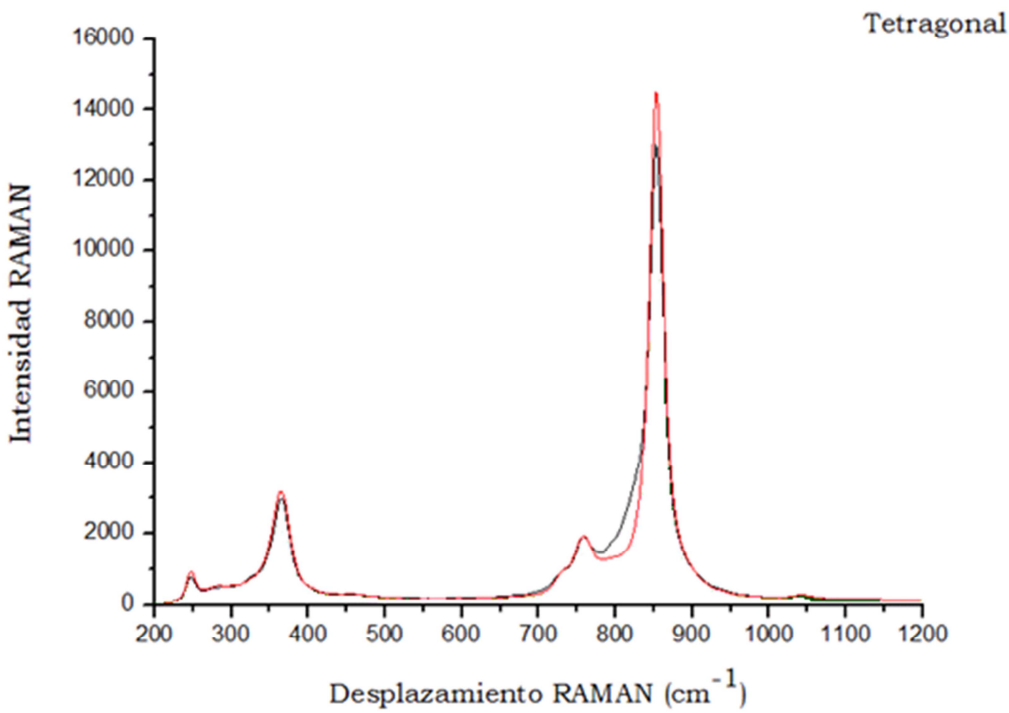


Fig. 4.7 Espectros Raman de las muestras de $BiVO_4$ con estructura cristalina tetragonal sintetizadas a temperatura ambiente.

Se observan 4 bandas localizadas en 250, 355, 755 y 852 cm $^{-1}$, la de 250 corresponde a un modo de vibración externo, la de 355 a una deformación asimétrica de VO_4^{3-}, la de 755 cm^{-1} a una deformación simétrica de VO_4^{3-} y la más intensa de 852 cm-1 corresponde a un modo de vibración del enlace V-O. Lo anterior de acuerdo a R.S. Roth [36].

La figura 4.8 muestra los espectros Raman de las muestras de $BiVO_4$ con estructura cristalina monoclínica sintetizadas a 400ºC mediante el método de reacción de precipitación en soluciones acuosas, seguido por tratamiento térmico, sin iluminar e iluminada con luz solar durante 4 semanas.

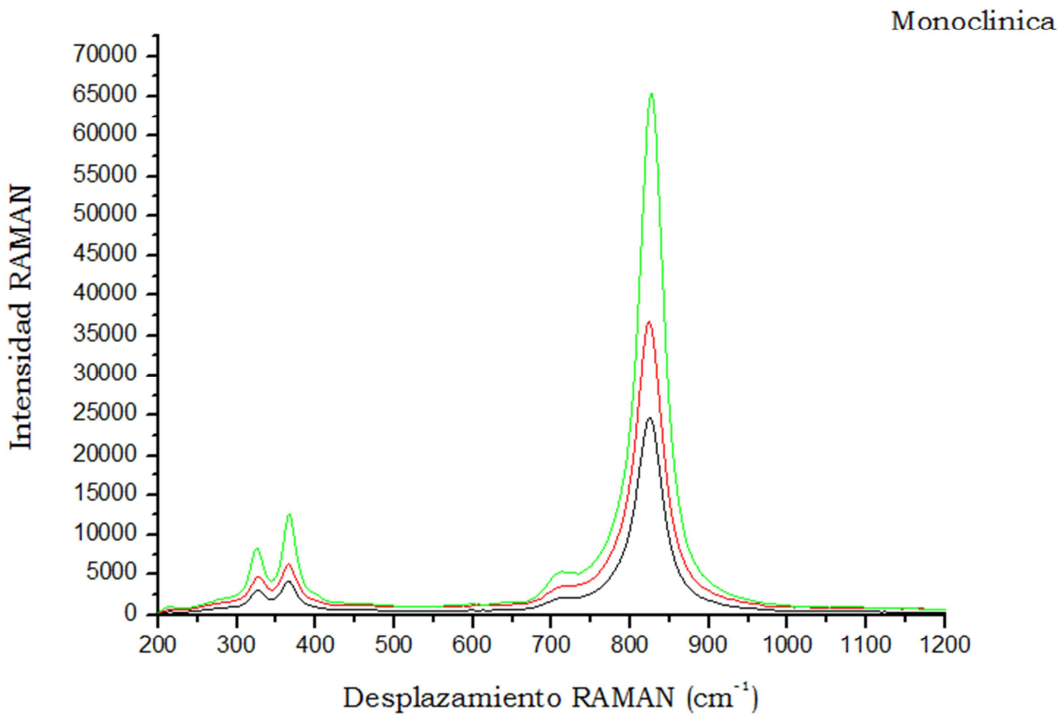


Fig. 4.8 Espectros Raman de las muestras de $BiVO_4$ con estructura cristalina monoclínica sintetizadas a 400°C

Se observan 4 bandas de vibración, la más intensa se ubica alrededor de 820 cm^{-1} que se asigna al modo simétrico de vibración de V-O, en703 cm^{-1} que se asigna al modo asimétrico de vibración de V-O.

Y en 330 y 373 cm^{-1} correspondientes a deformaciones asimétricas del los modos de vibración del tetraedro VO_4^{3-} .Lo anterior de acuerdo a A. Kudo [37].

Por lo tanto se puede concluir que, comparando lo obtenido experimentalmente con lo reportado en la literatura, la espectroscopía Raman refuerza el argumento de que las estructuras obtenidas del $BiVO_4$, corresponden a la estructura tetragonal y a la monoclínica respectivamente; argumento establecido a partir de los resultados obtenidos mediante el método de rayos – X.

4.2 Espectroscopia de absorción de UV-VIS

Para determinar las propiedades ópticas tales como el color obtenido de estos compuestos, se obtuvieron los espectros de absorción de las muestras tetragonal y monoclínica.

La figura 4.9 muestra el espectro de absorción de $BiVO_4$ tetragonal sintetizado por el método de reacción de precipitación en soluciones acuosas.

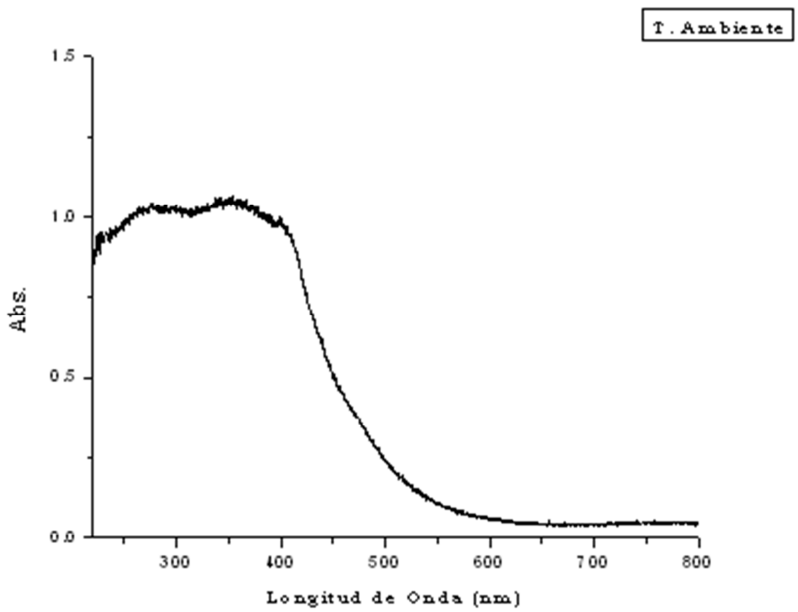


Fig. 4.9 Espectro de absorción de $BiVO_4$ tetragonal a temperatura ambiente

Se observan dos bandas máximas de absorción, una en 275 nm y la otra en 350 nm que se extiende hasta los 600 nm, pero su valor máximo ocurre en los 400 nm dentro de la región visible del espectro electromagnético, y que corresponde al movimiento de excitones en la estructura del semiconductor $BiVO_4$.

Como su λ máxima absorbida es en 400 nm (el color absorbido es el violeta) el color que se observa es amarillo-verdoso.

La figura 4.10 muestra el espectro del $BiVO_4$ de fase monoclínica sintetizada por el método de reacción de precipitación en medio acuoso.

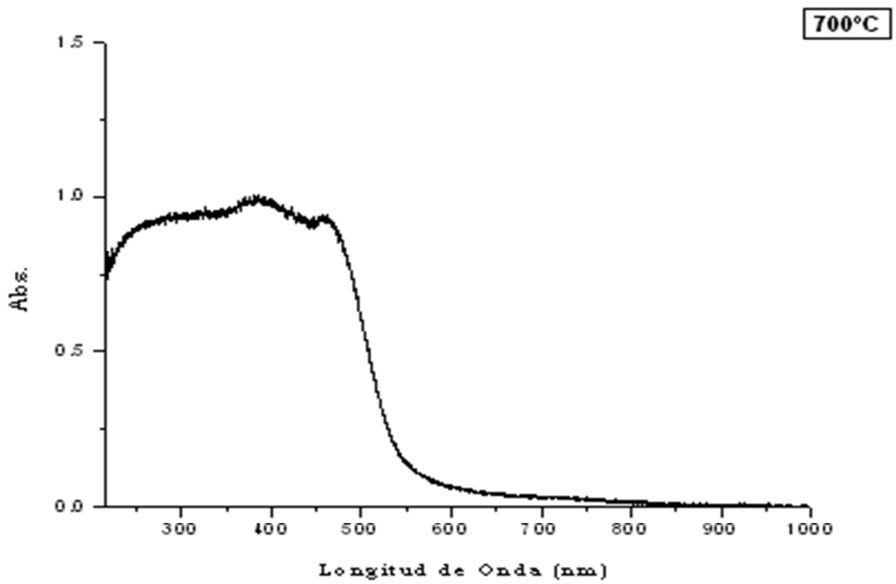


Fig. 4.10 Espectro de absorción de $BiVO_4$ monoclínica a temperatura 700°C.

Aquí se observan dos bandas de absorción, una ubicada en 400 y la máxima en 460 nm que se extiende hasta 650 nm, la cual se debe a movimientos de excitones dentro de la estructura.

Como su λ máxima absorbida es en 460 nm (el color absorbido es el azul) el color que se observa es naranja.

La figura 4.11 muestra el espectro del $BiVO_4$ de fase monoclínica sintetizada por el método de reacción de reacción en estado sólido.

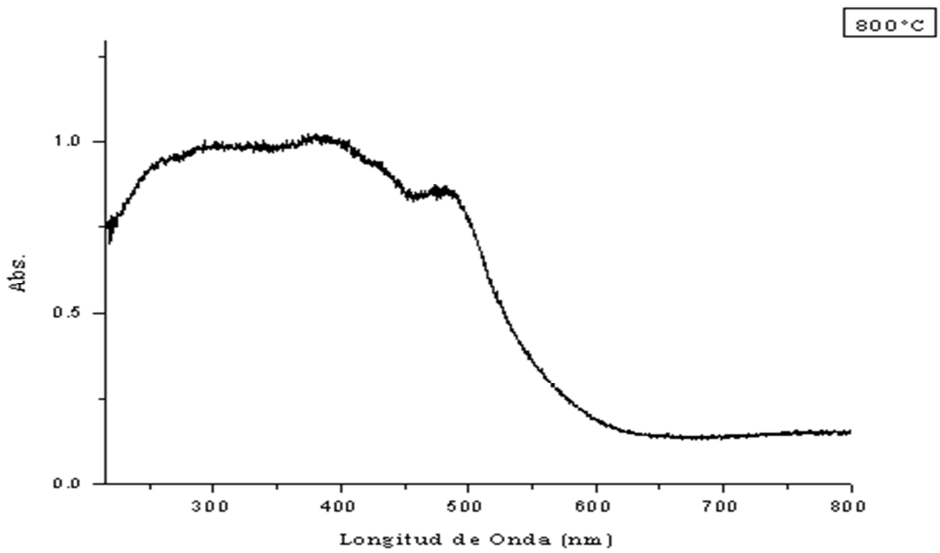


Fig 4.11 Espectro de absorción de BiVO4 monoclínica a temperatura de 800°C

En la figura se observan dos bandas de absorción máxima, una ubicada en 400 y la otra en 500 nm que se extiende hasta 650 nm.

Como su λ máxima absorbida es en 500 nm (el color absorbido es el verde-azulado) el color que se observa es rojo-naranja.

4.3 Efecto fotocrómico

La figura 4.12 muestra los espectros de absorción de la muestra tetragonal sin iluminar y bajo luz solar durante 4 semanas.

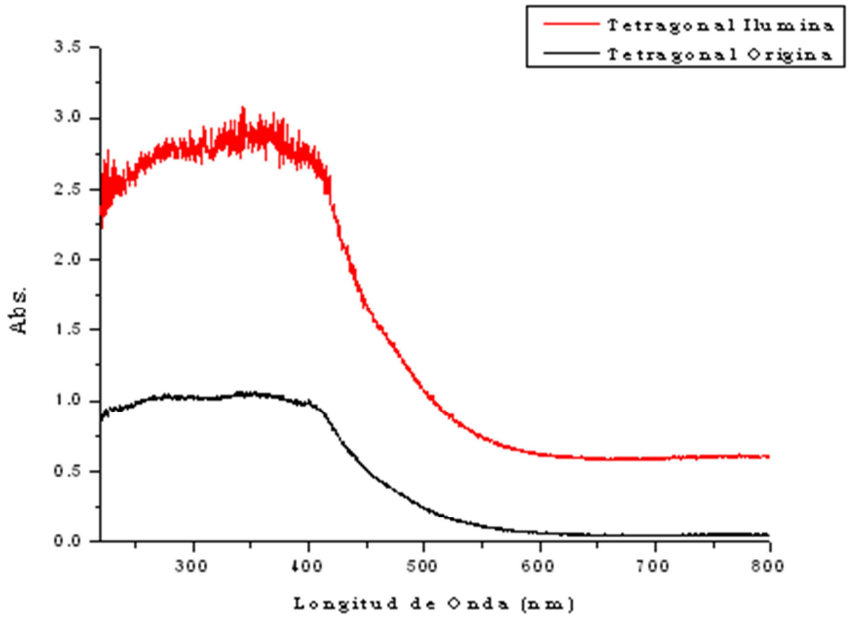


Figura 4.12 Espectros de absorción de la muestra tetragonal sin iluminar y bajo luz solar.

Para comparar ambas muestras, se sobrepusieron los espectros de absorción obtenidos tanto de la muestra original, como de la muestra iluminada.

El espectro en color negro corresponde a la muestra tetragonal original, se observa una banda de absorción máxima ubicada en 380 nm.

El espectro en color rojo corresponde a la muestra tetragonal iluminada, se observa una banda de absorción máxima en 380 nm.

Ambos espectros tienen una forma muy parecida cambiando la intensidad de la absorbancia (es mayor para la muestra iluminada) y un corrimiento de bandas, de 380 a 390 nm ambas en la región UV.

La figura 4.13 muestra los espectros de absorción de la muestra (precipitación en medio acuoso) monoclínica sin iluminar e iluminadas bajo luz solar durante 4 semanas.

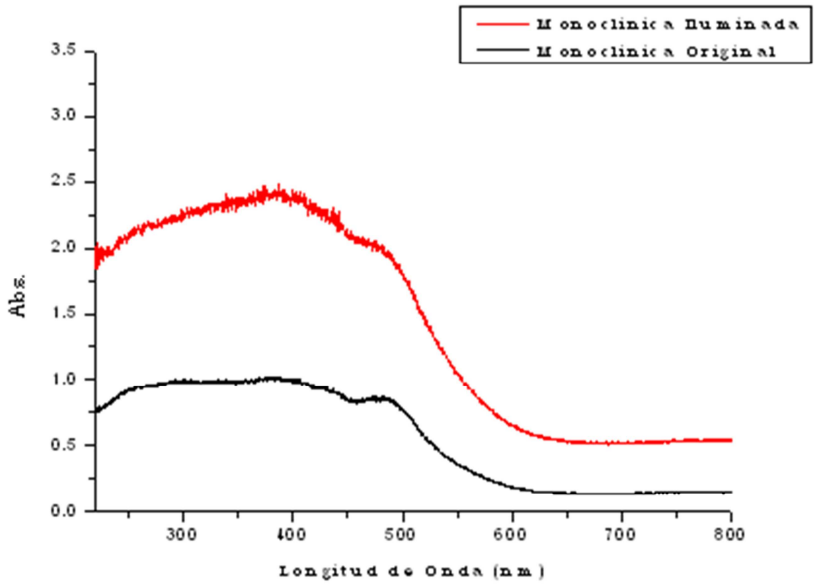


Figura 4.13 Espectros de absorción de la muestra monoclínica sin iluminar y bajo luz solar.

El espectro en color negro corresponde a la muestra monoclínica original, se observa una banda de absorción ubicada en 400 y otra en 500 nm. En la gráfica de absorbancia, el espectro en color rojo corresponde a la muestra monoclínica iluminada, que, se observa una banda de absorción en 400 nm y otra en 500.

Se puede establecer que ambos espectros son casi iguales, excepto que solo cambia la intensidad de la absorbancia, la cual aumenta para la muestra iluminada.

La figura 4.14 muestra los espectros de absorción de la muestra (reacción en estado sólido) monoclínica sin iluminar e iluminadas bajo luz solar durante 4 semanas.

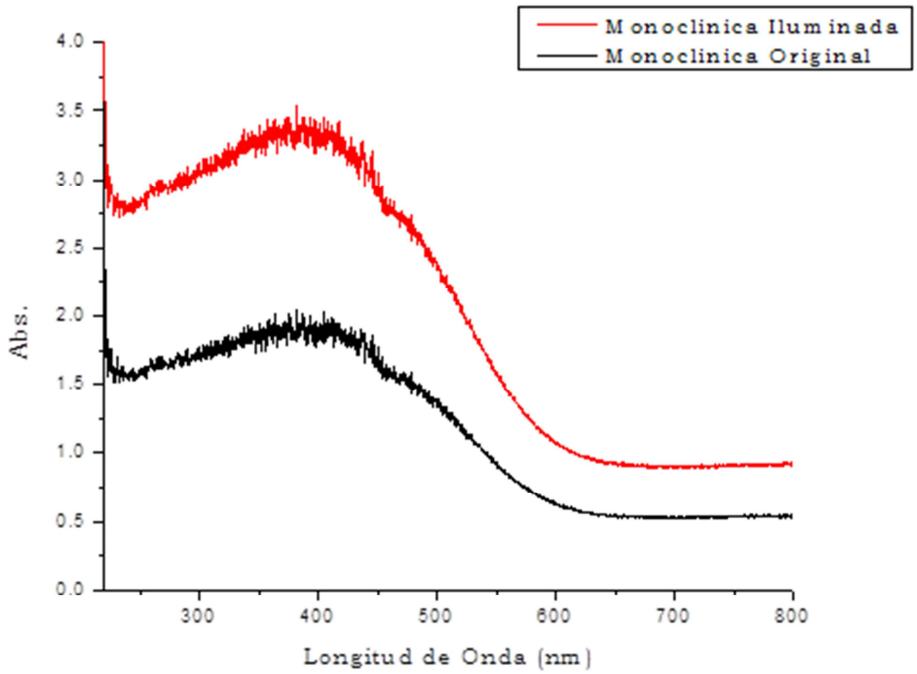


Figura 4.14 Espectros de absorción de la muestra monoclínica sin iluminar y bajo luz solar.

El espectro en color negro corresponde a la muestra monoclínica original, se observa una banda de absorción ubicada en 400 nm. En la gráfica de absorbancia, el espectro en color rojo corresponde a la muestra monoclínica iluminada, que, se observa una banda de absorción en 400 nm.

Se puede establecer que ambos espectros son casi iguales, excepto que solo cambia la intensidad de la absorbancia, la cual aumenta para la muestra iluminada.

Se puede concluir que tanto la muestra tetragonal como la monoclínica, iluminada y sin iluminar, absorben en la misma longitud de onda respectivamente, por tanto, no hay un cambio en el color, el cambio

observado es que la absorbancia de la muestra iluminada, aumenta y esto se debe a que esta muestra absorbió mayor cantidad de luz.

4.4 Cuantificación del fotocromismo: CIE L* a* b*.

Aquí se presentan los valores CIE L* a* b* de las muestras del pigmento, se hace una comparación de los valores obtenidos de las muestras originales con las muestras iluminadas por exposición a la luz solar.

Valores CIE L* a* b* para la muestra original de $BiVO_4$ obtenido mediante precipitación de soluciones acuosas a temperatura ambiente en forma tetragonal.

CIE L*	79.2
CIE a*	6.3
CIE b*	70.5

Valores CIE L* a* b* para la muestra iluminada de $BiVO_4$ obtenido mediante una reacción de precipitación en soluciones acuosas a temperatura ambiente en forma tetragonal.

CIE L*	26.2
CIE a*	3.5
CIE b*	27.4

Valores CIE L* a* b* para la muestra original de $BiVO_4$ obtenido mediante una reacción de precipitación en soluciones acuosas a 700ºC en forma monoclínica.

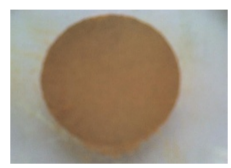
CIE L*	84.6
CIE a*	10
CIE b*	74.8

Valores CIE L* a* b* para la muestra iluminada de $BiVO_4$ obtenido mediante una reacción de precipitación en soluciones acuosas a 700ºC en forma monoclínica.

CIE L*	76
CIE a*	6.9
CIE b*	68.6

Valores CIE L* a* b* para la muestra original de $BiVO_4$ obtenido mediante una reacción de precipitación en soluciones acuosas a 800ºC en forma monoclínica.

CIE L*	44.7
CIE a*	20.3
CIE b*	41.1



Valores CIE L* a* b* para la muestra iluminada de $BiVO_4$ obtenido mediante una reacción de precipitación en soluciones acuosas a 800ºC en forma monoclínica.

CIE L*	26.3
CIE a*	16.1
CIE b*	36.5

Se puede ver que los valores L (tono), a (saturación) y b (luminosidad) varían en las muestras originales y en las iluminadas, habiendo una disminución en cada uno de éstos, reflejándose en la tonalidad del pigmento. Haciendo evidente la decoloración del mismo causada por la exposición a la luz solar.

La tabla final 4.2 de propiedades de color de las muestras.

Muestra	L*	a*	b*
Tetragonal Original	79. 2	6.3	70.5
Tetragonal Iluminada	26.2	3.5	27.4
Monoclínica 700°C Original	84.6	10	74.8
Monoclínica 700°C Iluminada	76	6.9	68.6
Monoclínica 800°C Original	44.7	20.3	41.1
Monoclínica 800°C Iluminada	26.3	16.1	36.5

Tabla 4.2 Muestra los parámetros L* a* b* de las muestras

Como se puede ver en los valores de CIE (tabla 4.2), cuando la muestra es iluminada mediante luz solar, el espectro electromagnético de la luz solar afecta a la longitud de onda del pigmento lo que implica una reducción en la tonalidad del mismo. Esto conlleva a que el pigmento pierda luminosidad y por tanto se presente la decoloración.

4.5 Microscopía electrónica de barrido

Las figuras 4.15 y 4.16 muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés).

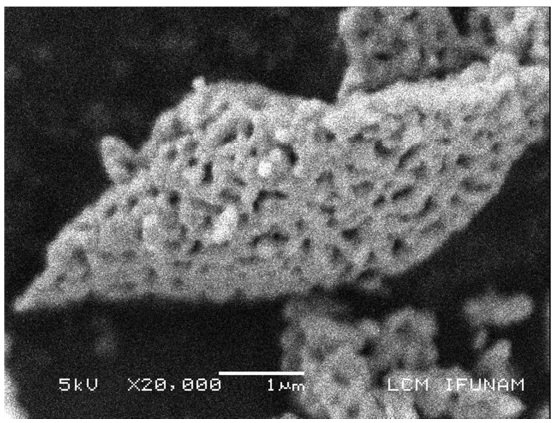


Fig.4.15.SEM BiVO4 tetragonal

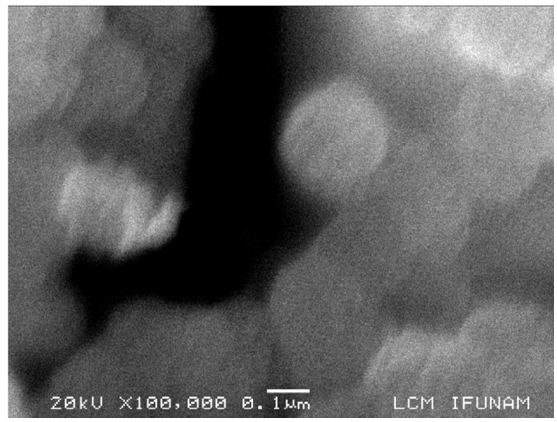


Fig 4.16.SEM BiVO4 monoclínica

La micrografía de la fig. 4.15 nos muestra que la morfología de las partículas con estructura cristalina tetragonal son de tipo esféricas muy pequeñas que presentan aglomeración, la fig.4.16 muestra la morfología de las partículas de la estructura cristalina monoclínica del tipo esféricas muy próximas entre sí.

4.6 Microscopia de transmisión de alta resolución.

Las figuras 4.17 y 4.18 muestran las imágenes de transmisión de alta resolución (HRTEM por sus siglas en inglés).

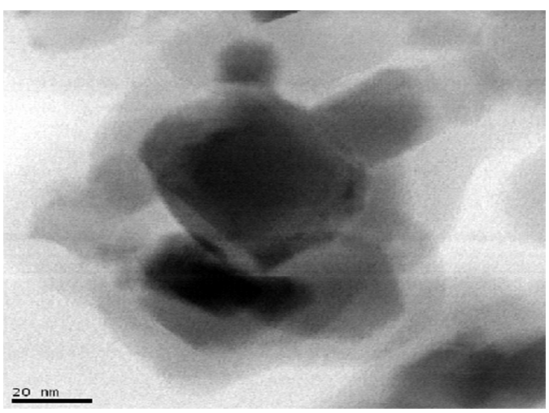


Fig.4.17.HRTEM BiVO4 tetragonal

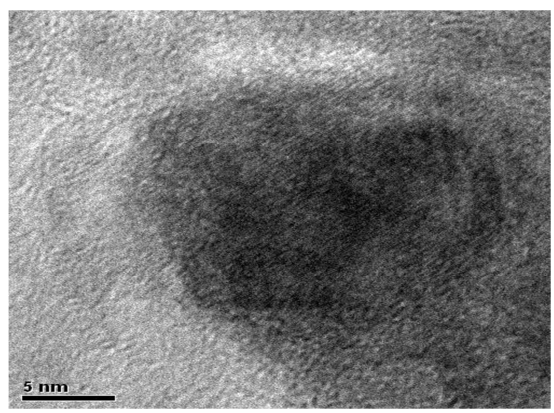


Fig. 4.18.HRTEM BiVO4 monoclínica

El tamaño de la partícula más grande observada en la micrografía (fig.4.17) del $BiVO_4$ tetragonal es de 45 nm, el tamaño de la partícula del $BiVO_4$ monoclínico observado en la micrografía (fig.4.18) es de 20 nm.

Reacción en estado sólido	**Reacción de precipitación en medio acuoso**
El $BiVO_4$ requiere de una temperatura de 800°C para ser sintetizado.	No se requiere de altas temperaturas para sintetizar el $BiVO_4$.
Se obtuvo directamente la fase monoclínica.	Se obtuvo directamente la fase tetragonal.
No hay temperatura de cambio de fase.	Se determinó que a una temperatura de 400°C se presenta un cambio de fase.
Se obtuvo un pigmento de color amarillo-naranja.	Se obtuvo un pigmento de color amarillo.
Se obtuvieron tamaños de partícula promedio de **16.37-25 nm (± 2.5 nm)** de la fase monoclínica.	Se obtuvieron tamaños de partícula promedio de **17.26-21.42 nm (± 2.5 nm)** de la fase tetragonal.
Se logró que la decoloración fuera de menor intensidad en la muestra de 800°C en fase monoclínica.	Se logró que la decoloración fuera de menor intensidad en la muestra de 700°C en fase monoclínica**.**

Tabla 4.3 Comparación de ambos métodos.

CONCLUSIONES

- Mediante la ruta de síntesis por el método de precipitación en medio acuoso realizado a temperatura ambiente, se logró obtener directamente el $BiVO_4$con estructura tetragonal, sin la necesidad de añadir otros reactivos químicos tales como NaOH o HNO_3 los cuales vienen reportados en la literatura como parte de ésta síntesis.
- A través de la técnica de difracción de rayos X, se caracterizaron las muestras tetragonal y monoclínica, y se demostró que:
    1. Mediante la aplicación de tratamiento térmico a la muestra de $BiVO_4$ en fase tetragonal, obtenida mediante una reacción de precipitación en medio acuoso se determinó que la temperatura de cambio de fase es de 400ºC pasando de tetragonal a monoclínica.
    2. Mediante el método de reacción en estado sólido partiendo de V_2O_5 y Bi_2O_3 a una temperatura de 800°C se logró obtener directamente la fase monoclínica del $BiVO_4$
    3. Mediante la ecuación de Scherrer, se lograron obtener los tamaños de partícula promedio, siendo estos: 18.15 nm (± 2.1) para la estructura tetragonal a temperatura ambiente sintetizada mediante una reacción en medio acuoso, de 16.36 nm (± 2.1) para la fase monoclínica obtenida mediante la misma ruta de síntesis anteriormente mencionada, a una temperatura de 400ºC, y un tamaño de 20.31 nm (± 2.1) para la muestra monoclínica obtenida por el método de síntesis de reacción en estado sólido a una temperatura de 800ºC.
- Los espectros Raman confirmaron las estructuras tetragonal y monoclínica previamente identificadas por medio de difracción de rayos - X.

- La espectroscopia de reflectancia difusa (UV-visible) permitió determinar las propiedades ópticas de los sistemas obtenidos y se determinó que al iluminar las muestras, hay un aumento en la absorbancia de las muestras.
- Se logró obtener una mayor resistencia a la luz solar en los pigmentos sintetizados por el método de reacción de precipitación en medio acuoso a una temperatura de 700°C y por medio de una reacción en estado sólido a una temperatura de 800ºC,
  mostrando la estructura monoclínica en ambos casos como lo muestra la tabla.4.2.
- Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (HRTEM) confirmaron que los tamaños de partícula obtenidos de las muestras de $BiVO_4$ son: 45 nm. para la fase tetragonal y 20 nm. para la fase monoclínica, ambos tamaños de partícula corresponden al orden de estructuras nanocristalinas (1-100 nm).
- Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) nospermitieron observar la morfología de las partículas obtenidas de las fases que presenta el pigmento $BiVO_4$, siendo esta esférica.

ÁPENDICE

Reactivos Utilizados

Todos los reactivos son de la marca Sigma-Aldrich.

Metavanadato de sodio $NaVO_3$.

Peso Molecular: 121.93 g/mol

Pureza: 98% R.A.

Nitrato de Bismuto $Bi(NO_3)_3$

Peso Molecular: 485.07 g/mol

Pureza: 98% R.A.

Oxido de Bismuto Bi_2O_3

Peso Molecular: 465.96 g/mol

Pureza: 99.9 % R.A.

Pentóxido de Vanadio V_2O_5

Peso Molecular: 181.8 g/mol

Pureza: 99.6 % R.A.

BIBLIOGRAFÍA

[1] W.I.F. David, j. Phys. C: Solid State Phys. 16 (1983)5093.

[2] G. Buxbaum, G.Pfaff, Industrial Inorganic Pigments, 3º Edición, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA , Germany 2005. Pg.16.

[3] G. Buxbaum, G.Pfaff, Industrial Inorganic Pigments, 3º Edición, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA , Germany 2005. Pg.23.

[4] G. Buxbaum, G.Pfaff, Industrial Inorganic Pigments, 3º Edición, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA , Germany 2005.137.

[5] G. Buxbaum, G.Pfaff, Industrial Inorganic Pigments, 3º Edición, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA , Germany 2005.138.

[6] G. Buxbaum, G.Pfaff, Industrial Inorganic Pigments, 3º Edición, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA , Germany 2005.123-125,128.

[7] Anthony R. West, Basic Solid State Chemistry, John Wiley & Sons Ltd., Great Britain 1984.6-8

[8] W. Stoltzfus, M. Woodward, Structure and Bonding in $SnWO_4$,$PbWO_4$, and $BiVO_4$: Lone Pairs vs Inert Pairs, Inorg., Chem. 46 (2007) 3839-3850

[9] Rao, G.H.; Brown, I. D. ActaCrystallogr. B1998, 54, 221.

[10] www.scribd.com/doc/30645583/Pigmentos-Ceramicos

[11] www.periodni.com

[12]http://issuu.com/luisnicolas/docs/quimica2003

[13]Liu Bing Jing, Yan Hui., Hydrothermal Preparation of $BiVO_4$ Powders, Mat. Science Eng.. B104 (2003) 36-39.

[14]http://www.fisicanet.com.ar/quimica/uniones/ap03_estado_solido.php

[15]http://www.enciclopediaespana.com/Precipitaci%C3%B3n_%28qu%C3%ADmica%29.html

[16] A.Zhang, Tie X., Effects of pH on hydrothermal synthesis and characterization of visible-light-driven $BiVO_4$photocatalyst., Journal of Molec. Catalysis A: Chemical.304(2009)28-32.

[17] G. Buxbaum, G.Pfaff, Industrial Inorganic Pigments, 3º Edición, Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA , Germany 2005.126-127.

[18] M. Stoltzfus, M. Woodward, Structure and Bonding in $SnWO_4$, $PbWO_4$ and $BiVO_4$: Lone Pair vs. Inert Pairs.

[19] http://www.slideshare.net/daniesc/modelo-cromtico-cie-lab

[20]http://www.colorbasics.com/CIESystem/

[21]http://gusgsm.com/espacio_color_cielab

[22] A. Tücks, H.P. Beck., The photochromic effect of bismuth vanadate pigments. Part I: Synthesis, characterization and lightfastness of pigment coatings., J. Solid State Chem. 72 (2007) 163-177.

[23] Anthony R. West, Solid State Chemistry and it‘s Application, John Wiley & Sons Ltd., Great Britain 1984.116-118.

[24]http://subato.blogspot.com/2011/03/lets-do-experiment-using-xrd-how-to.html

[25]Anthony R. West, Solid State Chemistry and it s Application, John Wiley & Sons Ltd., Great Britain 1984.116-118

[26]http://www.fq.uh.cu/dpto/qf/docencia/pregrado/estruc_2/uv/descargas/uv_1.pdf

[27] Raymond C. Principios básicos de microscopía., Editorial AC., 1977.156-175

[28]http://cabierta.uchile.cl/revista/28/articulos/pdf/edu3.pdf

[29]http://enciclopedia.us.es/index.php/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_transmisi%C3%B3n

[30] http://www.portalciencia.net/nanotecno/

[31] www.nanomagazine.com.uk

[32]http://www.ingenieria.peruv.com/nanomateriales/tipos_de_nanomateriales.html

[33] http://www.scribd.com/doc/42825174/nanomateriales

[34] K. Shantha, K.B.R. Varma., Preparation of nanocrystalline powders of bismuth vanadate.,Mat. Science & Eng. B56 (1999) 66-75.

[35] Rayner-CanhamGeoff, QuímicaInorgánica Descriptiva, 2ª Ed., Revertè. USA, 2000.461-462.

[36] R.S.Roth, J.L. Waring, Am. Mineral. 48 (1963) 1348.

[37] A. Kudo, J.Yu, J. of Solid State Chem.182 (2009) 223-228.