



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PIGMENTOS
CASITERITA AMARILLA DE ESTAÑO-VANADIO, (SN, V)O₂ Y
CASITERITA GRIS DE ESTAÑO-ANTIMONIO, (SN, SB)O₂.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADA EN QUÍMICA**

**PRESENTA:
LARISSA VELASCO PÉREZ**

ASESORA: DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO



CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ÍNDICE

RESUMEN	3
Capítulo 1	4
1. ANTECEDENTES	4
1.1 Pigmentos cerámicos	4
1.1.1 Propiedades físicas y químicas	6
1.1.2 Producción	7
1.1.3 Toxicidad	10
1.2 Clasificación de pigmentos cerámicos	12
1.3 Propiedades fisicoquímicas del óxido de estaño, SnO ₂	16
1.4 Estructura cristalina de SnO ₂	17
1.5 Métodos de preparación del SnO ₂	19
1.5.1 Método de reacción en estado sólido	19
1.6 Soluciones sólidas	21
1.7 Desarrollo del color	23
1.8 Teoría del campo cristalino	25
1.9 Vanadio	30
1.9.1 Espectro de absorción de compuestos de vanadio	30
1.10 Antimonio	31
1.11 Técnicas de caracterización	32
1.11.1 Difracción de rayos X (método de polvos)	33
1.11.2 Espectroscopia UV- Visible	35
1.11.3 Microscopía electrónica de barrido	37
1.11.4 CIELAB	39
Capítulo 2	41
2. JUSTIFICACIÓN	41
2.1 Justificación del trabajo	41

2.2 Hipótesis	41
2.3 Objetivos	41
2.3.1 Objetivo general	41
2.3.2 Objetivos particulares	41
Capítulo 3	42
3. TRABAJO EXPERIMENTAL	42
3.1 Síntesis de los sistemas	42
3.1.1 Materiales, reactivos y equipos	42
3.1.2 Metodología	42
Capítulo 4	45
4.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
4.1.1 Sistema SnO ₂ : Sb ³⁺	45
Difracción de Rayos X	45
Microscopía electrónica de barrido	47
Absorción UV-Visible	49
4.1.2 Sistema SnO ₂ : V ⁴⁺	52
Patrones de difracción	52
Microscopía electrónica de barrido	54
Espectros de absorción de UV-Visible	55
4.1.3 Tablas de resultados	58
Sistema SnO ₂ : Sb ³⁺	58
Sistema SnO ₂ : V ⁴⁺	59
Conclusiones	60
Referencias	61
Anexos	65
Anexo 1 Cálculos estequiométricos	65
Anexo 2 Tarjeta de datos cristalográficos	65

RESUMEN

Los pigmentos cerámicos o pigmentos inorgánicos son compuestos inorgánicos de pequeñas partículas que son insolubles en el medio al cual se aplican para impartir color, a diferencia de los compuestos orgánicos que son considerados colorantes los cuales son solubles en el medio al cual se aplican.

En la actualidad los pigmentos cerámicos comúnmente se utilizan en plásticos, vidrio, materiales de construcción, cerámica, pisos, esmaltes y recubrimientos cerámicos.

En este trabajo se estudian dos sistemas de pigmentos cerámicos: el primer sistema es el óxido de estaño dopado con vanadio, $\text{SnO}_2: \text{V}^{4+}$; o también, la solución sólida: $\text{Sn}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_2$, la cual presenta color amarillo. El segundo sistema es el óxido de estaño dopado con antimonio, $\text{SnO}_2: \text{Sb}^{3+}$; o bien, la solución sólida $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Sb}_x\text{O}_2$ el cual es de color gris.

El óxido de estaño, SnO_2 , presenta una estructura cristalina conocida como casiterita. La casiterita proviene del griego *kassiteros*, que significa estaño. El SnO_2 presenta color blanco. Normalmente es utilizado para placas, latas, recipientes, soldaduras y compuestos y aleaciones de pulido.

En este proyecto de tesis, los pigmentos se sintetizan utilizando el método de reacción en estado sólido, conocido también como método cerámico. Las técnicas utilizadas para caracterizar los pigmentos fueron difracción de rayos X (método de polvos), espectroscopía de absorción de UV-Visible y microscopía electrónica de barrido.

Para determinar su desempeño como pigmentos cerámicos se aplicaron sobre porcelana.

Capítulo 1

1. ANTECEDENTES

1.1 Pigmentos cerámicos

La palabra pigmento es una sustancia que consiste de pequeñas partículas que son insolubles en el medio al cual se aplican para impartir color. Son de naturaleza inorgánica a diferencia de los colorantes los cuales son solubles en el medio al cual se aplican, y son de naturaleza orgánica [1].

Los pigmentos también son conocidos como pigmentos inorgánicos o pigmentos cerámicos. Se conocen desde tiempos prehistóricos hace 60 mil años se usaba el ocre natural siendo el primer pigmento que se registró que se usaba como material colorante, junto con otros materiales como el carbón vegetal, marrón de manganeso y arcillas, como lo muestran las pinturas rupestres encontradas en grutas de Francia y España que datan del pleistoceno (figura 1.1) [2] [3].

El ocre natural está basado en arcillas rojas y marrones mezclados con minerales de manganeso para obtener pigmentos rojos, violetas y negros para decorar piezas cerámicas.

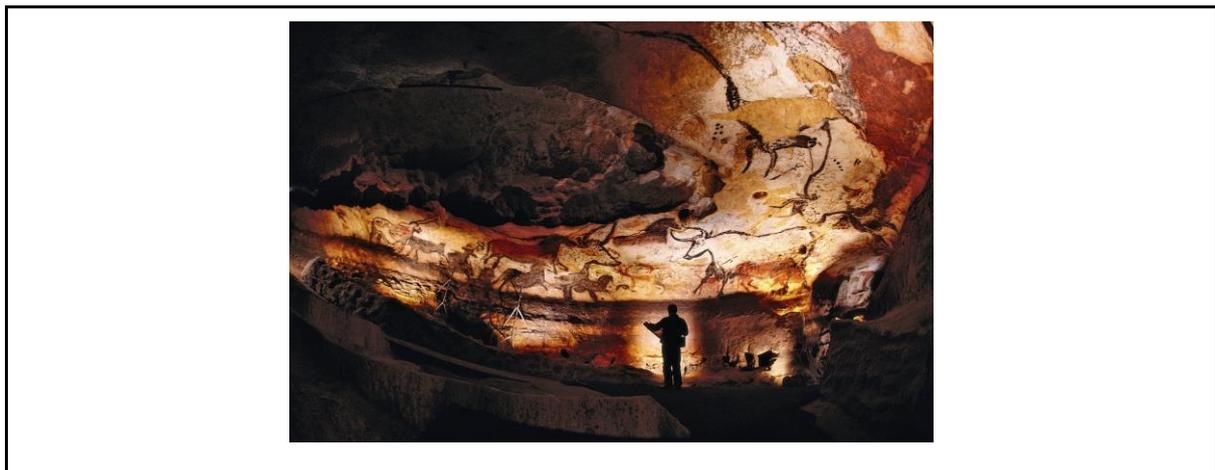


Figura 1.1 Pintura rupestre (La cueva de Lascaux, Francia) [4].

Otro uso del ocre fue en el año 2000 a. C., el ocre natural se quemaba, a veces en mezclas con minerales de manganeso, para producir pigmentos rojos, violetas y negros para usarlos en la decoración de la cerámica. También los primeros pigmentos amarillos claros fueron de sulfuro de arsénico y antimoniato de plomo. Los silicatos de cobre y calcio, espinela de aluminio y cobalto fueron los primeros pigmentos azules que se conocieron. Para los

pigmentos blancos utilizados en esa época, se emplearon la calcita, algunas fases de sulfato de calcio y la caolinita fueron los utilizados en ese momento.

El cinabrio es un sulfuro de mercurio usado como pigmento rojo, por primera vez se utilizó directamente en la pintura mural del Complejo de Quetzalpapálotl (figura 1.2).



Figura 1.2 Mural del Complejo de Quetzalpapálotl [5].

La industria de los pigmentos se inició en el siglo XVIII con pigmentos como el azul Berlín (1704), el verde de Scheele (1775), el azul cobalto (1777) y el amarillo cromo (1778). Después se continuó con los pigmentos con cobalto, pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de cadmio y óxido de cromo (verde de Guignet).

Durante el siglo XX, los pigmentos por su diverso uso y sus propiedades se convirtieron cada vez más en objeto de investigación científica. En las últimas décadas, los pigmentos sintéticos de color rojo cadmio, azul manganeso, rojo molibdeno y óxidos mixtos con bismuto salieron al mercado. El dióxido de titanio con estructuras de anatasa o rutilo y el óxido de zinc se introdujeron como nuevos pigmentos blancos sintéticos y extensores, respectivamente. Los pigmentos de brillo (efecto metálico) han adquirido una importancia. Estos pigmentos están mezclados con partículas de mica y la sustancia, por ejemplo, óxido de hierro (tonos rojizos) y óxidos de cobre (tonos dorados) [6].

Los pigmentos inorgánicos se aplican en pinturas, barnices, plásticos, vidrio, colores para artistas, tintas impresoras para papel y textiles, decoración de pieles, materiales de construcción, cerámica, pisos, caucho, papel, cosméticos, esmaltes y recubrimientos cerámicos. Los pigmentos inorgánicos comerciales poseen un tamaño de partícula ubicado entre 1-30 μm ($1\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$) [7].

Los materiales cerámicos son compuestos que contienen átomos metálicos enlazados a elementos no metálicos, más comúnmente el oxígeno, el nitrógeno o el carbono. La mayoría

de los cerámicos tienen enlaces iónicos, pero muchos contienen una mezcla de enlaces iónicos y covalentes. Estos enlaces proporcionan a la mayoría de los materiales cerámicos dureza, resistencia al desgaste y estabilidad química; son resistentes a la corrosión [8].

Los pigmentos inorgánicos generalmente son óxidos, sulfuros, hidróxidos, silicatos, sulfatos y carbonatos. También pueden ser soluciones sólidas, formadas por una estructura cristalina anfitriona dopada con cationes de metales de transición, generando la formación de iones complejos. Un ion complejo tiene un ion en el centro con iones rodeando al catión central, los cuales están unidos al ion central por un enlace coordinado. Las moléculas o iones que rodean el ion metálico central son llamados ligantes. Otros metales también forman iones complejos; sin embargo, los metales de transición forman una gama muy amplia de iones complejos [9].

1.1.1 Propiedades físicas y químicas

Para que estos pigmentos cerámicos sean empleados en los múltiples usos industriales como recubrimientos, estos deben de presentar propiedades como las siguientes [10]:

- Intensidad estable de color al final del proceso.
- Resistencia al agua.
- Inerte a procesos redox durante el proceso
- Baja solubilidad en vidriado y esmaltado.
- No desprender gases en contacto en la fase vítrea durante la fusión.
- Sus diferencias energéticas entre las bandas de valencia y conducción deben estar dentro del rango visible, para poder apreciar el color.
- Termo-estabilidad: estable a altas temperaturas, no debe reaccionar con los otros componentes, fundiendo y/o formando una nueva fase. La estructura cristalina es estable a temperaturas elevadas. Por su estabilidad, se puede distinguir entre pigmentos de baja temperatura que son todos aquellos que se utilizan en decoración de vajillas de uso doméstico o revestimientos cerámicos; y están los de alta temperatura que son utilizados para cerámica fina, loza y porcelana (figura 1.3).
- Insoluble en la matriz vítrea: el pigmento se añade a un esmalte cerámico de naturaleza y se debe mantener su estructura durante la cocción produciendo la coloración homogénea en la matriz.
- No modificar las propiedades de la matriz, el pigmento debe de ser un material con buenas propiedades físicas que no modifiquen las características de resistencia mecánica a la abrasión o agrietamiento.



Figura 1.3 Algunos usos de los pigmentos cerámicos [11].

1.1.2 Producción

Aspectos económicos

La producción mundial de pigmentos inorgánicos en el año 2000 fue de una cantidad de 5.6×10^6 toneladas. Una parte es suministrada por los Estados Unidos, otra parte por la Comunidad Europea y por todos los demás países. El consumo mundial estimado de pigmentos inorgánicos en el año 2000 se puede observar de la siguiente manera:

Oxido de titanio 69%, óxidos de hierro sintéticos 14%, litopón 3.5%, óxido de zinc 1%, pigmentos de efecto 1%, cromatos <1%, óxido de cromo 0.5%, pigmentos de óxidos metálicos mixtos <0.5%, ultramar <0.5% y azul de hierro <0.5%.

La producción de pigmentos sigue aumentando, pero la tasa de crecimiento ha disminuido. El valor de los pigmentos inorgánicos ha disminuido en los últimos años y en 2002 totalizó 10 dólares estadounidenses $\times 109$.

El tamaño del mercado global de pigmentos fue valorado en \$20 023 millones en 2015, y se espera que obtenga \$26 598 millones para 2022, registrando una CAGR (Tasa de crecimiento anual compuesto) de 4.1% durante el período de pronóstico de 2022. El mercado mundial de pigmentos se clasifica en términos generales en pigmentos orgánicos, inorgánicos y especiales [12].

Las empresas productoras de pigmentos, como BASF registraron un número máximo de patentes relacionadas con pigmentos en comparación con otras compañías líderes desde enero de 2015 hasta octubre de 2016: se registraron patentes para pigmentos de interferencia, pastas de pigmentos a base de solventes que comprenden pigmentos metálicos, pigmentos de efecto que contienen óxido de hierro y otros. Merck Patent GmbH registró pigmentos para mezclas de pigmentos a base de partículas esféricas, pigmentos a base de compuestos de bismuto, pigmentos eléctricamente conductores y pigmentos térmicamente conductores y en forma de

placa. Las patentes registradas por Eckart GmbH incluyen pigmentos de brillo perlado resistentes a la intemperie, pigmentos metálicos ferromagnéticos revestidos, pigmentos con actividad fotocatalítica, pigmentos anticorrosión de aleación de zinc y magnesio, entre otros. Qingdao Zhongren Zhiye Biotechnology Co., Ltd., Canon Kabushiki Kaisha y DIC Corporation también registraron una gran cantidad de patentes para pigmentos entre 2015 y octubre de 2016. Además, Cobot Corporation, Clariant International Ltd., Hefei Sunrise Pigments Co., Ltd., y otros registraron colectivamente 1224 patentes durante el mismo período [13].

En la producción de pigmentos inorgánicos en el mundo se ha notado un gran crecimiento en los mercados asiáticos, particularmente en China desde 1990, siendo actualmente el mayor productor mundial (figura 1.4) [14].

Durante el año 2019, los óxidos de hierro sintéticos controlan el mercado con una participación del 71%. Los óxidos de hierro naturales son el siguiente mercado más grande con una participación del 13%. Los pigmentos de cromo, con plomo que contienen cromatos al 4% y óxidos de cromo al 3% y otros tipos de pigmentos constituyen el 9% restante del mercado.

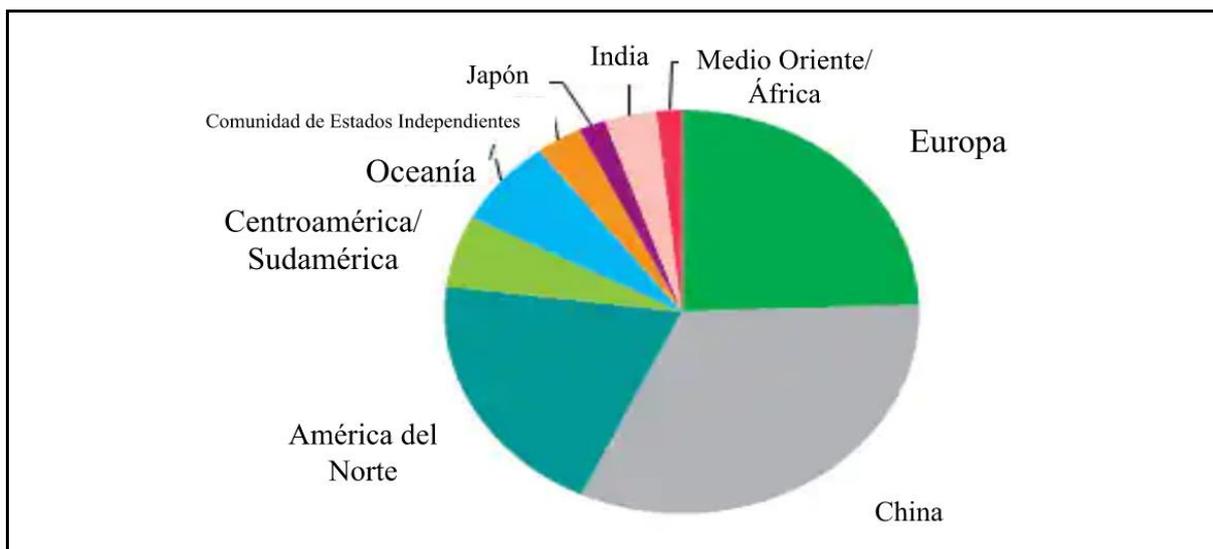


Figura 1.4. Consumo mundial de pigmentos inorgánicos [15].

En la producción de pigmentos a nivel industrial, en general se utiliza el método cerámico o de reacción en estado sólido, utilizando como precursores óxidos metálicos, carbonatos, y sulfatos. El proceso involucra los siguientes pasos:

1. Seleccionar los reactivos que cumplan con las propiedades físico químicas requeridas.
2. Mezcla de los reactivos para obtener una buena homogeneidad y molienda.

3. Aplicación de tratamiento térmico (Calcinación), en donde las temperaturas utilizadas varían entre 800 a 1400 °C. El tiempo de calcinación tiene que ser el necesario para que todos los reactivos alcancen la temperatura de síntesis y después mantener dicha temperatura durante una o varias horas para garantizar que se llevó la reacción completa. Este paso es importante ya que la temperatura del horno influye sobre el resultado.
4. Molienda del producto obtenido, para reducir el tamaño de partículas.

1.1.3 Toxicidad

Para proteger el medio ambiente de los peligros que pueden ocasionar los pigmentos cerámicos, organizaciones de diferentes países imponen determinadas obligaciones a los fabricantes de pigmentos, en general los pigmentos inorgánicos son sustancias inertes e insolubles, pero algunos incluyen metales pesados en sus composiciones químicas, tales como: antimonio, arsénico, bario, cadmio, cromo, mercurio, plomo y selenio. Se definen metales pesados los que poseen una densidad superior a 4.5 g/cm^3 , pero lo que representa un riesgo ecológico real es la alta concentración de estos metales. De esta manera los pigmentos que contienen estos metales clasificados como toxicológicos están prohibidos [16].

El trabajo de investigación a nivel mundial en este campo de la ciencia se enfoca en la síntesis de pigmentos inorgánicos que sustituyan a los pigmentos que incluyen en su composición química los metales citados [17].

Todos los pigmentos inorgánicos, salvo el dióxido de titanio, el negro de humo y los pigmentos de azul de ultramar, contienen metales pesados. Por esta razón es preciso tener algunos conocimientos básicos sobre estos metales y los pigmentos que los contienen. Aunque actualmente no existe aún ninguna legislación uniforme, en general se han acordado límites comunes para los metales pesados que se muestran en la tabla *1.1*.

Los metales pesados pueden considerarse nocivos para el ser humano y la naturaleza, si se sobrepasan determinadas concentraciones, como retrasos en el desarrollo, varios tipos de cáncer, daños en el riñón, e incluso, con casos de muerte. En específico, el arsénico causa lesiones en la piel y lesiones vasculares en el sistema nervioso e hígado. El plomo afecta el sistema nervioso central consiste en debilidad muscular, crisis hemolítica-anemia grave. El mercurio provoca temblores, hipertrofia de la tiroides, taquicardia, gingivitis, cambios en la personalidad, pérdida de memoria, depresión severa, delirios y alucinaciones.

Entre los pigmentos con más atención y de los que se buscan alternativas, son los que contienen Cadmio (Cd), que es un metal pesado y se ha relacionado con cánceres, daño renal y huesos debilitados [18].

Tabla 1.1. Límites legales para determinados elementos extraíbles con ácido clorhídrico [19].

Elemento	ppm	Elemento	ppm
Antimonio	500	Cromo	500
Arsénico	100	Mercurio	50
Bario	100	Plomo	100
Cadmio	100	Selenio	100

El intervalo de concentraciones admisible, en cada caso, depende del tipo de metal pesado y de la forma en que está presente. Muchos metales pesados están firmemente enlazados en el pigmento, de manera que resultan insolubles en el suelo o asimilable por algún organismo, teniendo por tanto una biodisponibilidad nula.

Los compuestos de la figura 1.5 son algunos de los pigmentos con alto grado de toxicidad: Blanco de antimonio (trióxido de antimonio), amarillo de bario (cromato de bario), rojo, naranja o amarillo de cadmio, amarillo de cromo (cromato de plomo), violeta de cobalto (arseniato de cobalto), bermellón (sulfuro de mercurio), entre otros. La tabla 1.2 muestra pigmentos de baja toxicidad.



Figura 1.5. Pigmentos con elevada toxicidad [20].

Tabla 1.2. Algunos pigmentos cerámicos con baja toxicidad [21].

Pigmentos	Toxicidad
TiO ₂	No es tóxico, ya que es altamente estable.
ZnS	No es tóxico, inofensivo para el ser humano debido a su baja solubilidad.
ZnO	No es tóxico, aunque se puede estar expuesto al ZnO en el lugar de trabajo por vía de inhalación y exposición cutánea. La exposición debida a la manipulación de óxido de zinc sólido se presenta en forma de polvo.
Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄	Los óxidos de hierro sintéticos no contienen sílice cristalina y, por lo tanto, no se consideran tóxicos,
Cr ₂ O ₃	No es tóxico
BiVO ₄	Baja toxicidad

1.2 Clasificación de pigmentos cerámicos

Los pigmentos cerámicos se clasifican basándose en diferentes criterios, el primero de ellos es el color y se clasifica de la siguiente forma (figura 1.6).

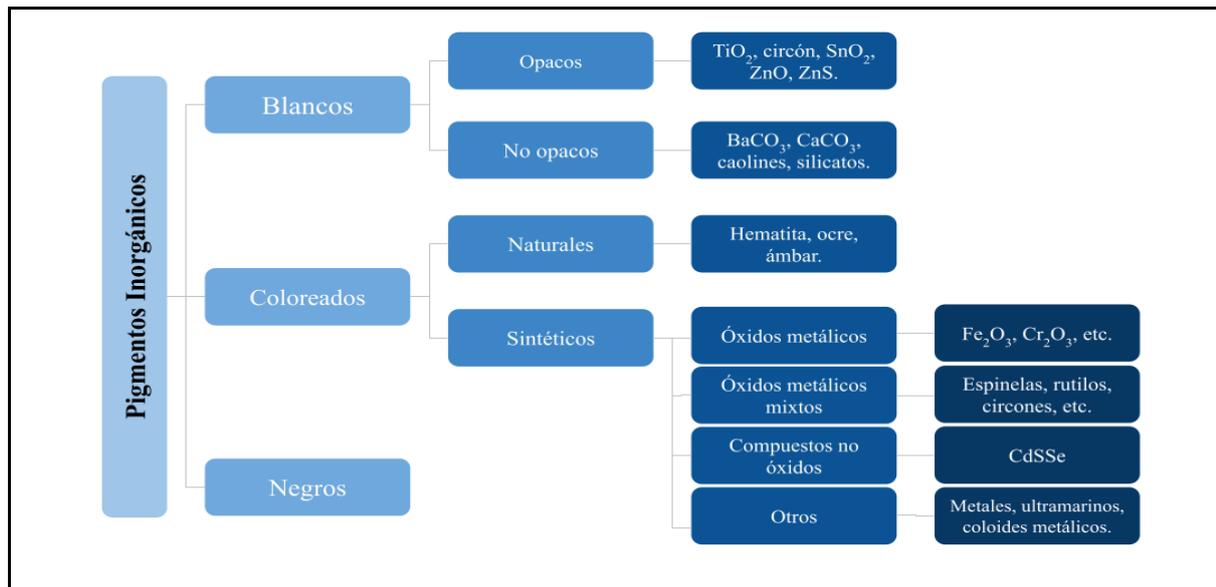


Figura 1.6. Pigmentos inorgánicos [22].

Los pigmentos blancos son todos aquellos en los que su efecto óptico es causado por la dispersión de luz no selectiva, por ejemplo, dióxido de titanio y pigmentos de sulfuro de zinc, óxido de zinc, blanco de zinc (figura 1.7).

En el caso de los pigmentos negros, su efecto óptico es causado por la absorción de luz no selectiva, por ejemplos, pigmento de negro de carbón, negro de óxido de hierro (figura 1.7).

Los pigmentos coloridos tienen su efecto óptico que es causado por la absorción selectiva de la luz y también en gran medida por la dispersión selectiva de la luz, por ejemplos, óxido de hierro rojo y amarillo, pigmentos de cadmio, pigmentos ultramarinos, amarillo cromo, azul cobalto (figura 1.7).



Figura 1.7. Pigmentos inorgánicos [23].

La siguiente clasificación se basa en las propiedades ópticas que pueden poseer ciertos pigmentos, como se describe en la tabla 1.3:

Tabla 1.3. Clasificación de pigmentos.

Pigmentos	Definición
Pigmentos de efecto	El efecto óptico es causado por reflejos o interferencia regular.
Efecto metálico	La reflexión regular tiene lugar sobre partículas de pigmento metálico principalmente planas y paralelas.
Brillo	La reflexión regular tiene lugar sobre plaquetas de pigmento paralelas altamente refractivo.
Interferencia	El efecto óptico de los pigmentos de brillo coloreado es causado total o principalmente por el fenómeno de interferencia.
Luminiscentes	El efecto óptico es causado por la capacidad de absorber radiación y emitirla como luz de una longitud de onda más larga.
Fluorescentes	La luz de mayor longitud de onda se emite después de la excitación rápidamente.
Fosforescentes	La luz de mayor longitud de onda se emite dentro de varias horas después de la excitación.

La mayor parte de los pigmentos formados por óxidos se presentan en forma de cristales de silicatos, espinelas, granates, rutilos, etc. En septiembre de 1977, representantes de los productores americanos de pigmentos cerámicos, reunidos de la Dry Colors Manufacturers Association (DCMA), un grupo de trabajo denominado Metal Oxide and Ceramic Colors Subcommittee of DCMA Ecology Committee, se reunieron para desarrollar una terminología uniforme. La clasificación resultante, conocida como la clasificación DCMA, se presenta en la tabla 1.4 y su criterio de clasificación es químico-estructural [24].

Tabla 1.4. Clasificación estructural de pigmentos cerámicos de la DCMA.

Número DCMA	Nombre y estructura cristalina
1-01-4	I. Badeleyita Badeleyita amarilla de zirconio-vanadio, (Zr,V)O ₂

	II. Borato
2-02-1	Borato púrpura de cobalto-magnesio, $(\text{Co,Mg})_2\text{B}_2\text{O}_5$
	III. Corindón-Hematita
3-03-5	corindón rosa de cromo-alúmina, $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$
3-04-5	corindón rosa de manganeso-alúmina, $(\text{Al,Mn})_2\text{O}_3$
3-05-3	hematita verde oscura de cromo
3-06-7	hematita marrón de hierro
	IV. Granate
4-07-3	granate verde victoria, $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$
	V. Olivino
5-08-2	olivina azul de silicato de cobalto, Co_2SiO_4
5-45-3	olivina verde de silicato de níquel, Ni_2SiO_4
	VI. Periclasa
6-09-8	periclasa gris de cobalto-níquel, $(\text{Co,Ni})\text{O}$
	VII. Fenacita
7-10-2	fenacita azul de silicato de cobalto-cinc, $(\text{Co,Zn})_2\text{SiO}_4$
	VIII. Fosfato
8-11-1	fosfato violeta de cobalto, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
8-12-1	fosfato violeta de cobalto-litio, LiCoPO_4
	IX. Priderita
9-13-4	priderita amarillo-verdosa, $\text{Ba}_3\text{Ni}_2\text{Ti}_{17}\text{O}_{39}$
	X. Pirocloro
10-14-4	pirocloro amarillo de antimoniato de plomo, $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$
	XI. Rutilo-Casiterita
11-15-4	rutilo amarillo de níquel, titanio y antimonio, $(\text{Ni,Ti,Sb})\text{O}_2$
11-16-4	rutilo amarillo de níquel, titanio y niobio, $(\text{Ni,Ti,Nb})\text{O}_2$
11-17-6	rutilo ante de titanio, cromo y antimonio, $(\text{Ti,Cr,Sb})\text{O}_2$
11-18-6	rutilo ante de titanio, cromo y niobio, $(\text{Ti,Cr,Nb})\text{O}_2$
11-19-6	rutilo ante de titanio, cromo y wolframio, $(\text{Ti,Cr,W})\text{O}_2$
11-20-6	rutilo ante de titanio, manganeso y antimonio, $(\text{Ti,Mn,Sb})\text{O}_2$
11-21-8	rutilo gris de titanio, vanadio y antimonio, $(\text{Ti,V,Sb})\text{O}_2$
11-22-4	casiterita amarilla de estaño-vanadio, $(\text{Sn,V})\text{O}_2$
11-23-4	casiterita roja de cromo-estaño, $(\text{Sn,Cr})\text{O}_2$
11-24-8	casiterita gris de estaño-antimonio, $(\text{Sn,Sb})\text{O}_2$
11-46-7	rutilo marrón de Ti-Sb-Cr-Mn, $(\text{Ti,Sb,Cr,Mn})\text{O}_2$
11-47-7	rutilo marrón de titanio, niobio y manganeso, $(\text{Ti,Nb,Mn})\text{O}_2$
	XII. Esfena
12-25-5	esfena carmín de estaño-cromo $\text{CaSnSiO}_5:\text{Cr}_2\text{O}_3$
	XIII. Espinela

13-26-2	espinela azul de aluminato de cobalto, CoAl_2O_4
13-27-2	espinela gris-azul de estannato de cobalto, Co_2SnO_4
13-28-2	espinela azul de aluminato de cobalto y cinc, $(\text{Co,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$
13-29-2	espinela verde-azul de cromo-aluminato de cobalto, $\text{Co}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$
13-30-3	espinela verde de cromato de cobalto, CoCr_2O_4
13-31-3	espinela verde de titanato de cobalto, Co_2TiO_4
13-32-5	espinela rosa de cromo de cromo-aluminato de cinc, $\text{Zn}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$
13-33-7	espinela marrón de hierro-cromo, $\text{Fe}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$
13-34-7	espinela marrón de titanato de hierro, Fe_2TiO_4
13-35-7	espinela marrón de ferrita de níquel, NiFe_2O_4
13-36-7	espinela marrón de ferrita de zinc, $(\text{Zn,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$
13-37-7	espinela marrón de cromita de zinc-hierro, $(\text{Zn,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$
13-38-9	espinela negra de cromita de cobre, CuCr_2O_4
13-39-9	espinela negra de hierro-cobalto, $(\text{Fe,Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$
13-40-9	espinela negra de cromita de cobalto-hierro, $(\text{Fe,Co})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$
13-41-9	espinela negra de ferrita de manganeso, $(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_4$
13-48-7	espinela marrón de manganeso, hierro y cromo, $(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Mn,Cr})_2\text{O}_4$
13-49-2	espinela azul de aluminio, estaño y cobalto, $(\text{Sn,Co})(\text{Al,Co})_2\text{O}_4$
13-50-9	espinela negra de níquel, hierro y cromo, $(\text{Ni,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$
13-51-7	espinela marrón de zinc, cromo y manganeso, $(\text{Zn,Mn})(\text{Mn,Cr})_2\text{O}_4$
	XIV. Zircón
14-42-2	zircón azul de zirconio-vanadio, $(\text{Zr,V})\text{SiO}_4$
14-43-4	zircón amarillo de praseodimio-zirconio $(\text{Zr,Pr})\text{SiO}_4$
14-44-5	zircón rosa de hierro-zirconio, $(\text{Zr,Fe})\text{SiO}_4$

En este trabajo de tesis, estudiamos dos pigmentos que tienen los siguientes números DCMA:

- Casiterita de estaño-vanadio, $(\text{Sn, V})\text{O}_2$ (11-22-4)
- Casiterita de estaño-antimonio, $(\text{Sn, Sb})\text{O}_2$ (11-24-8)

1.3 Propiedades fisicoquímicas del óxido de estaño, SnO_2

El estaño es un metal blanco plateado, posee un punto de ebullición $2602\text{ }^\circ\text{C}$, es suave, flexible, maleable y poco dúctil. Tiene una estructura cristalina y existe en dos formas alotrópicas a presiones normales. El estaño gris existe por debajo de $13.2\text{ }^\circ\text{C}$ y tiene una estructura cúbica, por arriba de $13.2\text{ }^\circ\text{C}$ el estaño gris se convierte en estaño blanco, que tiene una estructura tetragonal. La estructura tetragonal se conoce mejor como la forma estable común a temperatura ambiente. En los compuestos, el estaño puede existir en la forma Sn^{2+} o Sn^{4+} [25].

Ahora bien, el mineral a utilizar es casiterita que es óxido de estaño (IV). Las propiedades químicas y físicas del óxido de estaño (IV) se encuentran en la tabla 1.5.

El SnO₂ es considerado un semiconductor tipo n, con un valor de banda gap de 3.6 eV a 300 K. Presenta una elevada transparencia en la región visible del espectro electromagnético, presenta una buena estabilidad química, mecánica y una baja toxicidad.

Tabla 1.5. Propiedades fisicoquímicas del SnO₂.

Propiedades	
Fórmula química	SnO ₂
Peso Molecular	150.69 g mol ⁻¹
Aspecto	Cristales tetragonales grises
Punto de ebullición	1800 - 1900 °C
Densidad	6.85 g/cm ³ (25 °C)
Punto de fusión	1630 °C
Valor de pH	4 - 5 (50 g/l, H ₂ O, 20 °C) (pasta húmeda)
Densidad aparentes	500 - 600 kg/m ³
Solubilidad en agua	Insoluble

Los óxidos binarios de titanio (TiO₂), zinc (ZnO), indio (In₂O₃) y estaño (SnO₂) como semiconductores de óxido de tipo n con una banda prohibida amplia se han explorado en gran medida como candidatos adecuados para este gran campo de aplicaciones. Entre estos cuatro óxidos, el óxido de estaño SnO₂ exhibe la brecha de banda directa más alta alrededor de 3.6 eV, con un índice de refracción de alrededor de $n = 2$ en el rango visible.

El SnO₂ es bien conocido como uno de los mejores materiales inteligentes y se utiliza en una impresionante variedad de aplicaciones, incluidas las celdas solares [26], los soportes de catalizadores [27] y los sensores químicos [28]. Ha sido particularmente bien considerado como un catalizador altamente eficiente en muchas conversiones de gases, como las que involucran CO, NO₂ y algunos hidrocarburos [29].

El estaño tiene un número atómico de 50, con una configuración electrónica: $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$. Este presenta dos estados de oxidación Sn^{2+} y Sn^{4+} su configuración electrónica respectivamente son: $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$ y $[\text{Kr}] 4d^{10}$. De acuerdo a lo anterior, el Sn^{4+} es más estable que Sn^{2+} , porque su orbital d (d_{xy} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) todos los electrones de valencia se encuentran apareados.

1.4 Estructura cristalina de SnO_2

Un *sólido* es uno de los estados de la materia en el cual sus partículas constituyentes (moléculas, átomos o iones) se encuentran fuertemente sujetos en posiciones relativas entre sí en un arreglo 3D en posiciones relativas.

Los átomos o iones en un cristal presentan un arreglo periódico, estricto y regular en el espacio, formando una red cristalina. Estos átomos mantienen la estabilidad entre y dentro de un cristal por fuerzas químicas, estas pueden ser fuerzas intermoleculares e intramoleculares [30].

La estructura cristalina del SnO_2 es de tipo rutilo. El rutilo es un polimorfo del TiO_2 , posee una estructura tetragonal, representa la estructura tipo AX_2 . El grupo espacial que la representa es el $\text{P4}_2/\text{mm}$, con parámetros de red de $a = b = 4.584 \text{ \AA}$, $c = 2.953 \text{ \AA}$.

El número de coordinación de los iones Sn^{4+} es de 6, lo rodean 6 iones O^{2-} ; el número de coordinación de los iones O^{2-} es de 3 [31]. La figura 1.8 muestra la celda unitaria del SnO_2 .

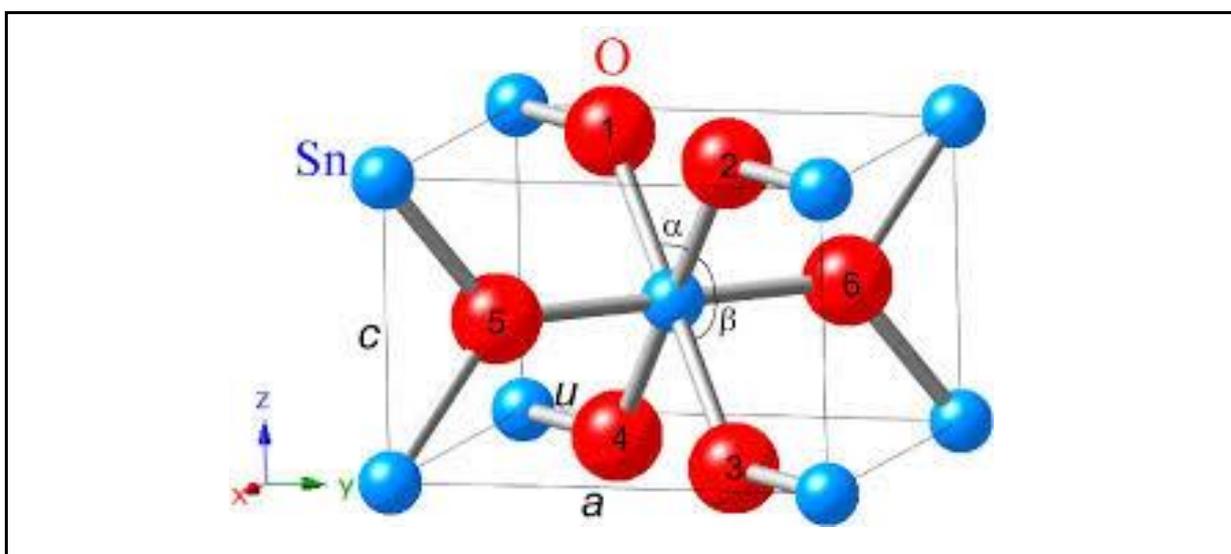


Figura 1.8. Celda unitaria del SnO_2 [32].

La estructura presenta poliedros de coordinación de tipo octaedros, unidos por vértices, como se observa en la figura 1.9.

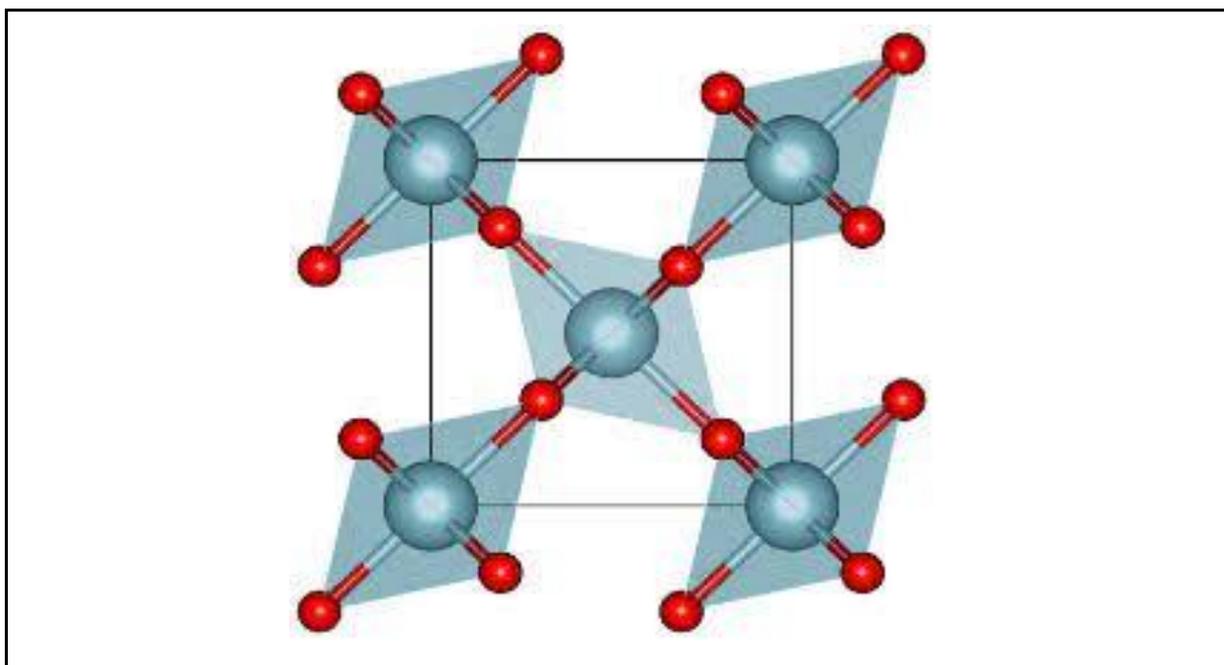


Figura 1.9. Estructura cristalina de la casiterita en poliedros [33].

1.5 Métodos de preparación del SnO₂

En la preparación del SnO₂ así como del SnO₂:V⁴⁺ y SnO₂:Sb³⁺, se utilizan varios métodos tales como: cerámico o de reacción en estado sólido, sol-gel, hidrotérmico, coprecipitación y combustión [34-39].

En este trabajo se utilizó el método de reacción en estado sólido para obtener los pigmentos en forma de polvo.

1.5.1 Método de reacción en estado sólido

Este método también conocido como método cerámico, es uno de los más utilizados en la preparación en estado sólido que produce compuestos estables termodinámicamente. Es considerado el método más antiguo, más simple y aún más utilizado para producir sólidos inorgánicos.

Consiste en mezclar los reactivos, tal vez prensarlos en gránulos o de alguna otra forma y luego calentarlos en un horno durante períodos largos [40].

Se lleva a los reactivos sólidos que previamente se mezclan en un mortero (> 20 g), y luego se calientan a temperaturas suficientemente altas para permitir la inter-difusión de iones. Su uso es esencial para preparar óxidos mixtos como monocristales o capas delgadas.

Ahora bien, en este tipo de síntesis se pueden presentar problemas, como por ejemplo, la posible pérdida de reactivos por evaporación, la reactividad hacia el recipiente y por las dificultades para formar el producto provocado por los reactivos que son sólidos muy

estables, inertes y no reactivos. Este tipo de síntesis se facilita si uno o más de los reactivos son químicamente reactivos y/o contienen iones que pueden difundirse fácilmente.

En todo caso, estos problemas normalmente se pueden evitar tomando en cuenta lo siguiente, antes de realizar la reacción:

1. Elección de los materiales de partida o reactivos
2. Método de mezclado
3. Recipiente
4. Condiciones de tratamiento térmico

Los criterios que se deben considerar son los siguientes:

1. Los reactivos de partida ideales deben ser de estequiometría conocida con precisión, puros y reactivos. Problemas con la estequiometría y la pureza pueden surgir si los reactivos son sensibles al agua y/o al CO_2 en la atmósfera o contienen elementos de transición en estados de valencia inciertos o mixtos. Es posible que sea necesario secar los reactivos, a una temperatura encontrada por prueba y error, y posteriormente eliminar moléculas de agua en un desecador. Para la síntesis de óxidos, puede ser útil utilizar reactivos de oxisales, como carbonatos, acetatos o nitratos (pero no sulfatos, que son muy estables térmicamente), ya que estos se descomponen durante las etapas iniciales de reacción al calentarse. Este paso de descomposición puede disminuir en gran medida el tamaño de partícula del reactivo, aumentar su área superficial y, por lo tanto, aumentar su reactividad potencial. Además, la evolución de gases durante la descomposición puede ayudar a mezclar los reactivos sólidos.
2. La mezcla de reactivos, es fundamental poner en contacto las partículas de los reactivos; esto se facilita aumentando el área superficial de estos. Por lo tanto, las muestras se mezclan y muelen. Esto se puede hacer manualmente usando un mortero y un pistilo. Los morteros y pistilos de ágata son útiles ya que no son porosos, se limpian fácilmente y no deben contaminar las muestras. También existen varias técnicas mecánicas de mezcla que ahorran trabajo, como el molino de bolas, en el que la mezcla de reactivos se coloca dentro de un recipiente giratorio junto con varias bolas, por ejemplo, de ágata. Luego, el contenedor se gira durante un período de tiempo, de 3 a 24 horas, y el efecto del movimiento giratorio con las bolas de ágata es reducir el tamaño de partícula promedio de los reactivos además de lograr una mezcla profunda. Los procesos de mezcla y molienda se llevan a cabo de forma rápida y eficaz, existe el peligro de contaminar la mezcla por los medios de molienda. Para

facilitar la mezcla, por cualquier método, a menudo se agrega un líquido como agua o un líquido orgánico y luego se debe eliminar mediante secado al final de la etapa de mezcla.

3. Este criterio es sobre el medio en donde se llevará a cabo la síntesis. Si la sensibilidad atmosférica de la fase de producto deseada no es un problema, la mezcla de reacción puede simplemente calentarse al aire en un horno en un recipiente adecuado. La principal consideración para el recipiente es que no debe reaccionar con la muestra. Los recipientes inertes para óxidos que se usan con frecuencia son crisoles o recipientes, por ejemplo:
 - A. Los crisoles de platino reaccionan con Li_2O , BaO y muchos óxidos de metales de transición y se usan comúnmente para la preparación de muestras de fluorescencia de rayos x, química húmeda, pruebas de cenizas y aplicaciones de pérdida de ignición. Este tipo de crisoles tienen punto de fusión de hasta $1774\text{ }^\circ\text{C}$, lo que lo hace químicamente estable, no sufre cambios químicos después de quemarse en el aire ni absorbe agua.
 - B. Los recipientes de Au su temperatura de fusión es aproximadamente de $1063\text{ }^\circ\text{C}$, pone un límite superior a las temperaturas de reacción que pueden ser usadas; sin embargo, el oro es generalmente más inerte que Pt.
 - C. Los crisoles de Al_2O_3 , estos son de la alúmina de alta pureza siendo inerte y de alto punto de fusión, pero, no obstante, puede producir contaminación por los reactivos y son de bajo costo.
 - D. Los crisoles de vidrio de SiO_2 puro, estos pueden soportar temperaturas de aproximadamente $1200\text{ }^\circ\text{C}$ antes de que el vidrio se ablande y comience a desvitrificar; los óxidos de metales alcalinos, en particular, son reactivos con el SiO_2 .
 - E. Los crisoles de grafito se utilizan comúnmente como recipientes para la síntesis de sulfuros, otros calcogenuros y nitruros. Estos soportan temperaturas mayores de $1500\text{ }^\circ\text{C}$.

Finalmente el criterio de tratamiento térmico debe estar diseñado para:

1. Causar una descomposición suave de cualquier reactivo de oxal sin formación de espuma excesiva, derretimiento o fuga del reactivo del recipiente.
2. Evitar el derretimiento y en particular la volatilización de uno o más de los reactivos.
3. Aplicar temperaturas a las que los reactivos reaccionen entre sí en un plazo razonable, por ejemplo, de dos a veinticuatro horas.

Las reacciones se pueden llevar a cabo en aire o, si se dispone de un horno tubular, se puede utilizar una gama de atmósferas controladas [41].

Alternativamente, se pueden usar ampollas selladas de vidrio de sílice o metales preciosos para evitar la pérdida de reactivos volátiles o el ataque atmosférico.

1.6 Soluciones sólidas

Solución sólida es un compuesto cristalino con estequiometría variable.

Hay dos tipos de soluciones sólidas:

- Soluciones sólidas sustitucionales
- Soluciones intersticiales

Las soluciones sólidas sustitucionales son aquellas cuando un átomo B se introduce en la estructura cristalina, este sustituye a un átomo A ya presente en la estructura como se muestra en la figura 1.10.

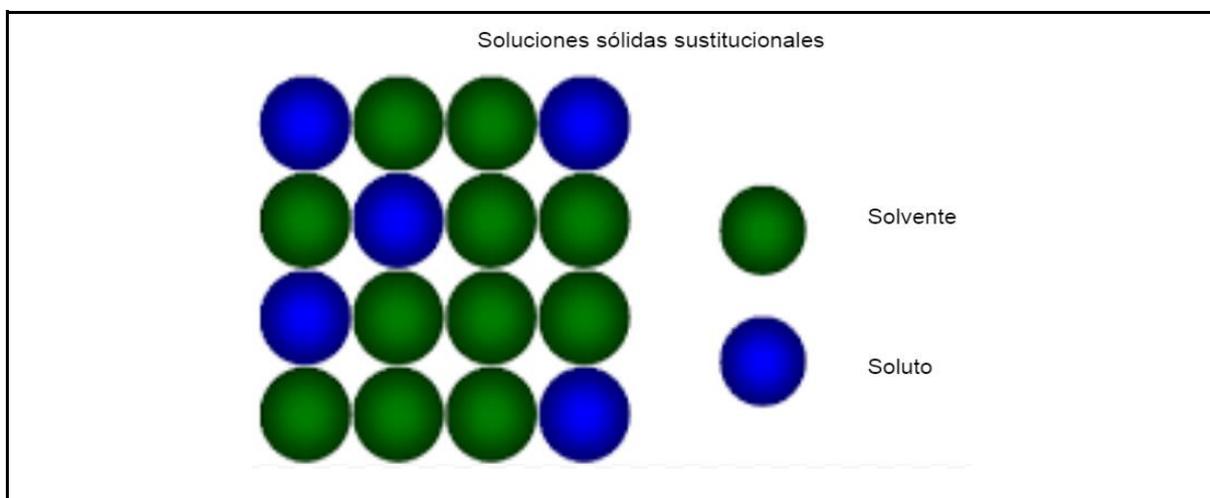


Figura 1.10. Solución sólida sustitucional [42].

Para que esto suceda se debe de cumplir ciertos requisitos a partir de las reglas de *reglas de Hume-Rothery*. Primero, los iones que se reemplazan deben tener la misma carga, pero si los iones no tienen la misma carga, se requiere realizar cambios estructurales que involucren vacantes. Segundo, los iones que se reemplazan entre sí deben tener un tamaño bastante similar. Esto quiere decir, que deben de tener como diferencia un 15% en los radios metálicos o iónicos que se reemplazan entre sí, este porcentaje es lo sugerido por la literatura [43]. Por ejemplo, al hacer reaccionar Al_2O_3 y Cr_2O_3 a altas temperaturas. Ambos compuestos presentan estructura cristalina hexagonal, la solución sólida se puede formular como: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, donde x es la concentración de los iones Cr^{3+} , así, por ejemplo,

sí $x= 0.3$ la estequiometría de la solución sólida es: $Al_{1.7}Cr_{0.3}O_3$; sí $x= 0.5$ la estequiometría es: $Al_{1.5}Cr_{0.5}O_3$.

Los iones Al^{3+} y Cr^{3+} se distribuyen al azar sobre los sitios octaédricos que están ocupados por iones Al^{3+} en Al_2O_3 . Por lo tanto, mientras que cualquier sitio en particular debe contener iones ya sea Cr^{3+} o Al^{3+} , la probabilidad de que sea uno u otro está relacionada con la composición x , es decir, de la cantidad de Cr_2O_3 .

También el sistema $Al_2O_3-Cr_2O_3$ es un ejemplo de cómo las propiedades pueden cambiar con el dopaje o la formación de una solución sólida. El compuesto Al_2O_3 es un sólido aislante blanco, pero con pequeñas cantidades ($<1\%$) de iones de Cr^{3+} en sustitución de los iones de Al^{3+} , el color se vuelve rojo brillante, siendo esta la composición del rubí [44].

Las soluciones sólidas intersticiales son aquellas que, cuando un átomo (B) se introduce a la estructura cristalina ocupa un intersticio (espacio o hueco) como se muestra en la figura 1.11.

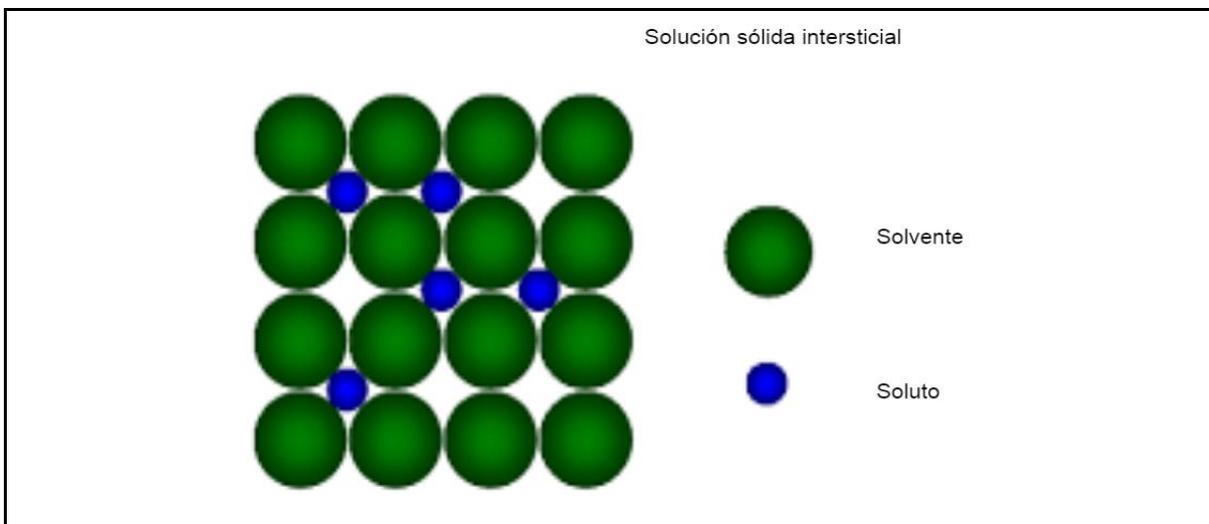


Figura 1.11. Solución sólida intersticial [45].

En este trabajo de tesis, estudiamos dos soluciones sólidas sustitucionales:

- $SnO_2:V^{4+}$ o bien: $Sn_{1-x}V_xO_2$
- $SnO_2:Sb^{3+}$ o bien: $Sn_{1-x}Sb_xO_2$

En el sistema $SnO_2:V^{4+}$ los iones de V^{4+} y los iones de Sn^{4+} tienen la misma carga. El radio iónico del Sn^{4+} es de 83 pm y para el V^{4+} es 72 pm [46], entre ellos tienen un 12.95% de diferencia de tamaño y es un porcentaje que se encuentra dentro del límite que es del 15%.

Por lo que se forma la solución sólida sustitucional: $Sn_{1-x}V_xO_2$.

En el sistema $\text{SnO}_2:\text{Sb}^{3+}$ los iones Sb^{3+} y los iones Sn^{4+} tienen diferente estado de oxidación. Los iones Sb^{3+} y los iones Sn^{4+} se forman de los precursores utilizados en la síntesis de este sistema ($\text{SnO}_2:\text{Sb}$), el Sb_2O_3 , y el SnO_2 . Ver la parte experimental (Página 43).

El radio iónico del Sn^{4+} es de 83 pm y del Sb^{3+} es de 90 pm [47], entre ellos tienen un 5.88% de diferencia de tamaño de radio entre ellos y es un porcentaje que se encuentra dentro del límite permitido. Aquí también se forma la solución sólida sustitucional: $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$.

1.7 Desarrollo del color

El color es el resultado de la absorción selectiva de luz y el fenómeno de dispersión en la región visible del espectro electromagnético (400-700 nm).

El espectro electromagnético es la agrupación de las ondas de radiaciones electromagnéticas que se propagan por el espacio en forma de ondas. Es decir, las ondas electromagnéticas contienen un componente de campo eléctrico y uno magnético, estas tienen la misma longitud de onda y frecuencia, pero viajan en planos perpendiculares entre sí. La radiación electromagnética es la emisión y transmisión de energía en forma de ondas electromagnéticas. Las ondas electromagnéticas viajan aproximadamente a 3.00×10^8 metros por segundo [48].

Con base a lo anterior, en el espectro de radiación se visualizan diversos tipos de radiación electromagnética, las cuales tienen diferente longitud de onda y frecuencia. Las ondas largas son las emitidas por grandes antenas de telecomunicaciones y reciben el nombre de ondas de radio con una longitud aproximada de 10^5 a 10^1 nm. Las ondas cortas son aquellas emitidas por el movimiento de los electrones en los átomos y moléculas, reciben el nombre de ondas de luz visible de longitud aproximada de 10^6 a 10^7 nm. Las ondas más cortas y que tienen las frecuencias más altas, son las emitidas cuando se forman durante los cambios ocurridos dentro del núcleo del átomo, estos son los rayos gamma con una longitud aproximada de 10^{-12} a 10^{-15} nm. Conforme va aumentando la frecuencia, la energía de radiación también va aumentando (figura 1.12).

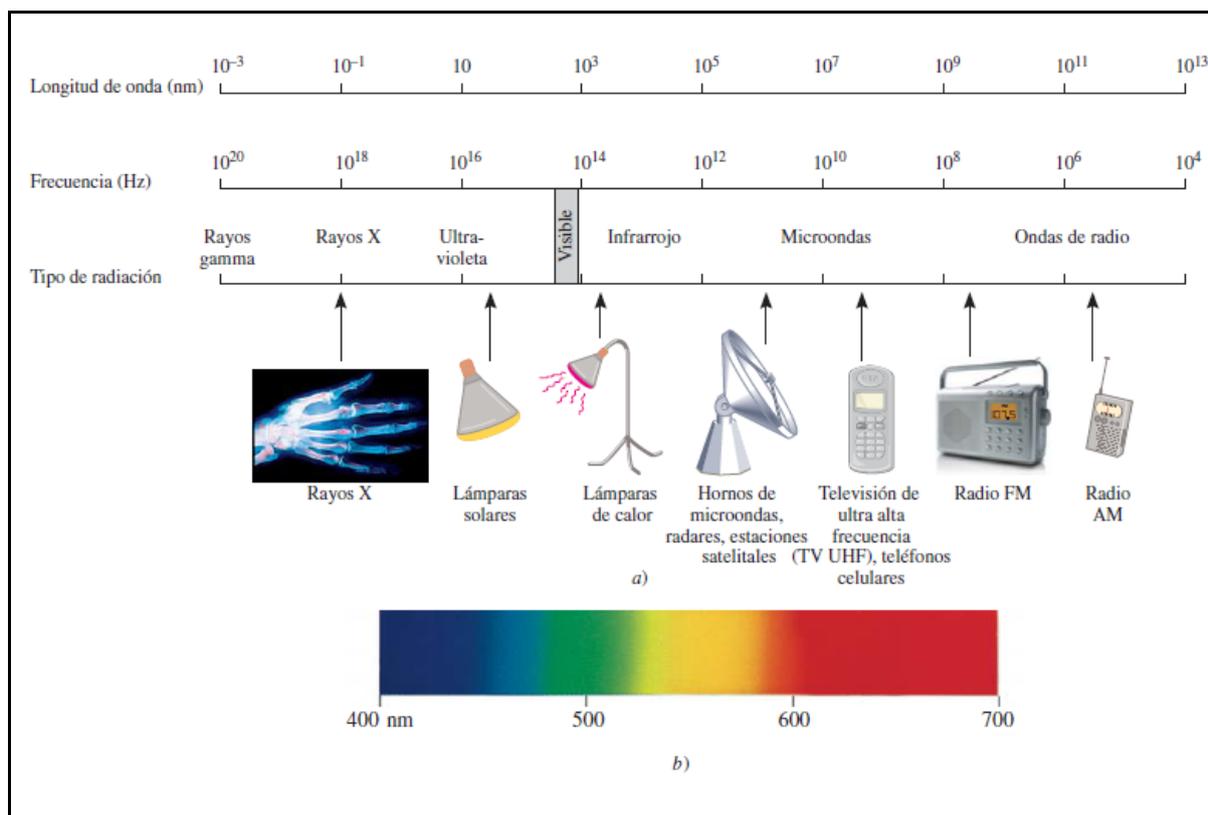


Figura 1.12. Espectro electromagnético [49].

Los pigmentos inorgánicos generalmente contienen uno o más cationes de metales de transición, los cuales contienen orbitales d en la capa de valencia parcialmente llenos, pueden existir en diferentes estados de oxidación, y se incorporan en sitios con diferentes arreglos geométricos de aniones o ligandos, formando compuestos de coordinación.

La absorción de luz de estos pigmentos se explica bien utilizando la teoría de campo cristalino, y por la ley de Beer-Lambert.

La ley de Beer-Lambert, en espectroscopia, es la relación relativa a la absorción de energía radiante por un medio absorbente. Esta ley fue formulada por el matemático y químico August Beer en 1852, establece que la capacidad de absorción de una sustancia disuelta es directamente proporcional a su concentración en una solución.

Esta ley es la relación lineal entre la absorbancia y la concentración de una especie absorbente, se puede expresar de la siguiente manera:

$A = \epsilon l c$	(1)
--------------------	-----

Donde A es la absorbancia, ϵ es el coeficiente de absorción molar (que depende de la naturaleza del químico y la longitud de onda de la luz utilizada), l es la longitud de la celda

que la luz debe recorrer en la solución en centímetros, y c es la concentración de una solución dada [50].

También se puede expresar en términos de intensidad:

$A = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon l c$	(2)
--	-----

1.8 Teoría del campo cristalino

La teoría del campo cristalino logra explicar las propiedades magnéticas y el color sobre los compuestos de coordinación, a través de la formación de enlaces metal-ligando.

Los complejos de coordinación son todos aquellos en donde un ion metálico, con orbitales de valencia d vacíos interactúan con los electrones libres de los ligantes, provocando un enlace covalente coordinado, en donde se forma un enlace covalente en el que uno de los átomos del ligando cede los dos electrones.

En el caso de los iones complejos formados contienen dos tipos de interacciones electrostáticas, siendo la atracción la fuerza que une a los ligantes con el metal, entre el ion metálico positivo y el ligante con carga negativa o el extremo con carga negativa de un ligante polar. La segunda interacción electrostática es la repulsión electrostática, que sucede entre los pares libres de electrones de los ligantes y los electrones de los orbitales d de los metales de transición [51].

Los colores observados por los complejos de metales de transición son causados por la excitación de un electrón de un orbital d de menor energía a un orbital d de mayor energía, a esto se le conoce como transición $d-d$. En decir, el color que observamos de un compuesto se debe a la luz que se transmite o refleja, no la luz que absorbe (tabla 1.6).

Cabe resaltar que todo lo mencionado en lo anterior sucede en un equipo llamado espectrofotómetro UV-vis.

Para identificar el color que observamos se utiliza el círculo cromático. Este se utiliza ubicando el valor de longitud de onda obtenida del equipo y el color contrario a éste (tabla 1.6), será el color observado (figura 1.13) [52].

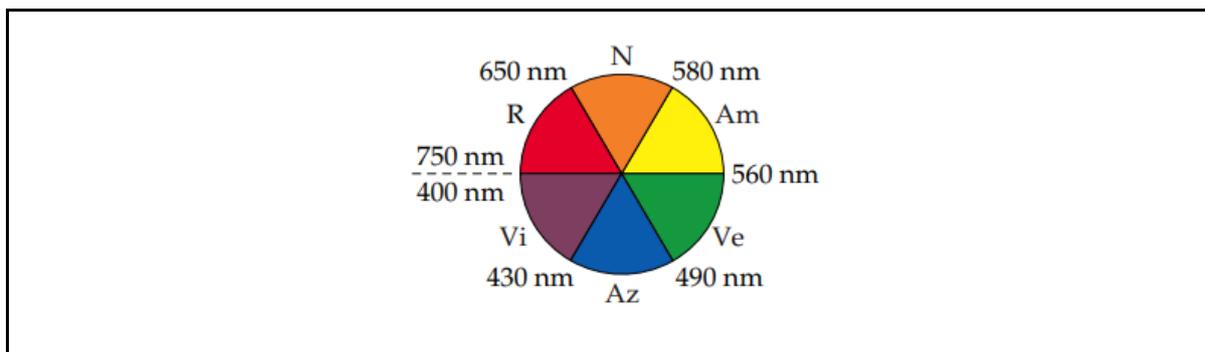


Figura 1.13. Círculo cromático [53].

Tabla 1.6. Colores de luz visible [54]

Longitud de onda de máxima absorbancia (nm)	Color absorbido	Color observado
380-420	Violeta	Amarillo verdoso
420-440	Azul violáceo	Amarillo
440-470	Azul	Naranja
470-500	Verde azulado	Rojo
500-520	Verde	Púrpura
520-550	Verde amarillento	Violeta
550-580	Amarillo	Azul violáceo
580-620	Naranja	Azul
620-680	Rojo	Verde azulado
680-780	Púrpura	Verde

El color de un pigmento depende de su estructura química, la cual determina la absorción y reflexión selectiva de varias longitudes de onda de la luz que incide en la superficie del pigmento. El color se debe a que los iones cromóforos absorben luz visible de cierta longitud de onda, esta energía la absorben los electrones de estos iones y se generan transiciones electrónicas entre niveles de energía frecuentemente referidas como transiciones d-d porque ellos implican orbitales d (por ejemplo t_{2g} y e_g para complejos octaédricos y e y t_2 para tetraédricos). Así que la diferencia entre estos dos tipos de orbitales depende de la geometría del complejo, la naturaleza de los ligantes y del estado de oxidación del ion central [55].

Entonces, la teoría del campo cristalino, originalmente desarrollada por van Hans Bethe y John Hasbrouck Van Vleck en los años 1930 para sólidos, aplicada a la química de

coordinación, establece que en el elemento central (ion metálico) los electrones de valencia se encuentran en los orbitales "d" del metal, cuando este ion metálico se encuentra aislado (sin ninguna especie que le rodee) los 5 orbitales "d" estarán degenerados, es decir, todos estos orbitales tendrán la misma energía [56]. Cuando los ligantes se acercan al catión central ejercerán una interacción con los orbitales de valencia debido al campo eléctrico del ligante (los ligantes son bases de Lewis que donan pares de electrones), esta interacción provocará que se rompa la degeneración en los orbitales "d" del centro metálico y habrá una separación, o desdoblamiento energético de los orbitales, el cual inicialmente depende de la geometría que adopten los ligandos alrededor del metal [57].

El caso más común es para la geometría octaédrica, en la cual el catión metálico se encuentra rodeado de 6 ligantes, los 5 orbitales d se desdoblan en dos tipos de orbitales d, los t_{2g} formados por 3 orbitales situados entre los ejes y los e_g formados por dos orbitales situados sobre los ejes, como se muestra en la figura 1.14.

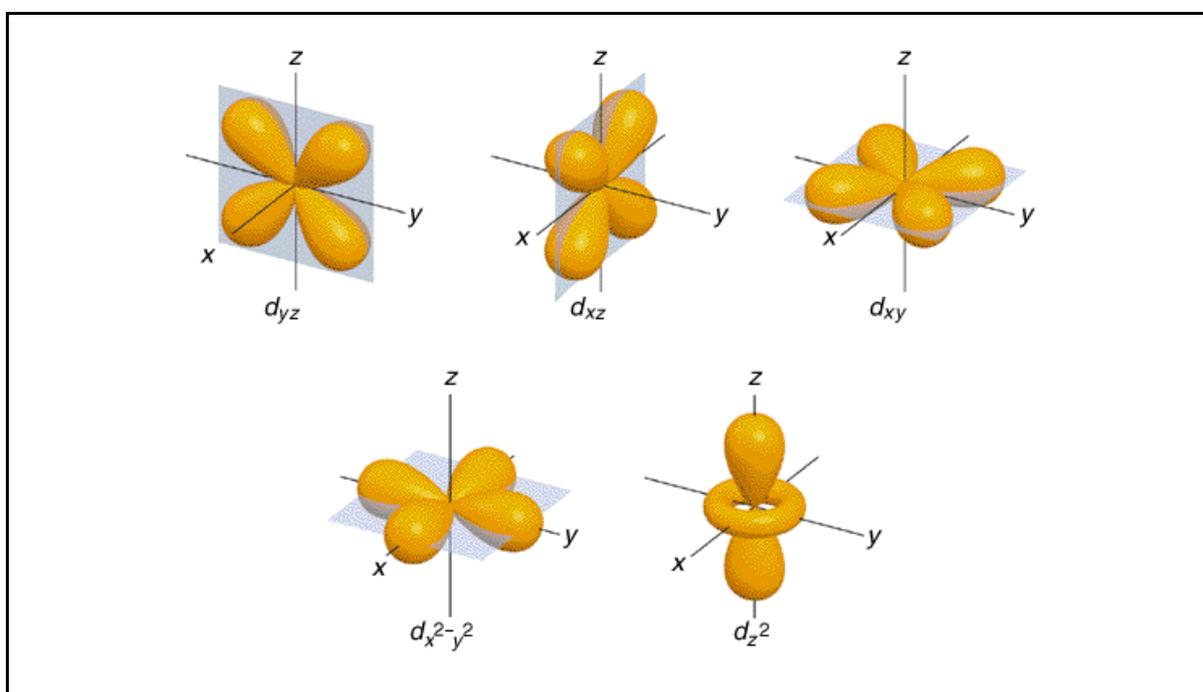


Figura 1.14. Disposición espacial de los orbitales t_{2g} y e_g [58].

Se considera que los ligantes entrarán sobre los ejes, así que los orbitales que se encuentran sobre los ejes (d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$) sufrirán un incremento de energía debido a la interacción directa con el campo de los ligantes, por el contrario, los orbitales que se encuentran entre los ejes (d_{xy} , d_{xz} y d_{yz}) bajarán su energía, entonces existe una diferencia de energía entre estos,

comúnmente llamada $10Dq$, se muestra en la figura 1.15 para el caso de geometría octaédrica y tetraédrica.

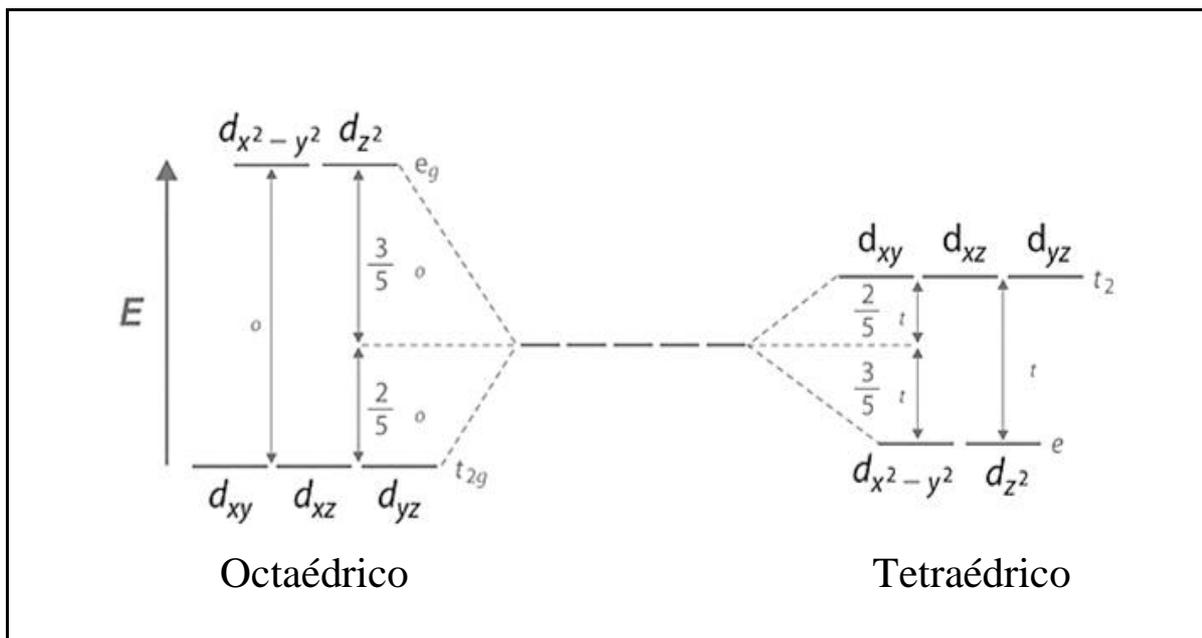


Figura 1.15. Desdoblamiento de orbitales "d" en campo tetraédrico y octaédrico [59].

Una vez establecido el rompimiento de la degeneración de los orbitales "d" simplemente hay que seguir las reglas comunes para el llenado de los electrones tomando en cuenta la magnitud del $10Dq$.

La diferencia de energía entre los orbitales t_{2g} y e_g depende directamente de la interacción entre el catión metálico con los ligantes, aquellos ligantes que desdoblan mucho el campo se llamarán ligantes de campo fuerte y por el contrario ligantes que desdoblan poco el campo serán llamados ligantes de campo débil.

En campo tetraédrico, los orbitales d también se dividen en dos conjuntos degenerados: en t_2 y e. Los subíndices g que se colocan en el campo octaédrico desaparecen debido a que el tetraedro carece de centro de inversión [60].

La energía de desdoblamiento de campo cristalino en un campo tetraédrico es más pequeña que en un campo octaédrico, esto debido a que solo hay las dos terceras partes de ligantes y tienen un efecto menos directo sobre los orbitales d.

La diferencia de energía entre los orbitales e y t_2 será la necesaria para que se presente la transición de los electrones que determinará el color debido a la luz blanca absorbida, ya que la radiación electromagnética se absorbe si la energía corresponde a esta diferencia.

Cuando se incide radiación electromagnética sobre compuestos de coordinación, en donde están involucrados cationes de metales de transición, se presenta el fenómeno de absorción de luz y genera transiciones electrónicas en los cationes metálicos.

La mayoría de los metales de transición pueden estar enlazados a varios ligandos formando una variedad de complejos [61]. El color en compuestos de metales de transición generalmente se debe a transiciones de transferencia de carga, donde un electrón puede saltar desde un orbital del ligando a un orbital del catión metálico, esto ocurre más fácilmente cuando el metal tiene un estado de oxidación alto y transiciones entre orbitales *d*. En complejos de metales de transición los orbitales *d* no tienen la misma energía. La teoría de campo cristalino describe el desdoblamiento de estos orbitales.

Para que se produzca la absorción de luz en un compuesto debe producirse una transición electrónica del estado fundamental a un estado excitado. Las transiciones electrónicas que puedan ocurrir entre los niveles de energía estarán sujetas a un conjunto de reglas de selección que reflejan las restricciones sobre los cambios de estado disponibles para un átomo o molécula.

Las dos principales reglas de selección son:

- Regla de selección de spin: las transiciones electrónicas entre diferentes estados de multiplicidad de spin, son prohibidas. Se debe cumplir $\Delta S = 0$.
- Regla de selección de Laporte: En complejos centro-simétricos, las transiciones *d-d* son prohibidas por la regla de Laporte, solo ocurren cuando se presentan vibraciones y se pierde el centro de simetría. Las transiciones entre orbitales del mismo sub-nivel son prohibidas. Para que sea una transición permitida, el momento angular orbital total debe cambiar en una unidad, $\Delta L = \pm 1$. La transición debe presentar un cambio en una unidad del momento angular. Transiciones de valor par a impar o viceversa son permitidas, si la molécula tiene centro de simetría [62].

1.9 Vanadio

El átomo neutral de vanadio presenta configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$ dependiendo del número de electrones removidos, puede existir con cuatro diferentes estados de oxidación, V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} y V^{5+} con configuraciones electrónicas $[\text{Ar}]3d^3$, $[\text{Ar}]3d^2$, $[\text{Ar}]3d^1$ y $[\text{Ar}]3d^0$ respectivamente.

El vanadio tiene 4 estados de oxidación: +5, +4, +3 y +2 los cuales pueden ser distinguidos por su color. Los compuestos con V^{5+} son amarillos, V^{4+} son azules, V^{3+} son verdes y con V^{2+} son violetas. El elemento se encuentra naturalmente en 65 diferentes minerales y en depósitos

fósiles. Los óxidos de vanadio presentan propiedades electroquímicas, fotoquímicas, catalíticas y ópticas. Vanadio tiene 18 isótopos con números de masa de 43 a 60.

La figura 1.16 presenta el espectro de absorción UV-Vis de los iones V^{5+} .

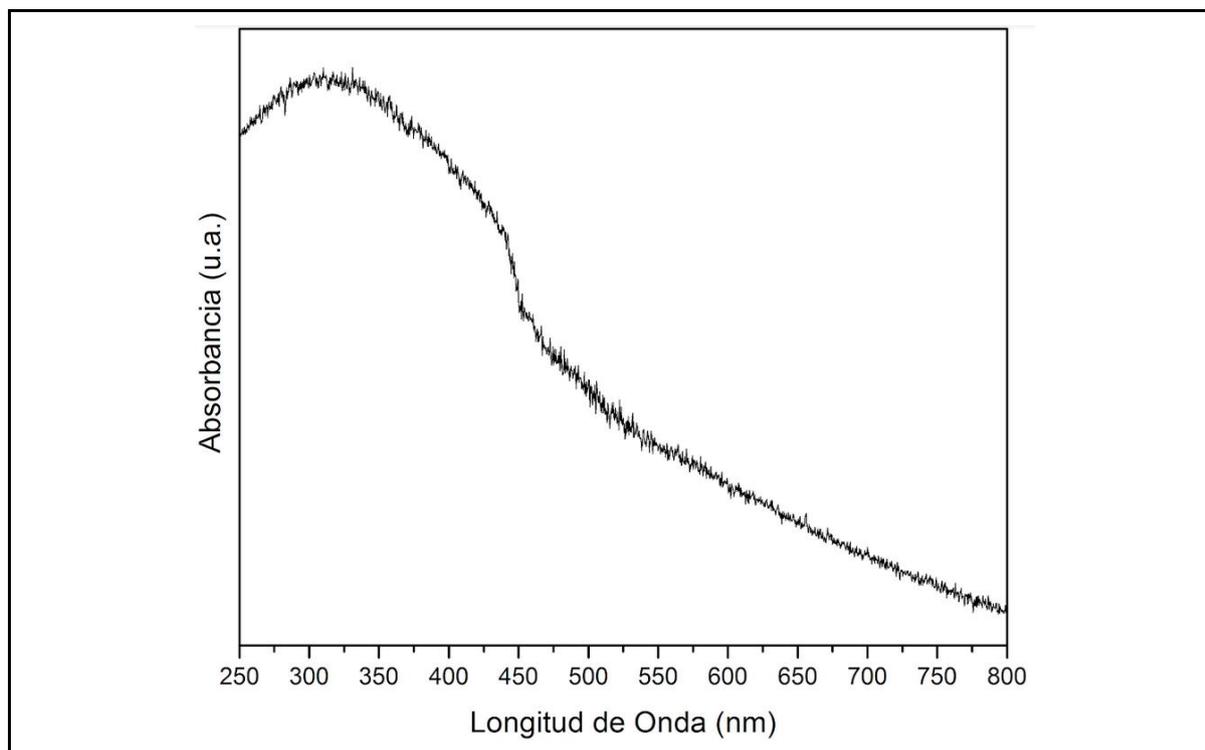


Figura 1.16. Espectro de absorción UV-Vis de V_2O_5

El ion V^{5+} tiene configuración electrónica $[Ar] 3d^0$ no presenta bandas de absorción en visible.

1.9.1 Espectro de absorción de compuestos de vanadio

El V^{4+} invariablemente existe como oxo-catión, VO^{2+} (vanadyl). Este ion tiene un único electrón en orbitales d, en campo cristalino octaédrico ocupa un orbital t_{2g} . Cuando absorbe energía pasa al orbital e_g de mayor energía, y solo se espera una banda de absorción en su espectro, correspondiente a la transición ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$.

Debido al alineamiento no simétrico del enlace $V=O$, el término ${}^2T_{2g}$ se desdobla en ${}^2B_{2g}$ y 2E_g y el 2E_g se desdobla en ${}^2B_{1g}$ y ${}^2A_{1g}$ [63].

El ion V^{4+} tiene configuración $3d^1$, no hay repulsión de electrones en un complejo d^1 , y el único electrón reside en el estado fundamental t_{2g} . Un complejo metálico octaédrico d^1 , muestra una sola banda de absorción en el espectro de absorción de UV-vis. El símbolo de término para d^1 es 2D , que se divide en los estados ${}^2T_{2g}$ y 2E_g . El conjunto orbital t_{2g} contiene el único electrón y tiene una energía de estado ${}^2T_{2g}$ de $-4Dq$. Cuando ese electrón es

promovido a una órbita e_g , se excita a la energía de estado ${}^2E_g, +6Dq$. Esta transición de ${}^2T_{2g}$ a 2E_g no requiere un diagrama Tanabe-Sugano. De hecho, no existe el diagrama de Tanabe-Sugano para la configuración electrónica $3d^1$.

1.10 Antimonio

El antimonio es un elemento químico que forma parte del grupo de los metaloides de número atómico 51 situado en el grupo 15 de la tabla periódica de los elementos. Su configuración electrónica es: $[Kr] 4d^{10}5s^25p^3$ y la configuración electrónica del ion Sb^{3+} es: $[Kr] 4d^{10}5s^25p^0$ [64].

La figura 1.17 muestra el espectro de absorción UV-Vis del Sb^{3+} .

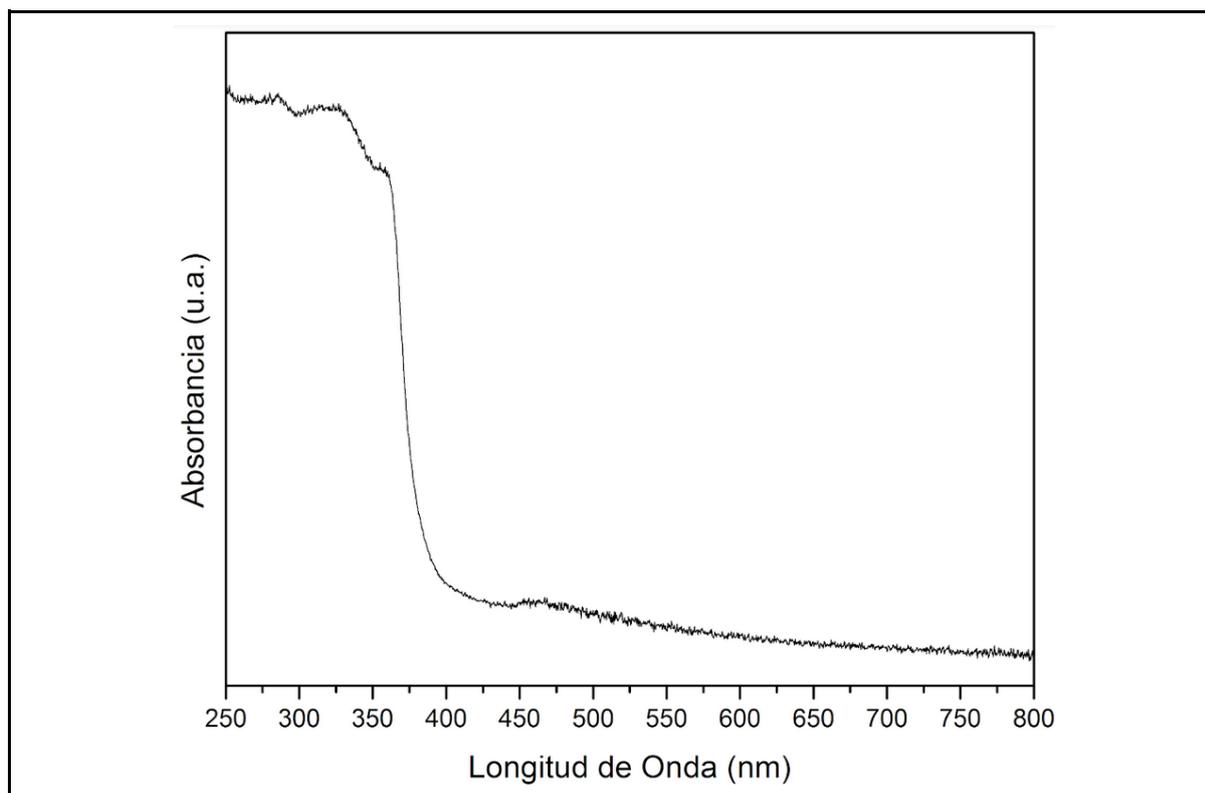


Figura 1.17. Espectro de absorción UV-Vis de Sb_2O_3

El Sb_2O_3 no presenta bandas de absorción en la región visible del espectro electromagnético. Es un polvo de color blanco.

1.11 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización son una serie de métodos analíticos, utilizados para conocer las características en este caso, de los pigmentos, por ejemplo, su morfología, estructura cristalina, composición, etc.

Para obtener una amplia caracterización de un pigmento es necesario realizar más de una técnica. Las tres principales técnicas de caracterización son: difracción de rayos X (método de polvos), microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de UV-Visible. En el caso de sólidos inorgánicos se utilizan los métodos mencionados en la figura 1.18.

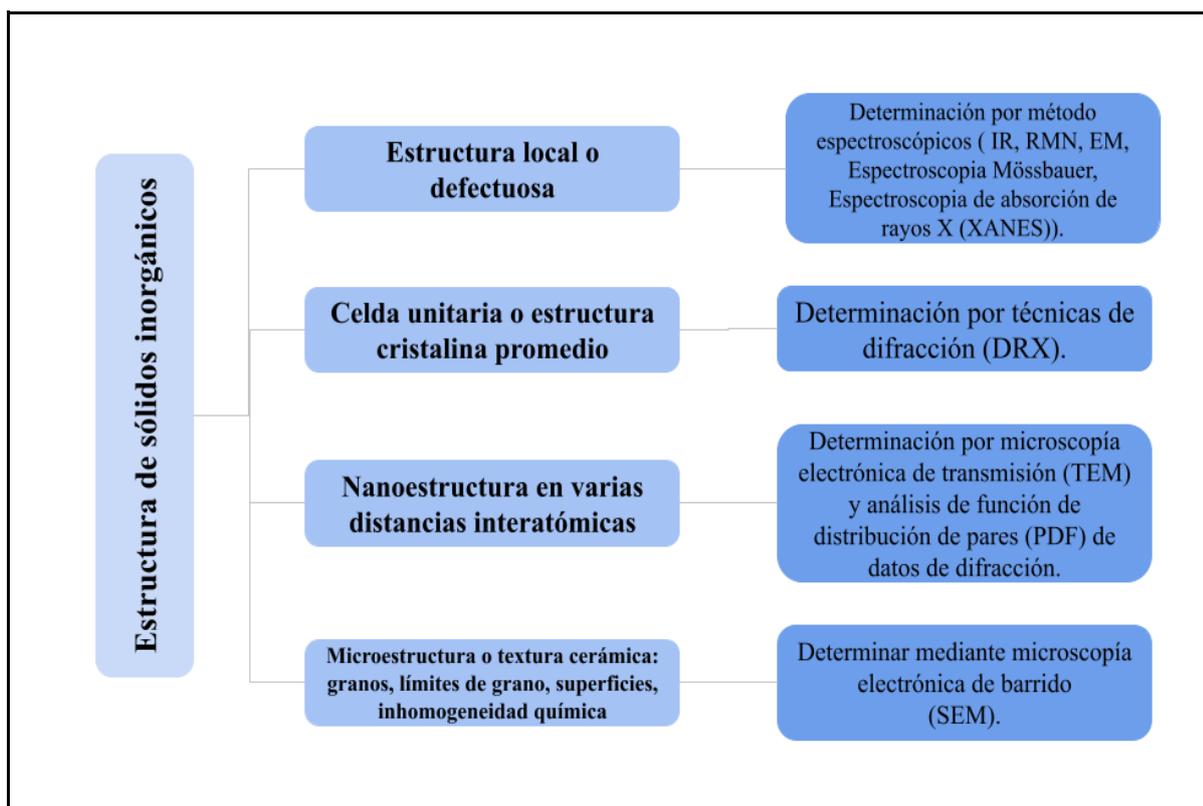


Figura 1.18. Algunos métodos de caracterización para sólidos inorgánicos.

Para lograr una buena caracterización del material, es necesario conocer lo siguiente:

- La estructura cristalina, dada por la celda unitaria, sus dimensiones y las coordenadas fraccionarias de los átomos presentes en la celda.
- Los defectos cristalinos presentes, su naturaleza, número y distribución.
- Las impurezas que están presentes, y si se distribuyen al azar o se concentran en pequeñas regiones.

- Para materiales nanoestructurados, las disposiciones atómicas en escalas de longitud intermedia, especialmente para sólidos amorfos o sólidos cristalinos cuyos detalles estructurales se modifican a nanoescala.
- Para los sólidos policristalinos, polvos o cerámicas, conocer el número, tamaño, forma y distribución de las partículas.
- La estructura de la superficie, incluyendo cualquier falta de homogeneidad en la composición, capas superficiales absorbidas o estructuras diferencias entre superficie e interior.

1.11.1 Difracción de rayos X (método de polvos)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas utilizadas para la identificación y determinación de estructura de diversos materiales. Es la principal técnica en química del estado sólido [65].

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda aproximadamente 10^{-1} nm a 10 nm. Los rayos X pueden interactuar con la materia de dos formas generales: por dispersión y por absorción. Se puede hacer una comparación con la difracción de la luz por una rejilla óptica, los cristales, con sus estructuras que se repiten regularmente, debe ser capaz de difractar radiación que tenga una longitud de onda similar a la de las separaciones interatómicas.

Se utilizan tres tipos de radiación para los estudios de difracción de cristales: rayos X, electrones y neutrones.

Históricamente, se han utilizado dos enfoques para tratar la difracción por cristales: las ecuaciones de Laue y las de Bragg.

Ecuaciones de Laue

$a(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2) = h\lambda$ (eje X)	(3)
$b(\cos\beta_1 - \cos\beta_2) = k\lambda$ (eje Y)	(4)
$c(\cos\gamma_1 - \cos\gamma_2) = l\lambda$ (eje Z)	(5)

En una muestra cristalina, los átomos se encuentran acomodados de forma periódica y ordenada, por lo que al recibir esta radiación al principio, dos haces de rayos X, 1 y 2, se reflejan desde el adyacentes planos, A y B, dentro del cristal y deseamos saber bajo qué condiciones los haces reflejados 1 y 2 están en fase. El haz (2, 2') tiene que recorrer una distancia adicional xyz en comparación con el haz (1, 1') para que 1 y 2 estén en fase, la

distancia xyz debe ser igual a un número entero de longitudes de onda (figura 1.19). La distancia perpendicular entre pares de planos adyacentes, el espaciamiento d , d y el ángulo de incidencia, o ángulo de Bragg θ , están relacionados con la distancia xy por las siguientes ecuaciones:

Ecuación de la ley de Bragg:

$xy = yz = d \sin \theta$	(6)
$xyz = 2d \sin \theta$	(7)
$xyz = n\lambda$	(8)

$2d \sin \theta = n\lambda$	(9)
d , distancia entre planos adyacentes.	
θ , ángulo entre los rayos X y el plano del cristal.	
λ , longitud de onda.	

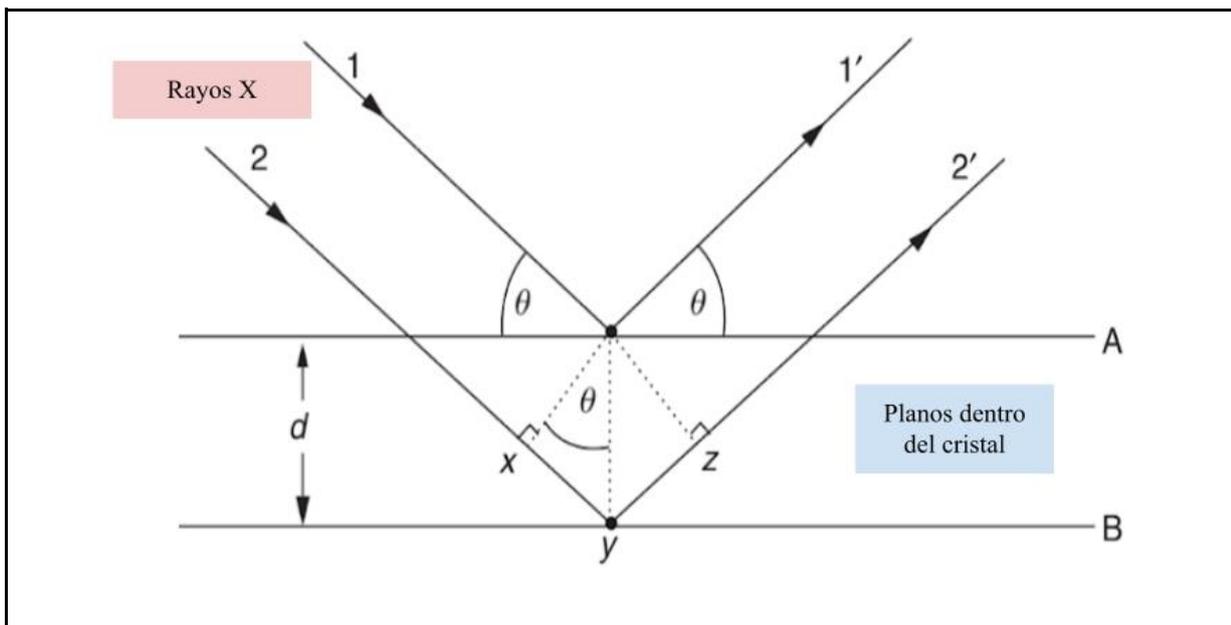


Figura 1.19. Ley de Bragg.

Uno de los métodos de DRX es el de polvo, en este método un haz monocromático de rayos X incide en una muestra finamente pulverizada (figura 1.20) que, idealmente, tiene cristales dispuestos al azar en todas las orientaciones posibles. Todo este fenómeno se lleva a cabo en un equipo, llamado difractómetro (figura 1.21).

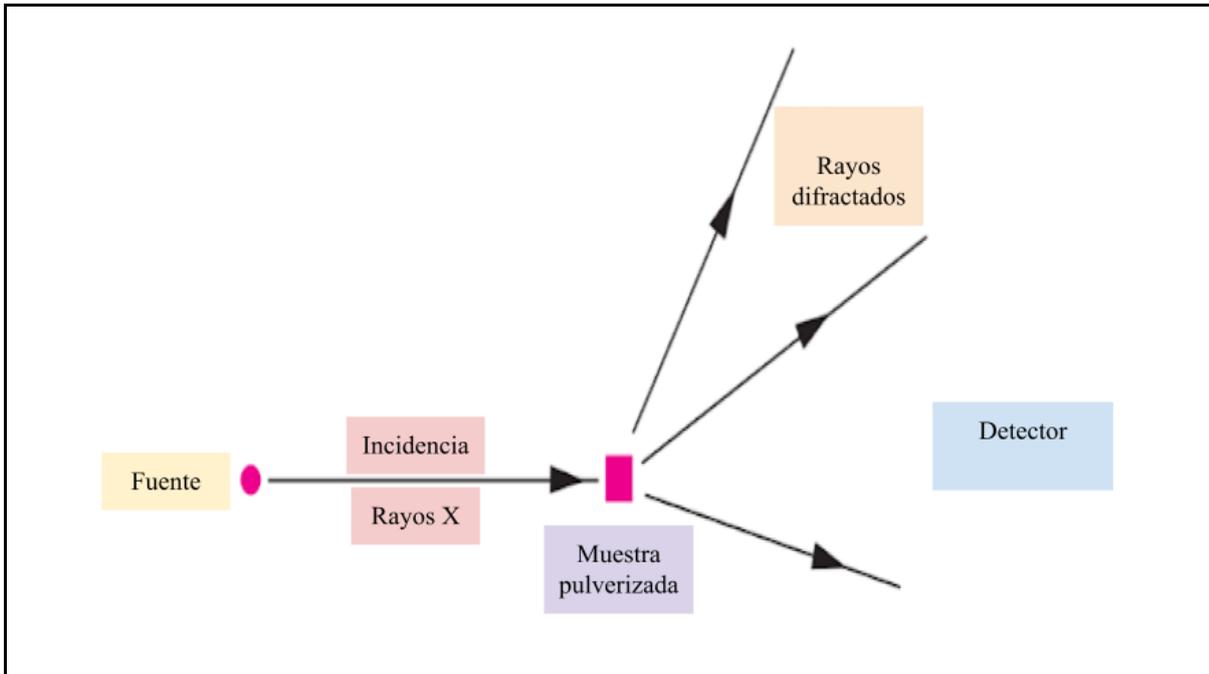


Figura 1.20. Esquema del difractómetro [66].



Figura 1.21. Difractómetro [67].

El uso más importante de este método es la identificación cualitativa de las fases cristalinas o de compuestos. La DRX en polvo indica qué compuestos cristalinos o qué fases están presentes pero no proporciona información directa sobre su constitución química.

Cada fase cristalina tiene un patrón de DRX de polvo único como una huella dactilar, también conocido como difractograma. Las dos variables en un patrón de polvo son la posición del pico, es decir, el espaciado d , que puede medirse con mucha precisión si es necesario, y la intensidad, que puede medirse cualitativamente o cuantitativamente [68].

1.11.2 Espectroscopia UV- Visible

Existen diferentes tipos de radiación, divididas en regiones como se muestra el espectro electromagnético (figura 1.22), siendo una amplio intervalo de radiaciones electromagnéticas, según la energía de un fotón. Dentro del espectro se encuentran la radiación de rayos gamma, rayos X, UV, Vis, IR, microondas, entre otras. La radiación en la región de UV-visible va desde 200 a los 780 nm.

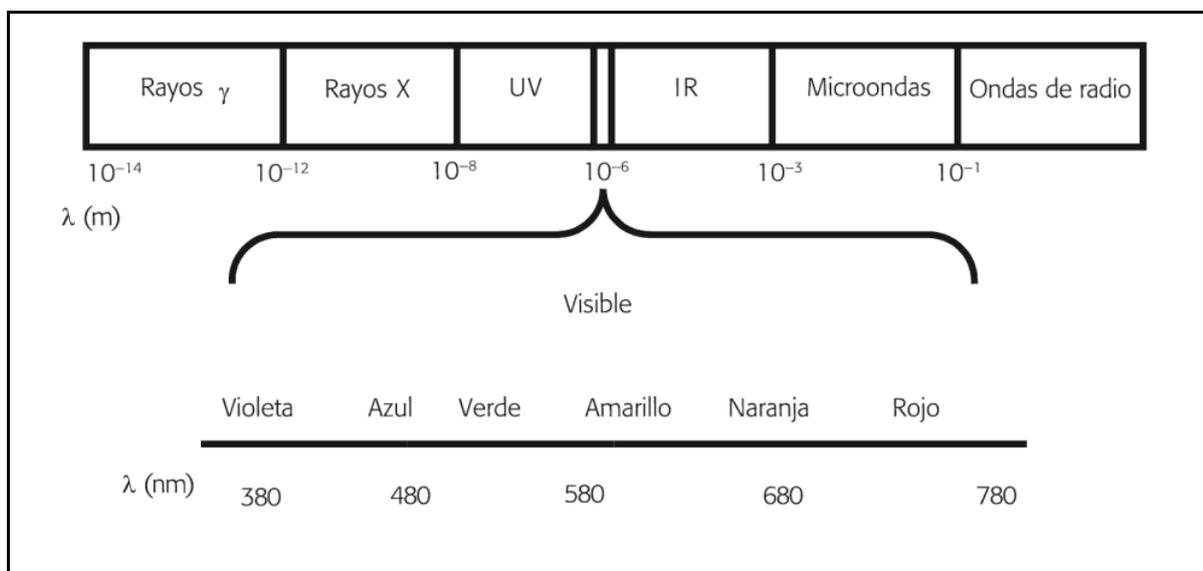


Figura 1.22. Espectro de radiación electromagnética.

El espectrofotómetro (figura 1.24) es un instrumento en donde la radiación electromagnética emitida por la fuente de luz interacciona con la materia, en donde los fotones sufren una transición de su estado fundamental de mínima energía a un estado excitado de mayor energía. Esto produce el fenómeno de adsorción, si la energía de los fotones que inciden sobre la especie coincide exactamente con la diferencia de energía existente entre su estado fundamental y alguno de los posibles estados excitados.

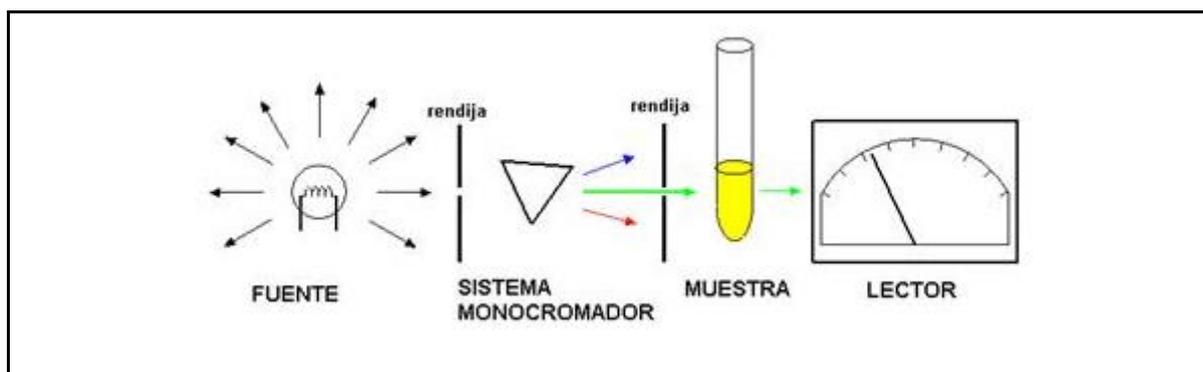


Figura 1.23. Partes básicas del espectrofotómetro [69].



Figura 1.24. Espectrofotómetro [70].

Lo mencionado anteriormente está dado por la ecuación de la Ley de Beer-Lambert. Dicha ley menciona que un aumento de la concentración del soluto absorbente produce el mismo efecto que un aumento proporcional en la distancia que recorre la radiación [71].

Forma logarítmica de la ecuación de Beer-Lambert.

$\log \frac{I_0}{I} = abC$	(10)
----------------------------	------

1.11.3 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido con sus siglas en inglés SEM (scanning electron microscope). Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

Esta técnica proporciona morfología, topología, cristalografía y composición de la muestra analizada. Siendo un análisis cualitativo y cuantitativo.

El fundamento de esta técnica consiste en un sistema óptico-electrónico, en donde la fuente de energía es un haz móvil focalizado de electrones, el cual interacciona con la materia. Obteniendo al final una imagen, que es un patrón de barrido bidimensional de valores de escala grises. La generación de fotones se obtiene al ser expulsado un electrón de alguno de los orbitales internos del átomo y que está vacante sea ocupada por alguno de los electrones de un orbital más externo [72].

Los principales fenómenos que suceden cuando el haz de electrones interacciona con la muestra, son los siguientes:

1. Emisión de electrones secundarios

2. Emisión de electrones retrodispersados
3. Electrones absorbidos
4. Emisión de rayos X
5. Emisión de fotones
6. Electrones Auger

La dispersión de electrones puede ser elástica o inelástica, dependiendo de la cantidad de energía transferida por el electrón incidente. En la dispersión inelástica el haz interacciona con el campo coulombico del núcleo del átomo del analito. Y la dispersión elástica sufre un cambio en la dirección del haz de electrones y proporciona información morfológica y composicional.

Las partes de un SEM son las siguientes: Haz de electrones, deflector del haz, lente condensadora, brazo de soporte de la muestra, lente objetivo, generador de barrido y detector (figura 1.25).

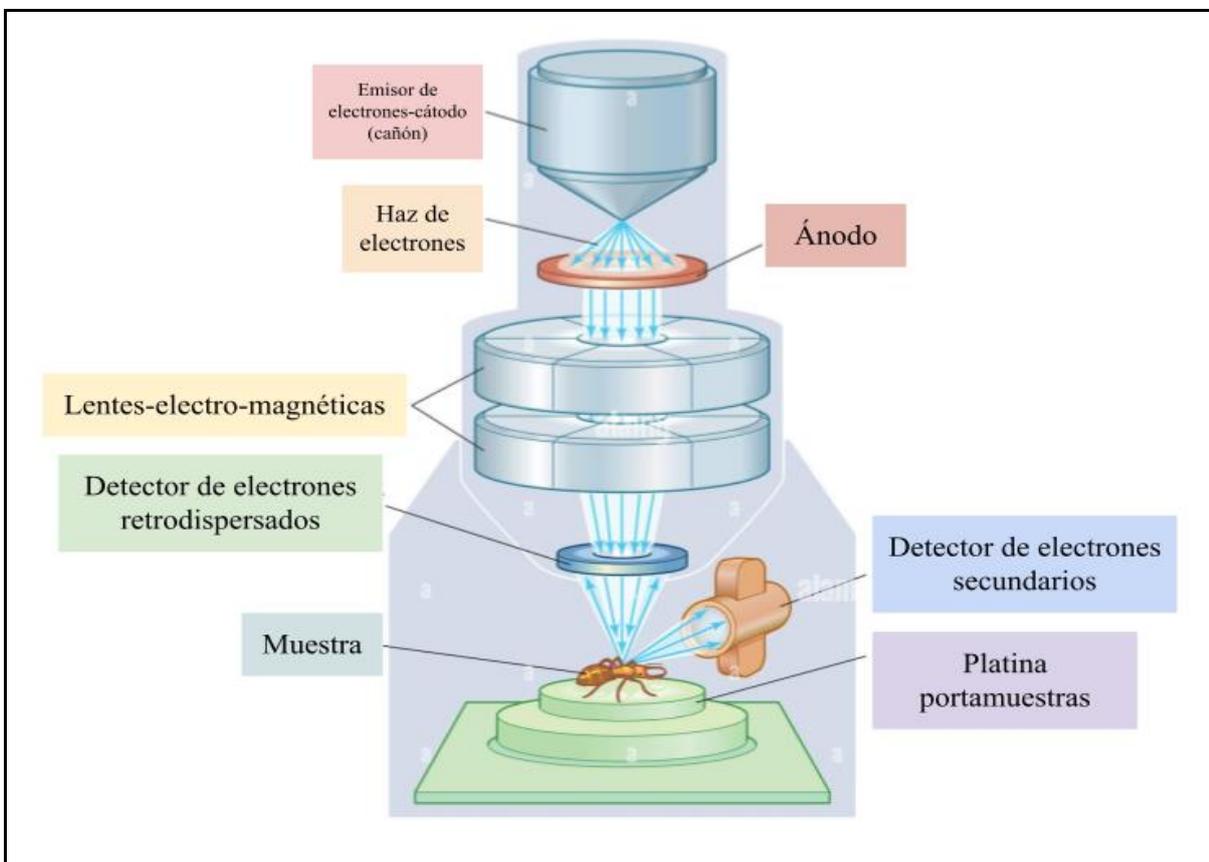


Figura 1.25. Componentes de un SEM [73].

Preparación de la muestra:

No se necesita preparación de muestras para el análisis en el SEM, y pueden acomodarse muestras grandes y voluminosas. Aunque es recomendable que la muestra se vuelva eléctricamente conductora; de lo contrario, no se obtendrá una imagen nítida. La conductividad generalmente se logra evaporando una película de metal, como el oro, de 50-100 angstroms de espesor sobre la muestra por vacío.

Es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón.

También hay otra forma de preparar una muestra no conductora, es el método de sputtering, se lleva a cabo a bajo vacío, se utiliza en un campo magnético y gas de Ar, se deposita homogéneamente Au sobre la superficie de la muestra y se realiza un recubrimiento fino.

1.11.4 CIELAB

Es uno de los métodos más comunes para comparar el color perceptible al ojo humano entre dos objetos. La palabra CIE es un acrónimo de Commission Internationale de l'Eclairage, que es el nombre francés de la Comisión Internacional sobre la Iluminación.

CIE L*a*b o CIELAB es el modelo cromático que se usa normalmente para describir todos los colores que pueda percibir el ojo humano.

Los parámetros colorimétricos son (figura 1.26):

1. L*: lightness, luminosidad, expresada como porcentaje, de valor 0 que indica negro a 100 que indica blanco.
2. a*: es la posición de color, con valores que van del -120 (valores negativos indican verde) a +120 (valores positivos indican magenta).
3. b*: es la posición de color, con valores que van del -120 (valores negativos indican azul) a +120 (valores positivos indican amarillo).

Entonces el usar CIE L*a*b permite especificar estímulos de color en un espacio tridimensional. El eje L* es el de la luminosidad, a* y b* son las coordenadas colorimétricas forman un plano perpendicular al eje L* [74].

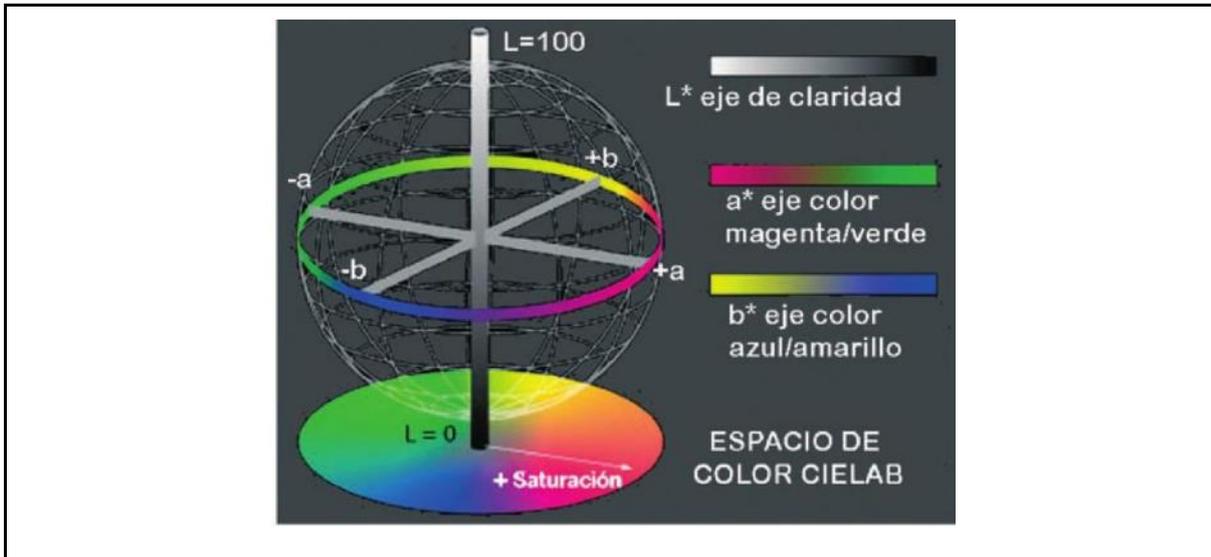


Figura 1.26. CIELAB [75].

Este es un sistema de coordenadas cartesianas definido por tres coordenadas colorimétricas, que son magnitudes adimensionales y se define por las siguientes ecuaciones, a estas las proporcionamos los valores (X, Y y Z) obtenidos de la reflexión que se realiza con espectroscopia UV-Visible.

$L^* = 116 \left(\sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} - 0.1379 \right)$	(11)
$a^* = 500 \left(\sqrt[3]{\frac{X}{X_n}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} \right)$	(12)
$b^* = 200 \left(\sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} - \sqrt[3]{\frac{Z}{Z_n}} \right)$	(13)

Capítulo 2

2. JUSTIFICACIÓN

2.1 Justificación del trabajo

Se pretende obtener pigmentos en fases únicas, en forma de polvos con el método cerámico, y determinar su desempeño como pigmentos cerámicos de alta temperatura.

2.2 Hipótesis

El color obtenido de estos pigmentos estará en función de la concentración de los iones Sb^{3+} y V^{4+} de 0.8 en mol.

2.3 Objetivos

2.3.1 Objetivo general

Sintetizar los sistemas basados en soluciones sólidas de $\text{Sn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ para $x = 0.08, 0.1, 0.3$ y 0.6 mediante el método cerámico, para estudiar el desarrollo del color y sus aplicaciones como pigmentos cerámicos de alta temperatura.

2.3.2 Objetivos particulares

- Sintetizar los sistemas mencionados mediante el método de reacción en estado sólido o método cerámico.
- Determinar la composición química de los productos obtenidos, así como las estructuras cristalinas mediante la técnica de difracción de rayos X (método de polvos).
- Estudiar el desarrollo del color mediante los espectros de absorción de UV-visible. Determinar los parámetros colorimétricos de los pigmentos.
- Estudiar la morfología de los pigmentos obtenidos, mediante microscopía electrónica de barrido.
- Determinar su desempeño como pigmentos cerámicos al aplicarlos sobre porcelana.

Capítulo 3

3. TRABAJO EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de los sistemas

$\text{Sn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ para $x = 0.08, 0.1, 0.3$ y 0.6

3.1.1 Materiales, reactivos y equipos

Materiales
Crisoles de alta alúmina
Mortero de ágata

Reactivos	Marca
SnO_2	J. T. Baker
Sb_2O_3	Merck
V_2O_5	Sigma Aldrich

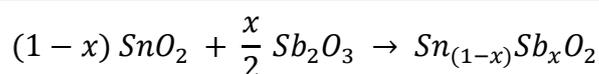
Equipo	Marca	Modelo
Balanza analítica	Ohaus	Explorer
Difractómetro de rayos X	Siemens	D 5000
Espectrofotómetro de UV-Visible	Ocean Optics	HR 4000
Microscopio electrónico de barrido	Jeol	JSM-7800F
Mufla 1200°C Horno 1500°C	Thermolyne	-----

3.1.2 Metodología

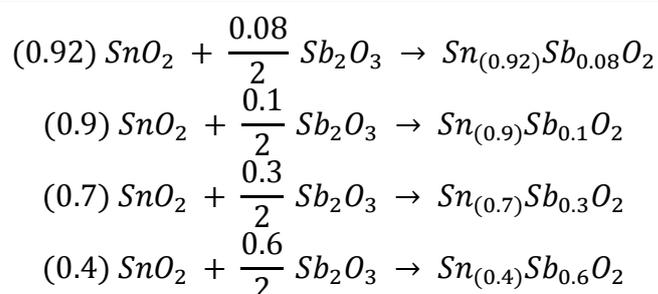
Se prepararon las soluciones sólidas de $\text{Sn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ para $x = 0.08, 0.1, 0.3$ y 0.6 utilizando el método de reacción en estado sólido.

Para ambos sistemas se hicieron los cálculos estequiométricos (anexo 1) para obtener un aproximado de 2 gramos de cada pigmento. Partiendo de la reacción química correspondiente para $x = 0.08, 0.1, 0.3$ y 0.6 , posteriormente se pesaron las cantidades de óxido de estaño (IV), óxido de antimonio (III) y de óxido de vanadio (V). Después se pulverizan ambos sólidos en un mortero de ágata hasta obtener un fino polvo, estos sólidos son: SnO_2 con Sb_2O_3 o V_2O_5 . Dicha mezcla se colocó en un crisol de alta alúmina, y se aplicó el tratamiento térmico.

La reacción química propuesta para el sistema $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Sb}_x\text{O}_2$ es:

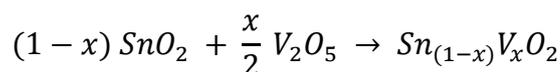


Las reacciones químicas propuestas a diferentes concentraciones son:

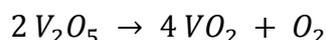


Se aplicaron tratamientos térmicos en aire a temperaturas de 900°C por 2h, 1000°C por dos horas, y 1300°C por dos horas. La fase cristalina de SnO_2 dopado se obtuvo a 1300°C por dos horas.

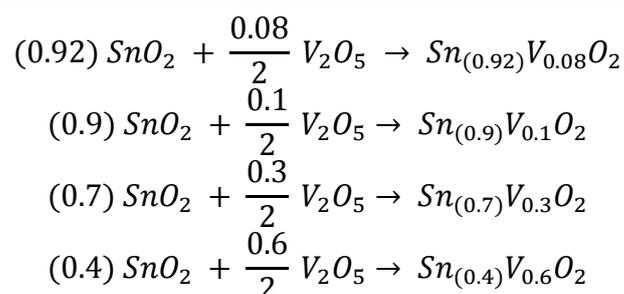
La reacción química propuesta para el sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ es:



El proceso de $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+}$, sucede por una reacción de óxido-reducción, en donde hay un proceso de reducción del V_2O_5 , en donde gana un electrón [67].



Las reacciones químicas propuestas a diferentes concentraciones son:



El tratamiento térmico aplicado fue de 1300 °C por dos horas. Para comenzar la caracterización de los productos obtenidos, se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X para cada valor de concentración y temperatura, así como los espectros de absorción de radiación UV-Visible para los sistemas con tratamiento térmico de 1300 °C, se determinaron los parámetros colorimétricos mediante CIELab y se obtuvieron las imágenes de microscopía electrónica de barrido. Los espectros de absorción UV-Visible se obtuvieron por medio del método de reflectancia difusa, es decir la muestra se coloca en forma de polvos.

Finalmente, los pigmentos sintetizados se aplicaron en piezas de porcelana para estudiar su desempeño como pigmentos cerámicos de alta temperatura.

Capítulo 4

4.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.1 Sistema $\text{SnO}_2: \text{Sb}^{3+}$

Sistema preparado por el método cerámico.

Difracción de Rayos X

En la figura 4.1 muestra los patrones de difracción del sistema $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Sb}_x\text{O}_2$ para $x= 0.08, 0.1, 0.3$ y 0.6 .

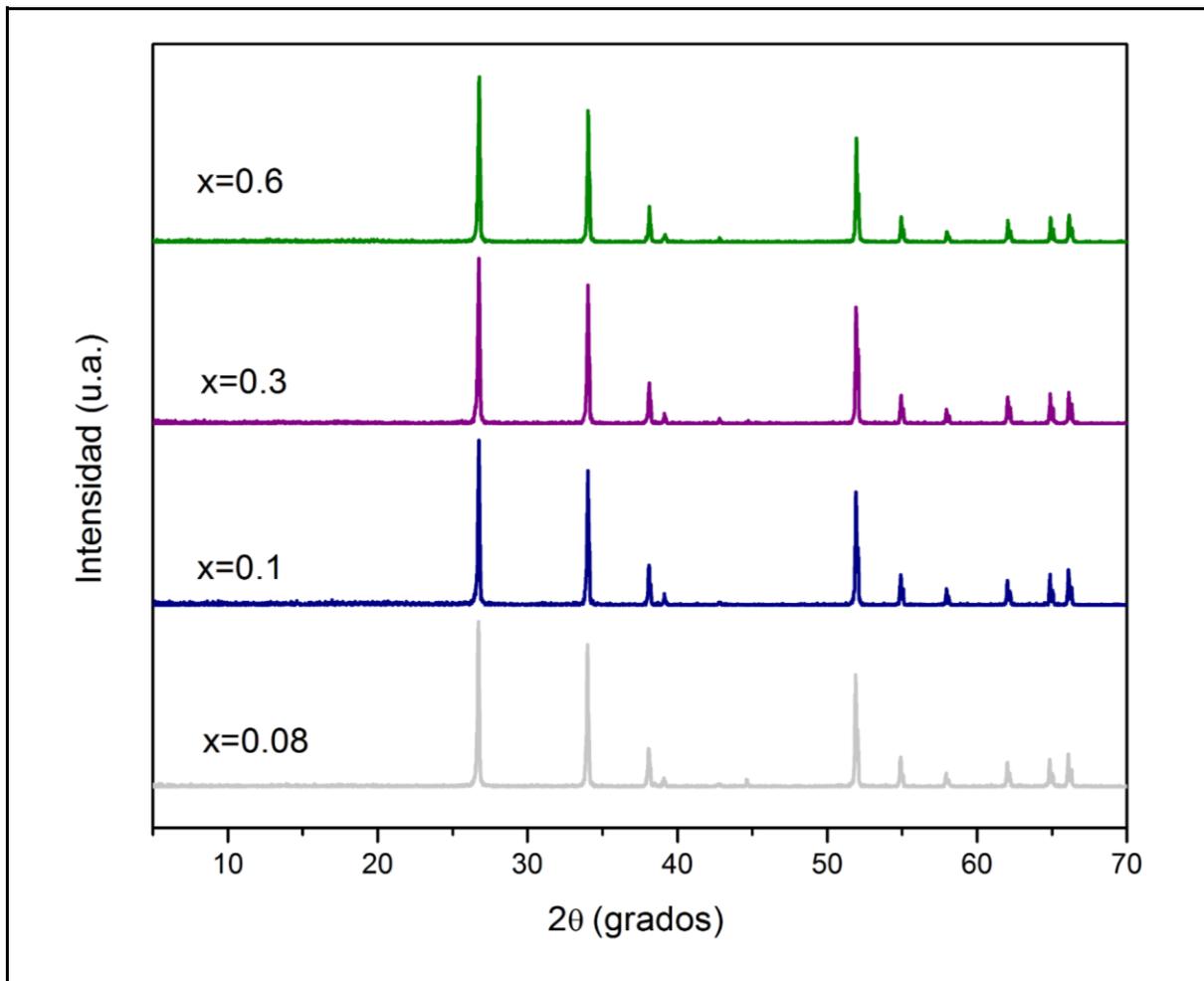


Figura 4.1. Patrones de difracción del sistema $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Sb}_x\text{O}_2$ para $x= 0.08, 0.1, 0.3$ y 0.6 .

Los cuatro patrones de difracción son muy similares, lo que confirma que la concentración de iones Sb^{3+} no modifica la estructura.

En la figura 4.2 muestra la identificación de fase con la muestra $\text{Sn}_{(1-0.08)}\text{Sb}_{(0.08)}\text{O}_2$ utilizando el patrón de difracción y la base de datos ICDD.

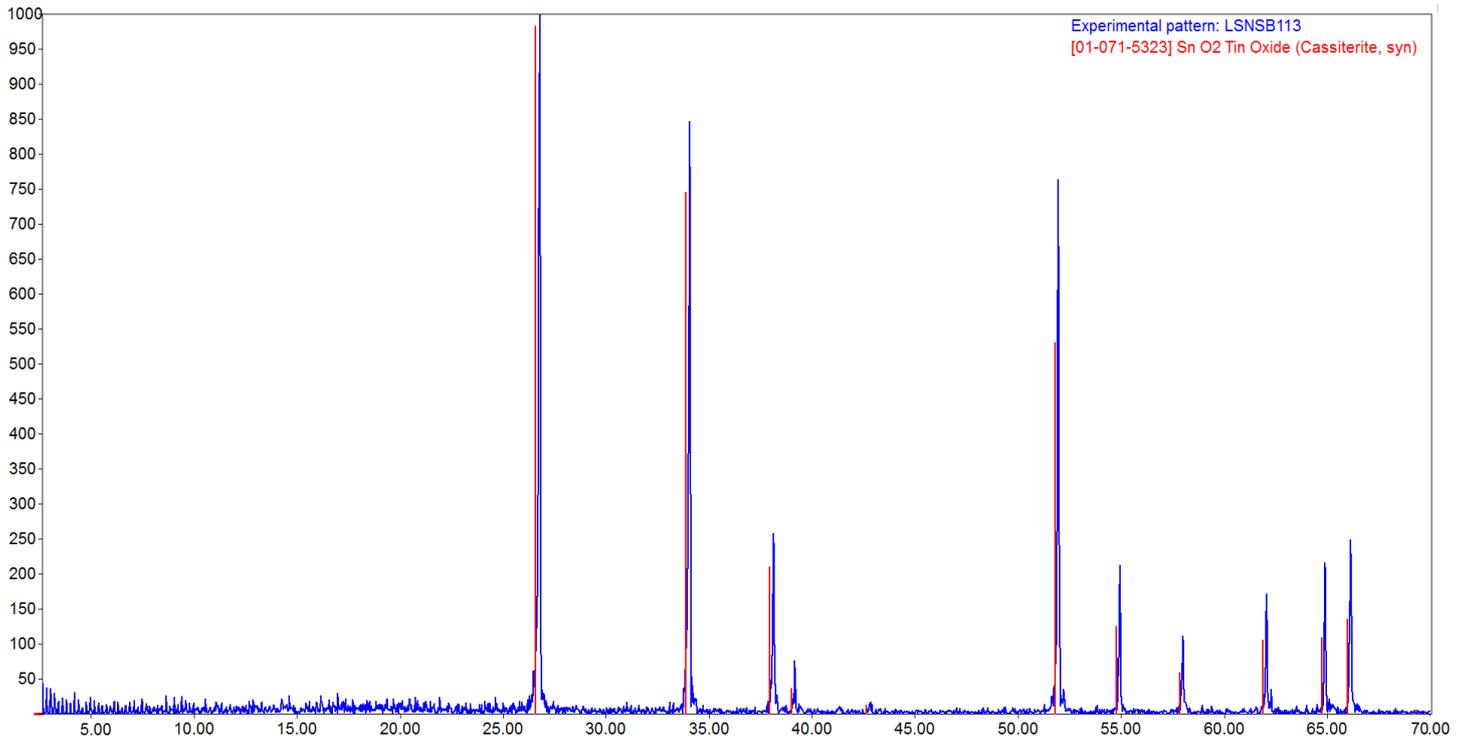


Figura 4.2. Patrón de difracción del sistema $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Sb}_x\text{O}_2$ para $x = 0.08$.

Se identifica con la tarjeta de datos cristalográficos No. 01-071-5323 (Anexo 2), que corresponde a SnO_2 (óxido de estaño) con estructura de casiterita, es una estructura tetragonal, con grupo espacial $P42/mnm$ (136) y parámetros de red: $a=b = 4.737\text{Å}$, $c = 3.185\text{Å}$ y $\alpha=\beta=\gamma = 90^\circ$. No existen picos de difracción extraños a la fase de casiterita, solo está presente una fase única. Se forma la solución sólida $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Sb}_x\text{O}_2$ para $x = 0.08, 0.1, 0.3$ y 0.6 . El radio iónico del Sn^{4+} en coordinación octaédrica es de 83 pm y del Sb^{3+} es de 90 pm . Conforme aumenta la concentración de iones Sb^{3+} la celda unitaria presenta una ligera expansión. Para determinar los parámetros de red se utiliza la ecuación:

$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$	(14)
---	------

En donde d es el espaciamiento entre planos del cristal; $h k l$ son los índices de Miller. De los patrones de difracción, obtenemos d y los índices de Miller.

Del patrón de difracción de las muestras: estaño con antimonio de concentración 0.1, 0.3 y 0.6 a 1300 °C, se seleccionaron los picos de difracción con índices de Miller: (1 1 0) y (0 0 2). La Tabla 4.1 presenta los resultados.

Tabla 4.1 Parámetros de red del sistema $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Sb}_x\text{O}_2$ para $x= 0.1, 0.3$ y 0.6 .

x	d (Å)	h k l	d (Å)	h k l	a=b (Å)	c (Å)
0.08	3.3430	1 1 0	1.5900	0 0 2	4.7322	3.1800
0.1	3.3488	1 1 0	1.5908	0 0 2	4.7359	3.1816
0.3	3.3498	1 1 0	1.5932	0 0 2	4.7373	3.1863
0.6	3.3508	1 1 0	1.5933	0 0 2	4.7387	3.1866

Se observa que los parámetros de red aumentan ligeramente con la concentración del ion Sb^{3+} , esto se debe a que los radios iónicos del Sn^{4+} y del Sb^{3+} son muy parecidos (83 y 90 pm).

El tamaño de partícula de estos pigmentos se determinó utilizando la Ecuación De Scherrer.

Microscopía electrónica de barrido

En la figura 4.3 se muestran las imágenes obtenidas del sistema $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Sb}_x\text{O}_2$ $x= 0.3$.

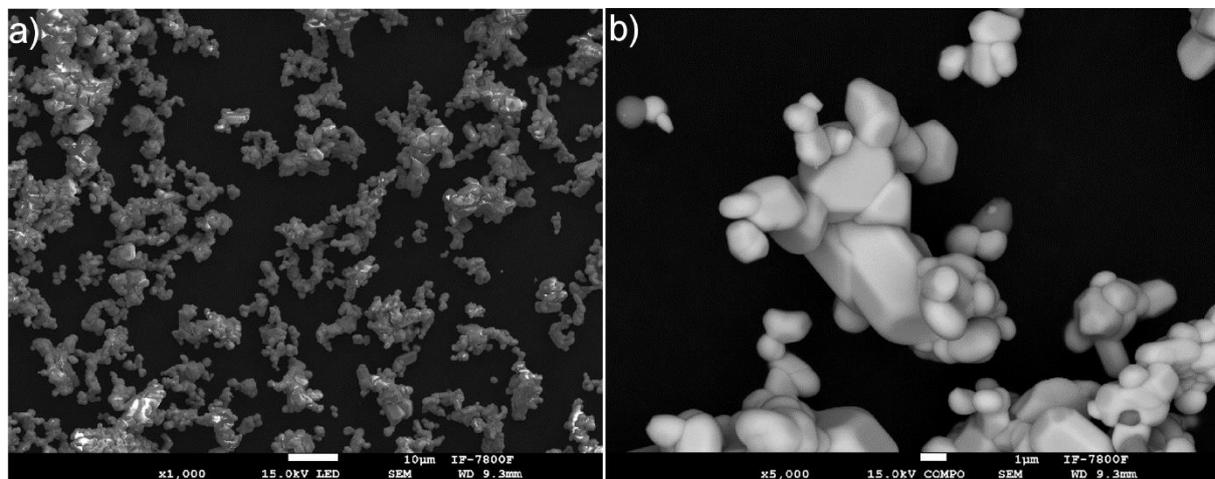


Figura 4.3. Microscopía electrónica de barrido de (a) $\text{Sn}_{(1-0.3)}\text{Sb}_{0.3}\text{O}_2$ (10µm) y (b) $\text{Sn}_{(1-0.3)}\text{Sb}_{0.3}\text{O}_2$ (1µm) tratadas por dos horas a 1300 °C.

La Figura 4.3 a) la escala es de 10 μ m, b). La escala es de 1 μ m. Se observan partículas de forma alargada con poca aglomeración, con tamaños aproximados de 11 μ m. Estas partículas están formadas de cristalitas de tamaños entre 1-2 μ m.

Absorción UV-Visible

En la figura 4.4 se muestran los espectros de absorción de UV-Vis del sistema Sn_(1-x)Sb_xO₂ para x= 0.08, 0.1, 0.3 y 0.6.

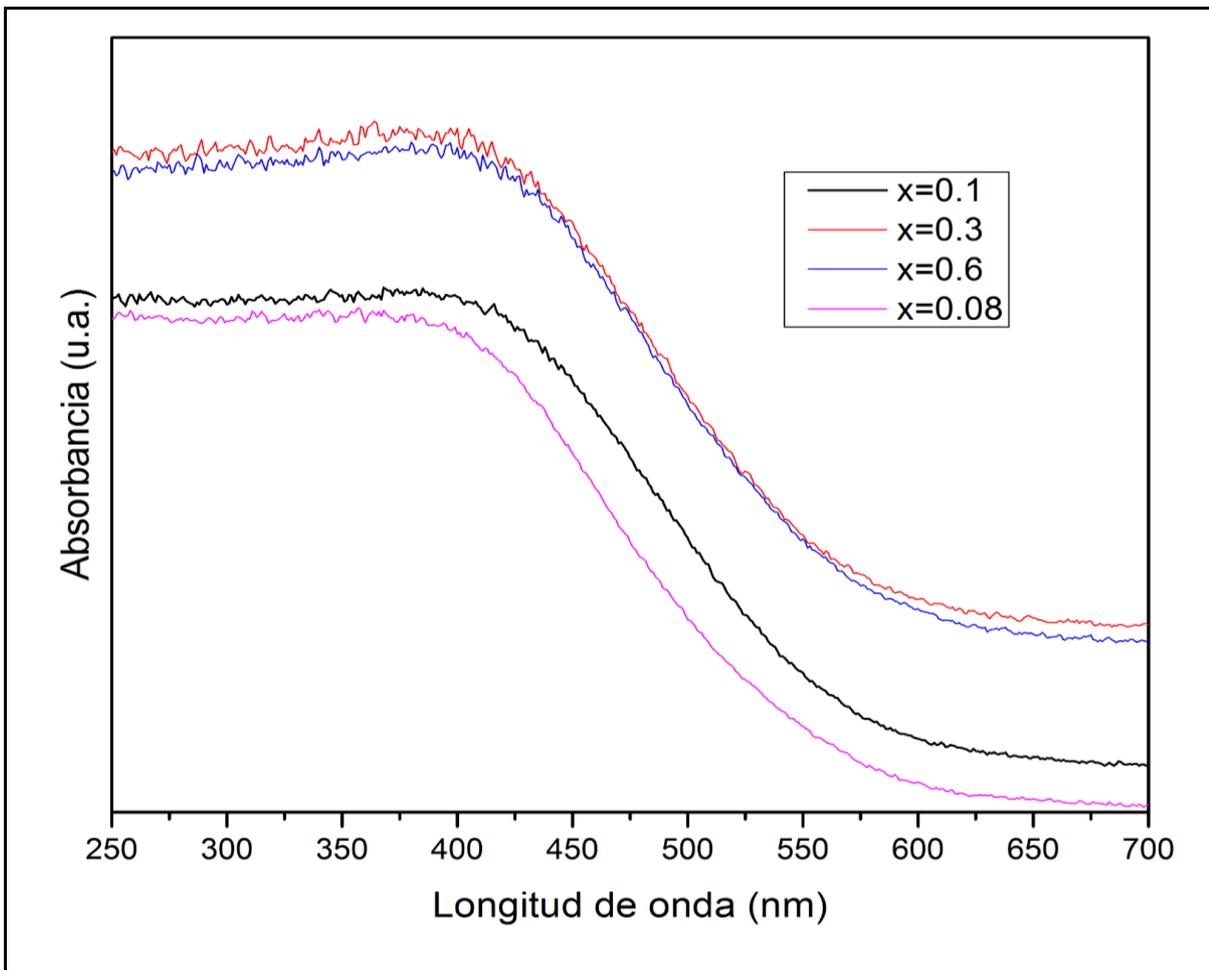


Figura 4.4. Espectros de absorción UV-Vis del sistema Sn_(1-x)Sb_xO₂ para x= 0.08, 0.1, 0.3 y 0.6.

Se observa una banda de absorción en la región de UV, centrada en 395 nm, que se asigna a una transferencia de carga de Sb³⁺ → Sn⁴⁺. En la región Visible no se observan bandas de absorción.

El color que presenta el pigmento es de color gris. En la figura 4.5, se presentan los polvos obtenidos del sistema Sn_(1-x)Sb_xO₂ para x= 0.08, 0.1, 0.3 y 0.6.

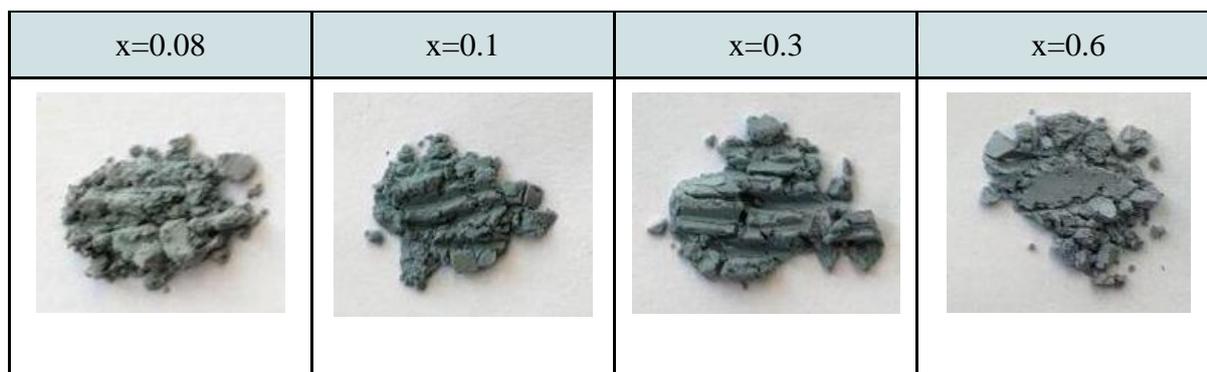
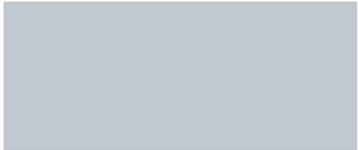


Figura 4.5. Fotografía de los pigmentos (polvos) del sistema $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Sb}_x\text{O}_2$ para $x=0.08, 0.1, 0.3$ y 0.6 .

Los parámetros colorimétricos (L^* , a^* y b^*) se obtuvieron de los espectros de absorción usando el software del método CIELAB, integrado al espectrofotómetro.

Tabla 4.2. Parámetros colorimétricos del sistema. $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Sb}_x\text{O}_2$ para $x=0.08, 0.1, 0.3$ y 0.6 .

$\text{Sn}_{0.92}\text{Sb}_{0.8}\text{O}_2$	L^*	a^*	b^*	
	80.3	-2.5	-4.5	
$\text{Sn}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_2$	L^*	a^*	b^*	
	56.7	-5.2	-4.2	
$\text{Sn}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{O}_2$	L^*	a^*	b^*	
	57	-4.9	-4.6	
$\text{Sn}_{0.4}\text{Sb}_{0.6}\text{O}_2$	L^*	a^*	b^*	
	58.6	-4.5	-4.6	

En la figura 4.6 se muestran los pigmentos obtenidos ya aplicados sobre piezas de porcelana. Estos pigmentos se mezclaron con esmalte y se aplicaron sobre las piezas de porcelana, las cuales se llevaron a un tratamiento térmico a 1170 °C por dos horas.

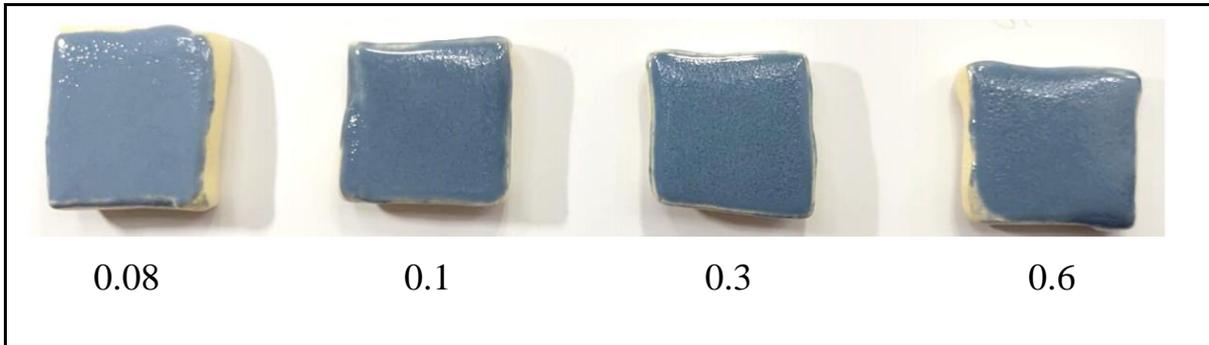


Figura 4.6. Fotografía de las piezas de porcelana con el pigmento aplicado.

Se observa que los pigmentos cubrieron de forma uniforme las piezas de porcelana, y que el color impartido corresponde al color de los pigmentos. Se puede afirmar que estos pigmentos mostraron un buen desempeño como pigmentos de alta temperatura. Esto quiere decir que presentan excelente resistencia al calor a altas temperaturas y mantienen el color antes y después del tratamiento térmico.

4.1.2 Sistema $\text{SnO}_2:\text{V}^{4+}$

Preparado por reacción en estado sólido a 1300 °C.

Patrones de difracción

En la figura 4.7 se muestran los patrones de difracción del sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ para $x= 0.08, 0.1, 0.3$ y 0.6 .

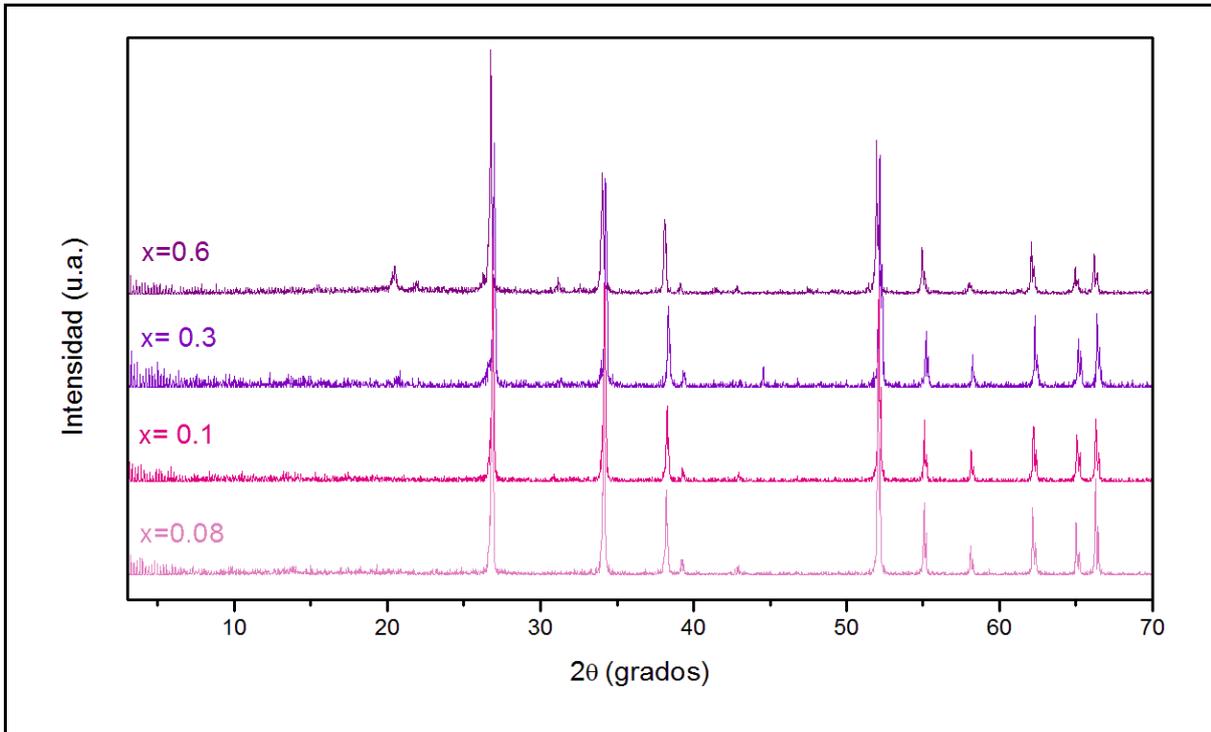


Figura 4.7. Patrones de difracción del sistema $\text{Sn}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_2$ para $x=0.08, 0.1, 0.3$ y 0.6 .

Los cuatro patrones de difracción son muy similares, lo que confirma que la concentración de iones V^{4+} no modifica la estructura.

La figura 4.8 muestra el patrón de difracción de la muestra $\text{Sn}_{(1-0.08)}\text{V}_{0.08}\text{O}_2$ con su identificación de la base de datos ICDD.

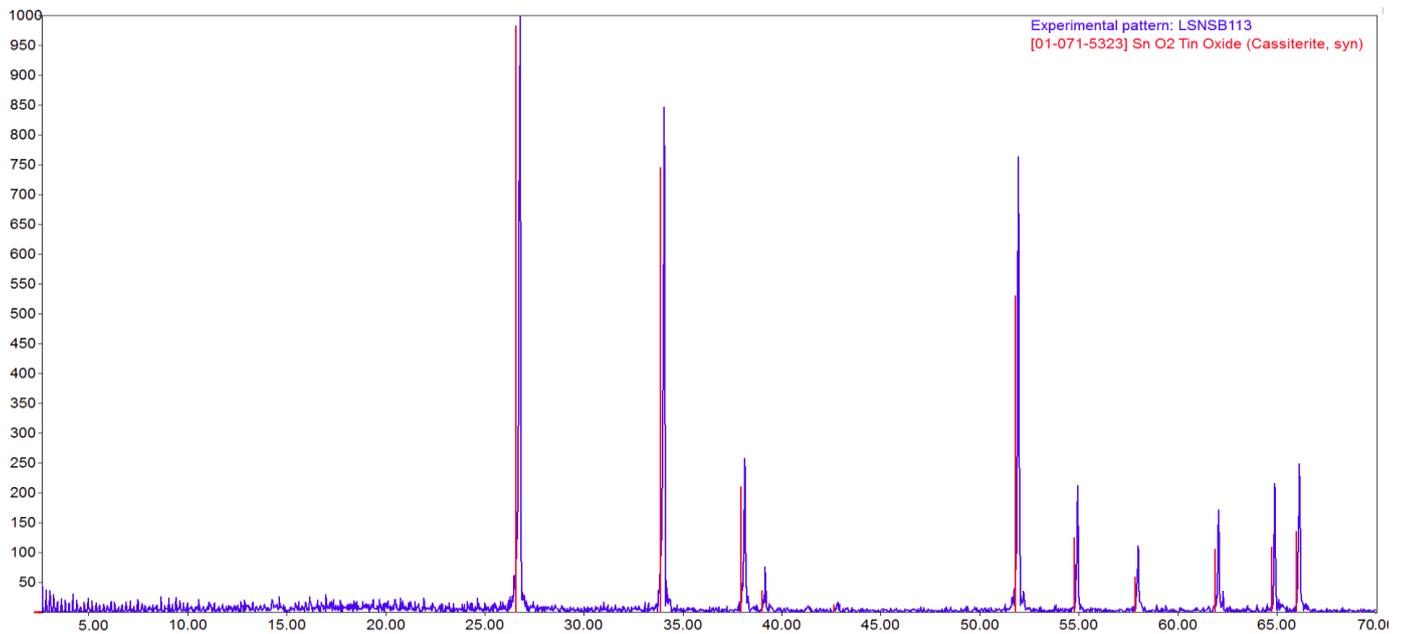


Figura 4.8. Patrón de difracción del sistema $\text{Sn}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_2$ para $x=0.08$.

Se identifica con la tarjeta de datos cristalográficos No. 01-071-5323 (Anexo 2), que corresponde a SnO_2 (óxido de estaño) con estructura de casiterita, es una estructura tetragonal, con grupo espacial $P42/mnm$ (136) y parámetros de red: $a=b = 4.737\text{Å}$, $c = 3.185\text{Å}$ y $\alpha=\beta=\gamma = 90^\circ$. Ya que no existen picos de difracción extraños a la fase de casiterita, solo está presente una fase única. El radio iónico del Sn^{4+} en coordinación octaédrica es de 83 pm y del V^{4+} es de 72 pm. Conforme aumenta la concentración de iones V^{4+} la celda unitaria presentará una disminución en los parámetros de red. Del patrón de difracción de las muestras: estaño con vanadio de concentración 0.08, 0.1, 0.3 y 0.6 a 1300°C , se seleccionaron los picos de difracción con índices de Miller: (1 1 0) y (0 0 2). La tabla 4.3 presenta los resultados.

Tabla 4.3. Parámetros de red del sistema $\text{Sn}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_2$ para $x = 0.08, 0.1, 0.3$ y 0.6 .

x	d (Å)	h k l	d (Å)	h k l	a=b (Å)	c (Å)
0.08	3.3495	1 1 0	1.5965	0 0 2	4.7368	3.255
0.1	3.3493	1 1 0	1.5950	0 0 2	4.7366	3.1899
0.3	3.3468	1 1 0	1.5908	0 0 2	4.7333	3.1815
0.6	3.3256	1 1 0	1.5866	0 0 2	4.7031	3.1731

Se observa una ligera contracción de la celda unitaria debido a la diferencia en radios iónicos de los iones Sn^{4+} y V^{4+} .

Microscopía electrónica de barrido

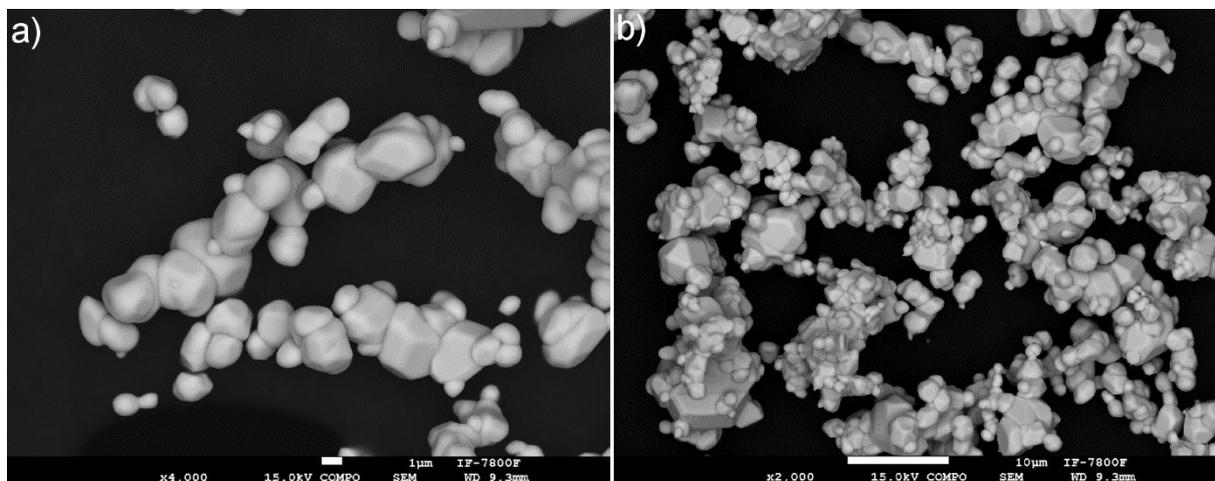


Figura 4.9. Microscopía electrónica de barrido de (a) $\text{Sn}_{(1-0.3)}\text{V}_{0.3}\text{O}_2$ ($10\mu\text{m}$) y (b) $\text{Sn}_{(1-0.3)}\text{V}_{0.3}\text{O}_2$ ($1\mu\text{m}$) tratadas por dos horas a 1300°C .

La Figura 4.9 a) la escala es de 10 μm , b). La escala es de 1 μm . Se observan partículas de forma alargada con poca aglomeración, con tamaños aproximados de 11 μm . Estas partículas están formadas de cristalitos de tamaños entre 1-5 μm .

Espectros de absorción de UV-Visible

En la figura 4.10 se muestran los espectros de absorción de UV-Vis del sistema $\text{Sn}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_2$ para $x= 0.08, 0.1, 0.3$ y 0.6 .

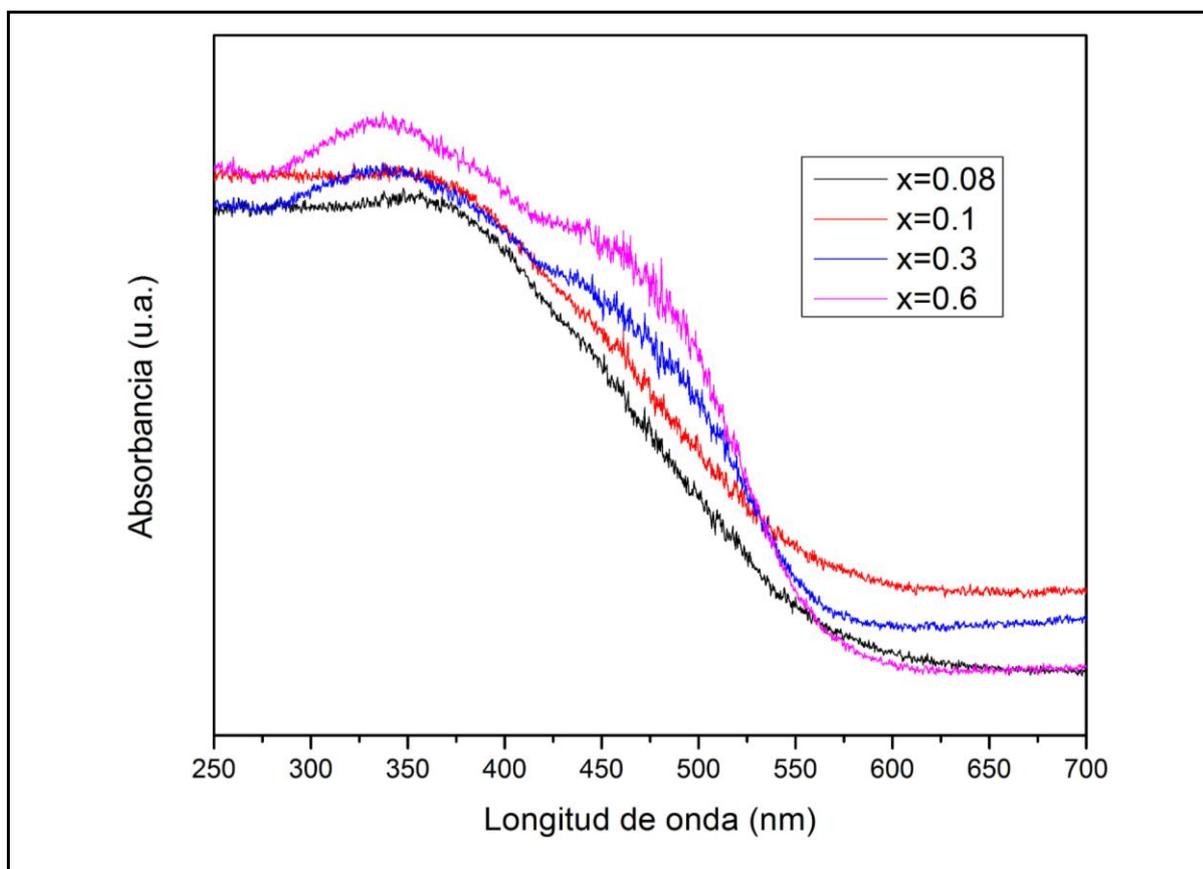


Figura 4.10. Espectros de absorción UV-Vis del sistema $\text{Sn}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_2$ para $x= 0.08, 0.1, 0.3$ y 0.6 .

Se observan dos bandas de absorción, una banda de absorción en la región UV del espectro electromagnético, centrada en 340 nm, que corresponde a una transferencia de carga del $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{4+}$. Se observa una segunda banda de absorción centrada en 420 nm que se asigna a la transición electrónica: ${}^2\text{T}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ del ion V^{4+} en sitios octaédricos. El color que presentan los pigmentos es de color amarillo, en la figura 4.1.4, se presenta una fotografía de los polvos obtenidos del sistema $\text{Sn}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_2$ para $x= 0.08, 0.1, 0.3$ y 0.6 .

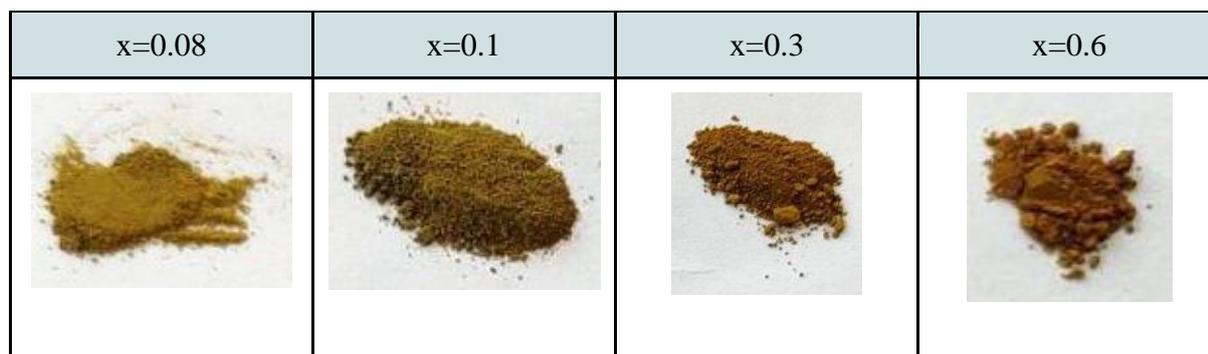


Figura 4.11. Fotografía de los pigmentos (polvos) del sistema $\text{Sn}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_2$.

Los parámetros colorimétricos (L^* , a^* y b^*) de este sistema se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Parámetros colorimétricos del sistema $\text{Sn}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_2$ para $x = 0.08, 0.1, 0.3$ y 0.6 .

$\text{Sn}_{0.92}\text{V}_{0.08}\text{O}_2$	L^*	a^*	b^*	
	63.2	10.5	50.4	
$\text{Sn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_2$	L^*	a^*	b^*	
	63.4	6.1	42.1	
$\text{Sn}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_2$	L^*	a^*	b^*	
	62	1.2	33	
$\text{Sn}_{0.4}\text{V}_{0.6}\text{O}_2$	L^*	a^*	b^*	
	66.7	3.5	37.4	

En la figura 4.12 se muestran los pigmentos obtenidos ya aplicados sobre piezas de porcelana. Estos se mezclaron con esmalte y se llevaron a un tratamiento térmico a $1170\text{ }^\circ\text{C}$ por dos horas.

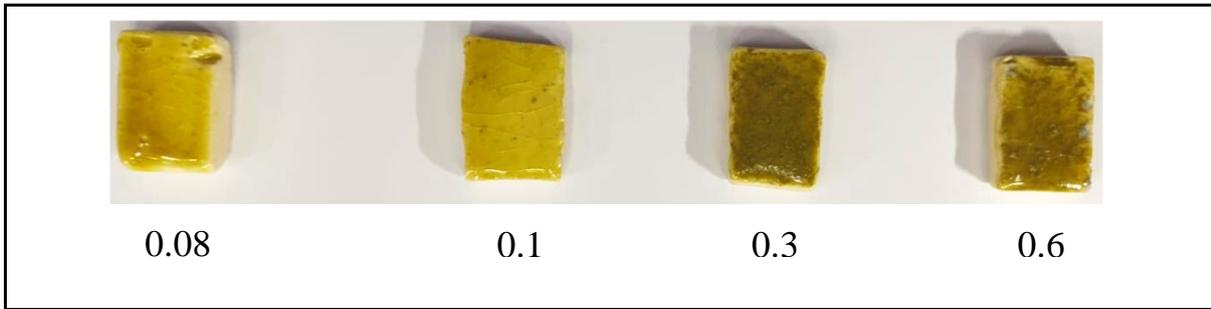


Figura 4.12. Fotos de las piezas de porcelana con el pigmento aplicado.

Las piezas de porcelana se cubrieron de manera uniforme con el pigmento. Sin embargo, los colores obtenidos sobre porcelana resultaron ser más claros que el color de los pigmentos.

4.1.3 Tablas de resultados

Sistema $\text{SnO}_2:\text{Sb}^{3+}$

x	Estructura cristalina	Color	Longitud de onda (nm)	Tamaño de partícula (nm)						
0.08	Tetragonal	 <table border="1"> <tr> <td>L*</td> <td>a*</td> <td>b*</td> </tr> <tr> <td>80.3</td> <td>-2.5</td> <td>-4.5</td> </tr> </table>	L*	a*	b*	80.3	-2.5	-4.5	395	84
L*	a*	b*								
80.3	-2.5	-4.5								
0.1	Tetragonal	 <table border="1"> <tr> <td>L*</td> <td>a*</td> <td>b*</td> </tr> <tr> <td>56.7</td> <td>-5.2</td> <td>-4.2</td> </tr> </table>	L*	a*	b*	56.7	-5.2	-4.2	405	66
L*	a*	b*								
56.7	-5.2	-4.2								
0.3	Tetragonal	 <table border="1"> <tr> <td>L*</td> <td>a*</td> <td>b*</td> </tr> <tr> <td>57</td> <td>-4.9</td> <td>-4.6</td> </tr> </table>	L*	a*	b*	57	-4.9	-4.6	405	64.4
L*	a*	b*								
57	-4.9	-4.6								

0.6	Tetragonal		390	77						
		<table border="1"> <tr> <td>L*</td> <td>a*</td> <td>b*</td> </tr> <tr> <td>58.6</td> <td>-4.5</td> <td>-4.6</td> </tr> </table>			L*	a*	b*	58.6	-4.5	-4.6
		L*			a*	b*				
58.6	-4.5	-4.6								

Sistema SnO₂:V⁴⁺

x	Estructura cristalina	Color	Longitud de onda (nm)	Tamaño de partícula (nm)						
0.08	Tetragonal	 <table border="1"> <tr> <td>L*</td> <td>a*</td> <td>b*</td> </tr> <tr> <td>63.2</td> <td>10.5</td> <td>50.4</td> </tr> </table>	L*	a*	b*	63.2	10.5	50.4	430	64.4
L*	a*	b*								
63.2	10.5	50.4								
0.1	Tetragonal	 <table border="1"> <tr> <td>L*</td> <td>a*</td> <td>b*</td> </tr> <tr> <td>63.4</td> <td>6.1</td> <td>42.1</td> </tr> </table>	L*	a*	b*	63.4	6.1	42.1	430	91.6
L*	a*	b*								
63.4	6.1	42.1								
0.3	Tetragonal	 <table border="1"> <tr> <td>L*</td> <td>a*</td> <td>b*</td> </tr> <tr> <td>62</td> <td>1.2</td> <td>33</td> </tr> </table>	L*	a*	b*	62	1.2	33	430	72.8
L*	a*	b*								
62	1.2	33								
0.6	Tetragonal	 <table border="1"> <tr> <td>L*</td> <td>a*</td> <td>b*</td> </tr> <tr> <td>66.7</td> <td>3.5</td> <td>37.4</td> </tr> </table>	L*	a*	b*	66.7	3.5	37.4	430	407
L*	a*	b*								
66.7	3.5	37.4								

Conclusiones

- Utilizando el método de reacción en estado sólido se obtuvieron exitosamente los pigmentos $\text{SnO}_2: \text{V}^{4+}$ y $\text{SnO}_2: \text{Sb}^{3+}$ en fases únicas.
- La difracción de rayos X mostró que la estructura cristalina de casiterita no se deforma cuando se dopa con los iones de vanadio y antimonio. Ciertamente cambian los parámetros de red, pero se mantiene la estructura tetragonal de casiterita.
- Los espectros de absorción de UV-visible demostraron la sustitución de V^{4+} por Sn^{4+} y la sustitución de Sb^{3+} por Sn^{4+} en la estructura de casiterita.
- El pigmento $\text{SnO}_2: \text{V}^{4+}$ desarrolló color amarillo y el pigmento $\text{SnO}_2: \text{Sb}^{3+}$ desarrolló color gris con concentraciones bajas de iones V^{4+} y Sb^{3+} .
- Al aplicar estos pigmentos sobre porcelana se observó un recubrimiento uniforme, y el color adquirido fue el mismo color de cada pigmento. Estos pigmentos se mostraron estables al reaccionar con el vidrio (esmalte) a una temperatura de 1170 °C.
- Se puede afirmar que se obtuvieron pigmentos cerámicos de alta temperatura.

Referencias

- [1] G. Buxbaum (1993), *Industrial Inorganic Pigments*. Germany: Wiley-VCH.
- [2] Attard Montalto, N., Shortland, A., and Rogers, K., 2012, The provenance of ochres from the Neolithic Temple Period in Malta, *Journal of Archaeological Science*, 39(4), 1094–102.
- [3] Postoureau M. (2001). *The history of the Color*. Princeton University Press.
- [4] G. Curtis (2018), *National Geographic*, España.
- [5] D. A. Espino (2020), *INAH*, México.
- [6] L. Zhao, Y. Liu, L. Wang, H. Zhao, D. Chen, et al. Production of Rutile TiO₂ Pigment from Titanium Slag Obtained by Hydrochloric Acid Leaching of Vanadium-Bearing Titanomagnetite, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014)70–77.
- [7] D.R. Lide (2004), *Chemistry and Physics*, USA: CRC, 85.
- [8] C. Barry Carter, M. Grant Norton (2007). *Ceramic Materials: Science and Engineering*, Ed. Springer.
- [9] E.B. Faulkner, R.J. Schwartz. (2009). *High Performance Pigments*. USA: John Wiley & Sons.
- [10] G. Buxbaum (1993), *Industrial Inorganic Pigments*. Germany: Wiley-VCH.
- [11] Smith H. M. (2002). *High Performance Pigments*. Germany: Wiley-VCH.
- [12] Interempresas Plastico y Articulos
<https://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/322844-Ceresana-examina-el-mercado-mundial-de-pigmentos.html>
- [13] Mordor Intelligence
<https://www.mordorintelligence.com/es/industry-reports/pigments-market>
- [14] Ceresana Market Research Pigments Reports
<https://www.ceresana.com/en/market-studies/chemicals/pigments/>
- [15] IHS Markit's Chemical Economics Handbook -Pigments, Inorganic Color, China, 2019.
- [16] *Safe Handling of Color Pigments* Color Pigments Manufacturers Association Inc. (CPMA), Virginia E.U. 1993.
- [17] Lewis, P. A., Ed. "Pigment Handbook", Volume 1, 2nd Edition; John Wiley & Sons, Nueva York, 1987.
- [18] L. Lodoño, P. Lodoño, F. Muñoz, Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal, *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 12(2016) 145-153.

- [19] A. Huici, NTP 109: Valores límite biológicos para el control de exposición a metales, Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, España, 1984.
- [20] K. Parker, Paint and Coatings Industry (PCI), Alemania, 2015.
- [21] G. Buxbaum (1993), Industrial Inorganic Pigments. Germany: Wiley-VCH, 108.
- [22] G. Monrós, J. A. Badenes, A. García, M. A. Tena (2003), *El color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica*, Universitat Jaume I, España.
- [23] P. Kremer, *Bermellón*, España, 2021.
- [24] Color Pigments Manufacturers Association. CPMA Classification and Chemical Description of the Complex Inorganic Color Pigments. 4th ed. Alexandria: 2010.
- [25] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann. (1999) Advanced Inorganic Chemistry, 6th Edition. Hardcover.
- [26] C. Wang, J. Wu, X. Liu, S. Wang, Z. Yan, L. Chen, et al. High-effective SnO₂-based perovskite solar cells by multifunctional molecular additive engineering. *Journal of Alloys and Compounds*, 886 (2021) 161352.
- [27] M.A. Khan, B. Mohuddin, T. Iqbal. Solution-phase growth of tin oxide (SnO₂) nanostructures: Structural, optical and photocatalytic properties. *Materials Science and Engineering*: B258 (2020) 114568.
- [28] M. Hijazi, M. deRieu, V. Stambouli, G. Tournier, J.P. Viricelle, C. Pijolat. Modified SnO₂-APTES gas sensor for selective ammonia detection at room temperature. *Materials today: Proceedings*, 6(2019)319-322.
- [29] V. Garg, R. Kumari, H. Sharma, D. Rehani, V. Kumar, M. Saxena, Enhanced optical and electrical properties of zinc: SnO₂ nanoparticles for optoelectronic applications, *Materials Today*, 47 (2021) 1-5.
- [30] Sands D. E. (1993), *Introducción a la cristalografía*. España: Reverté.
- [31] Huheey J. E. (1997). *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad* (4^a ed). México D.F: Oxford University Press.
- [32] Yinmei Lu, SnO₂ Thin Films - Chemical Vapor Deposition and Characterization, (2015) 8.
- [33] H. Zakaryan, V. M. Aroutiounian, Investigation of cobalt doped tin dioxide structure and defects: Density functional theory and empirical force fields, *Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences)*, 52 (2017) 227–233.

- [34] R. Al-Gaashani, S. Radiman, N. Tabet, A.R. Daud. Optical properties of SnO₂ nanostructures prepared via one-step thermal decomposition of tin (II) chloride dihydrate. *Materials Science and Engineering B* 177 (2012) 462– 470.
- [35] M.A. Tena, S. Meseguer, C. Gargori, A. Fores, J.A. Badenes, G. Monros, Study of Cr-SnO₂ ceramic pigment and of Ti/Sn ratio on formation and coloration of these materials. *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 215–221.
- [36] Toshiyuki Masui, Nobuhito Imanaka, Shinya Furukawa, Synthesis of new environment-friendly yellow pigments, *Journal of Alloys and Compounds* 418 (2006) 255–258.
- [37] Y. Wang, J.Y. Lee, T.C. Deivaraj, Controlled Synthesis of V-shaped SnO₂ Nanorods. *Phys. Chem. B* 108 (2004) 13589–13593.
- [38] R.A. Roca, M. Desimone, M.G.S.da Silva, M.A. Ponce, E. Longo, Vanadium Doping Effect on Multifunctionality of SnO₂ Nanoparticles. *Journal of Materials and Applications* 9 (2020) 38-45.
- [39] V. Garg, H. Sharma, D. Rehani, R. Kumari, V. Kumar, M. Kumar, S. N. Sharma, M. Saxena, Synthesis and Characterization of Temperature Controlled SnO₂ Nanoparticles by Solid-state Reaction Method, *Journal of Nano and Electronic Physics*, 12 (2020) 1-6.
- [40] Anthony R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Second Student Edition, 2014 John Wiley & Sons.
- [41] C.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan: *New directions in solid state chemistry*, Cambridge University Press (1986)..
- [42] Substances and Technologies
https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=solid_solutions
- [43] Anthony R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Second Student Edition, 2014 John Wiley & Sons.
- [44] Callister W. (2007). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Vol. Barcelona: Reverté.
- [45] Substances and Technologies
https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=solid_solutions
- [46] Shannon RD, Prewitt CT. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr Sect B Struct Crystallogr Cryst Chem*. 1969;25(5):925-946.
- [47] Shannon RD, Prewitt CT. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr Sect B Struct Crystallogr Cryst Chem*. 1969;25(5):925-946.
- [48] Kittel C. (1995). *Introducción a la física del estado sólido*. (3a ed.). España: Reverte.
- [49] R. Chang, K. A. Goldsby, *Química* (2013), Mc Graw Hill, China.

- [50] B. Henderson, G. Imbusch. (1989). Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Londres: Clarendon Press.
- [51] B.N. Figgis, M.A. Hitchman. Ligand Field Theory and Its Applications. Wiley-VCH, New York (2000).
- [52] K. Nassau, The Physics and Chemistry of Color, Wiley & Sons, New York, 2001, p. 481
- [53] R. Chang, K. A. Goldsby, Química (2013), Mc Graw Hill, China.
- [54] R. Chang, K. A. Goldsby, Química (2013), Mc Graw Hill, China.
- [55] Basolo F., Busch R. H., Johnson R. C. (1980). Química de los compuestos de coordinación: La química de los complejos metálicos. España: Reverté.
- [56] R. Tilley. (2000). Color and the Optical Properties of Materials. John Wiley & Sons.
- [57] García, S. J., Bausá, L. E., y Jaque, D., (2015). An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Reino Unido: Wiley.
- [58] R. Chang, K. A. Goldsby, Química (2013), Mc Graw Hill, China.
- [59] R.J.D. Tilley.(2020) Crystals and Crystal Structures, 2nd Edition, Wiley.
- [60] R.J.D. Tilley.(2020) Crystals and Crystal Structures, 2nd Edition, Wiley.
- [61] R.L. Carlin. (1969), Transition Metal Chemistry, Marcel Dekker, New York.
- [62] G.S. Rohrer. Structure and Bonding in Crystalline Materials, Cambridge University Press, Cambridge (2001). Chapter 4
- [63] Burns, R. G., (1993), Mineralogical Applications of Crystal Field Theory, Cambridge University Press.
- [64] Atkins P.W., Shriver D. F. (2001). Inorganic Chemistry. (3ra ed.). USA: Oxford University Press.
- [65] B.D. Cullity. (1970). Elements of X-ray Diffraction. Addison: Wesley Pub. Mass.
- [66] Anthony R. West, Solid State Chemistry and its Applications, Second Student Edition, 2014 John Wiley & Sons.
- [67] Laboratorio de Difracción de Rayos X (DRX), CONACYT
<https://cimav.edu.mx/laboratorios/mty-rayos-x/>
- [68] H.P. Klug, L.E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures, 2nd Ed., John Wiley & Sons Inc., 1974.
- [69] E. Olsen, Métodos Ópticos de Análisis (1990), Reverté, España.
- [70] Jenk, Espectrómetro Ocean Optics, Argentina
<https://www.notijenck.com.ar/novedades/un-espectrometro-de-ocean-optics-confirma-la-existencia-de-agua-en-la-luna>

- [71] F.C. Jentoft. Diffuse Reflectance IR and UV-vis Spectroscopy, Fritz-Haber-Institute der Max-Planck-Gesellschaft. 2004.
- [72] DB Williams, CB Carter. Transmission electron microscopy, 1996 - Springer
- [73] LINAN-IPICYT, *SEM*, México
<http://www.linan-ipicyt.mx/>
- [74] CIE Recommendations on Uniform Color Spaces, Color-Difference Equations, and Metric Color Terms. Color Res Appl 1977;2:5–6.
- [75] A. V. Muñoz, Principios de color y holopintura (2013), ECU, España.

Anexos

Anexo 1 Cálculos estequiométricos

Sistemas SnO₂ dopado con antimonio

$x = 0.08$
$(1 - x)SnO_2 + \frac{x}{2} Sb_2O_3 \rightarrow Sn_{(1-x)}Sb_xO_2$
$(0.92)SnO_2 + \frac{0.08}{2} Sb_2O_3 \rightarrow Sn_{(0.92)}Sb_{0.08}O_2$
$(2 \text{ g } Sn_{(0.92)}Sb_{0.08}O_2)(138.63 \text{ g } SnO_2) \div 150.91 \text{ g } Sn_{(0.92)}Sb_{0.08}O_2 = 1.83 \text{ g } SnO_2$
$(2 \text{ g } Sn_{(0.92)}Sb_{0.08}O_2)(11.66 \text{ g } Sb_2O_3) \div 150.91 \text{ g } Sn_{(0.92)}Sb_{0.08}O_2 = 0.15 \text{ g } Sb_2O_3$

$x = 0.1$
$(1 - x)SnO_2 + \frac{x}{2} Sb_2O_3 \rightarrow Sn_{(1-x)}Sb_xO_2$
$(0.9)SnO_2 + \frac{0.1}{2} Sb_2O_3 \rightarrow Sn_{(0.9)}Sb_{0.1}O_2$
$(2 \text{ g } Sn_{(0.9)}Sb_{0.1}O_2)(135.62 \text{ g } SnO_2) \div 150.97 \text{ g } Sn_{(0.9)}Sb_{0.1}O_2 = 1.79 \text{ g } SnO_2$
$(2 \text{ g } Sn_{(0.9)}Sb_{0.1}O_2)(14.57 \text{ g } Sb_2O_3) \div 150.97 \text{ g } Sn_{(0.9)}Sb_{0.1}O_2 = 0.19 \text{ g } Sb_2O_3$

$x = 0.3$
$(1 - x)SnO_2 + \frac{x}{2} Sb_2O_3 \rightarrow Sn_{(1-x)}Sb_xO_2$
$(0.7)SnO_2 + \frac{0.3}{2} Sb_2O_3 \rightarrow Sn_{(0.7)}Sb_{0.3}O_2$
$(2 \text{ g } Sn_{(0.7)}Sb_{0.3}O_2)(105.48 \text{ g } SnO_2) \div 151.58 \text{ g } Sn_{(0.7)}Sb_{0.3}O_2 = 1.39 \text{ g } SnO_2$
$(2 \text{ g } Sn_{(0.7)}Sb_{0.3}O_2)(43.72 \text{ g } Sb_2O_3) \div 151.58 \text{ g } Sn_{(0.7)}Sb_{0.3}O_2 = 0.57 \text{ g } Sb_2O_3$

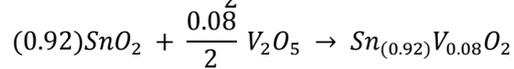
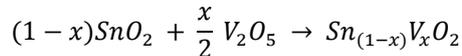
$x = 0.6$
$(1 - x)SnO_2 + \frac{x}{2} Sb_2O_3 \rightarrow Sn_{(1-x)}Sb_xO_2$
$(0.4)SnO_2 + \frac{0.6}{2} Sb_2O_3 \rightarrow Sn_{(0.4)}Sb_{0.6}O_2$

$$(2 \text{ g } Sn_{(0.4)}Sb_{0.6}O_2)(60.276 \text{ g } SnO_2) \div 152.50 \text{ g } Sn_{(0.4)}Sb_{0.6}O_2 = 0.79 \text{ g } SnO_2$$

$$(2 \text{ g } Sn_{(0.4)}Sb_{0.6}O_2)(87.45 \text{ g } Sb_2O_3) \div 152.50 \text{ g } Sn_{(0.4)}Sb_{0.6}O_2 = 1.14 \text{ g } Sb_2O_3$$

Sistemas SnO₂ dopado con vanadio

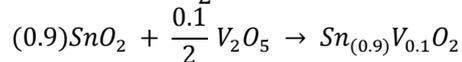
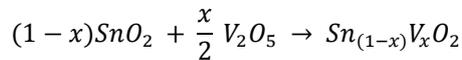
$$x = 0.08$$



$$(2 \text{ g } Sn_{(0.92)}V_{0.08}O_2)(138.63 \text{ g } SnO_2) \div 145.26 \text{ g } Sn_{(0.92)}V_{0.08}O_2 = 1.90 \text{ g } SnO_2$$

$$(2 \text{ g } Sn_{(0.92)}V_{0.08}O_2)(7.27 \text{ g } V_2O_5) \div 145.26 \text{ g } Sn_{(0.92)}V_{0.08}O_2 = 0.10 \text{ g } V_2O_5$$

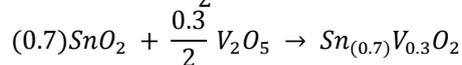
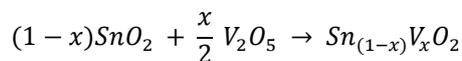
$$x = 0.1$$



$$(2 \text{ g } Sn_{(0.9)}V_{0.1}O_2)(135.62 \text{ g } SnO_2) \div 143.91 \text{ g } Sn_{(0.9)}V_{0.1}O_2 = 1.88 \text{ g } SnO_2$$

$$(2 \text{ g } Sn_{(0.9)}V_{0.1}O_2)(9.09 \text{ g } V_2O_5) \div 143.91 \text{ g } Sn_{(0.9)}V_{0.1}O_2 = 0.12 \text{ g } V_2O_5$$

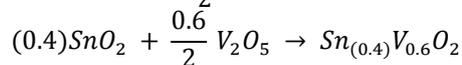
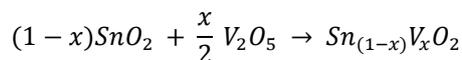
$$x = 0.3$$



$$(2 \text{ g } Sn_{(0.7)}V_{0.3}O_2)(105.48 \text{ g } SnO_2) \div 130.36 \text{ g } Sn_{(0.7)}V_{0.3}O_2 = 1.61 \text{ g } SnO_2$$

$$(2 \text{ g } Sn_{(0.7)}V_{0.3}O_2)(27.28 \text{ g } V_2O_5) \div 130.36 \text{ g } Sn_{(0.7)}V_{0.3}O_2 = 0.41 \text{ g } V_2O_5$$

$$x = 0.6$$



$$(2 \text{ g } Sn_{(0.4)}V_{0.6}O_2)(60.27 \text{ g } SnO_2) \div 110.04 \text{ g } Sn_{(0.4)}V_{0.6}O_2 = 1.09 \text{ g } SnO_2$$

$$(2 \text{ g } Sn_{(0.4)}V_{0.6}O_2)(54.56 \text{ g } V_2O_5) \div 110.04 \text{ g } Sn_{(0.4)}V_{0.6}O_2 = 0.99 \text{ g } V_2O_5$$

Anexo 2 Tarjeta de datos cristalográficos

01-071-5323

Dec 14, 2021 9:25 AM (ma)

Status Alternate **QM:** Star **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** Sn O2
Empirical Formula: O2 Sn **Weight %:** O21.23 Sn78.77 **Atomic %:** O66.67 Sn33.33 **ANX:** AX2
Compound Name: Tin Oxide **Mineral Name:** Cassiterite, syn **Common Name:** tin(IV) oxide

Radiation: CuK α : 1.5406 \AA **d-Spacing:** Calculated **Intensity:** Calculated **I/c:** 9.62

SYS: Tetragonal **SPGR:** P42/mnm (136)
Author's Cell [AuthCell a: 4.737(1) \AA **AuthCell c:** 3.1855(1) \AA **AuthCell Vol:** 71.47 \AA^3 **AuthCell Z:** 2.00
AuthCell MolVol: 35.73] **Author's Cell Axial Ratio [c/a:** 0.673]
Density [Dcalc: 7.002g/cm 3 **Dstruc:** 7g/cm 3] **SS/FOM:** F(30) = 999.9(0.0000, 30)
Temp: 295.000K (Author provided temperature) **R-factor:** 0.04

Space Group: P42/mnm (136) **Molecular Weight:** 150.69
Crystal Data [XtlCell a: 4.737 \AA **XtlCell b:** 4.737 \AA **XtlCell c:** 3.185 \AA **XtlCell :** 90.00° **XtlCell :** 90.00°
XtlCell : 90.00° **XtlCell Vol:** 71.47 \AA^3 **XtlCell Z:** 2.00]
Crystal Data Axial Ratio [c/a: 0.672 **a/b:** 1.000 **c/b:** 0.672]
Reduced Cell [RedCell a: 3.185 \AA **RedCell b:** 4.737 \AA **RedCell c:** 4.737 \AA **RedCell :** 90.00°
RedCell : 90.00° **RedCell :** 90.00° **RedCell Vol:** 71.47 \AA^3]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: tP6.00 **Prototype Structure:** Ti O2 **Prototype Structure (Alpha Order):** O2 Ti
LPF Prototype Structure: Ti O2,tP6,136 **LPF Prototype Structure (Alpha Order):** O2 Ti,tP6,136

Subfile(s): Common Phase, Forensic, Alternate Pattern, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral , Synthetic), ICSD Pattern, Inorganic

Entry Date: 07/27/2010 **Last Modification Date:** 01/17/2013

References:

Type **DOI** **Reference**

Primary Reference Calculated from ICSD using POWD-12++.

Additional Reference Haines, J., Leger, J.M. Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw 1, 1 (2002).

Structure "X-ray diffraction study of the phase transitions and structural evolution of tin dioxide at high pressure: relationships between structure types and implications for other rutile-type dioxides". Haines, J., Leger, J.M. Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys. 55, 11144 (1997).

Database Comments: ANX: AX2. Analysis: O2 Sn1. Formula from original source: Sn O2. ICSD Collection Code: 56671. Calculated Pattern Original Remarks: Stable up to 698 K (2nd ref. , Tomaszewski). R(Bragg)=0.01. Cell at 2.6 GPa: 4.7155, 3.1779, xy(O)=.308, R=0.061. Temperature of Data Collection: 295 K. Wyckoff Sequence: f a(P42/MNM). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (47) - 01-071-5323 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056 \AA

2	d(\AA)	I	h	k	l	*	2	d(\AA)	I	h	k	l	*	2	d(\AA)	I	h	k	l	*
26.5917	3.349350	999	1	1	0		78.7267	1.214500	76	3	2	1		112.0334	0.928943	21	5	1	0	
33.8841	2.643340	757	1	0	1		81.1549	1.184180	24	4	0	0		114.8215	0.914221	23	3	3	2	
37.9601	2.368350	213	2	0	0		83.7361	1.154120	49	2	2	2		116.0528	0.908036	48	5	0	1	
38.9881	2.308240	36	1	1	1		84.2108	1.148820	2	4	1	0		118.3987	0.896765	1	2	2	3	
42.6463	2.118320	12	2	1	0		87.2502	1.116450	23	3	3	0		119.4779	0.891798	1	5	1	1	
51.7856	1.763910	539	2	1	1		89.8091	1.091160	56	3	1	2		121.7069	0.881956	34	4	2	2	
54.7686	1.674680	126	2	2	0		90.9210	1.080690	59	4	1	1		121.9038	0.881113	25	3	0	3	
57.8437	1.592750	60	0	0	2		93.3136	1.059160	27	4	2	0		125.5480	0.866253	1	3	1	3	
61.8942	1.497880	107	3	1	0		93.9551	1.053610	1	3	3	1		130.5990	0.847855	39	5	2	1	
62.6169	1.482320	1	2	2	1		96.0484	1.036120	23	1	0	3		133.8274	0.837338	8	4	4	0	
64.7577	1.438390	110	1	1	2		98.9372	1.013460	1	3	2	2		137.7360	0.825814	24	3	2	3	
65.9808	1.414660	137	3	0	1		99.1055	1.012190	1	1	1	3		142.1881	0.814205	1	4	3	2	
69.2583	1.355500	1	3	1	1		100.0638	1.005060	1	4	2	1		142.9652	0.812337	11	5	3	0	
71.2966	1.321670	52	2	0	2		108.3012	0.950307	24	4	0	2		144.0402	0.809828	1	4	4	1	
71.7947	1.313720	1	3	2	0		108.4776	0.949252	44	2	1	3		147.4492	0.802437	32	5	1	2	
74.4679	1.273040	2	2	1	2		111.5248	0.931740	1	4	1	2								