



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Síntesis de pigmentos cerámicos por métodos no convencionales: Técnica Sol-Gel**

**Miguel Yesid Hernández Sánchez**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Escuela de Ingeniería de Materiales  
Medellín, Colombia  
2013



# **Síntesis de pigmentos cerámicos por métodos no convencionales: Técnica Sol-Gel**

**Miguel Yesid Hernández Sánchez**

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ingeniería: Materiales y Procesos**

Director:

Ing. M.Sc. Ph.D. Oscar Jaime Restrepo Baena

Línea de Investigación:

Síntesis de Materiales Cerámicos

Grupo de Investigación:

Cemento y Materiales de Construcción

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Escuela de Ingeniería de Materiales

Medellín, Colombia

2013



*Le dedico este trabajo a Dios quien me guía,  
a mis padres, Jael y José Miguel, a mi  
hermana Sofía, quien me ha acompañado a  
lo largo de mis estudios. A Ángela Patricia por  
su colaboración y tiempo. A mis amigos.*

*Quien insiste y persiste, logrará.*

*Anónimo*



## **Agradecimientos**

Al Grupo de Cemento y Materiales de Construcción de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín por permitirme usar las instalaciones y equipos, sin estos el desarrollo de este trabajo no hubiese sido posible; A Edgar Andrés por su colaboración y aportes conceptuales, y a todos aquellos que durante este proceso de formación me han dado un grano de arena.

A mi profesor Oscar Jaime por permitirme soñar y construir, bajo su dirección y acompañamiento, un proceso de aprendizaje.





## Resumen

Este trabajo presenta la técnica sol-gel, como un método alternativo para la síntesis de pigmentos cerámicos y el uso del diseño de mezclas como herramienta para la modelación de la respuesta colorimétrica de los polvos obtenidos, y su uso decorativo, aplicación en un esmalte cerámico transparente. La motivación tecnológica que guía dicho interés de síntesis, incluye: la formación de microestructuras, cinéticas de reacción de los precursores sol y gel para síntesis de pigmentos como material cerámico, además de las técnicas propias de caracterización, y menores temperaturas de procesamiento con respecto al método tradicional. Se elucida el método de síntesis usado para la síntesis de pigmentos cerámicos del tipo  $M-XO_2$  estructural y térmicamente estable por una técnica no convencional llamada Sol-Gel, para el desarrollo de este trabajo se empleó como metal precursor ( $M$ ), el Cromo ( $Cr$ ); la dificultad del tema radica en determinar la cinética química de la reacción y como se desarrolla el color durante la migración de iones cromóforos  $M^+$  a los sitios activos de la matriz de óxidos quien soportará el ión, y el uso del mineralizador, Sodio ( $Na$ ).

El estudio de la técnica sol-gel, aplicado en la síntesis de pigmentos cerámicos permitió obtener pigmentos de tonalidades amarillas y verdosas, que se desarrollaron a partir de un diseño de mezclas, y los cuales se aplicaron dentro de un vidriado cerámico; se estudia el color desarrollado por los pigmentos como polvos y en decoración cerámica en esmaltes, a partir espectros de reflectancia y coordenadas de color *CIE Lab*, y a partir de estas últimas, se generaron modelos predictorios de las coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  con herramientas estadísticas. Además, se emplearon técnicas de caracterización SEM, EDX, y DRX, para los polvos.

**Palabras clave:** Sol-Gel, Pigmento, Colorimetría, Esmalte Cerámico



# Contenido

	Pág.
<b>Resumen .....</b>	<b>IX</b>
<b>Lista de figuras .....</b>	<b>XIII</b>
<b>Lista de tablas.....</b>	<b>XVII</b>
<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>Objetivos .....</b>	<b>4</b>
<b>1. Estado del Arte y Fundamentos .....</b>	<b>7</b>
1.1 Definiciones.....	7
1.2 Método tradicional de síntesis .....	8
1.3 Técnica Sol-Gel.....	11
1.4 Mecanismo de Coloración-Pigmentación.....	16
1.5 Colorimetría: ciencia y tecnología del Color.....	17
1.6 Fundamentos colorimétricos.....	19
1.6.1 La luz y los iluminantes .....	20
1.6.2 El objeto.....	22
1.6.3 El observador.....	23
1.7 Espacios de Color: Coordenadas colorimétricas y diferencias de color .....	24
1.7.1 El espacio de color CIE 1931 y CIE 1964.....	26
1.7.2 Espacio Uniforme de Color: CIE 1976 L*a*b*.....	26
1.8 Técnicas Espectroscópicas .....	30
1.8.1 Espectroscopia de absorción .....	31
1.8.2 Espectroscopia de absorción UV-visible .....	34
1.9 Teoría del campo cristalino (TCC).....	38
1.9.1 Explicación de la aparición del color .....	40
1.9.2 Absorción de iones metálicos por transferencia de carga.....	40
1.10 Diseño De Mezclas.....	42
1.10.1 Delimitación del objeto de estudio.....	42
1.10.2 Selección de variables y factores .....	43
1.10.3 Selección del diseño de experimentos a utilizar .....	43
<b>2. Desarrollo Experimental.....</b>	<b>45</b>
2.1.1 Reactivos de partida .....	46
2.1.2 Preparación de muestra .....	47
2.1.3 Esmaltado y Decoración .....	49
2.1.4 Representación de las Coordenadas colorimétricas CIE Lab y espectros de reflectancia .....	51

<b>3. Resultados y Discusión</b> .....	<b>53</b>
3.1 Difracción de rayos X (DRX) .....	54
3.2 Análisis Microestructural .....	58
3.3 Composición Química: Análisis EDX.....	62
3.4 Medida de coordenadas cromáticas (CIE L*a*b*).....	63
3.4.1 Pigmentos calcinados a 650°C .....	64
3.4.2 Coloración de esmaltes: Pigmentos calcinados a 650°C aplicados dentro del esmalte transparente.....	66
3.4.3 Pigmentos calcinados a 850°C .....	68
3.4.4 Coloración de esmaltes: Pigmentos calcinados a 850°C aplicados dentro del esmalte transparente.....	69
3.4.5 Decoración de esmalte y/o vidriados: Pigmentos calcinados a 850°C aplicados sobre esmalte transparente fritado .....	71
3.5 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) .....	73
3.5.1 Espectros UV-Vis de Pigmentos calcinados .....	73
3.5.2 Espectros UV-Vis de Esmaltes coloreados .....	74
3.5.3 Espectros UV-Vis de Decoración de baja temperatura sobre esmalte .....	76
3.6 Modelo colorimétrico y análisis estadístico.....	77
<b>4. Conclusiones y recomendaciones</b> .....	<b>83</b>
4.1 Conclusiones.....	83
4.2 Recomendaciones .....	85
<b>ANEXO A: Análisis ANOVA para la selección del Modelo Matemático de las Coordenadas Colorimétricas</b> .....	<b>87</b>
A1. Regresión lineal para mezclas: ANOVA L* .....	87
A2. Regresión cuadrática para mezclas: ANOVA L* .....	88
A3. Regresión lineal para mezclas: ANOVA a* .....	89
A4. Regresión cuadrática para mezclas: a* .....	90
A5. Regresión lineal para mezclas: ANOVA b* .....	91
A6. Regresión cuadrática para mezclas: ANOVA b* .....	92
A7. Regresión lineal para mezclas: ANOVA C* .....	93
A8. Regresión cuadrática para mezclas: ANOVA C* .....	94
A9. Regresión lineal para mezclas: ANOVA h* .....	95
A10. Regresión cuadrática para mezclas: ANOVA h* .....	96
<b>ANEXO B: Diagramas de Síntesis de Kosmochlor</b> .....	<b>97</b>
<b>ANEXO C: Ficha técnica del precursor Lithosol (Sílice Coloidal)</b> .....	<b>99</b>
<b>Bibliografía</b> .....	<b>101</b>

## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1-1.</b> Esquema del proceso de sinterización de partículas, al inicio las partículas se tocan, una vez se da el tratamiento térmico apropiado, las partículas se unen. Fuente de elaboración propia. ....	9
<b>Figura 1-2.</b> Proceso de fabricación tradicional [1].....	10
<b>Figura 1-3.</b> Esquema general del proceso Sol-Gel y opciones de procesamiento del Gel [12], [13]. ....	12
<b>Figura 1-4.</b> Esquema general del proceso de síntesis por vía sol-gel. Fuente de elaboración propia. ....	13
<b>Figura 1-5.</b> Pasos de la condensación de los enlaces M-O-M eliminación alco-aldehído ,la secuencia de las reacciones: 1. eliminación de éter; 2. eliminación de Ester; 3. condensación aldólica; y 5. hidrólisis [18], coexisten los grupos epoxi (-Mg-OEt) e hidroxilo (-Mg-OH-). M= metal [19]. ....	14
<b>Figura 1-6.</b> Procedimiento de síntesis de una partícula de hematita recubierta por circón[25].....	16
<b>Figura 1-7.</b> Modelo de visualización del color. Relación iluminante – objeto – observador. Fuente de elaboración propia. ....	18
<b>Figura 1-8.</b> Distribución relativa de densidad espectral de los iluminantes patrón A, C y D65[28].....	20
<b>Figura 1-9.</b> CIE 1931, sobre el diagrama cromático se muestra la trayectoria descrita por la radiación Plankiana y las coordenadas cromáticas de los iluminantes estándar A, C y D65. La temperatura del color esta en kelvin (K)[31]. ....	21
<b>Figura 1-10.</b> La superficie de un objeto material, con sus distintas texturas, formas y rugosidades, aunque sea homogéneo no es del todo plano, la radiación electromagnética interactúa punto a punto. Fuente de elaboración propia. ....	23
<b>Figura 1-11.</b> Iluminante, objeto, observador – respuesta espectral y modelo para adquisición de los parámetros X, Y y Z[40].....	25
<b>Figura 1-12.</b> Representación del espacio colorimétrico CIELAB. Diferencias de color $\Delta E^*$ y sus componentes: $\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{0.5}$ (Notación rectangular), o $\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta C^{*2} + \Delta H^{*2})^{0.5}$ (Notación polar),[41].....	28
<b>Figura 1-13.</b> Proceso de transmisión de luz a través de un filtro[28]. ....	32
<b>Figura 1-14.</b> Reflexión especular, difusa y dispersada de una superficie[28]. ....	32
<b>Figura 1-15.</b> Transiciones electrónicas $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ , de una moléculas orgánicas.....	36
<b>Figura 1-16.</b> Esquema general del Diseño reticular simplex con punto central. Este diagrama se realizó en el Software, <i>Minitab16</i> .....	44

<b>Figura 2-1.</b> Esquema general del Diseño reticular simplex con punto central, para la síntesis sol-gel. Este diagrama se realizó en el Software, <i>Minitab16</i> .	46
<b>Figura 2-2.</b> Esquema general del proceso de síntesis por vía sol-gel.	47
<b>Figura 2-3.</b> Montaje experimental. Secuencia desde la obtención del gel, hasta el micronizado del producto del seco.	48
<b>Figura 2-4.</b> Tratamiento térmico para pigmentos obtenidos por Sol-Gel. Fuente de elaboración propia.	49
<b>Figura 2-5.</b> Tratamiento térmico para el esmaltado. Horno industrial de rodillos. Fuente de elaboración propia.	50
<b>Figura 2-6.</b> Tratamiento térmico para la quema de tercer fuego a 850°C. Fuente de elaboración propia.	50
<b>Figura 3-1.</b> Diagrama experimental para el diseño de mezclas para sol-gel. Los puntos rojos muestran cada uno de las corridas a evaluar, la línea punteada verde, demarcada el área de análisis. Las proporciones están en porcentaje en peso. Este diagrama se realizo en el Software, <i>Minitab16</i> . Para los valores bajos y altos del experimento.	54
Figura 3-2. Superposición de difractogramas de pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a temperatura de 650°C.	55
Figura 3-3. Difractogramas de pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a temperatura de 650°C.	55
Figura 3-4. Difractogramas de pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a temperatura de 850°C.	56
Figura 3-5. Identificación de $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ del pigmento P1, calcinado a 850°C. No se evidencia formación de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{NaO}_2$ , $\text{SiO}_2$ .	57
Figura 3-6. Superposición de difractogramas de pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a temperatura de 850°C.	57
Figura 3-7. Representación de la disposición atómica del $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ .	58
Figura 3-8. SEM del pigmento P1, calcinado a 850°C. A la derecha la escala de 100um, a la izquierda imagen aumentada, escala de 10um.	59
Figura 3-9. SEM del pigmento P2, calcinado a 850°C. A la derecha la escala de 100um, a la izquierda imagen aumentada, escala de 10um.	59
Figura 3-10. SEM del pigmento P3, calcinado a 850°C. A la derecha la escala de 100um, a la izquierda imagen aumentada, escala de 10um.	60
Figura 3-11. SEM del pigmento P4, calcinado a 850°C. A la derecha la escala de 100um, a la izquierda imagen aumentada, escala de 10um.	60
<b>Figura 3-12.</b> SEM del pigmento P5, calcinado a 850°C. A la derecha la escala de 100um, a la izquierda imagen aumentada, escala de 10um.	61
Figura 3-13. SEM del pigmento P6, calcinado a 850°C. A la derecha la escala de 100um, a la izquierda imagen aumentada, escala de 10um.	61
Figura 3-14. SEM del pigmento P7, calcinado a 850°C. A la derecha la escala de 100um, a la izquierda imagen aumentada, escala de 10um.	62
<b>Figura 3-15.</b> Microanálisis por EDX de pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a la temperatura de 650°C.	63
Figura 3-16. Color tonal desarrollado que presentan los pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a 650°C.	65

Figura 3-17. Color tonal desarrollado por el esmalte coloreado con los pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel a 650°C y calcinados a 1100°C. ....	67
Figura 3-18. Color tonal desarrollado que presentan los pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a 850°C. ....	69
Figura 3-19. Color tonal desarrollado por el esmalte coloreado con los pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel a 850°C y calcinados a 1100°C. ....	71
Figura 3-20. Color tonal desarrollado por el esmalte coloreado con los pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel a 850°C y calcinados a 1100°C. ....	72
Figura 3-21. Espectroscopia UV-Vis de pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a temperatura de 650°C. ....	73
Figura 3-22. Espectroscopia UV-Vis de pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a temperatura de 850°C. ....	74
<b>Figura 3-23.</b> Espectroscopia UV-Vis de Esmaltes coloreados con pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a 1100°C, con polvos de 650°C. ....	75
<b>Figura 3-24.</b> Espectroscopia UV-Vis de Esmaltes coloreados con pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a 1100°C, con polvos de 850°C. ....	75
Figura 3-25. Espectroscopia UV-Vis de Esmaltes coloreados con pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel de 850°C y comparados con pigmentos comerciales amarillo al 10%, verde al 0,5%, 1% y 10%, calcinados a 1100°C. ....	76
Figura 3-26. Espectroscopia UV-Vis de aplicación sobre esmalte, decorado a 850°C con pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a una temperatura de 850°C. ....	77
Figura 3-27. Gráfica de contorno de mezcla para $L_{ab}^*$ . Este diagrama se realizó en el Software, <i>Minitab16</i> . ....	80
Figura 3-28. Gráfica de contorno de mezcla para $a^*$ . Este diagrama se realizó en el Software, <i>Minitab16</i> . ....	80
Figura 3-29. Gráfica de contorno de mezcla para $b^*$ . Este diagrama se realizó en el Software, <i>Minitab16</i> . ....	81
Figura 3-30. Gráfica de contorno de mezcla para $Lab^*$ . Este diagrama se realizó en el Software, <i>Minitab16</i> . ....	82
<b>Figura 3-31.</b> Gráfica de contorno de mezcla para $Lab^*$ . Este diagrama se realizó en el Software, <i>Minitab16</i> . ....	82
Figura A 1. Gráfico de residuos lineales. Prueba de normalidad $I^*$ . ....	87
Figura A 2. Gráfico de residuos cuadráticos. Prueba de normalidad $L^*$ . ....	88
Figura A 3 Gráficos de residuos lineales. Prueba de normalidad $a^*$ . ....	89
Figura A 4. Gráficos de residuos cuadráticos. Prueba de normalidad $a^*$ . ....	90
Figura A 5 Gráficos de residuos lineales. Prueba de normalidad $b^*$ . ....	91
Figura A 6. Gráficos de residuos cuadráticos. Prueba de normalidad $b^*$ . ....	92
Figura A 7. Gráficos de residuos lineales. Prueba de normalidad $C^*$ . ....	93
Figura A 8. Gráficos de residuos cuadráticos. Prueba de normalidad $C^*$ . ....	94
Figura A 9. Gráficos de residuos lineales. Prueba de normalidad $h^*$ . ....	95
Figura A 10. Gráficos de residuos cuadráticos. Prueba de normalidad $h^*$ . ....	96

Figura B 1. Composición de las mezclas usadas para la Síntesis de Kosmochlor en el sistema  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [46]. Los puntos en el diagrama corresponden a las síntesis ya estudiadas por otros autores: 1. Schüller (1958); 2. y 3. Frondel y Klein (1965); 4. Ikeda y Yagi (1972). .....97

Figura B 2. Síntesis de kosmochlor de la mezcla de  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ [46]; ○ Fusión del vidriado a los  $1500^\circ\text{C}$ , • cristalización del kosmochlor a los  $1000^\circ\text{C}$ .....98

Figura B 3. Estructura Kosmochlor  $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ . Tomada de la base de datos Mintcryst: [http://database.iem.ac.ru/mincryst/s\\_carta.php?KOSMOCHLOR+2377](http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?KOSMOCHLOR+2377) .....98



## Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1. Correlación del color con la $\lambda$ y frecuencias visibles.....	37
<b>Tabla 1-2.</b> Colores de iones metálicos y número de electrones en el orbital $d$ [42].....	39
<b>Tabla 1-3.</b> Factores y variables que intervienen en el proceso .....	43
<b>Tabla 2-1.</b> Porcentajes de mezcla de los precursores, para el método sol-gel coloidal. Diseño experimental de mezclas simplex reticular con punto centro.....	45
<b>Tabla 2-2.</b> Reactivos para sol-gel coloidal .....	46
Tabla 3-1. Porcentajes de mezcla de los precursores, para el método sol-gel coloidal. Diseño experimental de mezclas simplex reticular con punto centro.....	53
Tabla 3-2. Valores cuantitativos por EDX de los pigmentos obtenidos a 850°C.....	64
Tabla 3-3. Coordenadas colorimétricas CIE $L^*a^*b^*$ correspondientes a los pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a 650°C. ....	65
Tabla 3-4. Coordenadas colorimétricas CIE $L^*a^*b^*$ correspondientes a los pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel, calcinados a 650°C y aplicados dentro de un esmalte cerámico transparente, quemado a 1100°C. ....	66
Tabla 3-5. Coordenadas colorimétricas CIE $L^*a^*b^*$ correspondientes a los pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a 850°C. ....	68
Tabla 3-6. Coordenadas colorimétricas CIE $L^*a^*b^*$ correspondientes a los pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel, calcinados a 850°C y aplicados dentro de un esmalte cerámico transparente, quemado a 1100°C. ....	70
Tabla 3-7. Coordenadas colorimétricas CIE $L^*a^*b^*$ correspondientes a los pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel, calcinados a 850°C y aplicados sobre un esmalte cerámico transparente, quemado a 850°C. ....	72
Tabla 3-8. Diseño experimental simplex reticular y las coordenadas colorimétricas L, a, b obtenidas durante el experimento como variables de respuesta.....	78
Tabla 3-9. Diseño experimental simplex reticular y las coordenadas colorimétricas L, a, b obtenidas durante el experimento como variables de respuesta.....	78



# Introducción

La síntesis de nuevos materiales cerámicos requiere de la aplicación de técnicas más avanzadas y limpias, hasta ahora desarrolladas. En este aspecto se ha determinado el objeto de esta investigación, enfocado en el diseño de métodos alternativos de síntesis y procesamiento mediante la implementación de la técnica sol-gel para la obtención de pigmentos cerámicos que logren propiedades de estabilidad térmica y poder pigmentante como material cerámico.

Este trabajo cuenta con el apoyo y colaboración del laboratorio del grupo de Cemento y Materiales de Construcción de la Universidad Nacional del Colombia Sede Medellín, el cual inicia en el año 2003 con el trabajo de Correa y Pulgarín [1], la síntesis de pigmentos cerámicos en Colombia, describe el método de fabricación tradicional y se dan los primeros apartes para la síntesis de pigmentos por métodos no convencionales. Gradualmente se domina el método de síntesis tradicional y se inicia la exploración de métodos alternativos.

El proceso de síntesis de pigmentos, responde a la necesidad investigativa de la línea de pigmentos del grupo de Cemento y Materiales de Construcción de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, ya que se busca ampliar los métodos tradicionales de síntesis para pigmentos cerámicos, al interior del grupo ya estudiados: Método de síntesis Tradicional, Pechini, Spray térmico, Hidrotermal, Termomecánico y Láser; bajo el contexto anteriormente expuesto, se estudia el método no convencional de síntesis: sol-gel, con el cual se sintetizan una serie de pigmentos a partir de los precursores metálicos requeridos por el método, cuyo elemento metálico colorante Cromo, que se emplea como ión cromóforo,  $Cr^{+}$ .

El proceso de sol-gel como método no convencional de síntesis de pigmentos cerámicos es una ruta adecuada y novedosa; el proceso de obtención precursor sol-óxido de la

matriz de centro activo, quien recibe el ión cromóforo metálico; la síntesis de un pigmento azul cobalto con una estructura Olivino o Willemita [2],[3] tetraédrica[4].

En este trabajo se estudia el método sol-gel con la cual se busca fabricar un pigmento cerámico M-SiO<sub>2</sub> estable térmica y estructuralmente (como metal M = Cr, se usó el cromo como nitrato y sodio como mineralizador). Se describe la técnica sol-gel, como modelo de síntesis para pigmentos cerámicos, y como tema de investigación y desarrollo, de interés industrial y comercial. La motivación tecnológica que guía dicho interés incluye nuevas propiedades cerámicas, como la formación de microestructuras coloreadas, la cinética química de reacción de los precursores, desde la formación del sol hasta el estado gel para conformación de pigmentos de uso cerámico, técnicas de caracterización de materiales, tratamientos térmicos de procesamiento a temperaturas más bajas (menores a 1000°C) a las usadas por el método convencional o tradicional de síntesis [4], que emplea temperaturas entre los 1000°C y los 1400°C, y la estabilidad térmica del compuesto obtenido a temperaturas de 650°C y 850°C.

La dificultad del tema de fabricación, radica en determinar la cinética química de la reacción y desarrollo de color durante la migración de iones cromóforo del ión M<sup>+</sup> a los centros activos de la matriz soporte, su aplicabilidad y relación directa con la industria cerámica, además de la selección de los precursores y promotores de la reacción, y la evaluación del proceso en escala de laboratorio y el pigmento obtenido se evalúa como un pigmento de uso industrial, dentro de una escala de laboratorio.

En las próximas secciones de este documento, se presenta una revisión bibliográfica del tema de interés, la metodología y actividades requeridas para la síntesis del pigmento por el Método Sol-Gel.

Este trabajo presenta un análisis para implementar metodologías de caracterización de pigmentos cerámicos, en lo referente al color; además, del modelo propuesto de síntesis, y la caracterización de pigmentos cerámicos como tema de investigación y desarrollo, que atrae el interés de científicos e ingenieros. La motivación tecnológica que guía dicho interés incluye nuevas propiedades, nuevas microestructuras, menores tiempos de procesamiento, y mayor reproducibilidad, la cual disminuye la tasa de rechazos en los productos finales, en si un nuevo material cerámico. La motivación científica es el

desarrollo de microestructuras modelo, que arrojen luz sobre los fundamentos de procesos tales como dispersión, granulación, conformado y densificación, y permitan desarrollar relaciones más precisas entre microestructura y propiedades. La propiedad de interés es la caracterización colorimétrica sin apartar ni desmeritar las demás caracterizaciones que en últimas complementan la ficha técnica de características de un producto.

Este trabajo presenta un método que permite obtener modelos matemáticos de múltiples variables respuesta a partir del diseño de mezclas y correlacionarlas, este método planeado, reta el modelo tradicional comparación-ensayo-error de síntesis de pigmentos hasta ahora estudiada, la herramienta experimental se centra en el desarrollo de pigmentos cerámicos por métodos no convencionales como es la ruta de síntesis: Sol-Gel; para comprensión de ésta, se ha realizado una revisión bibliográfica, en la que se reúnen los conceptos para la síntesis y el desarrollo el variable respuesta color.

La síntesis de pigmentos por el método sol-gel, es una ruta química que permite obtener nueva tipología de pigmentos realizando la selección correcta de los precursores. Este trabajo abre la puerta a continuar con el estudio del método de síntesis sol-gel para otra tipología de metales que no se podrían sintetizar por el método tradicional de síntesis de mezcla de óxidos. Se abre un camino en la síntesis de pigmentos cerámicos de estado de estado coloide, en tecnologías nacientes como lo es la decoración InkJet, en la cual no es posible hacer uso de pigmentos tradicionales.

El estudio de la técnica sol-gel, aplicado en la síntesis de pigmentos cerámicos permitió obtener pigmentos de tonalidades amarillas y verdosas, que se desarrollaron a partir de un diseño de mezclas, y los cuales se aplican dentro de un vidriado cerámico; se estudia el color desarrollado por los pigmentos como polvos y en decoración cerámica en esmaltes, a partir espectros de reflectancia y coordenadas de color CIE Lab, y con estas últimas, se generaron modelos predictorios de las coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . Además, se emplearon técnicas de caracterización SEM, EDX, y DRX,

## Objetivos

El objetivo general del presente estudio consiste en: “Establecer un método de síntesis de pigmentos cerámicos Cr-SiO<sub>2</sub> por el método no convencional: sol-gel de estructura térmicamente estable.”

Y los siguientes objetivos específicos:

Sintetizar pigmentos cerámicos a escala de laboratorio por el método de síntesis sol-gel, cuantificar las coordenadas colorimétricas y caracterizar las propiedades microestructurales posteriores al tratamiento térmico empleado.

Evaluar la estabilidad térmica por medio de la aplicación de los pigmentos obtenidos en un vidriado de uso industrial, a partir del estudio de su respuesta colorimétrica y visual.

Determinar las características químicas, estructurales, ópticas y el procesamiento térmico del pigmento obtenido por el método sol-gel.

Determinar los fenómenos de desarrollo de color de los pigmentos obtenidos por el método sol-gel en función de las variables composicionales y de procesamiento, un modelo de las respuestas de color del diseño de mezclas.

Evaluar la estabilidad del pigmento obtenido, como una alternativa de uso industrial, que validen las variables composicionales y de procesamiento

Obtener un rendimiento colorimétrico aceptable y realizándose dicho estudio fundamentalmente en base a tres variables diferentes:

- Tratamiento térmico (temperatura máxima de calcinación y tiempo de retención a esta temperatura).
- Empleo de sistemas mineralizadores comúnmente utilizados en el sector de colorantes cerámicos.
- Aplicación de métodos de síntesis Sol-Gel en una composición mineralizada optimizada previamente, como alternativa a la vía cerámica tradicional.





# 1. Estado del Arte y Fundamentos

Con el fin de comprender la terminología involucrada en el proceso de síntesis de compuestos cerámicos por el método de síntesis: sol-gel, las cuales se mencionaran en este trabajo; se presentan a continuación algunas definiciones útiles para la mejor comprensión del texto.

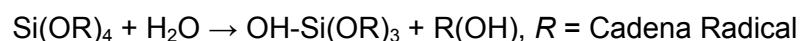
## 1.1 Definiciones

*Coloide:* es una suspensión en la cual la fase dispersa es pequeña (diámetro de partícula entre 1 nm a 1000 nm), donde las fuerzas gravitacionales no tienen efecto y las interacciones dominantes son las fuerzas de corto rango, como las fuerzas de *Van Der Waals* de atracción y superficiales cargadas[5]. Otros autores los definen como partículas de diámetro menor a 500 nm.

*Sol:* es una suspensión coloidal de partículas sólidas dentro de un líquido [5].

*Emulsión:* es una suspensión de “esferas” líquidas dentro de otro líquido [5].

*Precursores:* son aquellos compuestos metal-orgánicos (tetraortoetilsilano o tetraetilortosilicato – TEOS:  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ), alcanos, alcóxidos metálicos, acetatos, son compuestos orgánicos que contiene un metal dentro de su estructura y que es de interés. Un ejemplo de este es[5]:



*Sol-gel:* es la evolución de un sistema mediante la formación de una suspensión coloidal (sol) y su posterior gelificación formando una red en una fase líquida continua (gel) y

posterior tratamiento térmico bajo. Este método se emplea para la obtención de diferentes tipos de materiales (partículas, recubrimientos, fibras, aerogeles) e incluso sólidos compactos en función del tratamiento térmico que se le dé al material[6].

*Cerámico*: se le denomina cerámico a todo material inorgánico constituido por elementos metálicos y no metálicos cohesionados, de enlace iónico-covalente que ha sido conformado, a partir de reactivos, química o mecánicamente y sometido a altas temperaturas para que se dé la coalescencia de partículas.

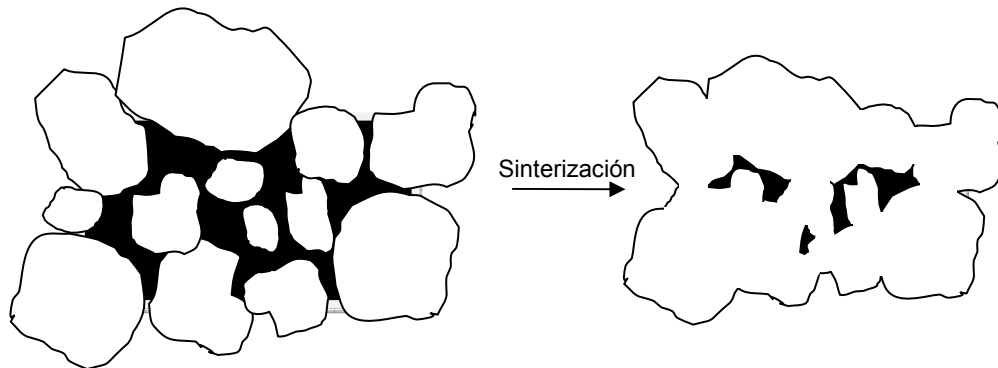
Los materiales cerámicos pueden ser cristalinos, no cristalinos o mezcla de ambos. Estos materiales generalmente son ligeros, duros y rígidos, poseen buena resistencia al calor y a los agentes corrosivos, sin embargo, su mayor defecto es su débil resistencia mecánica y su fragilidad, lo cual es un limitante para su uso como macro estructura.

Una combinación entre cerámicos cristalinos con no cristalinos de forma sólida consolidada presenta como resultado un **compuesto cerámico**, el cual tiene propiedades y comportamientos únicos que no es posible obtener en los materiales originales de forma individual. Generalmente en los compuestos existe un material que refuerza al otro (en cualquiera de sus propiedades), y puede ser manipulado en cuanto a proporción con la finalidad de obtener características específicas y propiedades deseadas.

## 1.2 Método tradicional de síntesis

El método tradicional de obtención de pigmentos cerámicos, consta de la interdifusión de partículas solidas que generan el producto pigmento, por un mecanismo basado en la difusión, nucleación y crecimiento de las interfaces (mecanismo de Wagner), la sinterización[7], puede ser definida como el proceso mediante el cual partículas que se tocan en un material compactado se unen entre ellas por efecto de temperatura, presión y/o radiación. Mediante este, se disminuye la cantidad de espacios vacíos entre partículas (porosidad), permitiendo de este modo que el material densifique y aumente su

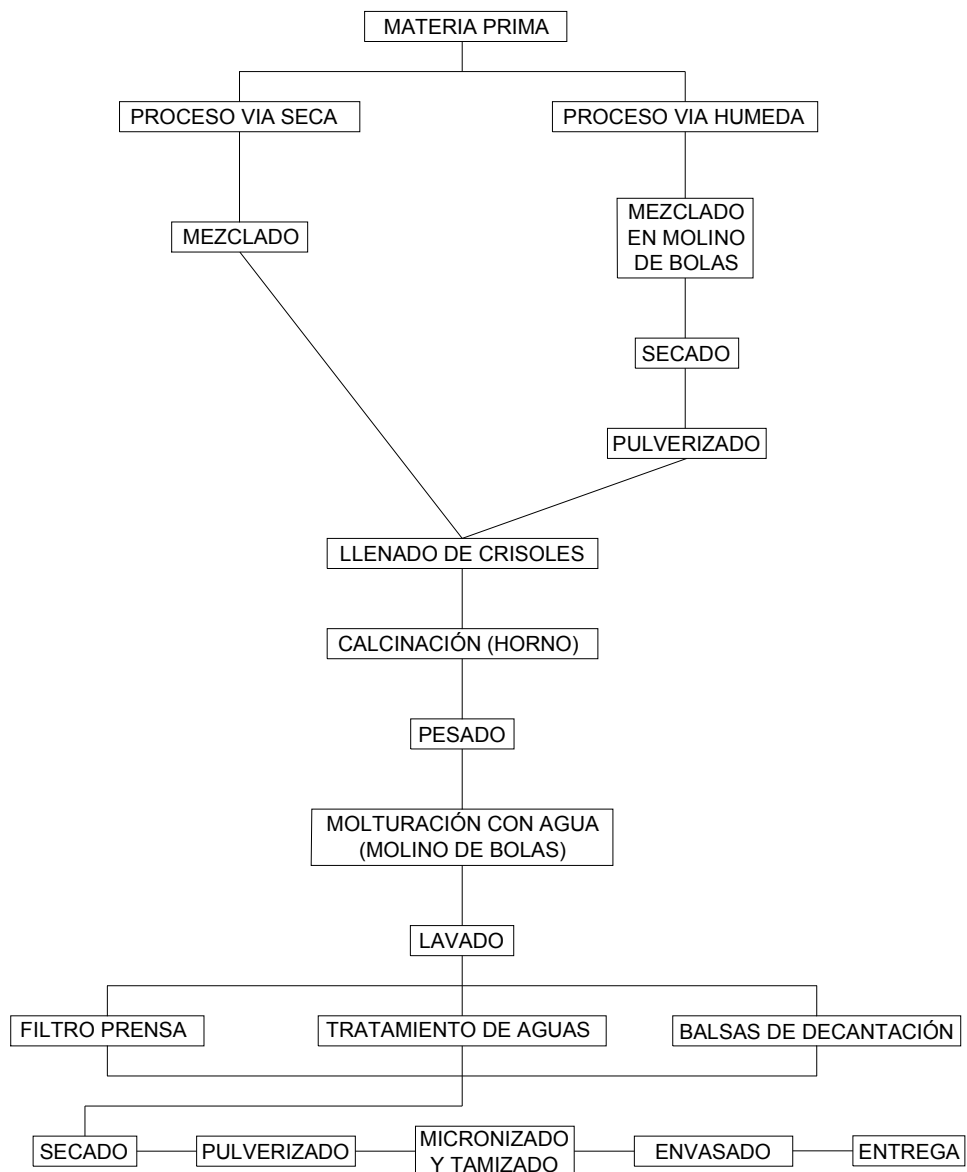
resistencia mecánica. Un esquema explicativo del proceso de sinterización de partículas, se presenta en la Figura 1-1.



**Figura 1-1.** Esquema del proceso de sinterización de partículas, al inicio las partículas se tocan, una vez se da el tratamiento térmico apropiado, las partículas se unen. Fuente de elaboración propia.

En general si el tamaño de partícula es pequeño, la sinterización es más activa. Hay mayor fuerza impulsora y más caminos de difusión (más cuellos y bordes de grano). Estos procesos requieren de altas temperaturas y tiempos prolongados, baja reactividad de los componentes heterogéneos.

Lyubenova [8], en su tesis doctoral realiza una reseña del desarrollo de pigmentos desde los primeros humanoides con pinturas rupestres hasta nuestros días; describe los esfuerzos hacia la investigación científica del sector cerámico, y evalúa el desarrollo de nuevas estructuras pigmentantes como el caso del silicato de circonio o circón ( $ZrSiO_4$ ). Así, en el año 1948 se descubrió el azul turquesa de vanadio ( $V:ZrSiO_4$ ), a partir del cual empezó el intenso desarrollo de otros sistemas colorantes como son: el amarillo de praseodimio-circón ( $Pr:ZrSiO_4$ ), el rosa-coral de hierro-circón ( $Fe:ZrSiO_4$ ). Más recientemente, en la pasada década de los años noventa, el campo de los pigmentos inorgánicos se convirtió en un tema de interés, debido al gran desarrollo y modernización de la industria de baldosas cerámicas y la gran demanda de diseños y su decoración; la **Figura 1-1**, presenta el esquema general de síntesis tradicional.



**Figura 1-2.** Proceso de fabricación tradicional [1].

La industria de los pigmentos inorgánicos empieza su dinámico desarrollo en el siglo XVIII con el descubrimiento de azul de Berlín  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , de Thenard  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , el verde de Scheele  $\text{Cu}(\text{AsO}_3)_2$  y amarillo de cromo ( $\text{PbCrO}_4$ ). Un siglo más tarde (1840) fueron empleados el azul de ultramar, el verde de Guignet  $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4$ , los pigmentos de cobalto, los óxidos de hierro y sulfoseleniuro de cadmio. A pesar de que los colores sintéticos se habían expandido rápidamente a nivel mundial, la fabricación de algunos de ellos se había restringido completamente, debido a su toxicidad, como es el caso de pigmentos de arsénico. El amarillo de Nápoles y la antimonita de plomo se encontraban

sólo en escasas ocasiones en la decoración cerámica[8]; la frecuencia con la que se descubre un pigmento completamente nuevo es de alrededor de uno cada veinte años.

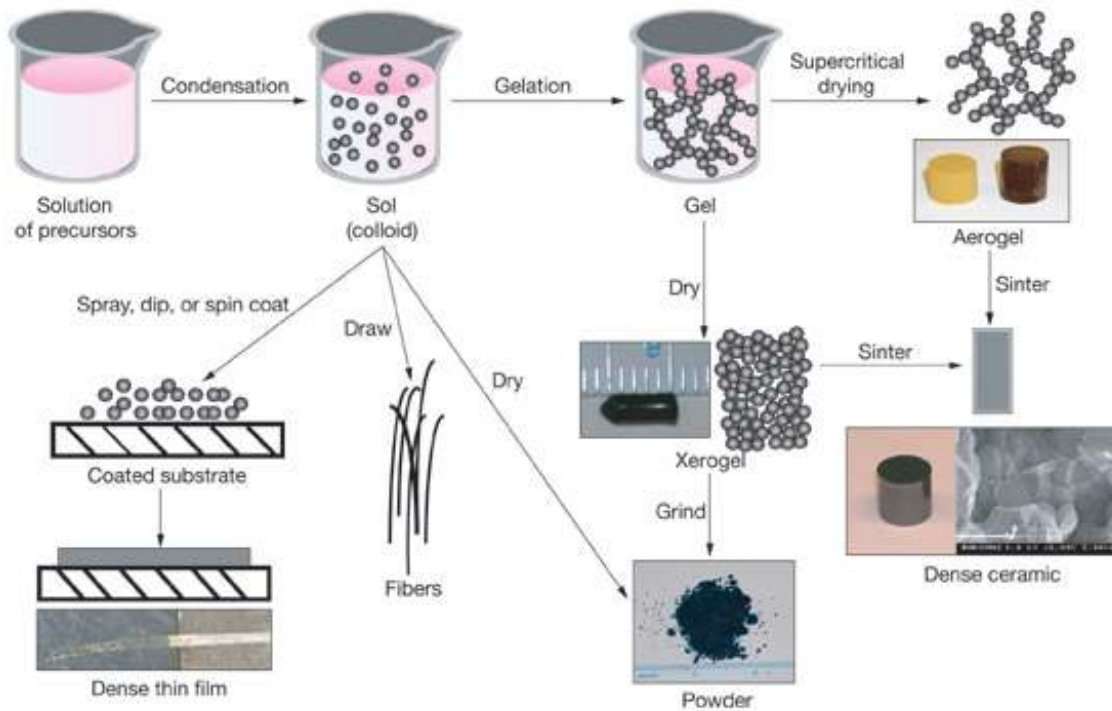
Durante la última década, la industria cerámica ha tomado mayores riesgos tecnológicos y por ende la fabricación de productos robustos de mayor calidad, que tengan nuevas propiedades que permitan nuevas oportunidades de mercado y así, añadir un mayor valor agregado a nuevos productos. En el mercado actual solo se encuentra una porción pequeña de las tonalidades potenciales desarrolladas [9], que promueve interés de búsqueda de nuevas redes huéspedes con propiedades mejoradas que permitan: desarrollar paletas cromáticas intensas, con elevada estabilidad térmica; estabilizar óptimas coloraciones de cada pigmento en vidriados industriales; desarrollar nuevos pigmentos encapsulados, no óxidos o multifuncionales; diseñar procesos de fabricación rentables que puedan permitir múltiples aplicaciones y reducir el impacto medioambiental.

### 1.3 Técnica Sol-Gel

Sol-gel, es la evolución de un sistema de suspensión-coloidal; se inicia mediante la formación de una suspensión coloidal (denominada sol) y su posterior gelificación, formando una red en una fase líquida continua (denominada gel) y posterior tratamiento térmico bajo. Este método se emplea para la obtención de diferentes tipos de materiales (partículas, recubrimientos, fibras, aerogeles) e incluso sólidos compactos en función del tratamiento térmico que se le dé al material[6].

El método sol-gel inicia en el año 1860 cuando Thomas Graham[10], introduce el término “**gel**”. Sin embargo, no es hasta los trabajos de síntesis de Rustom Roy que comienza su amplio desarrollo[11]. A pesar de que se conoce desde principios del siglo XX, tan sólo en las últimas décadas se ha extendido como alternativa en la preparación de muchos materiales con propiedades y texturas controladas frente a otras vías de síntesis de pigmentos cerámicos por métodos no convencionales: hidrotermal, spray térmico, Pechini, Mecánico/Químico, Láser, plasma, deposición química en fase vapor o Sol-Gel[8], que difieren de la síntesis convencional de tratamiento térmico cerámico de altas

temperaturas (superiores a los 1000°C): sinterización/molienda. Las diferentes reacciones sol-gel juegan un papel importante en la síntesis de muchas clases de materiales, destacando los cerámicos, polímeros y sólidos nanoporosos, como se observa en la **Figura 1-3**.

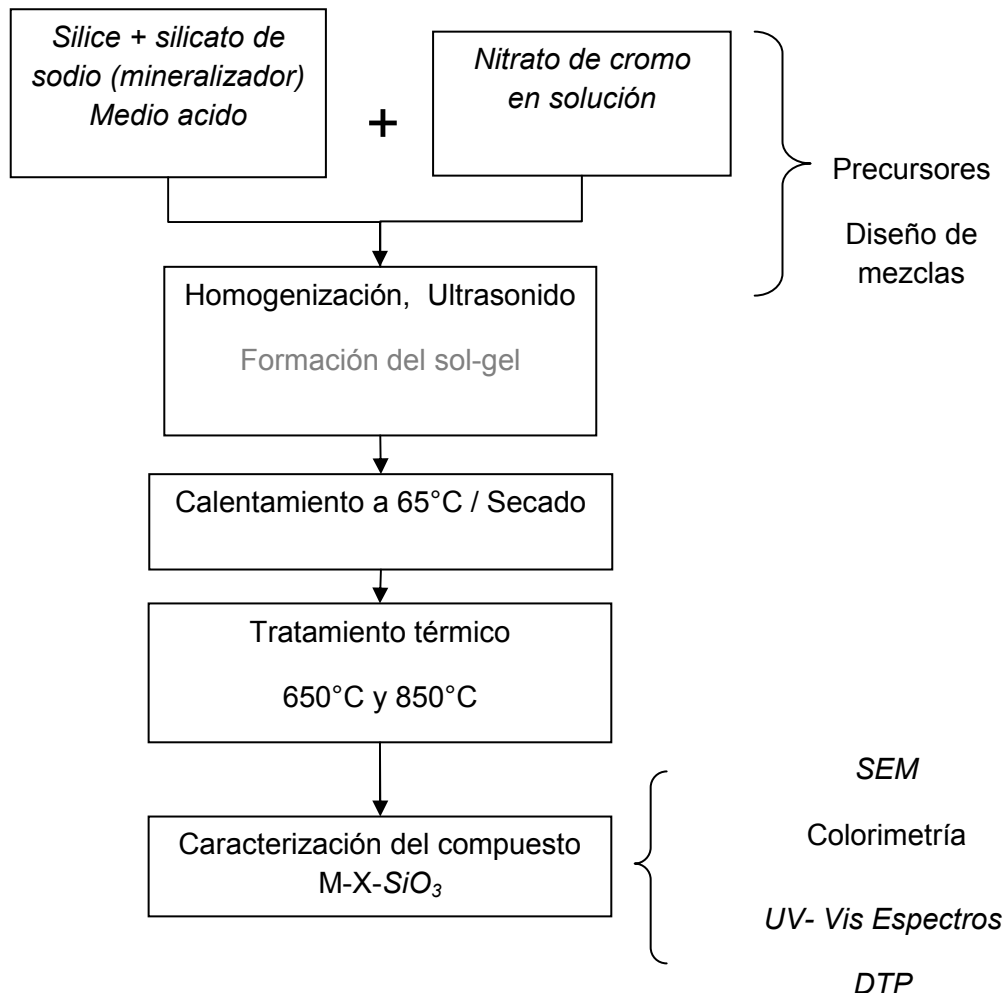


**Figura 1-3.** Esquema general del proceso Sol-Gel y opciones de procesamiento del Gel [12], [13].

El tipo de reacciones químicas a comprender y analizar que desarrolla la técnica propone mecanismos de formación y modela la cinética de la reacción. A partir del esquema general, se plantea la síntesis de polvos y que se expondrá en capítulos posteriores, ver **Figura 1-4**. Para empezar, el término Sol-Gel, es en sí un término genérico que incluye una variedad de técnicas, permite una composición química muy pura y homogeneidad a nivel molecular. En general la técnica requiere de los siguientes pasos [7]:

- Formación de una dispersión estable (sol) de partículas con diámetros menores a 0.1µm suspendidos en un líquido[14].
- Cambios de concentración (evaporación de una porción del líquido), añejamiento, o adición de electrolitos no reactivos, inducir polimerización, enlaces tridimensionales ocurren expansiones del sol hasta la formación del gel[14].

- Evaporación de los líquidos remanentes del gel.
- Incrementos de temperatura, deshidratación del gel y transformación del compuesto cerámico de interés.

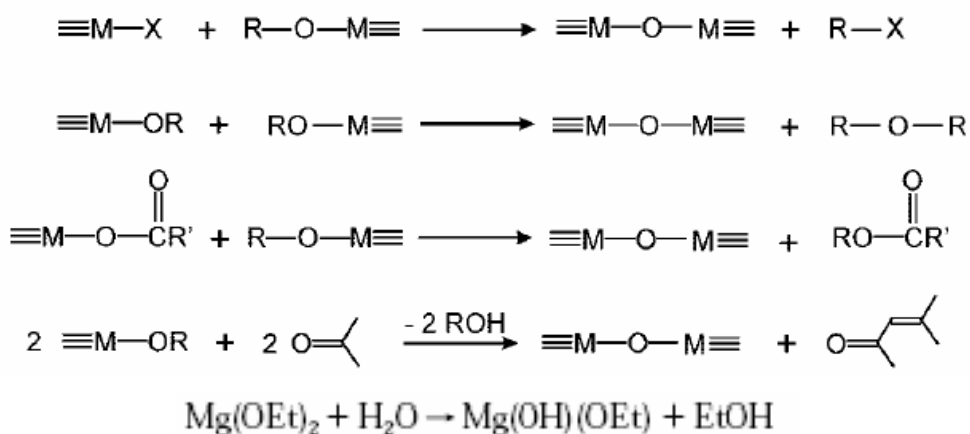


**Figura 1-4.** Esquema general del proceso de síntesis por vía sol-gel. Fuente de elaboración propia.

La rigidez que va adquiriendo el gel durante su formación previene la migración o segregación de los átomos durante el secado, garantizando la homogeneidad a nivel molecular, como resultado de la estabilidad, se obtienen compuestos de alta área superficial específica (>500m<sup>2</sup>/g) y tamaños de partícula finos (de 20 nm a 50 nm), estos dos factores inciden en la distribución homogénea de los átomos, lo anterior permite densificar los compuestos a más bajas temperaturas que los desarrollados por

procesos convencionales, tanto el sol como el gel están sometidos a fenómenos superficiales semejantes a los coloidales [14]. La conformación de soles estables de óxidos metálicos, provenientes de las reacciones: hidrólisis o policondensación; se usan complejos (acetilacetona-AcacH) como control de la velocidad de hidrólisis. Durante la formación de soles, se requiere de continua agitación del disolvente como alcohol etílico y solvente agua con el complejo [15]. El estudio de la síntesis y formación de fases cristalinas in situ a partir de precursores sol-gel y cristalización de alta temperatura dan lugar a transformaciones sólido-sólido[16], que son del interés para la formación de pigmentos cerámicos.

Las rutas sol-gel de nanopartículas de óxidos metálicos en solventes inorgánicos para la obtención de precursores, y principalmente las reacciones de hidrólisis (que dependen de los valores de pH de la solución) [17], condensación y agregación.



**Figura 1-5.** Pasos de la condensación de los enlaces M-O-M eliminación alco-aldehído ,la secuencia de las reacciones: 1. eliminación de éter; 2. eliminación de Ester; 3. condensación aldólica; y 5. hidrólisis [18], coexisten los grupos epoxi (-Mg-OEt) e hidroxí (-Mg-OH-). M= metal [19].

El proceso sol-gel/acuosos, el oxígeno forma los compuestos oxidados, sustituyen las moléculas de agua. La **Figura 1-5**, presentan el proceso sol-gel/no-acuosos, el cual se divide en dos metodologías, la primera, llamada ruta de actividad superficial controlada (tensoactividad) y la segunda, preparación controlada de solventes (éteres, alcoholes, cetonas o aldehídos), es una mezcla de dos componentes metálicos como precursores y un solvente orgánico común (alcohol) [19]. El desarrollo simultaneo de las reacciones de

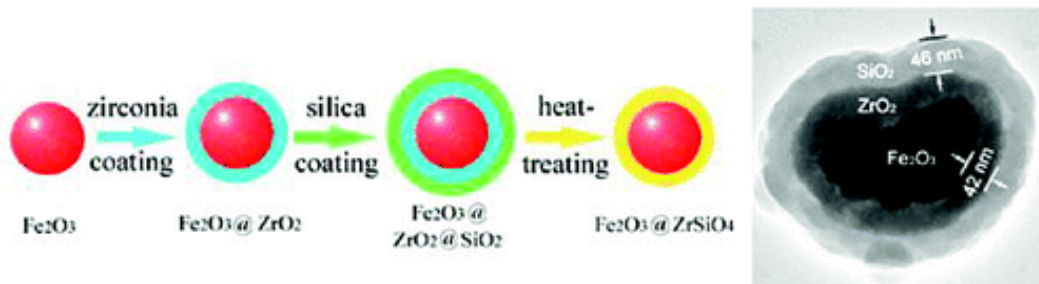


la síntesis, dificulta el control de la morfología de las partículas, por lo que el método precisa de ser repetible y reproducible, la aglomeración se puede prevenir durante la síntesis con los solventes orgánicos [19], control de la homogenización de los precursores y aceleración de procesos de mezcla con la utilización de ultrasonido, éste último, con el fin de reducir los tiempos de gelación al encontrar en mayor cantidad las soluciones dispersas; la porosidad del sol-gel (grado de densificación) puede ser controlada con el ajuste del pH durante las reacciones catalíticas de hidrólisis y polimerización durante el secado [20]. Los cambios estructurales de cinética de reacción pueden ser modificados por los  $pK$  de los precursores o solventes orgánicos, que obedecen a un control del pH ([21], [22], [23]).

La caracterización de polvos poseen un portafolio fuertemente estandarizado de técnicas como: difracción de rayos X (DRX), difracción de electrones, estructura local por resonancia magnética nuclear (NMR), tamaño de las partículas o espesores en el tiempo, cristalización SAXS, SANS y elipsometría, aumento del rango de imágenes, microscopia de fuerza atómica (AFM), microscopia de transmisión atómica (TEM), microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia óptica de aumento, reactividad térmica por análisis térmico diferencial y gravimétrico (DTA/TGA), formación de especies químicas espectroscopia a través de espectroscopia ultravioleta visible (UV/Vis spectroscopy), estos distintos análisis instrumentales permiten estudiar el detalle de las síntesis y proponer mecanismos de reacción desarrollados por la técnica sol-gel ([16], [17], [24], [23]).

Otros autores reportan métodos de sol-gel modificados para preparar pigmentos grises y rosas por dispersión de precursores de carbón o hematita dentro de un gel precursor de circón, el procesamiento de pigmentos con inclusiones de circón con partículas cromóforas aleatorias dispersadas en la matriz de circón, es poco eficiente con respecto al método convencional, en el cual la encapsulación del ión cromóforo se da simultáneamente [25]. Como ejemplo se presenta en la Figura 1-6, la cual representa resumidamente el proceso de síntesis de un pigmento preparado por hidrólisis de 2mM de la solución de sulfato de circonio a 30°C durante 2 horas, y una capa de sílice preparada por hidrólisis de 1mL de tetraetilortosilicato (TEOS) en 100mL de una solución de etanol-agua a 50°C durante 2 horas. Los precursores a base de hematita obedecen a complejos oxidantes, cuyo mecanismo de reacción rápido, característico de una

transformación de fase  $\alpha, \gamma$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  favorecen las inclusiones en la matriz circón, estos complejos precursores como oxalatos férricos[26]. Otro ejemplo es la obtención de fritas por tratamiento térmico ( $700^\circ\text{C}$  - $1400^\circ\text{C}$ ) de geles obtenidos por el método de sol-gel en sistemas  $\text{CaO-SiO}_2$  (70/30) y  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  (55/41/4)[20], [23]. También, la conformación de recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , por el método Sol-Gel[15], el método modificado de precipitación de óxidos-sol [27], y la formación de centros activos, sumados con estos precursores fritos para sol-gel son indicados para desarrollar pigmentos azules Co-Si por sustitución de calcio[3], y que son propicios para las reacciones de inclusión de iones cromóforo cromo o cobalto[3].



**Figura 1-6.** Procedimiento de síntesis de una partícula de hematita recubierta por circón[25].

## 1.4 Mecanismo de Coloración-Pigmentación

La industria cerámica usa pigmentos cerámicos para el proceso de decoración, los pigmentos cerámicos son el producto de una mezcla de óxidos cromóforos, que mezclados con esmaltes cerámicos de naturaleza vítrea dan las tonalidades y la coloración; es importante obtener una consistencia tonal para los procesos y esto se da a partir de la consistencia del pigmento. El color en mundo de los revestimientos cerámicos puede incidir en la aceptación o rechazo por parte del consumidor.

El desarrollo de nuevos materiales para decoración en la industria cerámica, las exigencias térmicas, químicas de los procesos de fabricación de piezas cerámicas, y las normas de calidad que se han venido instaurando en la industria en general, permiten que los consumidores de colorantes para cerámica desplacen los antiguos productos

empleados en la decoración por otros que responden adecuadamente a estas exigencias. Los pigmentos cerámicos, también llamados pigmentos calcinados u óxidos complejos, están sustituyendo a los productos tradicionales u óxidos metálicos simples.

Un *pigmento cerámico* es una partícula sólida, inorgánica, con poder colorante, empleada para decorar piezas cerámicas y cuya naturaleza físico-química, en la que se basan sus propiedades colorantes. A diferencia de los pigmentos cerámicos, los óxidos metálicos simples requieren formulaciones específicas para el adecuado desarrollo del color, no poseen una alta estabilidad térmica ni química y pueden variar el color del decorado de un lote a otro.

Actualmente, la totalidad de los pigmentos cerámicos empleados por la industria cerámica colombiana son importados, elevando los costos de fabricación de aquellos productos en los que se emplean. Esta situación corresponde a que el país no cuenta con líneas de investigación y producción en el tema que permitan la conformación de un saber general y específico sobre los pigmentos cerámicos, imposibilitando la fabricación, distribución y caracterización de un producto de utilidad para la industria cerámica nacional.

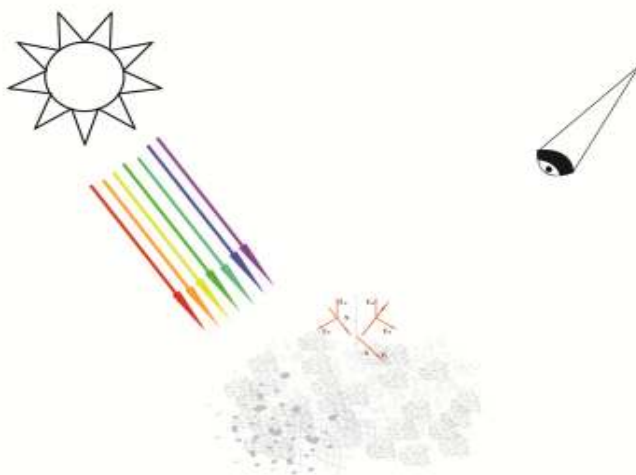
## **1.5 Colorimetría: ciencia y tecnología del Color.**

El siguiente apartado presenta la forma general los aspectos fundamentales de la tecnología del color, comenzando por los principios de colorimetría, y de la ciencia del color.

El término *color* se usa con varios significados diferentes en las tecnologías diferentes. El color significa una sensación que es percibida por el ojo y comunicada al cerebro en forma de impulsos nerviosos, esta y las otras percepciones sensoriales son subjetivas, y varían de individuo a individuo. Es así como, el fabricante de lámparas entiende el estímulo físico producido por su lámpara, en la vida cotidiana con frecuencia el pigmento es el término del color, se denomina color a una sensación psicofísica humana. Resulta así sabio distinguir entre sensación del color y percepción del color, los aspectos muy fundamentales de color que se forma por nuestro sistema visual y nuestro cerebro, y el

estímulo del color, la cantidad física que produce la percepción del color. Materiales usados para los objetos coloreados pueden ser pigmentos, las tintas, las pinturas, etc., pero no debe llamárseles color.

La *colorimetría* es la ciencia tecnológica que describe y cuantifica a partir de modelos matemáticos la percepción del color en el ser humano, se define como la medida del color. La medida del color permite describir y comparar los objetos coloreados. La colorimetría permite expresar en forma objetiva con cantidades numéricas la impresión sensorial del color de una forma estandarizada y en la actualidad normalizada. Estas operaciones se deben lograr de una manera lógica y repetible, para permitir comunicaciones acertadas del color. Y, las comunicaciones acertadas del color son esenciales si se va el control industrial satisfactorio del color a ser logrado. El color es un aspecto de la opinión visual que no es fácil de definir, y ciertamente no fácil de medir. Es una sensación por el que un observador humano pueda distinguir diferencias entre dos campos visuales, donde tales diferencias son causadas por diferencias espectrales de la composición en las energías radiantes observadas.



**Figura 1-7.** Modelo de visualización del color. Relación iluminante – objeto – observador.

Fuente de elaboración propia.

Las composiciones espectrales que son detectadas por el sistema del ojo y procesado por el cerebro del observador humano, resultado de la energía de ambos: Fuentes de la luz, y objetos que modifican la luz. Aunque los varios sistemas se han desarrollado para la medida y ordenar del color, el sistema más importante, en gran medida, es el sistema

de color CIE (publicado en 1931) este sistema colorimétrico se basa en el principio por el cual el color de un objeto es una combinación de la luz, del objeto, y de las características del observador. La comisión internacional de iluminación (*Comisión Internationale de l'Eclairage* o CIE) es una organización internacional referida a la luz y al color, de que continúa a métodos y a estándares más futuros referentes a estos temas.

Como la percepción del color es un fenómeno psicofísico, entender los métodos de la colorimetría tiene principios en la apreciación global de las bases fisiológicas de percepción del color. Entonces se requiere de un contexto físico y de experimentos psicofísicos que llevan a una descripción cuantificada de ajuste o emparejamiento del color. Basado en estos resultados un método regularizado por describir el valor de color a partir del emparejamiento del triestímulo, el sistema CIE de colorimetría, siguió por la introducción al color diferentes espacios y modelos de la apariencia del color[29].

La Tecnología del color es el estudio de las teorías y de las técnicas aplicadas al diseño, a la fabricación y a la medida de objetos coloreados. Cuando se habla de Tecnología del color se hace referencia al tratamiento del color de una escena u imagen [30].

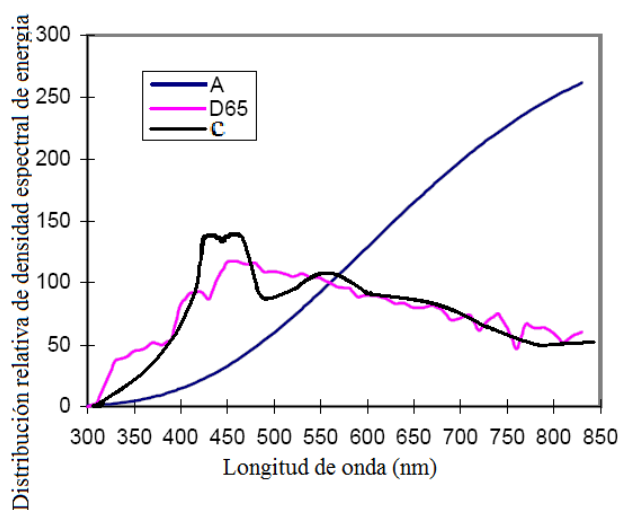
## 1.6 Fundamentos colorimétricos

El sistema CIE se basa en la premisa que el estímulo para el color es proporcionado por la combinación apropiada de una fuente de la luz, de un objeto, y de un observador. La sensación del color de un objeto es producida por la combinación de: Fuente de luz o iluminante, por ejemplo, el iluminante A, ilumina un objeto. El color de un objeto - luz de reflejo o que transmite a un observador. El observador - detección de la luz reflejada. El color es la combinación de estos tres elementos, como se aprecia en la Figura 1-8, el iluminante, el objeto y el observador, y se considera sobre una base espectral (de la longitud de onda-por-longitud de onda).

### 1.6.1 La luz y los iluminantes

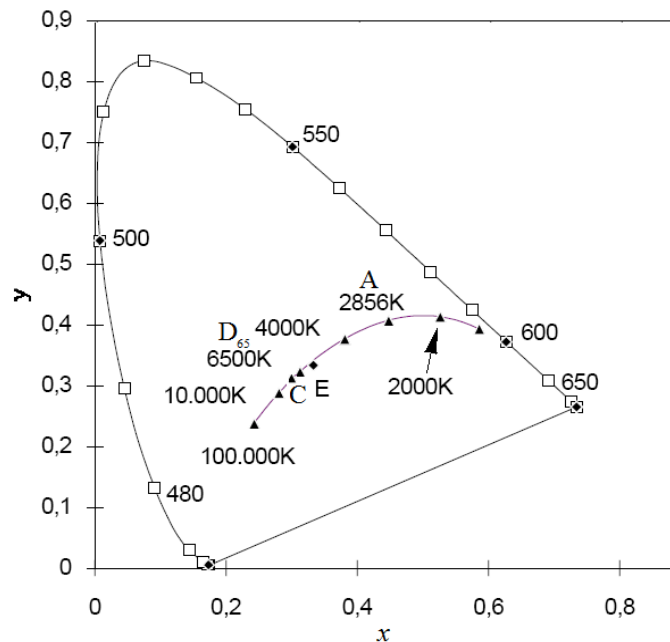
La *luz* es la radiación electromagnética perceptible causada por un estímulo en el ojo humano. Esta es la región de longitud de onda comprendida entre los 400 y 700nm, también llamada la *región visible del espectro*. Podemos ver la luz de una forma directa cuando esta proviene de una lámpara u algún objeto radiante o luminoso, o en caso contrario cuando la luz es dispersada por un objeto material con el cual entra en contacto.

La luz usada en la iluminación es por lo general *blancuzca*, pero existen muchos tipos de luz blanca que tienen distintas respuestas de *densidad de radiación espectral* o *distribución de energía espectral*, en la **Figura 1-8**, se presentan las distribuciones para tres distintos iluminantes. El caso más simple es la luz emitida por un cuerpo caliente como lo es el sol. Sin embargo la distribución espectral de la luz solar varía considerablemente durante el día, debido a las variaciones angulares con respecto a la horizontal. El color del cielo está dominado por la dispersión de la luz azul del sol durante el día. El color del cielo se observa rojizo cuando el sol está en el poniente. Esta es luz de alta energía de longitud de onda corta que ha sido removida por la dispersión. Es así como a este tipo radiación con una distribución espectral relativa de energía definida en el intervalo de las longitudes de onda que influyen en la percepción del color de los objetos y de modo más general, cualquier tipo de luz que incide sobre un objeto o escena se le denomina iluminante.



**Figura 1-8.** Distribución relativa de densidad espectral de los iluminantes patrón A, C y D65[28].

La radiación del cuerpo negro es un laboratorio fundamental que poseen las fuentes luminosas por tener una respuesta espectral controlable [29]. La radiación emitida por un cuerpo negro, o radiación Plankiana, es función solo de la temperatura. A medida que la temperatura se incrementa, más y más luz es emitida, desde el azul hasta el rojo. El color de la radiación cambia de rojo intenso a una temperatura próxima a los 2000 K, a blancuzco en aproximadamente los 4000 K o 5000 K, a azules intensos entre 8000 y 10000K. Aquí los colores de la radiación pueden ser descritos en términos de la temperatura de su color. La geometría descrita por el color del cuerpo negro fue graficada en 1931 sobre el diagrama cromático CIE, ver **Figura 1-9**.



**Figura 1-9.** CIE 1931, sobre el diagrama cromático se muestra la trayectoria descrita por la radiación Plankiana y las coordenadas cromáticas de los iluminantes estándar A, C y D65. La temperatura del color está en kelvin (K)[31].

El color de los objetos depende de la luz con la cual se está iluminando. Por consiguiente, para la medición y valoración del color, la distribución espectral relativa de energía de la iluminación debe ser estandarizada. La CIE definió un número de iluminantes estándar. Los iluminantes A, B, C, D65, así como los otros iluminantes D, definidos por la CIE en función de sus distribuciones relativas de densidades espectrales de energía, Figura 1-8. El iluminante A, es una lámpara de tungsteno que opera a una

temperatura de color de aproximadamente 2856 K; el iluminante B, la radiación de la luz solar directa (obsoleto); el iluminante C, la luz de día media, esta luz de tungsteno filtrada de una temperatura de color de 6774 K; el iluminante  $D_{65}$ , la luz de día incluyendo la región ultravioleta, está basada en la medida de la luz del día total del sol mas el cielo azul, y tiene una correlación de temperatura de color de 6500 K. Y por último, el iluminante E, que es el blanco equienergético y representa el blanco que se obtiene al estar presentes todas las longitudes de onda del espectro visible con igual energía, su temperatura de color es de 5500 K. La posición de los tres iluminantes es presentada en diagrama cromático, **Figura 1-9**.

El iluminante A es más amarillento, mientras que el C y el D65 son más azulosos. Mientras que cualquiera de estos iluminantes es usado en valorar y medir el color, su ubicación sobre el diagrama cromático define el punto de referencia blanco [29].

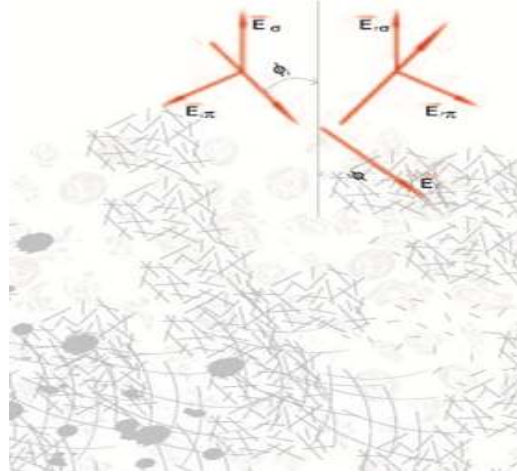
### 1.6.2 El objeto

Cuando una luz incide sobre un objeto, por ejemplo una tela, un papel o un pigmento, se pueden observar los siguientes procesos:

Una pequeña porción de la luz incidente es reflejada inmediatamente de la superficie debido a una diferencia de densidad óptica material/aire. Esta porción se llama *reflectancia de superficie*, este fenómeno físico se conoce como *reflexión*, que es el regreso de la radiación por una superficie sin cambiar de longitud de onda. La reflexión es de dos tipos, *reflexión especular* proveniente de superficies suaves y lisas (espejos) y la *reflexión difusa* proveniente de superficies rugosas (cualquier material).

Parte de la luz incidente interactúa con el objeto (ver Figura 1-10), esto se conoce como absorción, por ejemplo sustancias colorantes (como los pigmentos cerámicos dentro de una masa vítrea) absorben luz sólo en una región definida de longitud de onda (Figura 1-7), la composición de la luz reflejada depende del tipo y la concentración del colorante. Si hay pequeñas cantidades dispersas de colorante, poca será la cantidad de luz absorbida y mucha la luz reflejada y dispersada, que se percibe como opacidad [32]. Cuando hay una mayor concentración de colorante más luz es absorbida y, consecuentemente, menos es reflejada, el objeto aparece más oscuro.





**Figura 1-10.** La superficie de un objeto material, con sus distintas texturas, formas y rugosidades, aunque sea homogéneo no es del todo plano, la radiación electromagnética interactúa punto a punto. Fuente de elaboración propia.

Las cantidades físicas descritas anteriormente se determinan por medio de un espectrofotómetro, un objeto que mide la cantidad de luz. La relación entre la luz reflejada y la luz incidente se conoce como *reflectancia* o *factor de iluminancia*[33],[34], y se expresa como un porcentaje entre 0 y 100%, o como una relación entre 0 y 1. Cuando el factor de iluminancia es medido para las diferentes longitudes de onda y se traza un gráfico en función de las longitudes de onda, se forma una curva que es característica denominada *curva de reflectancia* u *espectro de reflectancia*. Si una muestra reflejara toda la luz incidente, la curva de reflectancia correspondiente sería una línea recta a 100%, y la muestra sería designada como un blanco ideal, lo que ocurre para los spectralon y el sulfato de bario[35],[36]. Recíprocamente, una línea recta a 0% produciría un negro ideal ya que absorbería toda la luz en todas las longitudes de onda. El factor de reflectancia es independiente del iluminante usado en el instrumento porque éste solo indica la relación entre la luz reflejada y la luz incidente.

### 1.6.3 El observador

El sistema visual humano es capaz de analizar y procesar información de nuestro entorno que conduce a la percepción del color, de la forma, de la textura, de la profundidad y del movimiento. El proceso visual consta de una primera fase, la detección de energía radiante y una segunda parte que es el procesado de dicha energía para

obtener la información que nos proporciona una percepción de nuestro entorno. De todo el espectro electromagnético el ojo humano es capaz de detectar una pequeña parte, denominada espectro visible, comprendido en el intervalo de longitudes de onda entre 380 y 780 nm aproximadamente. Un estímulo dado se percibirá, esencialmente, de un color u otro dependiendo de tres factores: la fuente luminosa, la composición espectral del objeto, es decir, del conjunto de longitudes de onda que sea capaz de transmitir o reflejar y el ojo humano que observa la luz emitida, reflejada o transmitida por ese objeto. La sensación de color que experimentamos proviene de la interpretación por el cerebro de las señales que recibe el ojo, a través del nervio óptico, en respuesta a los estímulos de la luz [37].

## 1.7 Espacios de Color: Coordenadas colorimétricas y diferencias de color

La CIE en 1931 introdujo el sistema RGB, y con él el sistema XYZ para la representación del color (X, Y y Z son los valores triestímulo). El color estándar CIE está basado en los colores primarios imaginarios XYZ, que no existen físicamente. Estos son completamente teóricos e independientes de dispositivos, dependientes de gamas de color, como RGB, CMY o CMYK. Sin embargo, se han seleccionado estos colores primarios virtuales, para que todos los colores puedan ser percibidos por el instrumento de detección al igual que el ojo humano. El sistema XYZ está basado en curvas de respuesta de los tres receptores de color del ojo (observador patrón). Estos difieren de persona a persona, pero la CIE ha definido un observador estándar en el que la respuesta espectral corresponde más o menos a la respuesta media de la población.

Los tres colores primarios del sistema de referencia CIE XYZ se hallan en un modelo espacial con coordenadas X, Y y Z que tienen el aspecto de un triángulo cromático. Se distinguen dos observadores patrón, CIE-1931 (observador de 2°) y CIE-1964 (observador de 10°) [38]. Para muchas aplicaciones industriales es conveniente utilizar el observador patrón suplementario CIE-1964, puesto que los tamaños de las muestras que se utilizan son superiores a 4°. La precisión por ello el observador de 10° describe en

este caso con mayor precisión las observaciones visuales. Los valores triestímulo de la CIE son estandarizados por la norma ASTM E308[38], la cual establece su cálculo.

La definición fundamental de los valores triestímulo están dadas en términos de integrales,

$$X = k \int_{\lambda} R(\lambda) S(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

$$Y = k \int_{\lambda} R(\lambda) S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

$$Z = k \int_{\lambda} R(\lambda) S(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

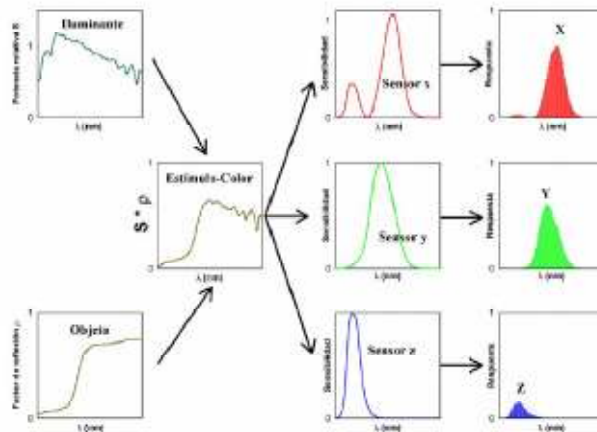
donde:

$R(\lambda)$  = el factor de reflectancia, transmitancia o irradianza (en una escala de 0 a 1 para un difusor-reflector perfecto).

$S(\lambda)$  = la distribución de densidad espectral relativa de energía de un iluminante estándar CIE, y

$\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$ ,  $\bar{z}(\lambda)$  = las funciones de cromaticidad de uno de los observadores estándar CIE.

Estos conceptos y ecuaciones, se interpretan mejor si se observa la Figura 1-11, en la cual se relaciona la adquisición de estos valores colorimétricos descritos de una manera geométrica euclidiana [30], [39].



**Figura 1-11.** Iluminante, objeto, observador – respuesta espectral y modelo para adquisición de los parámetros X, Y y Z [40].

La integración sobre la región de longitudes de onda, en las cuales las funciones de cromaticidad del observador están definidas, 360 a 830 nm. El factor de normalización  $k$  se define como:

$$k = 100 / \int_{\lambda} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (4)$$

Las notas de la CIE que todos los cálculos prácticos de los valores triestímulo ( $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ) de la integración es aproximadamente la suma dada por las siguientes ecuaciones:

$$X = k \sum_{\lambda} R(\lambda) S(\lambda) \bar{x}(\lambda) \Delta\lambda \quad (5)$$

$$Y = k \sum_{\lambda} R(\lambda) S(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda \quad (6)$$

$$Z = k \sum_{\lambda} R(\lambda) S(\lambda) \bar{z}(\lambda) \Delta\lambda \quad (7)$$

$$\text{Con, } k = 100 / \sum_{\lambda} R(\lambda) S(\lambda) \bar{x} \bar{y} \bar{z}(\lambda) \Delta\lambda \quad (8)$$

### 1.7.1 El espacio de color CIE 1931 y CIE 1964

Los colores con luz día de muestras u elementos opaco son representados por puntos en un espacio formado por tres ejes rectangulares[41], representando la coordenada  $Y$  la luminancia y las coordenadas  $x$  y  $y$  las coordenadas cromáticas[31], donde:

$$X = \frac{x}{x+y+z} \quad (9)$$

$$Y = \frac{y}{x+y+z} \quad (10)$$

### 1.7.2 Espacio Uniforme de Color: CIE 1976 $L^*a^*b^*$

La colorimetría tradicional basada en los cálculos de los valores triestímulo de color y a partir de estos se calculan las coordenadas de color del sistema CIELAB, estas son validas para muestras no oscuras [30] las coordenadas de las cantidades  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , se calculan de la siguiente forma:

$$L^* = 116 \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 \quad (11)$$

$$a^* = 500 \left[ \left( \frac{X}{X_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (12)$$

$$b^* = 200 \left[ \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Z}{Z_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (13)$$

$$\frac{X}{X_n}, \frac{Y}{Y_n}, \frac{Z}{Z_n} \geq 0.008856 \quad (14)$$

La coordenada  $L^*$  recibe el nombre de luminancia y  $a^*$ ,  $b^*$  son las coordenadas colorimétricas que forman un plano perpendicular al corte del eje  $L^*$  con los planos que forman  $a^*$  y  $b^*$  son los puntos acromáticos. En el eje  $a^*$ , para los valores positivos se va del punto acromático hacia los rojos, para los valores negativos hacia los verdes. En el eje  $b^*$ , para los valores positivos se va del punto acromático hacia los amarillos, para los valores negativos hacia los azules.

Los valores triestímulo  $X, Y, Z$  y  $X_n, Y_n, Z_n$  los valores triestímulo del blanco referencia. Usualmente el color blanco de la referencia corresponde a la densidad de potencia espectral de uno de los iluminantes estándar CIE, por ejemplo, el iluminante C, D65 o la luz día (daylight), reflejada en el ojo del observador por un reflector-difusor perfecto. Sobre estas condiciones,  $X_n, Y_n, Z_n$  son los valores triestímulo del iluminante estándar con  $Y_n$  igual a 100.

El espacio colorimétrico CIELAB, es un espacio de color aproximadamente uniforme, está basado en una expansión no lineal de los valores triestímulo y las diferencias que producen los tres ejes ortoxiales que en concepto aproxima la luminancia-oscuridad, lo rojizo-verdoso y lo amarillizo-azuloso, como se presenta en la Figura 1-12. Además, cumple la condición de espacio uniforme, que debe ser satisfecha por cualquier espacio de representación que vaya a ser utilizado para calcular las diferencias de color, esto significa que la escala del espacio CIELAB tiene propiedades de un espacio Euclidiano, y la distancia entre dos puntos de color puede ser calculada de acuerdo al teorema de Pitágoras [40].

La diferencia total de color  $\Delta E^*_{ab}$  entre dos colores (muestra y referencia) dados en términos de  $L^*, a^*, b^*$ .  $\Delta E^*_{ab}$ , se define como el vector suma de las tres componentes de los deltas  $\Delta L^*, \Delta a^*$  y  $\Delta b^*$ , el superíndice asterisco indica las diferencias de color basadas en el uso de las ecuaciones del espacio colorimétrico CIE  $L^*a^*b^*$ , como se expresa en la

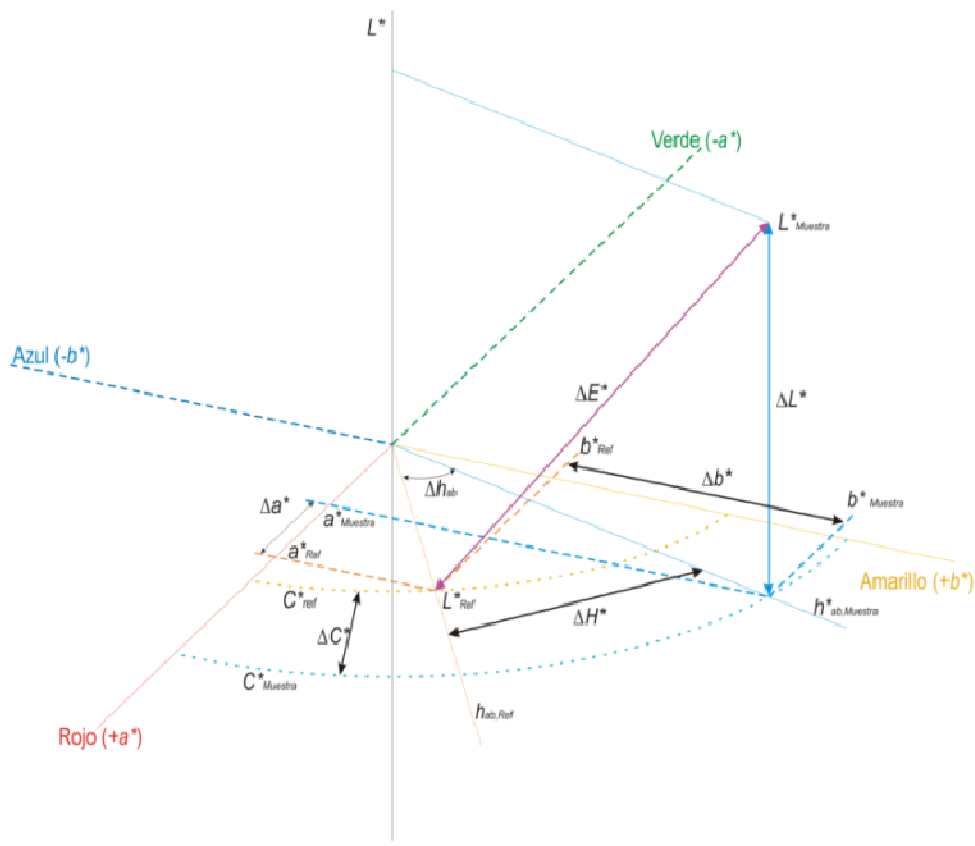
norma ASTM [37]; los valores de los deltas son calculados así: se calcula de la siguiente forma:

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (15)$$

$$\Delta L^* = L_{muestra} - L_{referencia} \quad (16)$$

$$\Delta a^* = a_{muestra} - a_{referencia} \quad (17)$$

$$\Delta b^* = b_{muestra} - b_{referencia} \quad (18)$$



**Figura 1-12.** Representación del espacio colorimétrico CIELAB. Diferencias de color  $\Delta E^*$  y sus componentes:  $\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{0.5}$  (Notación rectangular), o  $\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta C^{*2} + \Delta H^{*2})^{0.5}$  (Notación polar), [41].

El  $\Delta E^*$  siempre es un valor positivo y describe la magnitud más no la dirección de la diferencia de color entre la referencia y la muestra. La dirección de los deltas de color depende del signo algebraico de las componentes. El signo de las componentes, tienen aproximadamente el siguiente significado:

+ $\Delta L^*$ : muy luminoso (a muestra es más luminosa que la referencia con la que se compara)

- $\Delta L^*$ : oscuro (la muestra es más oscura que la referencia con la que se compara, en los casos que la referencia es distinta del blanco)

+ $\Delta a^*$ : rojizo (menos verdoso, con respecto a la referencia con la que se compara)

- $\Delta a^*$ : verdoso (menos rojizo, con respecto a la referencia con la que se compara)

+ $\Delta b^*$ : amarilloso (menos azuloso, con respecto a la referencia con la que se compara)

- $\Delta b^*$ : azuloso (menos amarilloso, con respecto a la referencia con la que se compara)

Sin embargo, los signos algebraicos de las componentes de cromaticidad,  $\Delta a$  y  $\Delta b$ , no son convenientes para una fácil visualización de los atributos de color que se visualizan mejor en el plano cromático; los cálculos se realizaron con base en la norma ASTM C 609, que especifica un método para realizar un test estándar en la medida de pequeñas diferencias de color[35].

El sistema CIELAB se utiliza en tareas de control de calidad de productos de color, se miden las coordenadas colorimétricas y se calculan sus diferencias de color entre la muestra producida y el estándar comparándose con las tolerancias admisibles por el cliente para saber si el producto es aceptable y pasa el control de calidad [1].

A partir de las coordenadas cromáticas del sistema CIELAB se determina la dirección y la magnitud de la diferencia entre dos colores, lo que la CIE1976 define como *hue* o *tono* ( $h_{ab}$ ), y *crhoma* o *croma* ( $C^*_{ab}$ ), respectivamente. Estas se calculan como:

$$h_{ab} = \tan^{-1} \left( \frac{b^*}{a^*} \right), \quad 0 \leq h_{ab} \leq 360^\circ \quad (19)$$

$$C^*_{ab} = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (20)$$

Ambos términos definen la cromaticidad delo color de un estímulo y junto con la luminancia determinan las coordenadas cilíndricas del espacio. Las diferencias del *ángulo tonal* ( $\Delta h$ ) entre una muestra y la referencia pueden ser correlacionadas con la experiencia visual como la perceptibilidad de las diferencias de color por el sistema visual

humano que cambia continuamente con la dirección, es decir, con la luminancia, croma o tono) y la amplitud de la diferencia, luego se establece una correlación entre de las diferencias visuales y colorimétricas. Estas diferencias se calculan como:

$$\Delta h = h_{muestra} - h_{referencia} \quad (21)$$

$$\Delta C_{ab}^* = (C_{ab}^*)_{muestra} - (C_{ab}^*)_{referencia} \quad (22)$$

Las coordenadas de color pueden usarse, por ejemplo para clasificar y estandarizar objetos coloreados. Estas también permiten una comunicación más exacta que cuando se usan términos puramente verbales como amarillo limón, rojo frambuesa, azul celeste, marrón castaño, etc.

Cuando una superficie es brillante, es necesario recurrir a observar y cuantificar la luz especular reflejada por la superficie. Esto podría ser complicado pues la iluminación a lo largo de la superficie y observar a 45° de la normal o iluminar a 45° y observar en la normal [33], los especímenes mate deberán ser observados a lo largo de su normal (directamente sobre la cara del observador), mientras se ilumina aproximadamente a 45° de la normal. El rango de la magnitud de las diferencias de color que recomienda la ASTM D 2244 es de 0.0 a 5.0  $\Delta E_{ab}^*$  unidades [41].

El método de cálculo para la diferencia de tono trae como resultado pérdida de información que se evidencia en el signo (positivo o negativo) y puede ser inestable para un par de colores próximos al eje neutral, ver **Figura 1-12**.

## 1.8 Técnicas Espectroscópicas

En la interacción de la radiación electromagnética con la materia pueden ocurrir fenómenos de absorción, emisión y scattering (dispersión). Como resultado de esta interacción el haz de radiación saliente difiere del incidente. El estudio de esta modificación suministra información sobre la estructura de la materia. El conjunto de



técnicas que permiten determinar parámetros estructurales característicos de la materia a partir del análisis de estas modificaciones son los llamados métodos espectroscópicos.

Ya que las ondas electromagnéticas transportan una energía  $E=h\nu$  ( $h$ , Constante de Planck y  $\nu$ , frecuencia Hz), la radiación es absorbida por una sustancia que gana energía mientras experimenta una transición desde un estado de energía basal ( $E_0$ ) a otro excitado ( $E_f$ ).

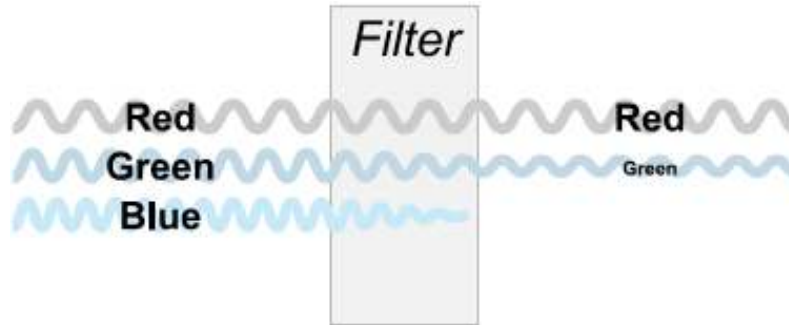
La diferencia entre las distintas espectroscopias, radica en el tipo de proceso al que pueden dar lugar (absorción, emisión y scattering) y el rango energético en que ocurren. A continuación se explican algunos procesos de absorción, en particular los correspondientes a los rangos UV, visible e infrarrojo que son los de más concierne al color.

### 1.8.1 Espectroscopia de absorción

Cuando la absorción es el proceso dominante y la dispersión (conocida como, scattering) es despreciable, como ocurre en materiales cuya naturaleza líquidas, sólidas o soluciones, se pueden determinar la concentración, el espesor o la absorptividad por mol o por gramo de una sustancia diluida a partir de la ley de Lambert-Beer (en el caso de líquidos o soluciones) y Kubelka-Munk (para el caso de superficies sólidas)[40], la cual relaciona linealmente los parámetros mencionados con la absorbancia. La absorbancia se puede calcular a partir de una magnitud macroscópica medible: la transmitancia (T), en el caso de los líquidos y la reflectancia en el caso de los sólidos.

La ley de Beer se aplica a sustancias que contengan una o varias especies absorbentes. La absorbancia total de la sustancia a una determinada longitud de onda es la suma de las absorbancias individuales de las especies. La transmitancia, en cambio, no es lineal y, por tanto, no es aditiva: puesto que decrece exponencialmente tanto con el espesor de la solución como con la concentración de las especies.

Es posible verificar las desviaciones de la linealidad en ley de Beer trazando un gráfico de la absorbancia contra la concentración. Trabajando siempre en la porción recta de la curva se garantiza una buena medida de la concentración a partir de la absorbancia útiles para el análisis.



**Figura 1-13.** Proceso de transmisión de luz a través de un filtro[28].

*Transmitancia*, es la fracción de radiación incidente transmitida por una muestra en solución, como se muestra en la Figura 1-13, se expresa como porcentaje entre la intensidad de luz transmitida ( $I_t$ ) y la intensidad de luz incidente ( $I_o$ ):

$$\%T = I_t / I_o \times 100\% \quad (23)$$

La transmitancia decrece exponencialmente con la absorbancia ( $A$ )



**Figura 1-14.** Reflexión especular, difusa y dispersada de una superficie[28].

*Reflectancia*, es la fracción de radiación incidente reflejada por una superficie sólida o líquida, como se muestra en la Figura 1-14, se expresa como porcentaje entre la intensidad de luz reflejada ( $I_r$ ) y la intensidad de luz incidente ( $I_o$ ):

$$\%R = I_r / I_o \times 100\% \quad (25)$$

*Absorbancia*: Es el logaritmo negativo de la transmitancia, es decir,

$$A = -\log(T) \quad (26)$$

La absorbancia (A) está determinada por la absorptividad “a” o la absorptividad molar (también llamada coeficiente de extinción “ε”) de la muestra diluida, el espesor de la muestra “b” y la concentración “c” de la sustancia en la muestra, es decir:

$$A = a \times b \times c \quad A = \epsilon \times b \times c \quad (27)$$

donde  $a$  y  $\epsilon$  son dos constantes de proporcionalidad que difieren solamente en las unidades en que se expresan. Así:  $a = \text{Litros g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon = \text{Litros mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Los cambios en la materia debidos a la absorción pueden ocurrir en tres rangos o niveles de energía asociados con el tipo de transiciones y las cargas involucradas: (a) Electrónico: en átomos y moléculas, (b) Rotacional : en moléculas y (c) Vibracional: en moléculas.

Las clases de espectros de absorción pueden ser:

- 1- Atómicos, o de líneas. Son debidos a transiciones electrónicas de átomos aislados.
- 2- Moleculares, de bandas. Son debidos a rotaciones y vibraciones de los átomos que conforman la molécula, y en si el material de manera macroscópica.

Como se sabe, las moléculas son dos o más átomos que han hecho enlace formando una estructura estable dentro de cierto rango de energías y temperaturas. Como se sabe, los átomos tienen un centro cargado positivamente y una nube electrónica cargada negativamente que, a grandes distancias, parecen neutros. Cuando se acercan dos átomos se produce una redistribución de cargas, se inducen dipolos debido a las atracciones y repulsiones entre sus componentes. Un electrón perteneciente a un átomo A que se acerque a un átomo B sentirá una atracción por parte del núcleo del átomo B y una repulsión por parte de la nube electrónica de B quedando finalmente más cerca del núcleo que de la nube electrónica de B la cual se deforma alejándose. Como las fuerzas de atracción y repulsión decrecen con el inverso de la distancia al cuadrado (Ley de Coulomb) existe una distancia en que las dos fuerzas se equilibran para este electrón.

Esa distancia determina el tamaño de la molécula. Las órbitas electrónicas pueden adquirir varias configuraciones, es decir, puede haber varios tipos de enlaces (sencillo, covalente y atómico o no compartido).

Cuando se unen dos átomos se combinan sus orbitales atómicos resultando dos orbitales moleculares: un enlace de baja energía (o *enlazante*), descrito por una función de onda par que designa una probabilidad alta para que los electrones estén en el centro de la molécula, y un enlace de alta energía (o *anti-enlazante*), descrito por una función impar que asigna una probabilidad cero de que los electrones estén en el centro de la molécula y los ubica en las regiones alejadas del centro. En el estado fundamental de la molécula los electrones ocupan el primero. Los orbitales moleculares asociados con los enlaces sencillos se designan como orbitales sigma ( $\sigma$ ), pues corresponden a los orbitales atómicos tipo *s* o de simetría esférica que se forman en átomos individuales. También hay enlaces tipo  $\pi$  con orbitales que se forman por la superposición paralela de orbitales atómicos tipo *p*. Los orbitales *anti-enlazantes* para  $\sigma$  y  $\pi$  se designan por  $\sigma^*$  y  $\pi^*$ .

### 1.8.2 Espectroscopia de absorción UV-visible

En la espectroscopia electrónica, o UV-visible, intervienen transiciones de los electrones de valencia del sistema en estudio (la materia en estado basal, se excita gracias a la radiación UV-visible, alcanzando un estado electrónico de mayor energía). Resultan espectros de bandas y se miden en la región comprendida entre los 200 nm y los 800 nm. Estas absorciones pueden ocurrir tanto en moléculas orgánicas como en moléculas inorgánicas.

En una molécula orgánica los electrones pueden pertenecer a tres tipos de enlaces: (a) Los que pertenecen al enlace sencillo entre dos átomos, llamados enlaces  $\sigma$ , (b) los que se comparten en el enlace covalente, llamados enlaces  $\pi$ , y (c) los electrones no compartidos (o enlaces tipo *n*), que son electrones que pertenecen al átomo. Los electrones pueden pasar de uno a otro tipo de enlace dependiendo de la energía de excitación.

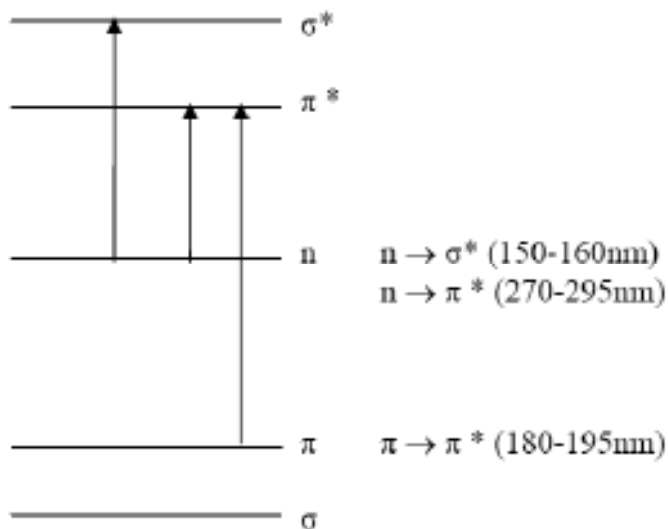
En las moléculas orgánicas el doble enlace posee dos tipos de orbitales moleculares: un orbital  $\sigma$  correspondiente a uno de los pares de electrones de enlace, y un orbital molecular  $\pi$  asociado con el otro (Ver la Figura 1-15).

Las energías de excitación asociadas con los electrones que forman la mayoría de los enlaces atómicos son altas, por ello la absorción de un electrón que pertenezca a un enlace tipo  $n$  se limita a la región ultravioleta ( $<185$  nm). Sin embargo, un electrón de éstos puede saltar a orbitales moleculares, por tanto hay que tenerlos en consideración. Para las investigaciones moleculares se prefiere estudiar el rango de longitudes de onda más largas que estas, pues en este rango se manifiesta la presencia de grupos funcionales característicos.

La radiación ultravioleta más larga y la visible se restringen, entonces, a un grupo limitado de grupos funcionales, llamados *cromóforos*, que contienen electrones de valencia con energías de excitación relativamente más bajas.

Las moléculas orgánicas con orbitales saturados no absorben entre 200 y 800 nm. La absorción de las demás moléculas orgánicas se debe a la presencia de orbitales insaturados (grupos cromóforos); los demás grupos de átomos que conforman la molécula sólo pueden modificar las características de la absorción y se llaman grupos *auxocromos*.

En las transiciones  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  un electrón de un orbital de enlace  $\sigma$  de una molécula es excitado al correspondiente orbital antienlazante  $\sigma^*$  por absorción de radiación. Con relación a otras transiciones posibles, como se muestra en la Figura 1-15; la energía necesaria para inducir la transición es grande y corresponde al rango de energía UV. El metano, por ejemplo, que sólo contiene enlaces sencillos C-H, experimenta este tipo de transiciones y exhibe un máximo de absorción de 125 nm. El etano tiene un pico de absorción en 135 nm en el cual participan electrones del enlace C-C. Como la fuerza de éste último enlace es menor que la del enlace C-H, se requiere menos energía para la excitación y la absorción ocurre en una longitud de onda más larga.



**Figura 1-15.** Transiciones electrónicas  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$ , de una moléculas orgánicas.

Las transiciones  $n \rightarrow \sigma^*$  pueden presentarse en compuestos saturados que contienen átomos con pares de electrones compartidos. Pueden provocarse por radiación en la región de 150 a 250 nm; pero el mayor número de picos de absorción aparece por debajo de los 200 nm. Por ejemplo el  $\text{H}_2\text{O}$  tiene un pico de absorción en 167 nm con una absorptividad máxima  $\epsilon = 1480$ .

Algo importante con respecto a la espectroscopia de absorción es que los máximos de absorción pueden cambiar de posición por la presencia de átomos o moléculas vecinas. Algo que también ocurre en los sólidos cristalinos y amorfos. Para este tipo de transiciones  $n \rightarrow \sigma^*$  los máximos de absorción tienden a desplazarse hacia longitudes de onda más cortas en presencia de disolventes polares como el agua o el etanol.

Las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$  son las más importantes pues las energías requeridas para estos procesos llevan picos de absorción en una región favorable instrumentalmente (200 a 700 nm). Hablando en sentido estricto, el término  *cromóforo*  se aplica a estos centros absorbentes insaturados. Las absorptividades molares para los picos relacionados con las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  son por lo general bajas y suelen caer dentro del intervalo comprendido entre 10 y 100  $\text{litros}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; en cambio, los valores para las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  lo hacen en el intervalo comprendido entre 1.000 y 10.000  $\text{litros}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Tabla 1-1. Correlación del color con la  $\lambda$  y frecuencias visibles

Color	$\lambda$ (nm)	(Frec Hz)
Rojo	780-622	384-482
Naranja	622-597	482-503
Amarillo	597-577	503-520
Verde	577-492	520-610
Azul	492-455	610-659
Violeta	455-390	659-769

Otra diferencia característica entre estos dos tipos de transición se halla en el efecto del disolvente sobre la longitud de onda de los mismos. Los picos que proceden de transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  generalmente son desplazados a longitudes de onda más cortas (desplazamiento hipsocrómico) al aumentar la polaridad del disolvente. Este efecto surge de la mayor solvatación del par de electrones no enlazados que reduce la energía del orbital  $n$ . Los efectos más espectaculares de esta clase (cambios de azules en 30 nm o más) se ven con disolventes polares hidrolíticos como el agua o los alcoholes, en los cuales es extensa la formación de enlaces hidrógeno entre los protones del disolvente y el par de electrones no enlazados. Aquí la energía del orbital  $n$  se reduce en una cantidad aproximadamente igual a la energía del enlace del hidrógeno. Pero, cuando ocurre este tipo de enlace, el electrón  $n$  restante no es adecuado para mantener el enlace de hidrógeno y, en consecuencia, la energía de absorción no es afectada por la interacción con el disolvente. Ciertos aniones inorgánicos, como el nitrato, el carbonato, el nitrito y la azida, también presentan absorción en UV a causa de transiciones electrónicas  $n \rightarrow \pi^*$ . El nitrato absorbe en 313 nm, el carbonato en 217 nm, el nitrito tiene dos picos de absorción en 360 nm y 280 nm y la azida uno en 230 nm.

Para las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  el efecto del disolvente es, en general, inverso: desplazamiento hacia longitudes de onda más largas (desplazamiento batocrómico). Las moléculas altamente conjugadas generalmente absorben en el visible. Los grupos auxocromos desplazan la longitud de onda y, en algunos casos, ocasionan absorción en la región visible del espectro.

En la Tabla 1-1, se registran como referencia, la frecuencia aproximada y rangos de longitud de onda en el vacío para los distintos colores.

En moléculas inorgánicas, los complejos de los metales de transición son los llamados “compuestos de coordinación”, “complejos metálicos” o “complejos”, poseen un átomo metálico en el centro, e iones o moléculas alrededor.

Los complejos se preparan haciendo reaccionar la sal de un metal con otra molécula o ión. La mayoría de estos complejos son coloreados por eso en un principio se denominaron de acuerdo con su coloración. Actualmente se emplea otro sistema de nomenclatura más complejo y exacto que tiene en cuenta si el complejo es iónico o no, el nombre de los ligandos, el orden en que se nombran y los prefijos numéricos indican estados de oxidación y grupo al que se une el elemento metálico.

Para describir la naturaleza del enlace de coordinación se usan las teorías: *de enlaces de valencia*, *campo cristalino* o campo ligante, y la teoría *de enlaces moleculares*.

## 1.9 Teoría del campo cristalino (TCC)

Esta teoría se implementó para explicar los colores y las propiedades magnéticas de los sólidos cristalinos. Los metales de transición poseen la capa de electrones *d* incompleta. Los elementos que no tienen electrones en la capa *d* o tienen la capa *d* completa no son coloreados.

De acuerdo con la orientación en el espacio los orbitales *d* son:  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d(x^2 - y^2)$  y  $d z^2$ . Los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  se denominan  $t_{2g}$  y los  $d(x^2 - y^2)$ ,  $d z^2$   $e_g$ . (t quiere decir que hay un conjunto de orbitales triplemente degenerados, y  $e_g$  hace referencia a un conjunto doblemente degenerado).



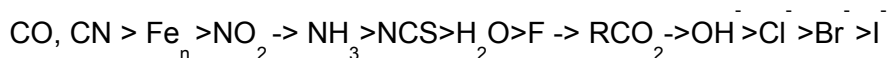
**Tabla 1-2.** Colores de iones metálicos y número de electrones en el orbital  $d$  [42].

Número total de $e^-$ en la capa $d$	Ión	Color
0	$K^+, Ca^{2+}, Sc^{3+}$	Sin color
10	$Cu^+, Zn^{2+}, Ga^{3+}$	Sin color
1	$Ti^{3+}$	Violeta-rojizo
2	$V^{3+}$	Verde
3	$Cr^{3+}$	Violeta
4	$Cr^{2+}$	Azul
5	$Fe^{3+}$	Violeta pálido
6	$Fe^{2+}$	Verde
7	$Co^{2+}$	Rojizo-rosa
8	$Ni^{2+}$	Verde
9	$Cu^{2+}$	Azul

Así, en presencia de un campo de ligandos, los orbitales  $d$  no tendrán la misma energía. Desdoblamiento: Es la separación de los orbitales  $d$  en dos grupos de diferente energía, y ocurre cuando los orbitales poseen cierta orientación en el espacio y se debe a que los ligandos pueden modificar la energía de los orbitales que están apuntando hacia ellos.

Separación del campo cristalino ( $\Delta E$ ): Se produce por una interacción muy fuerte entre los ligandos con los orbitales que se proyectan directamente hacia ellos y una interacción débil con los orbitales que se proyectan entre ellos, de modo que para lograr una separación hay que enfocar la carga negativa al orbital. Si el ligando tiene un par de electrones libres ( $NH_3$ ) entonces la separación se da más fácilmente.

La capacidad de los ligandos para producir separación del campo cristalino se puede establecer en una secuencia de mayor a menor:



ligandos de campo  $\rightarrow$  Ligandos de campo  $\rightarrow$  Ligandos de campo intenso intermedio débil

Las moléculas que producen campo intenso pueden formar enlaces  $\pi$  con el metal. La magnitud de la separación del campo cristalino depende también del estado de oxidación del metal, a mayor número de oxidación, mayor separación (el ligando se puede acercar más a un ión pequeño).

### 1.9.1 Explicación de la aparición del color

Entre los orbitales  $d$  de estos compuestos existe un pequeño  $\Delta E$  de energía, la excitación de un electrón  $d$  a otro orbital  $d$ , puede hacerse por absorción de luz visible, dando lugar a la aparición del color.

### 1.9.2 Absorción de iones metálicos por transferencia de carga

Además de las absorciones debidas a la promoción de electrones de un conjunto de orbitales  $d$  a otro, existen absorciones por transferencia de carga. La absorptividad de estos picos es más grande que el de las moléculas orgánicas ( $\epsilon > 10000$ ) por lo que resulta de gran utilidad. Este tipo de absorción se da siempre que exista un grupo aceptor de electrones y otro grupo donador dentro del complejo.

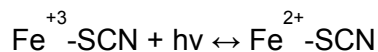
La absorción se da por la promoción de un electrón del grupo donador hasta un orbital del grupo aceptor, es decir hay un proceso de oxidación interna. Este comportamiento difiere de un cromóforo orgánico, en el cual el electrón del estado excitado se encuentra *en* el orbital molecular.

Ejemplos comunes son el tiocianato con los complejos fenólicos del hierro (III), el complejo o-felantrona de hierro (II), el complejo del yodo molecular con el yoduro y el complejo ferroferricianuro al que se debe el color del Azul de Prusia.

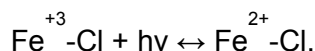
En la mayoría de los complejos el metal es el aceptor. En estas transiciones el electrón pasa de un orbital  $d$  del metal a un orbital  $\pi^*$  del ligando. Hay excepciones como el caso del complejo de ortofenantrolina con Fe (II) y ortofenantrolina con Cu (I) aquí la transición es de un  $\pi$  del ligando a un  $d$  del metal).

Un ejemplo muy conocido de absorción por transferencia de carga se observa en el complejo de hierro (III)-ión tiocianato SCN. La absorción de un fotón provoca la transición de un electrón del tiocianato a un orbital asociado en gran parte con el ión hierro (III). El

producto es una especie excitada que comprende predominantemente hierro (II) y el radical tiocianato:



Este complejo, llamado también cianosulfuro de hierro, absorbe en el visible. El SCN<sup>-</sup> es más reductor que el Cl<sup>-</sup> por lo que el complejo cloruro férrico necesita más energía y absorbe en el ultravioleta:



Similar a lo que ocurre con una excitación intramolecular, el electrón, en circunstancias ordinarias, vuelve a su estado original después de un breve período. No obstante, en algunos casos puede ocurrir la disociación del estado excitado, lo que da lugar a la aparición de productos fotoquímicos de óxido-reducción.

Al aumentar la tendencia a la transferencia de electrones, se requiere menos energía radiante para el proceso de transferencia de carga, y los complejos resultantes absorben en longitudes de onda más cortas. Se podría presumir que el complejo yoduro de hierro (III), al ser más reductor aún que el SCN absorbería en longitudes de onda aún más largas, pero esto no se ha observado porque el proceso de transferencia de electrones es completo, dando como productos hierro (II) y yodo.

El mecanismo de coloración los pigmentos se pueden dividir en cuatro grupos[8]:

1. **Disoluciones solidas de cromóforo en red huésped;** en este caso el cromóforo se incorpora en la estructura, sustituyendo alguno de los cationes formadores de la red cristalina o como impureza. La coloración correspondiente se denomina alocromática.
2. **Pigmentos estructurales o idiocromáticos;** en ellos ocurren transiciones electrónicas asociados a los iones cromóforos que forman parte de la estructura como componente principal. El ejemplo clásico es el “verde Victoria” de Uvarovita (Ca<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>), en la que el ion del Cr<sup>3+</sup> ocupa los huecos octaédricos en la estructura.

3. **Pigmentos de oclusión o encapsulados;** en este caso las partículas del cromóforo están encapsuladas en los cristales de la red huésped. El referente más conocido es el único pigmento realmente rojo estable que consiste en partículas de sulfoseleniuro de cadmio encapsulado y estabilizado en circón ( $\text{CdSeS-ZrSiO}_4$ ).
4. **Pigmentos mordientes;** el cromóforo se incorpora superficialmente sobre una partícula portadora. Un ejemplo es el amarillo de circonio-vanadio ( $\text{Zr, V} \text{O}_2$ ).

## 1.10 Diseño De Mezclas

El diseño de mezclas es una herramienta estadística del diseño de experimentos, que permite predecir de manera práctica y más efectiva las características de respuesta o efectos que las proporciones pueden ejercer sobre la variabilidad de los procesos o tratamientos y que además tiene en cuenta las interacciones[43]. El diseño de mezclas permite generar modelos de regresión que correlacionan las variables de respuesta[44].

Se emplea el uso del diseño de mezclas como herramienta de análisis y desarrollo de este trabajo como una alternativa a la metodología experimental tradicional del ensayo y error, y de este modo, generar un modelo predictorio de las variables colorimétricas.

Es por la razón antes mencionada que se escoge realizar el modelo experimental a partir del diseño de mezclas, porque además, permite al experimentador determinar la proporción relativa de los componentes que ofrezca la mejor respuesta, así como la manera en que puede cambiar esta respuesta bajo diferentes condiciones.

### 1.10.1 Delimitación del objeto de estudio.

La obtención de pigmentos cerámicos se identifica como una de las problemáticas que enfrenta la industria cerámica, esto ha llevado a la necesidad de estandarizar los procedimientos (porcentajes de materias primas, tiempos de quema, mantenimiento de las propiedades físico cerámicas y adecuado manejo de la producción) con el fin de llegar a una especificación determinada sin alterar sus propiedades. Se quiere, entonces, evaluar y concluir el efecto de cada componente sobre el color requerido para el producto final y así posibilitar su fabricación.

### 1.10.2 Selección de variables y factores

Considerando lo anterior se quiere estudiar el efecto de coloración del pigmento como y polvo y su interacción con el esmalte transparente, conservando sus características de desempeño en quema (coordenadas colorimétricas). Para ello se evaluará el efecto que tienen los tres componentes que la constituyen el proceso de fabricación por sol-gel propuesto (Nitrado de cromo, Sílice Coloidal y silicato de sodio) sobre las propiedades esperadas; es necesario, entonces generar una mezcla variando las proporciones de éstos tres componentes y registrar los resultados obtenidos para caracterizar las propiedades de los polvos obtenidos y generar un modelo colorimétrico predictorio a partir de las combinaciones realizadas.

Aunque la propiedad de interés se centra en la coloración desarrollada por las diferentes mezclas, es importante considerar las características de proceso, ya que no sería útil obtener una buena colorimetría si su desempeño cerámico no es el adecuado. Existen ciertas propiedades que deben permanecer constantes para lograr de esta manera una unificación en las propiedades del diseño y así garantizar que el método de medición es igual y minimizará en error. Para tener una mejor visualización, la Tabla 1-3 presenta un resumen de las variables a estudiar.

**Tabla 1-3.** Factores y variables que intervienen en el proceso

Factor de interés	Factores de desempeño	Factores independientes
Colorimetría	Curva de quema	Porcentaje Sílice Coloidal
	Concentración de pigmento esmalte	Porcentaje Nitrato de Cromo
	Síntesis: agitación/mezcla, pH y temperatura	Porcentaje Silicato de Sodio

### 1.10.3 Selección del diseño de experimentos a utilizar

Considerando que la colorimetría estará afectada por las proporciones en que se encuentran mezclados *los precursores*, se tiene que el modelo experimental que mejor

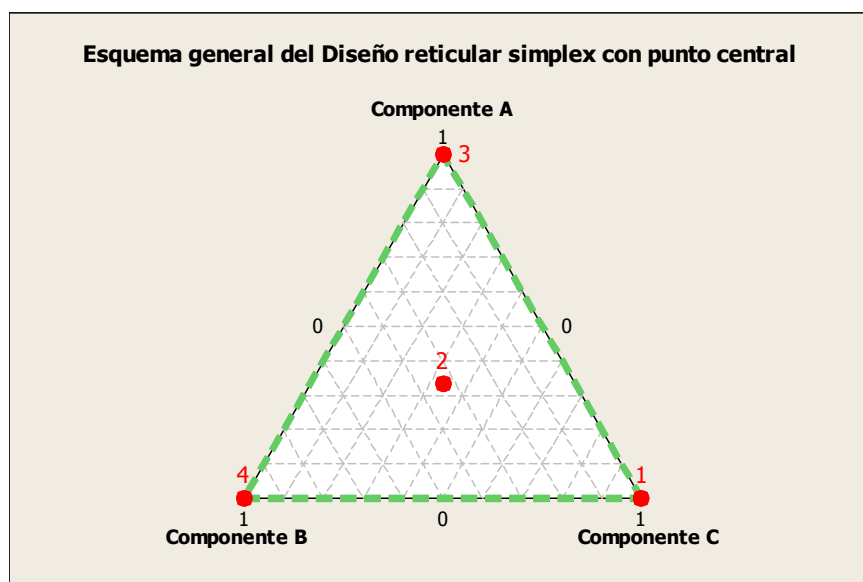
se ajusta para estudiar la influencia sobre la variable respuesta seleccionada es un diseño mezclas, ya que éste se concentra en indagar sobre cómo cada uno de los componentes que intervienen en el proceso afecta la salida deseada. Específicamente se puede clasificar el diseño como un diseño de mezclas restringido simplex para tres componentes con punto centro [44], y replica en este último, como se aprecia en la Figura 1-16. El objetivo de los modelos es investigar la influencia de los componentes sobre la respuesta. A continuación se muestran los modelos más representativos[43]:

Modelo lineal: 
$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (28)$$

Modelo cuadrático: 
$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j} \sum_{j=2}^q \beta_{ij} x_i x_j \quad (29)$$

Modelo cubico completo:

$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j} \sum_{j=2}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i > j} \sum_{j < k} \sum_{k=3}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (30)$$



**Figura 1-16.** Esquema general del Diseño reticular simplex con punto central. Este diagrama se realizó en el Software, *Minitab16*.

Planeación del trabajo experimental: Teniendo en cuenta el producto final que se quiere lograr, las variables y los factores que intervienen en el experimento se procederá a correr diferentes ensayos en los cuales se variará la proporción de los factores teniendo en cuenta la restricción de que todos se encuentren en el intervalo [0,1]. O dentro de una región restringida dentro del mismo intervalo, y se puede así interpretar el valor “0” como 0% del componente, y el valor “1” como el 100%.

## 2.Desarrollo Experimental

Se empleo la metodología del diseño de experimentos por mezclas, con el fin de tener una matriz de ensayos y realizar las síntesis de los polvos cerámicos de un modo sistemático, repetible y analizable estadísticamente, (ver Figura 2-1).

**Tabla 2-1.** Porcentajes de mezcla de los precursores, para el método sol-gel coloidal.  
Diseño experimental de mezclas simplex reticular con punto centro

Corrida aleatoria	% en peso		
	Sílice Coloidal	Silicato de Sodio	Nitrato de Cromo
2	86,0%	2,0%	12,0%
4	86,0%	12,0%	2,0%
5	86,0%	7,0%	7,0%
1	96,0%	2,0%	2,0%
3	76,0%	12,0%	12,0%
6	86,0%	7,0%	7,0%

Con el objetivo de analizar el efecto de los precursores en la síntesis sol-gel de polvos, se realizó el diseño de mezclas entre Sílice coloidal (Lithosol como precursor de  $\text{SiO}_2$ ), Silicato de Sodio (como precursor del  $\text{Na}^+$ ) y Nitrato de Cromo (como precursor del  $\text{Cr}^+$ ). Las composiciones del diseño se muestran en la Tabla 2-1.

El intervalo de estudio de los tres factores, cuantificación de la concentración de los precursores, se estableció:

76,0% < % Sílice Coloidal < 96,0%

2,0% < % Silicato de Sódio < 12,0%

2,0% < % Nitrato de Cromo < 12,0%

Con base en las restricciones descritas, se obtiene la matriz de diseño para las distintas corridas experimentales, de manera grafica se representa en la Figura 2 -1, que muestra la región de estudio, definida como un diseño de mezcla simplex con restricciones.

### 2.1.1 Reactivos de partida

**Tabla 2-2.** Reactivos para sol-gel coloidal

Precursor	Proveedor	Pureza (%)
Nitrato de Cromo $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Beakers Analyzed Chemical Reagent	98%
Sílice coloidal (Lithosol)	Zschimmer & Schwarz	30
Silicato de Sodio	Tecnología LTDA	98
Acido acético (Glacial)	Merck	100

Los precursores, empleados para las síntesis del diseño de mezclas se indican en la

#### Diseño de mezclas: Fabricación por método Sol-Gel

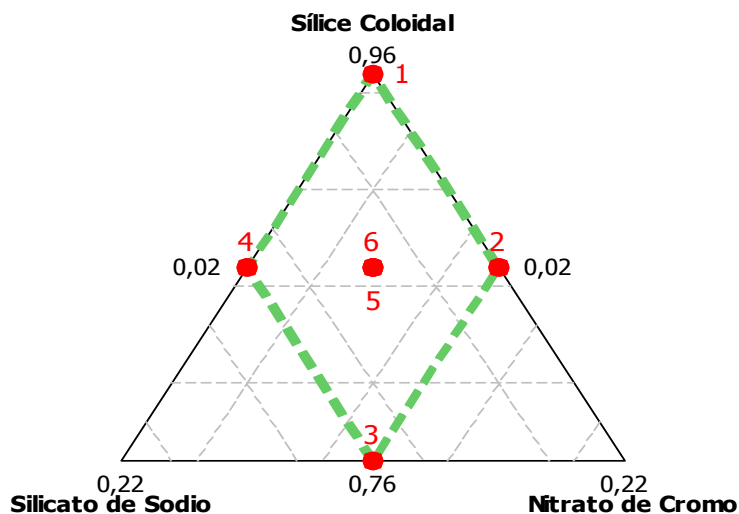
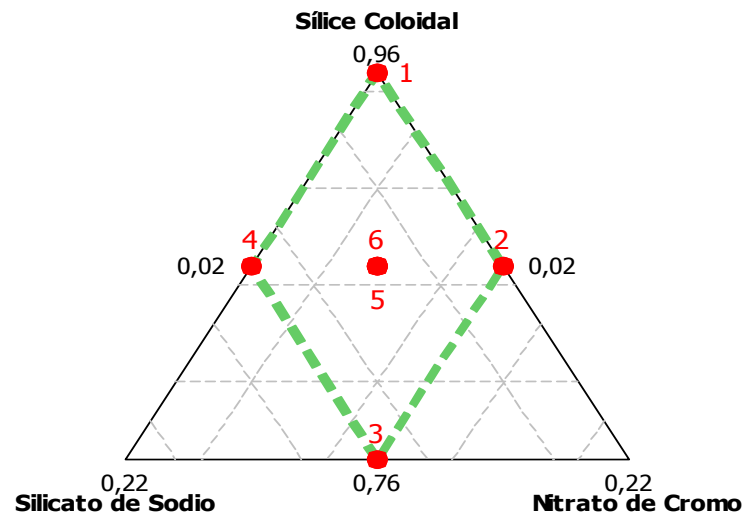


Figura 2-1. Esquema general del Diseño reticular simplex con punto central, para la síntesis sol-gel. Este diagrama se realizó en el Software, *Minitab16*.

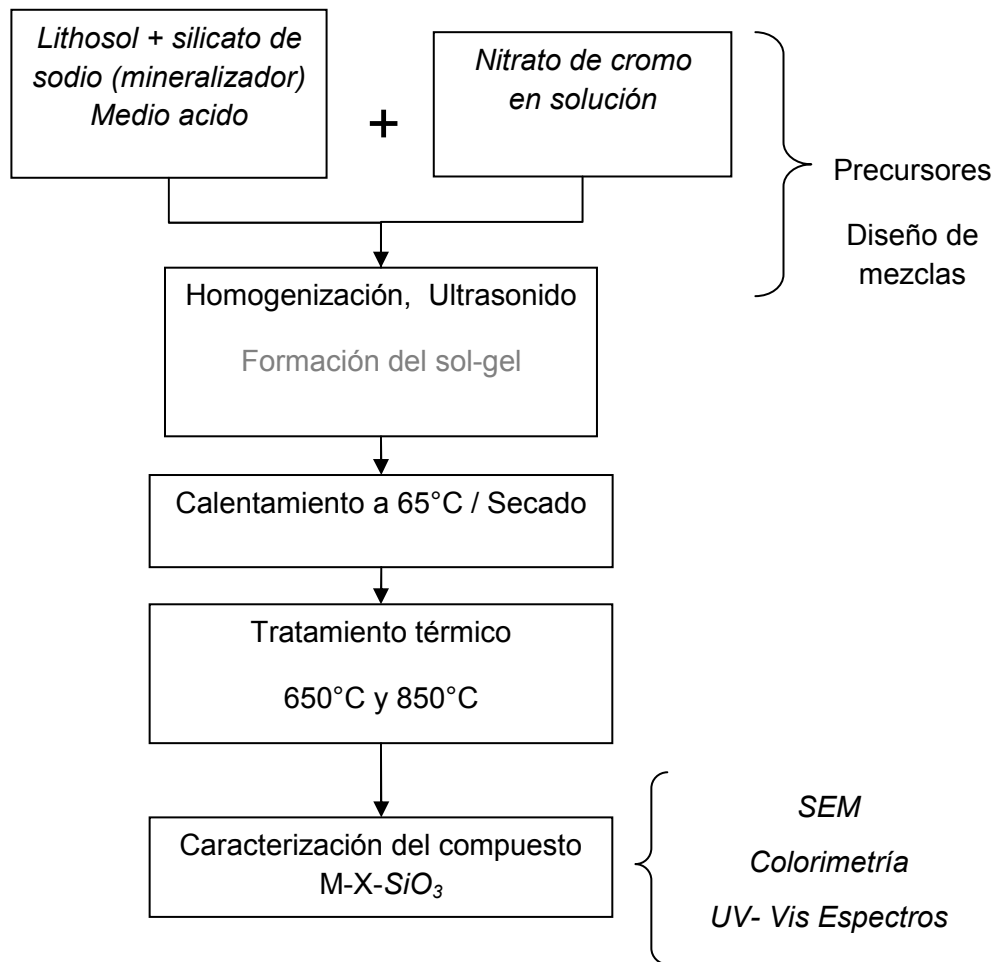
; todos los materiales de partida han sido suspensiones con el fin de realizar la síntesis por el método sol-gel coloidal, se busca favorecer la rápida rata de condensación y rápidas velocidades de hidrolización para favorecer la velocidad de reacción.



**Diseño de mezclas: Fabricación por método Sol-Gel**

**Figura 2-1.** Esquema general del Diseño reticular simplex con punto central, para la síntesis sol-gel. Este diagrama se realizó en el Software, *Minitab16*.

**2.1.2 Preparación de muestra**



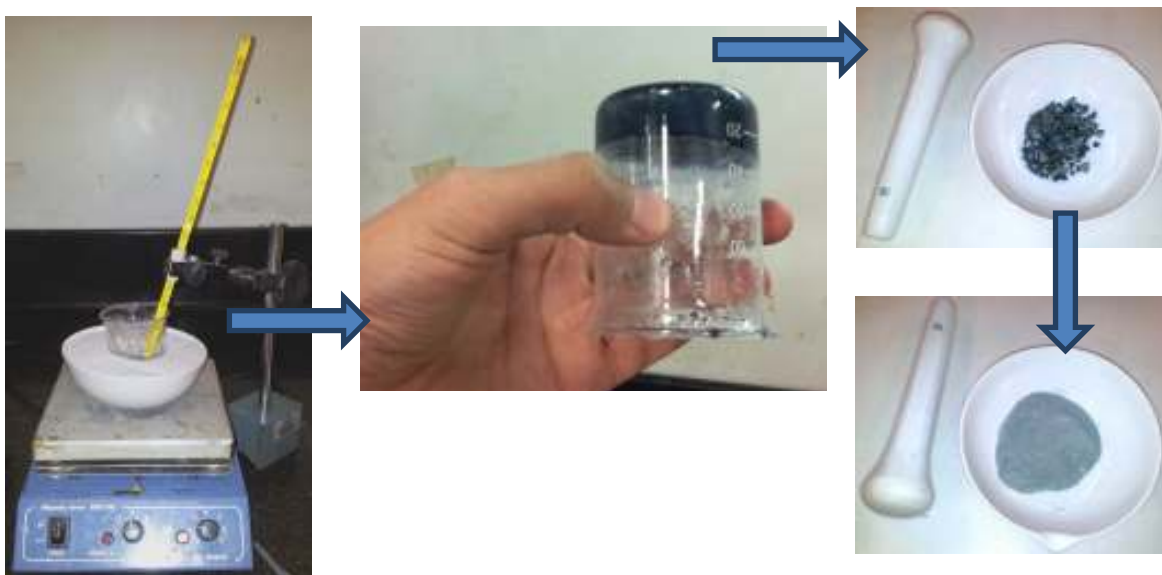
**Figura 2-2.** Esquema general del proceso de síntesis por vía sol-gel.

En la Figura 2-2 se muestra el esquema del proceso de general planteado para el desarrollo de pigmentos por el método sol-gel. Se inicia con la mezcla de los precursores, así: Se pesan las cantidades requeridas de cada uno de los materiales precursores, según la corrida experimental del diseño de mezclas. Se mezcla la solución de sílice coloidal con la solución de nitrato de cromo, durante 5 minutos se homogenizan en ultrasonido. Se coloca la mezcla en agitación y se le adiciona gota a gota la solución de silicato de sodio (para evitar la formación de cúmulos), seguido de esto, se le adiciona a la mezcla el 10% en volumen de ácido acético glacial, sin dejar de agitar, manteniendo la temperatura de la solución a 65°C, hasta la formación del *Gel*.

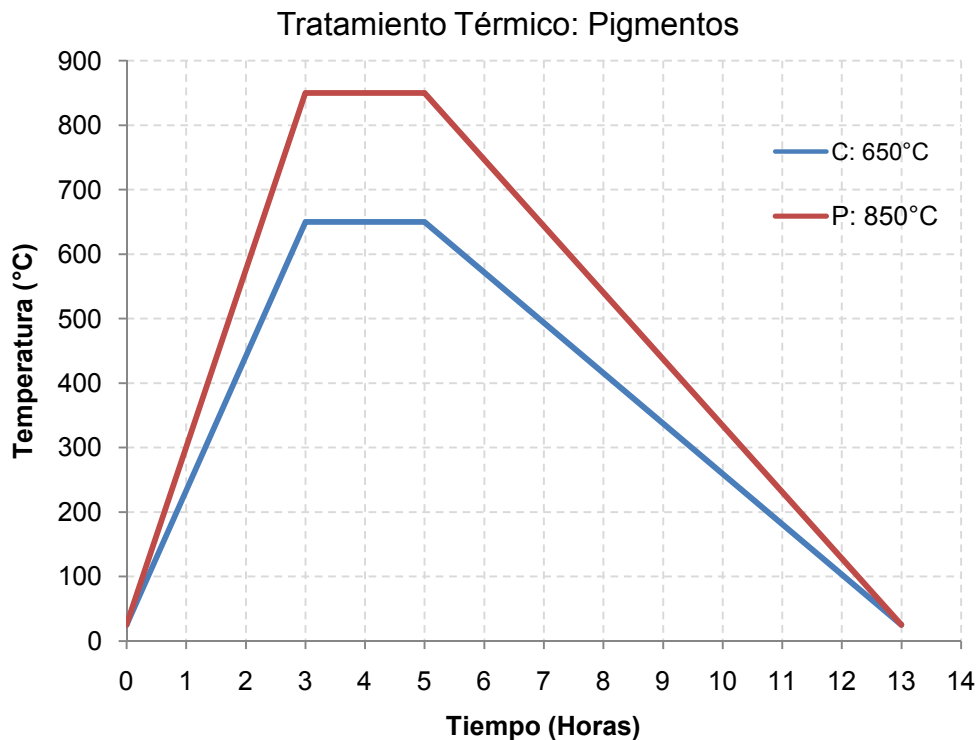
La solución inicial, presenta un color azul-verdoso (solución de cromo, mezclada con la solución de sílice) que se transforma a un verde oscuro, el tiempo transcurrido en esté

cambio varia de 30 a 180 minutos, en cuanto mayor cantidad de la solución de sílice, mayor es el tiempo transcurrido para la formación del gel y el cambio de color de la mezcla. Otra característica de la reacción de formación es el cambio en el pH de 8 a 2. Al finalizar, se forma un gel de color verde oscuro de apariencia gelatinosa.

Luego de obtener el gel, se seca a 50°C por 24 horas, este gel seco se microniza manualmente en mortero hasta obtener un polvo homogéneo, como se observa en la Figura 2-3. Las muestras son calcinadas en horno eléctrico (Tratamiento térmico de 2 horas a 650°C y 850°C, como se muestra en la Figura 2-4). Los polvos sintetizados, se caracterizaron microestructuralmente por análisis de microscopía de barrido electrónico (SEM), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia UV-Vis y colorimetría *CIELab*. Además, una cuantificación química por barrido de electrones (EDX).



**Figura 2-3.** Montaje experimental. Secuencia desde la obtención del gel, hasta el micronizado del producto del seco.



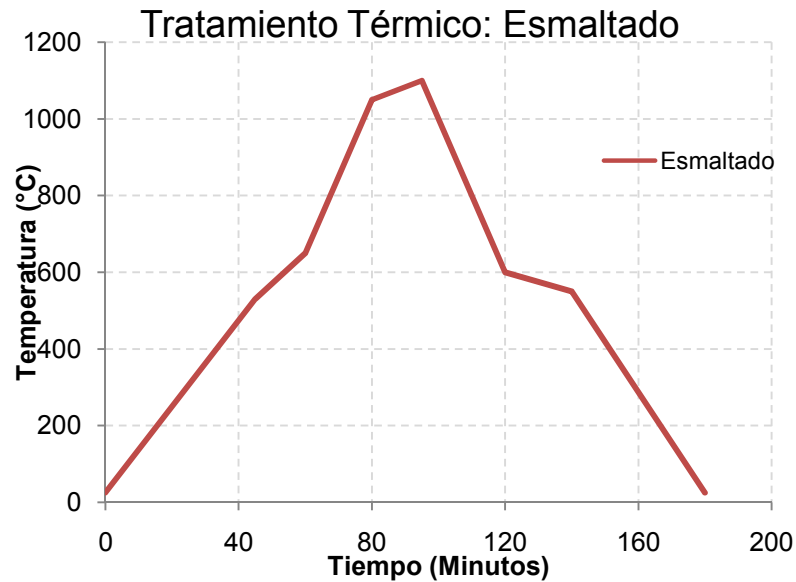
**Figura 2-4.** Tratamiento térmico para pigmentos obtenidos por Sol-Gel. Fuente de elaboración propia.

### 2.1.3 Esmaltado y Decoración

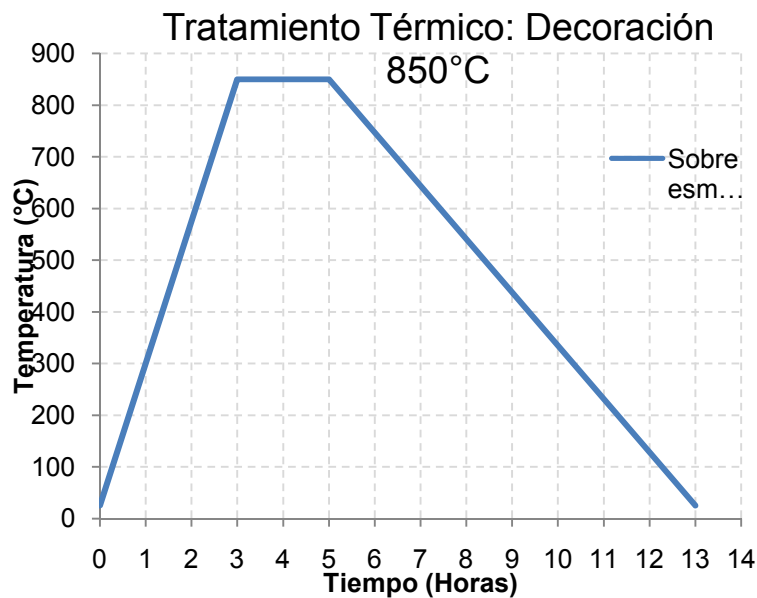
Para la aplicación dentro del esmalte. Se aplicó cada pigmento sintetizado a 650°C y 850°C, dentro de una base de esmalte transparente, con el fin de comparar y evaluar la estabilidad térmica y el desarrollo de color como esmalte cerámico; las características del esmalte empleado son 93% frita, 7% caolín y 0,23% carboximetilcelulosa (CMC), suspendido en agua, densidad promedio de 1,7 kg/m<sup>3</sup>. La relación pigmento/esmalte empleada fue de 10%/90% en peso. Se aplicó a pincel, sobre un cuerpo blanco cerámico poroso. La mezcla pigmento-esmalte, se quemó en un horno a gas (industrial) de rodillos a una temperatura de 1100°C y ciclo de frío a frío de 180 minutos, ver Figura 2-6.

Para decoración sobre esmalte: Se aplicó cada pigmento sintetizado a 850°C, sobre el esmalte cocido como una decoración de tercer fuego, la relación *pigmento / base fundente* empleada fue de 10% / 90% en peso. Se aplicó por serigrafía directa sobre el

cuerpo cerámico esmaltado, se dejó secar al ambiente por unos minutos y luego se realizó la quema en un horno eléctrico a una temperatura de mesa de 850°C durante 2 horas, ver Figura 2-6.



**Figura 2-5.** Tratamiento térmico para el esmaltado. Horno industrial de rodillos. Fuente de elaboración propia.



**Figura 2-6.** Tratamiento térmico para la quema de tercer fuego a 850°C. Fuente de elaboración propia.

### 2.1.4 Representación de las Coordenadas colorimétricas CIE Lab y espectros de reflectancia

La caracterización colorimétrica requiere que la superficie de las muestras sea plana y lisa, para realizar la medición. Todas las mediciones de las coordenadas colorimétricas de los pigmentos obtenidos a las distintas temperaturas de 650°C y 850°C, el esmalte color obtenido y la decoración sobre esmalte, se realizó en un Espectrofotómetro *BWTeK MicroBeam*, y los datos obtenidos se procesaron en el software *MicroBeam*, el cual entrega los espectros de reflectancia UV-Vis y las coordenadas de color del espacio CIELab. Se usó el iluminante D65 como referencia, de acuerdo con la definición de la CIE publicadas en la norma ASTM E 284 [45] y ASTM E 1164 [37], practica ASTM D1729[34]. Los datos de color fueron reportados en el sistema colorimétrico CIE L\*a\*b\*, el cual es recomendado por la CIE [41].

Los datos de reflectancia se procesaron y graficaron en software *Excel*. Para el análisis estadístico de los datos colorimétricos, se usó el software *Minitab16*, para realizar cálculos de regresión y análisis estadísticos ANOVA del diseño de Mezclas, y generar un modelo matemático que describa las coordenadas colorimétricas en función de las concentraciones de los precursores.

### 3.Resultados y Discusión

Para la preparación de los pigmentos se empleó el método sol-gel coloidal, siguiendo el procedimiento explicado en capítulo anterior.

Se prepararon varios geles coloidales, los cuales varían en su composición las cantidades de los precursores entre un nivel bajo y alto, y aleatorio, como se mostró en la Tabla 2-1. Al diseño, se le adicionó una corrida posterior a las pruebas iniciales (Ver Figura 3-1), con el fin de validar los modelos estadísticos. Los porcentajes y las distintas corridas de mezcla se muestran en la Tabla 3-1.

**Tabla 3-1.** Porcentajes de mezcla de los precursores, para el método sol-gel coloidal. Diseño experimental de mezclas simplex reticular con punto centro.

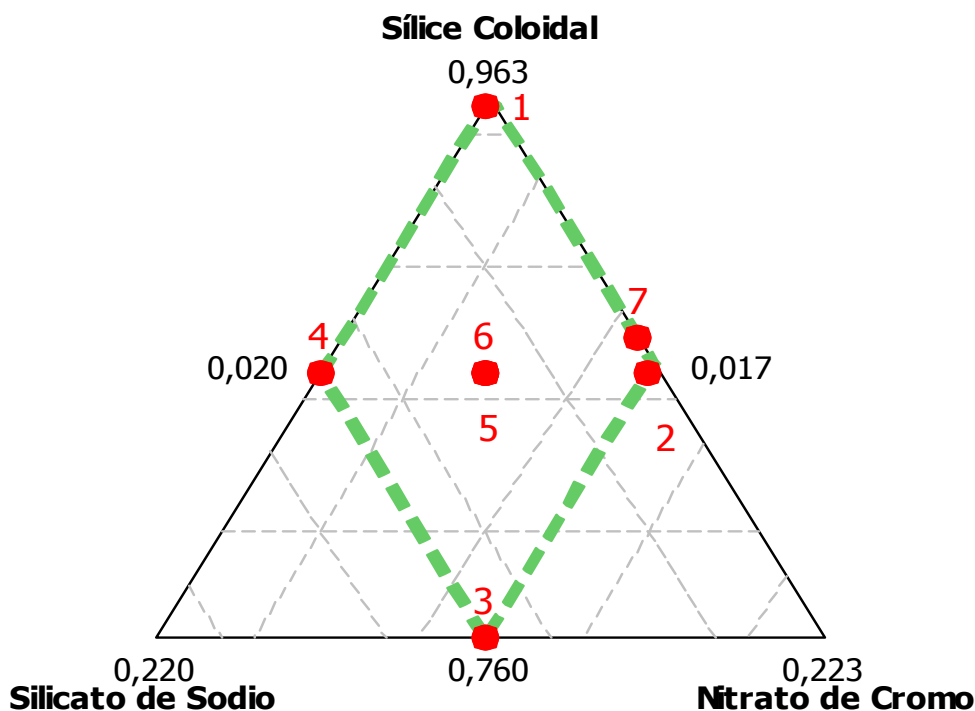
Corrida aleatoria	% en peso		
	Sílice Coloidal	Silicato de Sodio	Nitrato de Cromo
2	86,0%	2,0%	12,0%
4	86,0%	12,0%	2,0%
5	86,0%	7,0%	7,0%
1	96,0%	2,0%	2,0%
3	76,0%	12,0%	12,0%
6	86,0%	7,0%	7,0%
7	87,3%	1,8%	10,9%

Se nombraron las corridas, teniendo en cuenta el tratamiento térmico que se realizó para la obtención de los distintos pigmentos cerámicos.

Para la obtención de pigmentos calcinados bajo el tratamiento térmico de 650°C, se nombran con la letra "C", seguido del número de la corrida experimental, es decir: C1, C2, C3, C4, C5, y C6.

Para la obtención de pigmentos calcinados bajo el tratamiento térmico de 850°C, se nombran con la letra "P", seguido del número de la corrida experimental, es decir: P1, P2, P3, P4, P5, P6 y P7, siendo P7 el punto adicional al diseño inicial.

### Diseño de mezclas: sol-gel



**Figura 3-1.** Diagrama experimental para el diseño de mezclas para sol-gel. Los puntos rojos muestran cada uno de las corridas a evaluar, la línea punteada verde, demarcada el área de análisis. Las proporciones están en porcentaje en peso. Este diagrama se realizó en el Software, *Minitab16*. Para los valores bajos y altos del experimento.

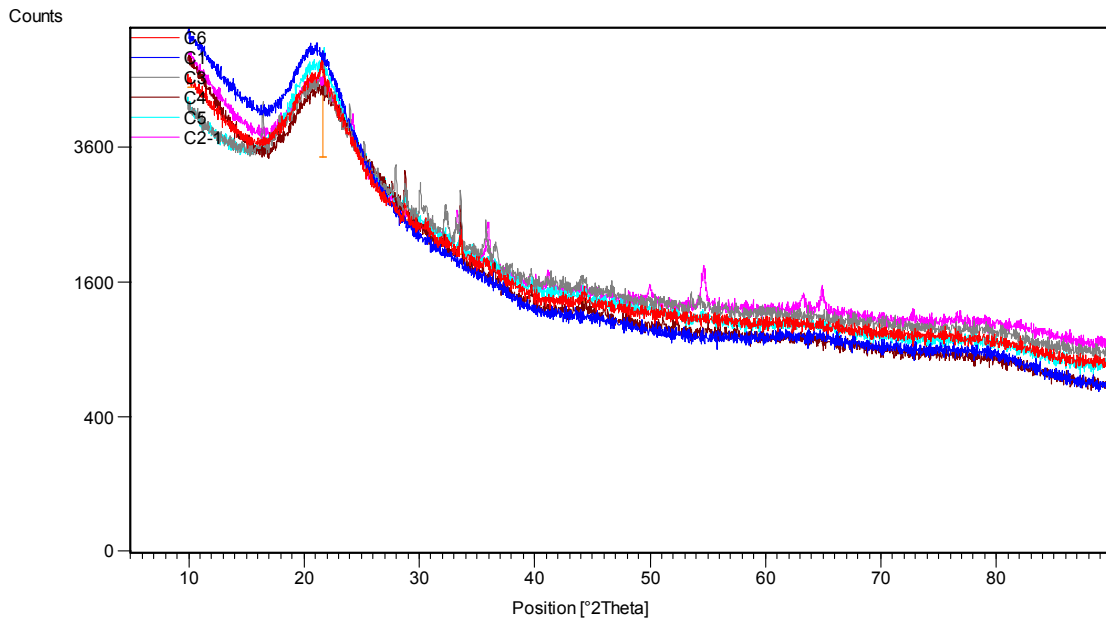
### 3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los resultados obtenidos tras el tratamiento térmico realizado a 650°C y 850°C, de la primera corrida experimental del los pigmentos, fueron analizadas y graficadas en el software *PAnalytical X'Pert High Score Plus V3.0*.

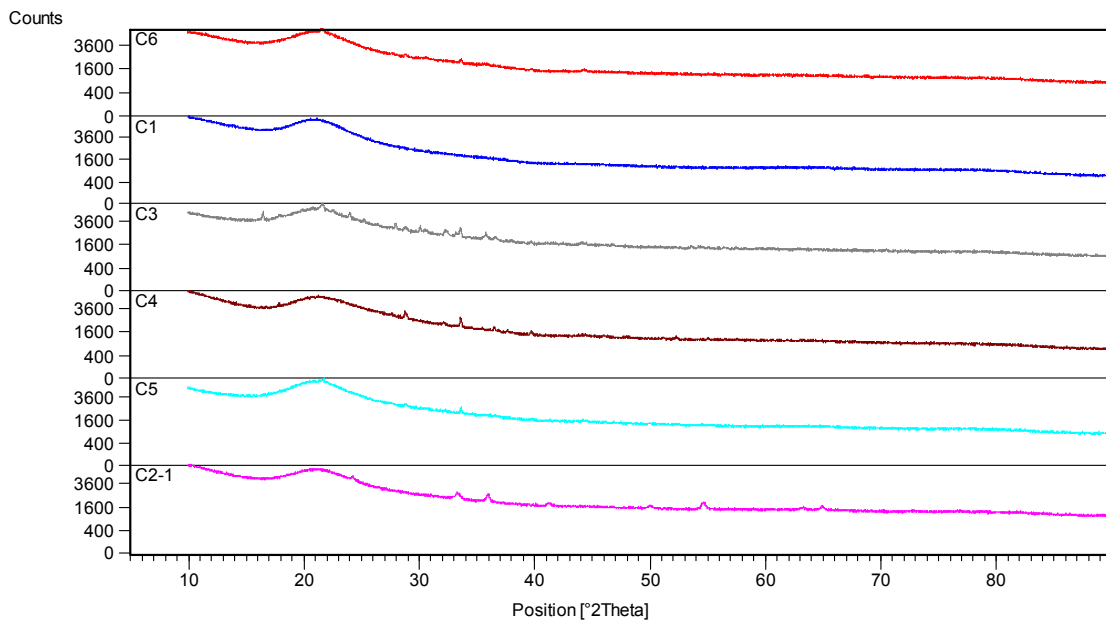
La Figura 3-2, presenta la superposición de todas las corridas experimentales obtenidos a 650°C, C1, C2, C3, C4, C5 y C6, presentan una fuerte influencia de la sílice, que se evidencia como un pico característico a 22°2Theta (JPCDS 29-0085), el análisis de cada polvo Figura 3-3, muestra que existe un apantallamiento del cromo y que no cristalizó, no



se detecta la formación de óxido de cromo,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (JPCDS038-1479), ni de óxido de sodio  $\text{NaO}_2$  (JPCDS 01-077-0207).

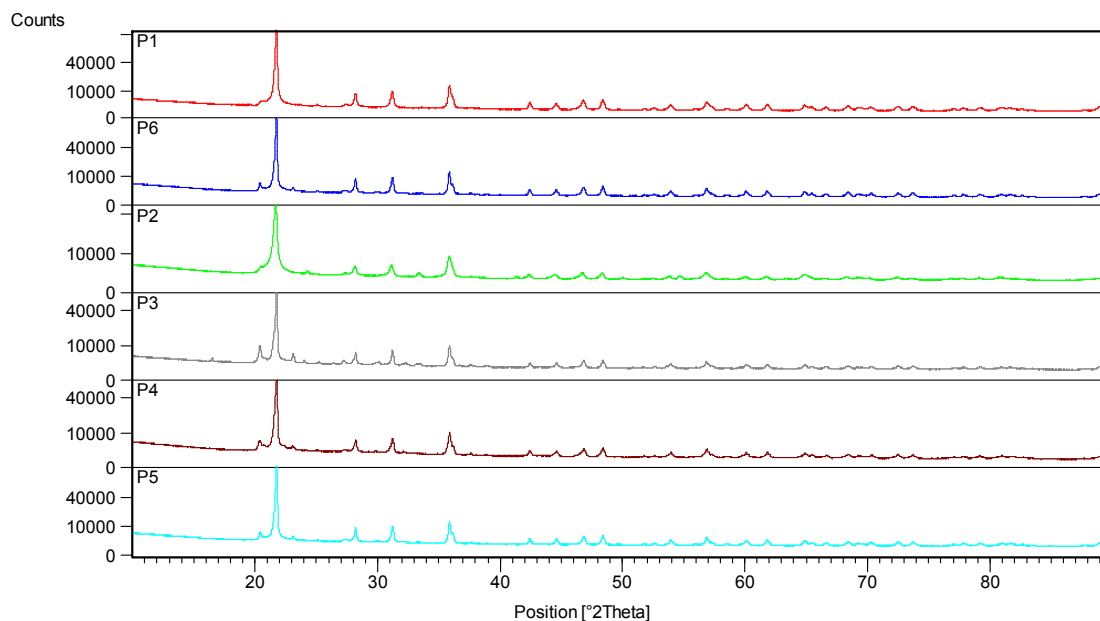


**Figura 3-2.** Superposición de difractogramas de pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a temperatura de 650°C.

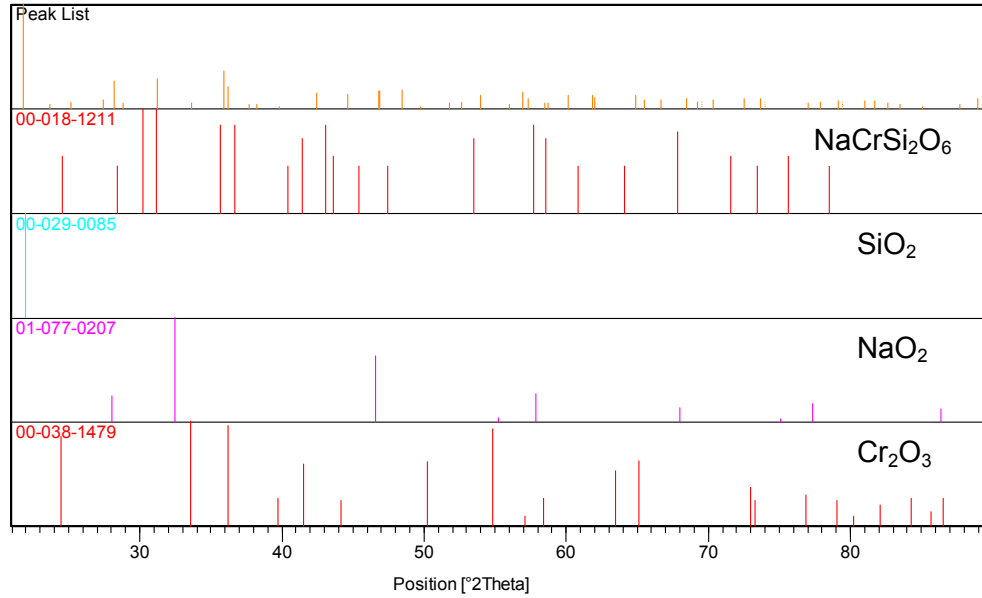


**Figura 3-3.** Difractogramas de pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a temperatura de 650°C.

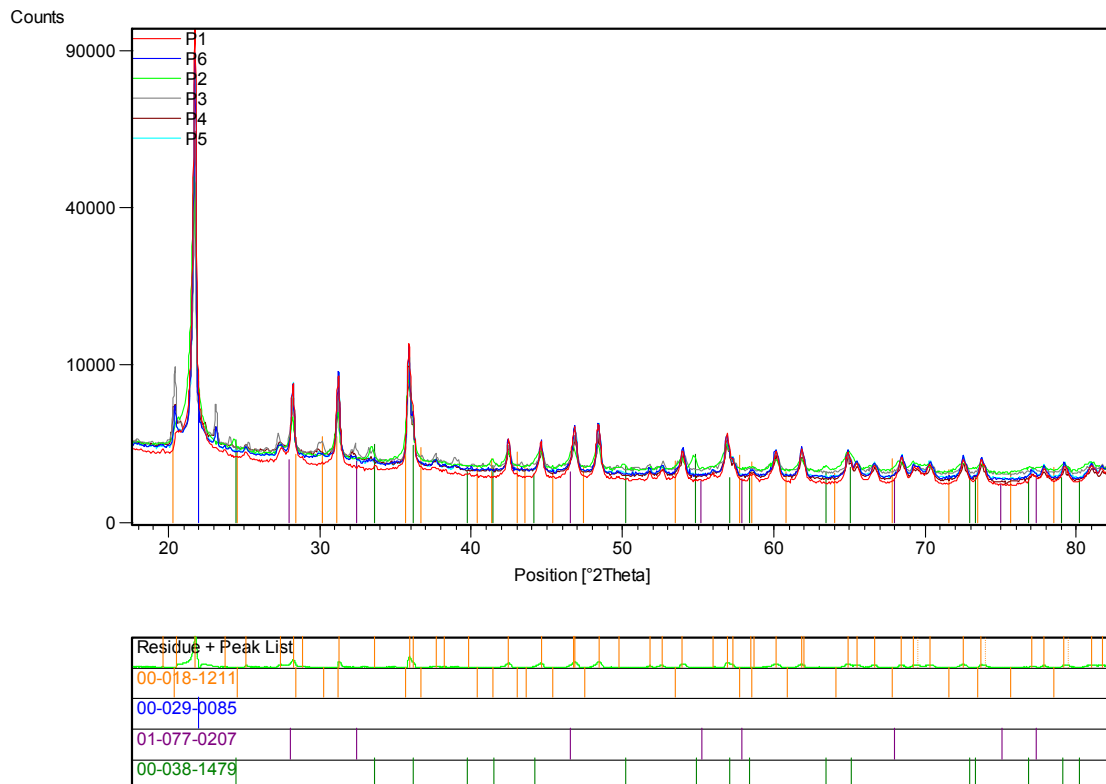
La Figura 3-4, presenta los difractogramas de la primera corrida experimental de los pigmentos obtenidos a 850°C, P1, P2, P3, P4, P5, y P6. La Figura 3-5 y Figura 3-6, muestran la identificación del mineral en el software, el cual identifica la formación del mineral Kosmochlore, de fórmula química  $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$  (JPCSD 18-1211). Este mineral está clasificado dentro de la familia mineralógica de los piroxenos, como "ureyite"; éste mineral se ha encontrado en restos de meteoritos y ha sido sintetizado inicialmente por Coes [46], a partir de la mezcla de óxidos puros, 1955; también se muestra un diagrama de mezcla y diagrama de fases para el mineral. (Ver anexo B). La Figura 3-7, presenta el modelo de red, para la disposición atómica para el kosmochlor. Comparando los resultados obtenidos las dos temperaturas de síntesis 650°C y 850°C, respectivamente, se evidencia que el aumento en la temperatura da estabilidad a la formación de estructura cristalina, esto se evidencia por la presencia de picos mucho más diferenciados. Todo esto muestra que se obtuvo un mineral estructuralmente estable térmicamente a los 850°C y se descarta el obtenido a 650°C, por su inestabilidad cristalina.



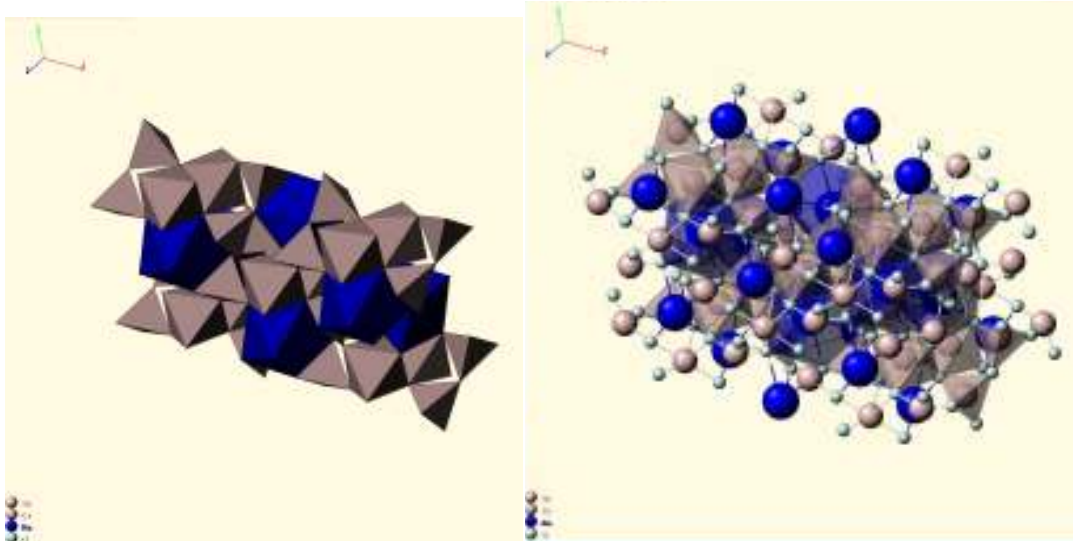
**Figura 3-4.** Difractogramas de pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a temperatura de 850°C.



**Figura 3-5.** Identificación de NaCrSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> del pigmento P1, calcinado a 850°C. No se evidencia formación de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>.



**Figura 3-6.** Superposición de difractogramas de pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a temperatura de 850°C.



**Figura 3-7.**Representación de la disposición atómica del  $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ <sup>1</sup>.

## 3.2 Análisis Microestructural

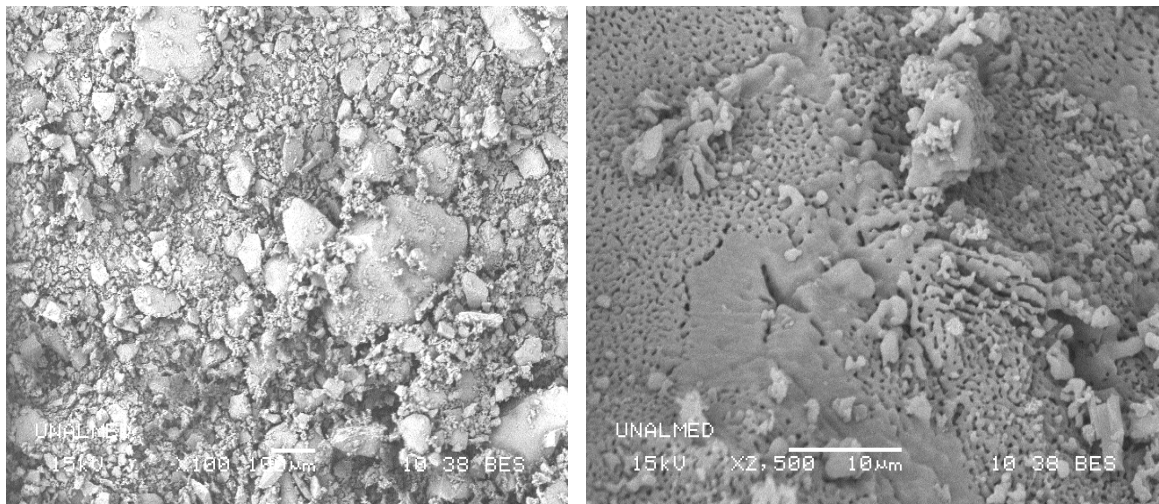
A continuación se evidenciará las distintas morfologías de los pigmentos térmicamente y estructuralmente estables obtenidos a 850°C, como se mostró con los DRX.

La Figura 3-8, Figura 3-9, Figura 3-10, Figura 3-11, Figura 3-12, Figura 3-13 y

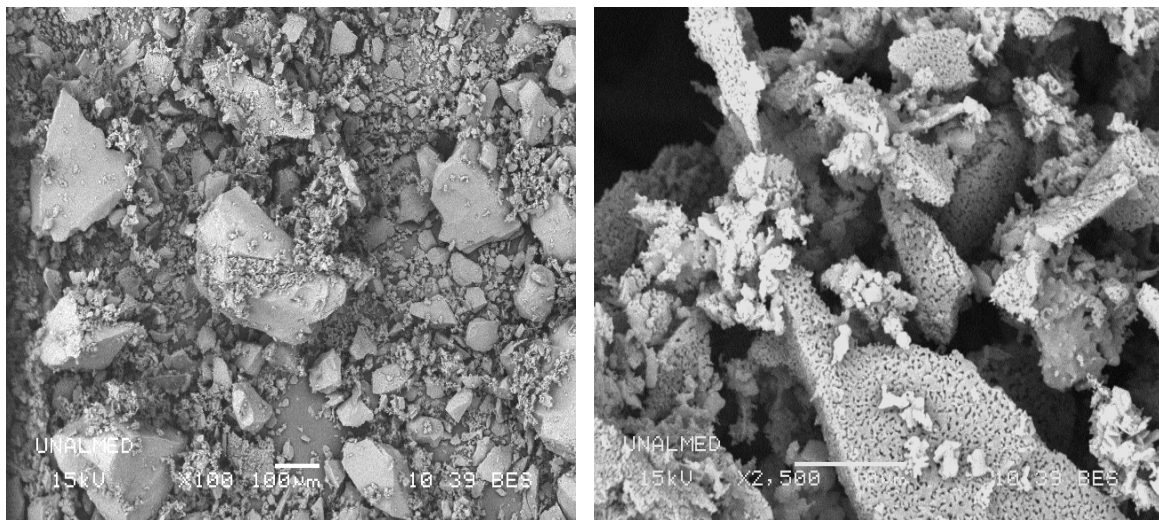
Figura 3-14, corresponden a los pigmentos P1, P2, P3, P4, P5 y P6, respectivamente; éstos se obtuvieron a 850°C. En las imágenes se observa, que los polvos obtenidos están aglomerados, son amorfos y tamaño poco homogéneo; los aumentos de escala, muestran pigmentos con porosidades y aglomerados localizados, esto se explica por el método de obtención sol-gel y distintas composiciones; además, presenta formaciones compactas debidas a la sinterización.

---

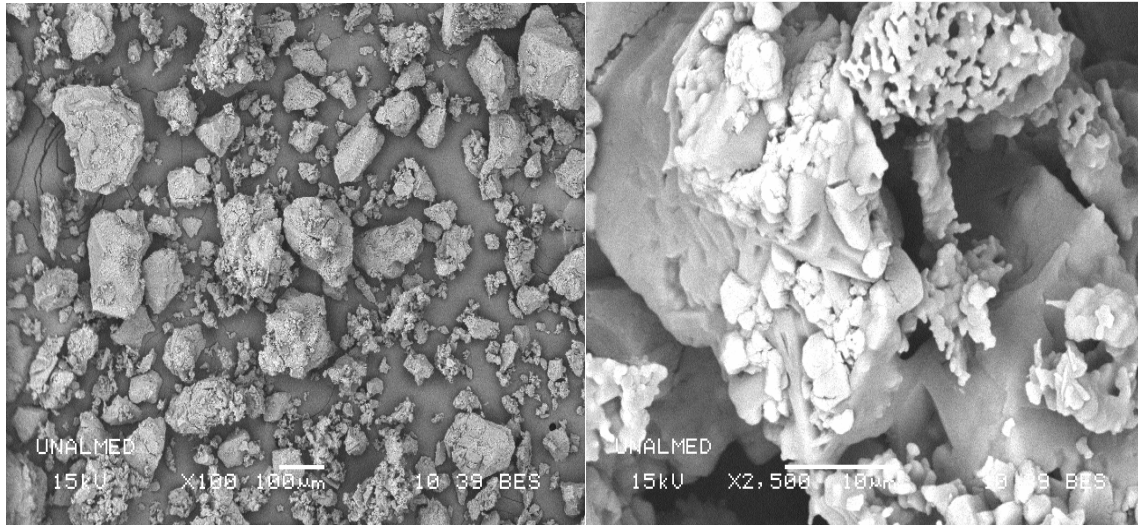
<sup>1</sup>Tomada de [http://webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target\\_file=Kosmochlor.jpX](http://webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target_file=Kosmochlor.jpX)



**Figura 3-8.** SEM del pigmento P1, calcinado a 850°C. A la derecha la escala de 100µm, a la izquierda imagen aumentada, escala de 10µm.



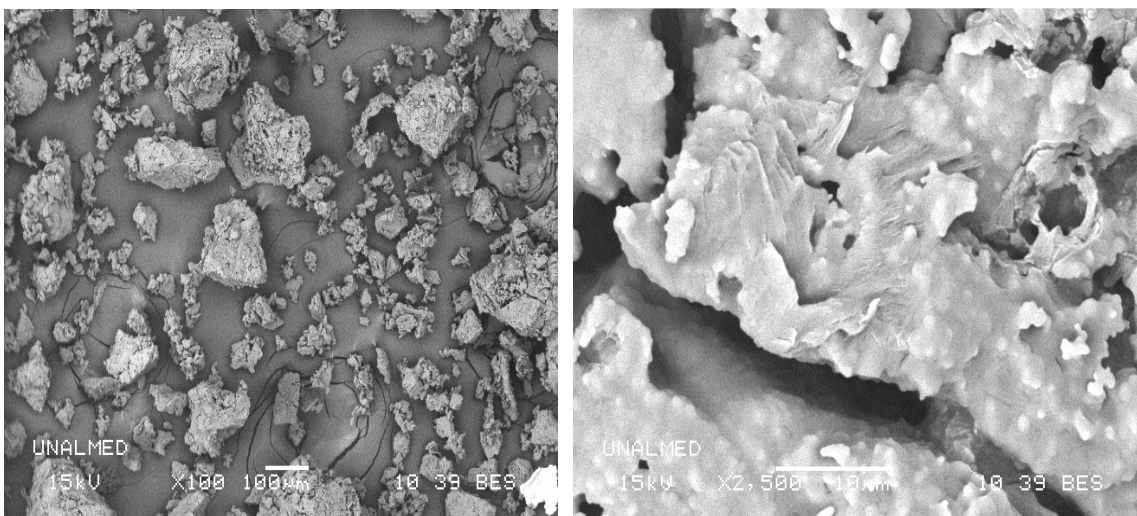
**Figura 3-9.** SEM del pigmento P2, calcinado a 850°C. A la derecha la escala de 100µm, a la izquierda imagen aumentada, escala de 10µm.



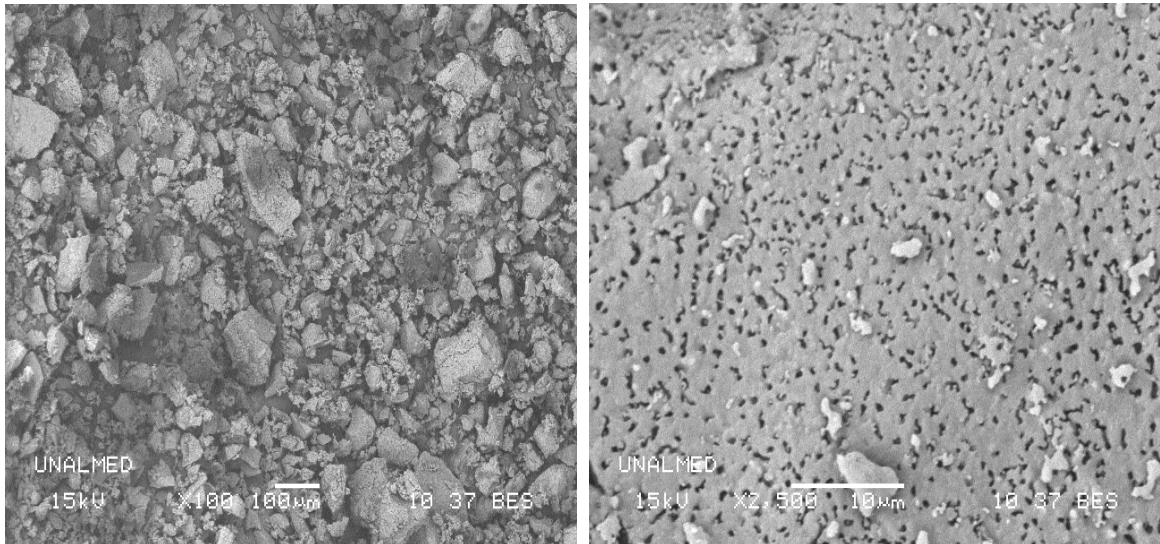
**Figura 3-10.** SEM del pigmento P3, calcinado a 850°C. A la derecha la escala de 100um, a la izquierda imagen aumentada, escala de 10um.

En general se observan que los polvos presentan porosidades y aglomerados finos. Que es propio de los pigmentos cerámicos. Comparando las imágenes de los pigmentos (P5, P6) y (P2, P7), se observan similitudes entre ellos, en el primer caso corresponden a las replicas del diseño, se identifican polvos con presencia de poros y aglomerados compactos, ver

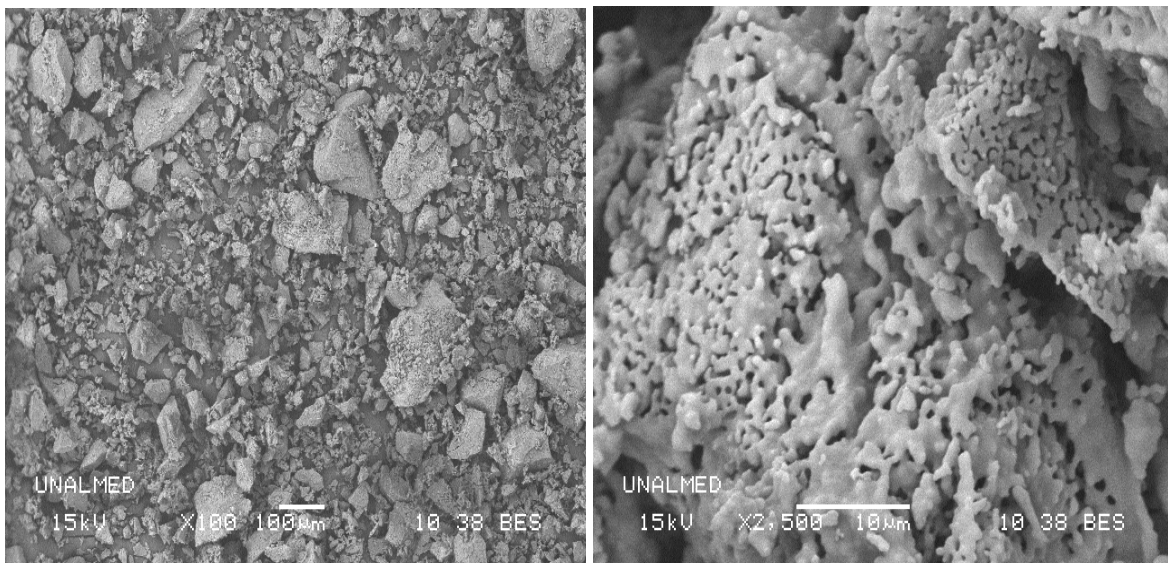
Figura 3-12 y Figura 3-13; y en el segundo, a que son puntos muy cercanos dentro del diseño de mezclas (ver Figura 3-1), se identifican aglomerados cristalinos, que presentan cortes rectos y presencia de diminutos aglomerados porosos, ver Figura 3-9 y Figura 3-14.



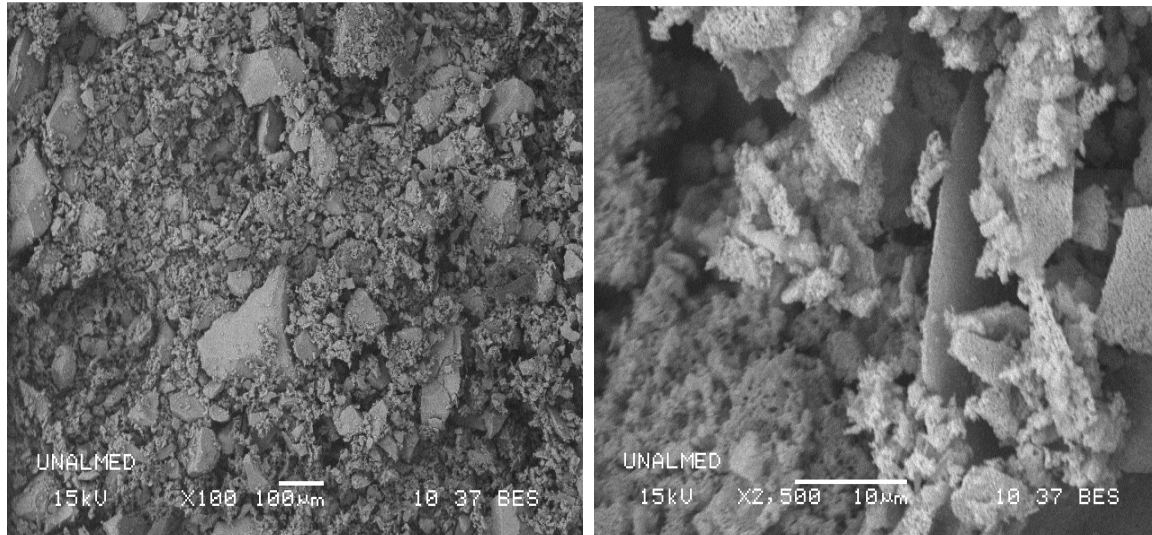
**Figura 3-11.** SEM del pigmento P4, calcinado a 850°C. A la derecha la escala de 100µm, a la izquierda imagen aumentada, escala de 10µm.



**Figura 3-12.** SEM del pigmento P5, calcinado a 850°C. A la derecha la escala de 100µm, a la izquierda imagen aumentada, escala de 10µm.



**Figura 3-13.** SEM del pigmento P6, calcinado a 850°C. A la derecha la escala de 100µm, a la izquierda imagen aumentada, escala de 10µm.



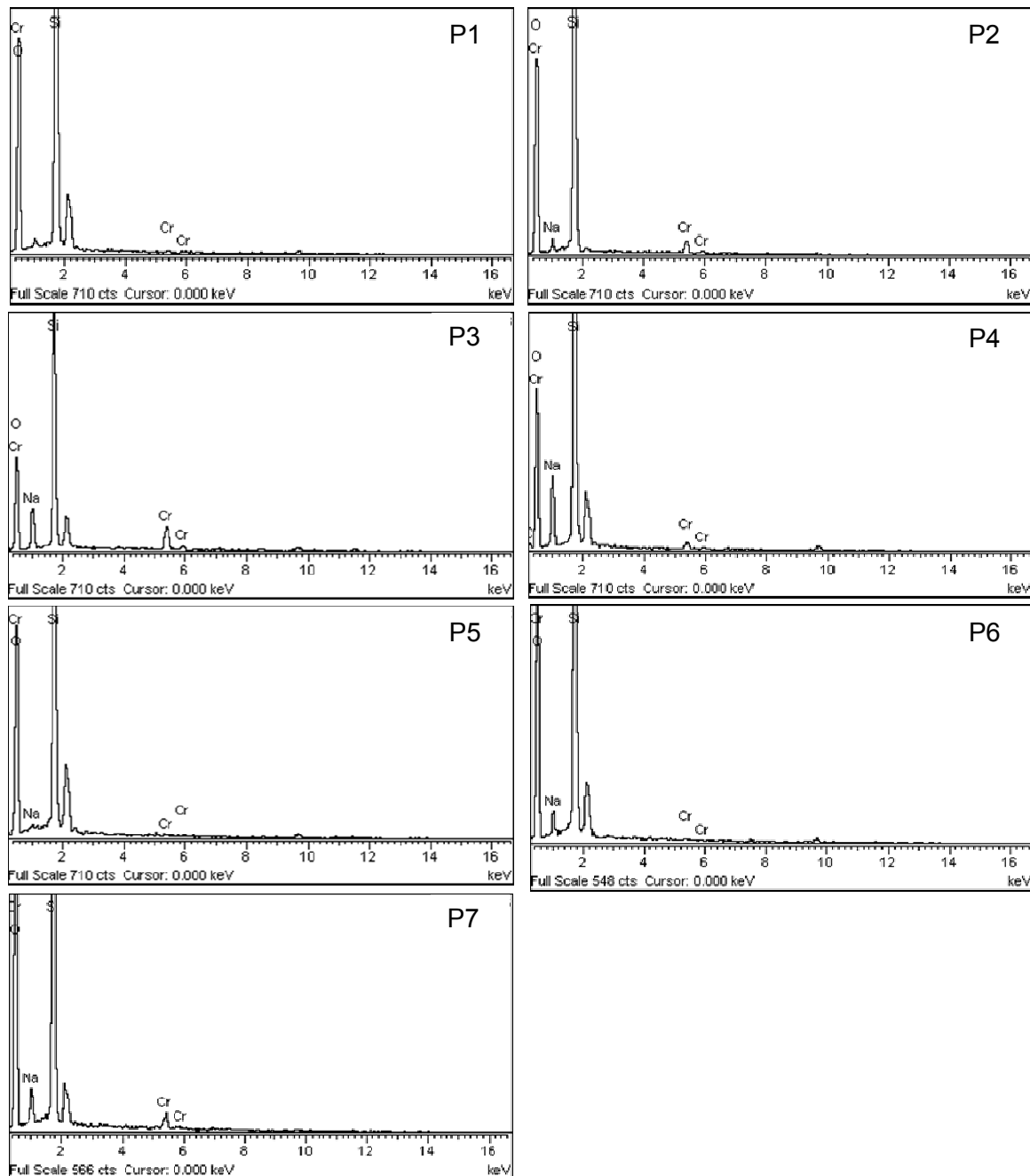
**Figura 3-14.** SEM del pigmento P7, calcinado a 850°C. A la derecha la escala de 100µm, a la izquierda imagen aumentada, escala de 10µm.

Cuanto mayor es el contenido del cromo en la mezcla, mayor es la tendencia a formar cristales aglomerados de tonalidad verdosa, si la concentración de sodio es baja. Cuando aumenta la concentración de sodio, se evidencia el efecto fundente de este mineral, lo que explica la presencia de aglomerado sinterizado, correspondiente al pigmento P3 (Figura 3-10), este fenómeno entonces impacta en la coloración desarrollada por el pigmento como una función de la concentración a un tratamiento térmico fijo, de 850°C.

### 3.3 Composición Química: Análisis EDX

La Figura 3-15, muestra la presencia de los elementos químicos Na, Cr, Si y O<sub>2</sub>, esto era de esperarse por los precursores usados, los valores estimados se presentan en la Tabla 3-2. Estos valores conservan la relación con el diseño de mezclas planteado.





**Figura 3-15.** Microanálisis por EDX de pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a la temperatura de 650°C

### 3.4 Medida de coordenadas cromáticas (CIE L\*a\*b\*)

El *espacio colorimétrico CIE Lab*, es un espacio de color aproximadamente uniforme y está basado en una expansión no lineal de los valores triestímulo y las diferencias que

producen los tres ejes orto-axiales que en concepto aproxima la luminancia-oscuridad, lo rojizo-verdoso y lo amarilloso-azuloso, como se presentó en la Figura 1-12.

**Tabla 3-2.** Valores cuantitativos por EDX de los pigmentos obtenidos a 850°C.

	<b>P1</b>		<b>P2</b>		<b>P3</b>		<b>P4</b>	
<b>Element</b>	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%
<b>O</b>	51,37	65,07	46,27	61,38	35,66	52	49,62	64,13
<b>Na</b>	1,18	1,09	1,18	1,09	7,94	8,06	8,56	7,37
<b>Si</b>	48,14	34,74	46,25	34,95	38,3	31,82	38,83	27,36
<b>Cr</b>	0,49	0,19	6,31	2,57	18,09	8,12	2,99	1,14
<b>Totals</b>	100		100		100		100	

	<b>P5</b>		<b>P6</b>		<b>P7</b>	
<b>Element</b>	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%
<b>O</b>	49,59	63,38	49,17	62,82	49,24	63,58
<b>Na</b>	0,55	0,49	1,83	1,62	2,57	2,31
<b>Si</b>	49,33	35,92	48,66	35,42	44,26	32,55
<b>Cr</b>	0,53	0,21	0,34	0,13	3,93	1,56
<b>Totals</b>	100		100		100	

### 3.4.1 Pigmentos calcinados a 650°C

El objeto de evaluar la estabilidad colorimétrica de los pigmentos sintetizados por el método sol-gel, se realizaron las medidas colorimétricas en el sistema CIE L\*a\*b\*, cuyos valores obtenidos, se representan en la Tabla 3-3 y los distintos tonos de color desarrollados se muestran en la Figura 3-16.

Se evidencia que todos los pigmento sintetizados presentan tonalidades amarillo, verde, presentando valores colorimétricos muy diferenciados. Los polvos C2 y C4 presentan tonalidades verdosas, esto significa que contenidos bajos de de Silicato de sodio y altos de nitrato de cromo favorecen la tonalidad amarillosa. Y los polvos C1, C3, C5 y C6 presentan tonalidades amarillosas, siendo el polvo C1 el que presentó el tono más intenso. Esto significa que contenidos altos de Silicato de sodio y bajos de nitrato de cromo bajos favorecen la tonalidad amarillosa. Dentro de los valores estudiados del diseño de mezclas.

**Tabla 3-3.** Coordenadas colorimétricas CIE L\*a\*b\* correspondientes a los pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a 650°C.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
X=	80,19	22,90	55,47	54,47	71,67	65,90
Y=	91,78	25,47	63,91	59,23	81,71	75,71
Z=	37,69	8,26	15,75	58,34	53,31	22,04
x=	0,38	0,40	0,41	0,317	0,347	0,403
y=	0,44	0,45	0,473	0,344	0,395	0,463
z=	0,18	0,15	0,117	0,339	0,258	0,135
Lab*=	96,73	57,53	83,92	81,42	92,44	89,72
a*=	-13,00	-5,51	-12,47	-4,21	-11,92	-12,75
b*=	53,26	41,72	66,79	4,76	28,59	64,29
Luv*=	96,73	57,53	83,92	81,42	92,44	89,72
u*=	8,21	11,53	12,27	-3,07	-1,27	11,85
v*=	71,19	47,80	79,00	7,75	42,20	79,30
LCh*=	96,73	57,53	83,92	81,42	92,44	89,72
C*=	54,83	42,09	67,95	6,35	30,97	65,54
h*=	1,81	1,70	1,76	2,30	1,97	1,77
HL*=	8,89	4,68	7,42	7,14	8,39	8,07
Ha*=	-12,88	-4,45	-11,60	-3,95	-11,59	-12,22
Hb*=	11,90	5,47	10,22	7,37	11,04	10,99

**Figura 3-16.** Color tonal desarrollado que presentan los pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a 650°C.

### 3.4.2 Coloración de esmaltes: Pigmentos calcinados a 650°C aplicados dentro del esmalte transparente

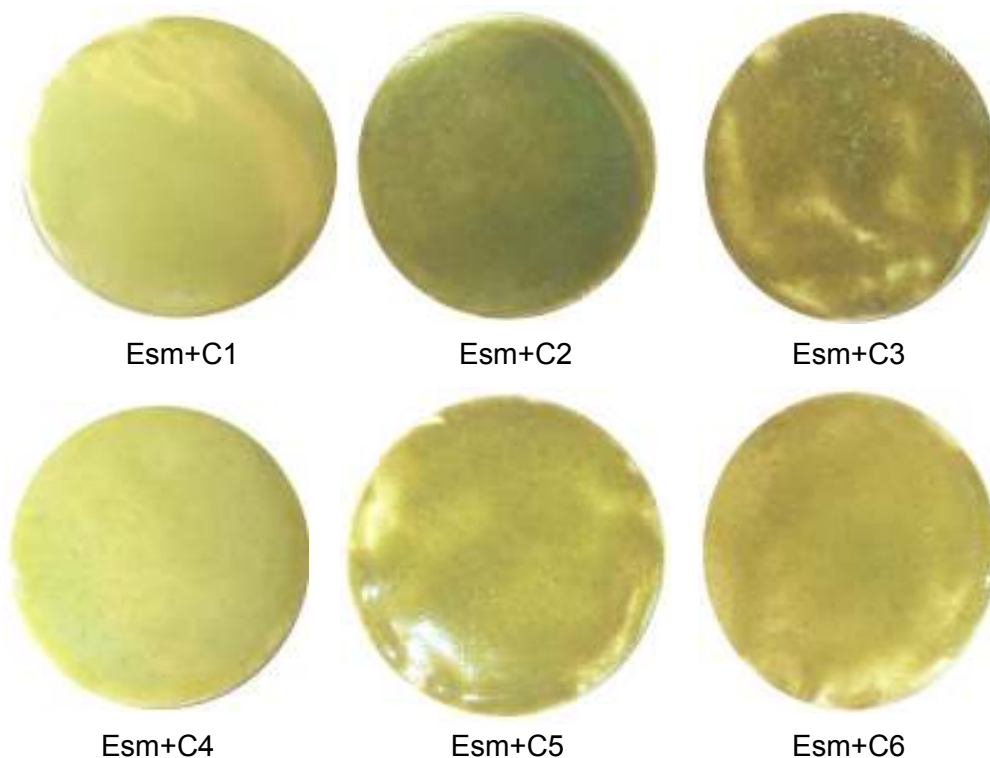
El objeto de evaluar la aplicación dentro de un esmalte transparente de los pigmentos sintetizados por el método sol-gel, es evaluar la estabilidad térmica y tonal, por ello se evidencia la apariencia visual del esmalte, desarrollo de color, se realizaron las medidas colorimétricas en el sistema CIE L\*a\*b\*, cuyos valores obtenidos, se representan en la Tabla 3-4 y los distintos tonos de color desarrollados por la aplicación y quema del esmalte, se muestran en la Figura 3-17.

**Tabla 3-4.** Coordenadas colorimétricas CIE L\*a\*b\* correspondientes a los pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel, calcinados a 650°C y aplicados dentro de un esmalte cerámico transparente, quemado a 1100°C.

	Esm+C1	Esm+C2	Esm+C3	Esm+C4	Esm+C5	Esm+C6
<b>X=</b>	31,16	22,23	21,51	33,02	24,80	27,02
<b>Y=</b>	33,67	24,13	23,06	35,64	26,82	29,33
<b>Z=</b>	27,95	17,40	16,59	32,90	19,77	21,43
<b>x=</b>	0,34	0,35	0,35	0,33	0,35	0,35
<b>y=</b>	0,36	0,38	0,38	0,35	0,38	0,38
<b>z=</b>	0,30	0,27	0,27	0,32	0,28	0,28
<b>Lab*=</b>	64,70	56,22	55,13	66,24	58,80	61,07
<b>a*=</b>	-2,76	-2,96	-1,62	-2,66	-2,62	-3,11
<b>b*=</b>	11,44	15,46	15,32	6,95	15,19	15,99
<b>Luv*=</b>	64,70	56,22	55,13	66,24	58,80	61,07
<b>u*=</b>	2,71	4,33	6,07	0,00	4,75	4,52
<b>v*=</b>	16,15	20,56	20,04	10,20	20,42	21,70
<b>LCh*=</b>	64,70	56,22	55,13	66,24	58,80	61,07
<b>C*=</b>	11,77	15,74	15,41	7,44	15,41	16,29
<b>h*=</b>	1,81	1,76	1,68	1,94	1,74	1,76
<b>HL*=</b>	5,38	4,56	4,46	5,54	4,81	5,02
<b>Ha*=</b>	-2,36	-2,39	-1,30	-2,29	-2,15	-2,59
<b>Hb*=</b>	5,34	4,66	4,20	5,45	4,79	5,12

Se evidencia que todos los esmaltes coloreados presentan tonalidades amarillo-verdoso, presentando valores colorimétricos muy diferenciados. La muestra Esm+C2 presenta tonalidad verdosa. El cambio más significativo se presenta en la muestra Esm+C4, que cambia de color verdoso en el polvo a amarillos en el esmaltado, esto es un indicativo de la no estabilidad térmica del pigmento, lo que se mostró con el DRX. En general, los

esmaltes desarrollan color no homogéneo. Las coordenadas colorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ , que se presentan en la Tabla 3-4, muestra valores de luminancia altos para los puntos experimentales 1 y 4, esto se interpreta como el efecto del sodio en el color. El punto experimental 2, presenta valores  $\sim 15$  para  $b^*$  que corresponde a la tonalidad amarillosa y  $\sim -3$  para  $a^*$ , que corresponden a valores de un verde claro. Los demás presentan tonalidad amarillosa.



**Figura 3-17.** Color tonal desarrollado por el esmalte coloreado con los pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel a  $650^{\circ}\text{C}$  y calcinados a  $1100^{\circ}\text{C}$ .

Los pigmentos cerámicos esmaltados con vidriados transparentes presentan defectos y no desarrollan una coloración estable, por lo que se concluye que los pigmentos sinterizados a  $650^{\circ}\text{C}$  no son estables térmicamente, esto se explica porque no se tiene una estructura térmicamente estable desarrollada como se mostro con los análisis de DRX a  $650^{\circ}\text{C}$ , esto se aprecia en la Figura 3-17.

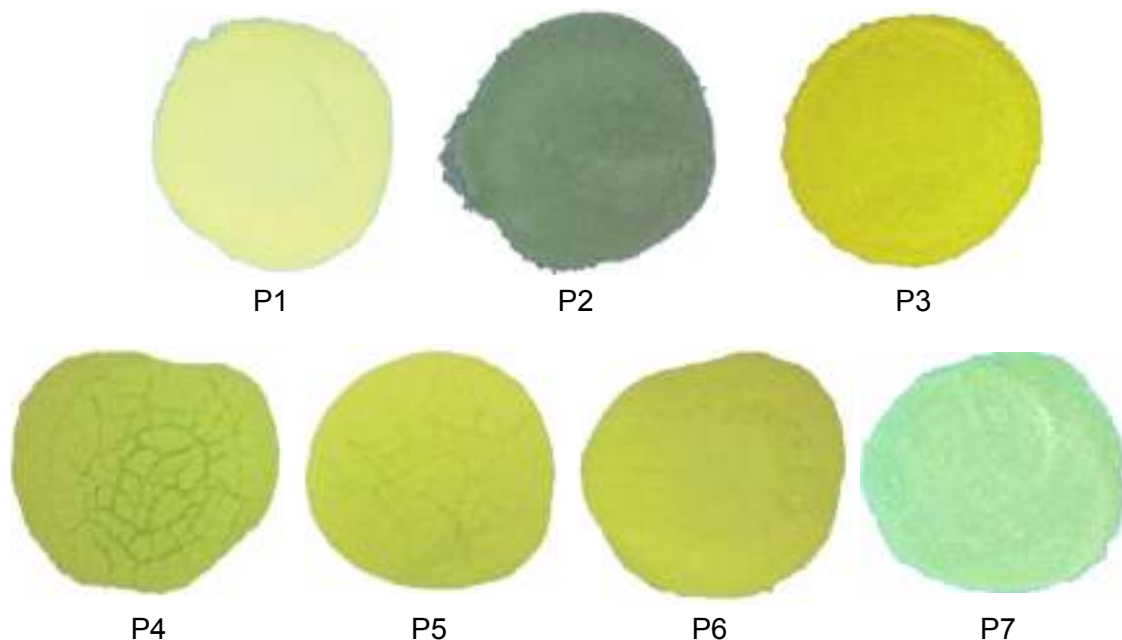
### 3.4.3 Pigmentos calcinados a 850°C

El objeto de evaluar la estabilidad colorimétrica de los pigmentos sintetizados por el método sol-gel, se realizaron las medidas colorimétricas en el sistema CIE L\*a\*b\*, cuyos valores obtenidos, se representan en la Tabla 3-5 y los distintos tonos de color desarrollados se muestran en la Figura 3-18.

**Tabla 3-5.** Coordenadas colorimétricas CIE L\*a\*b\* correspondientes a los pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a 850°C.

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
<b>X=</b>	81,73	27,20	73,59	77,25	79,69	74,20	37,92
<b>Y=</b>	90,08	32,64	83,79	88,58	90,27	84,68	43,48
<b>Z=</b>	67,30	15,25	21,14	48,38	47,97	26,90	16,70
<b>x=</b>	0,342	0,362	0,412	0,361	0,366	0,399	0,387
<b>y=</b>	0,377	0,435	0,469	0,414	0,414	0,456	0,443
<b>z=</b>	0,281	0,203	0,118	0,226	0,22	0,145	0,17
<b>Lab*=</b>	96,03	63,86	93,36	95,40	96,11	93,75	71,88
<b>a*=</b>	-6,97	-14,45	-11,81	-13,14	-11,33	-12,23	-10,38
<b>b*=</b>	21,98	33,35	72,20	38,74	40,39	63,13	43,96
<b>Luv*=</b>	96,03	63,86	93,36	95,40	96,11	93,75	71,88
<b>u*=</b>	2,74	-3,62	16,27	1,77	5,30	12,76	6,63
<b>v*=</b>	32,93	43,73	86,78	55,13	56,78	79,54	55,27
<b>LCh*=</b>	96,03	63,86	93,36	95,40	96,11	93,75	71,88
<b>C*=</b>	23,06	36,35	73,16	40,91	41,95	64,30	45,17
<b>h*=</b>	1,88	1,98	1,73	1,90	1,84	1,76	1,80
<b>HL*=</b>	8,81	5,30	8,49	8,73	8,82	8,54	6,12
<b>Ha*=</b>	-6,97	-11,87	-11,55	-12,94	-11,23	-11,97	-9,08
<b>Hb*=</b>	9,81	8,53	11,11	11,79	11,27	11,29	8,26

Se evidencia que todos los pigmento sintetizados presentan tonalidades amarilla y verde, mucho más definidas, esto se debe al mayor tratamiento térmico (850°C), de estructura estable, presentando valores colorimétricos muy diferenciados. Los polvos P2,P4 y P7, presentan tonalidades verdosas, esto significa que contenidos bajos de Silicato de sodio y altos de nitrato de cromo bajos favorecen la tonalidad verdosa. Y los polvos P1, P3 presentan tonalidades amarillosas, siendo P3 elmás intenso. Esto significa que contenidos altos de Silicato de sodio y bajos de nitrato de cromo bajos favorecen la tonalidad amarillosa. Los polvos P5 y P6, presentan tonalidades amarillo-verdoso,



**Figura 3-18.** Color tonal desarrollado que presentan los pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a 850°C.

#### **3.4.4 Coloración de esmaltes: Pigmentos calcinados a 850°C aplicados dentro del esmalte transparente**

El objeto de evaluar la aplicación dentro de un esmalte transparente de los pigmentos sintetizados por el método sol-gel, es evaluar la estabilidad térmica y tonal, por ello se evidencia la apariencia visual del esmalte, desarrollo de color, se realizaron las medidas colorimétricas en el sistema CIE  $L^*a^*b^*$ , cuyos valores obtenidos, se representan en la Tabla 3-6 y los distintos tonos de color desarrollados por la aplicación y quema del esmalte, se muestran en la Figura 3-19.

Se evidencia que todos los pigmentos sintetizados presentan tonalidades amarilla y verde, mucho más definidas, esto se debe al mayor tratamiento térmico (850°C), de estructura estable, presentando valores colorimétricos muy diferenciados. Los polvos P2, P4 y P7, presentan tonalidades verdosas, esto significa que contenidos bajos de Silicato de sodio y altos de nitrato de cromo bajos favorecen la tonalidad verdosa. Y los polvos P1, P3 presentan tonalidades amarillosas, siendo P3 el más intenso. Esto significa que

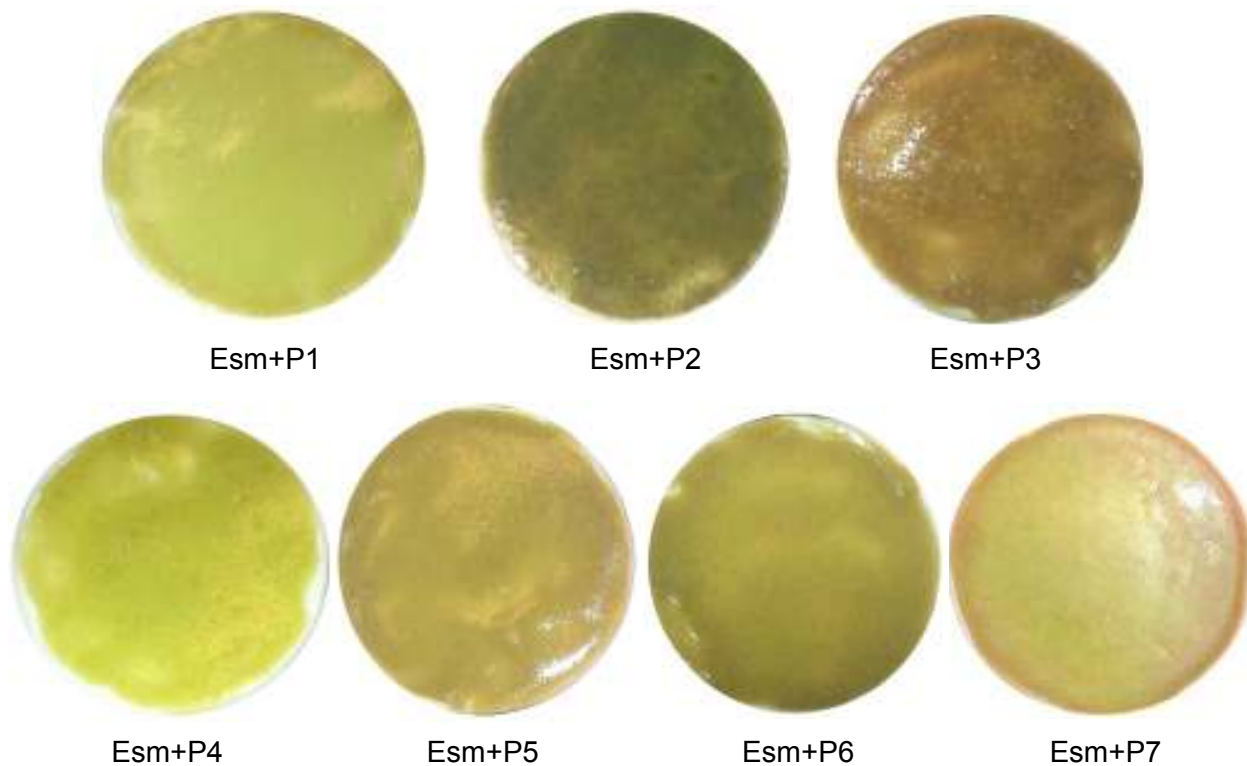
contenidos altos de de Silicato de sodio y bajos de nitrato de cromo bajos favorecen la tonalidad amarillosa. Los polvos P5 y P6, presentan tonalidades amarillo-verdoso,

**Tabla 3-6.** Coordenadas colorimétricas CIE L\*a\*b\* correspondientes a los pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel, calcinados a 850°C y aplicados dentro de un esmalte cerámico transparente, quemado a 1100°C.

	Esm+P1	Esm+P2	Esm+P3	Esm+P4	Esm+P5	Esm+P6	Esm+P7
<b>X=</b>	37,46	23,34	23,38	27,28	23,16	30,65	36,26
<b>Y=</b>	40,77	25,72	25,30	30,06	25,16	32,68	38,95
<b>Z=</b>	30,60	17,89	17,54	20,21	17,94	21,34	26,65
<b>x=</b>	0,34	0,35	0,35	0,35	0,35	0,36	0,36
<b>y=</b>	0,38	0,38	0,38	0,39	0,38	0,39	0,38
<b>z=</b>	0,28	0,27	0,27	0,26	0,27	0,25	0,26
<b>Lab*=</b>	70,01	57,77	57,36	61,70	57,23	63,90	68,71
<b>a*=</b>	-3,83	-4,56	-2,66	-4,80	-3,04	-1,22	-2,19
<b>b*=</b>	16,67	17,14	17,14	19,35	16,08	21,03	20,36
<b>Luv*=</b>	70,01	57,77	57,36	61,70	57,23	63,90	68,71
<b>u*=</b>	4,07	2,99	5,60	3,82	4,56	9,81	8,28
<b>v*=</b>	23,47	23,01	22,63	26,14	21,42	27,70	27,64
<b>LCh*=</b>	70,01	57,77	57,36	61,70	57,23	63,90	68,71
<b>C*=</b>	17,11	17,73	17,35	19,94	16,37	21,07	20,48
<b>h*=</b>	1,80	1,83	1,73	1,81	1,76	1,63	1,68
<b>HL*=</b>	5,92	4,71	4,67	5,09	4,65	5,30	5,79
<b>Ha*=</b>	-3,37	-3,70	-2,17	-4,00	-2,47	-1,04	-1,92
<b>Hb*=</b>	6,14	5,23	4,67	5,65	4,77	4,82	5,54

Los pigmentos cerámicos esmaltados con vidriados transparentes no presentan defectos y desarrollan una coloración más estable, por lo que se concluye que los pigmentos sinterizados a 850°C son estables térmicamente, esto se explica por logran desarrollar estructura cristalina que es térmicamente estable como se mostró con los análisis de DRX a 850°C. Se evidencian algunas burbujas en la muestra Esm+4, que posiblemente son a causa de un contenido de sodio alto, que en los esmalte cerámicos favorecen la fundencia provocando el defecto cerámico de “hervido” o “pinchado”.





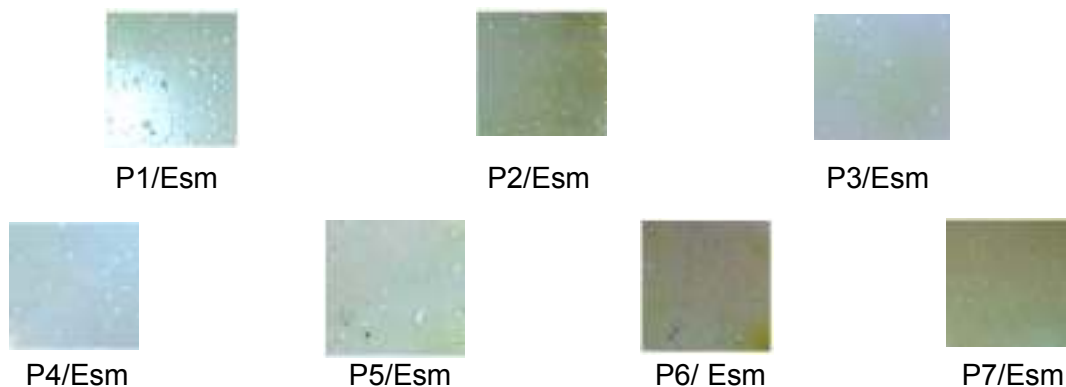
**Figura 3-19.** Color tonal desarrollado por el esmalte coloreado con los pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel a 850°C y calcinados a 1100°C.

### **3.4.5 Decoración de esmalte y/o vidriados: Pigmentos calcinados a 850°C aplicados sobre esmalte transparente frito**

El objeto de evaluar la aplicación sobre un esmalte transparente frito con los pigmentos sintetizados por el método sol-gel, es evaluar la estabilidad térmica y tonal, por ello se evidencia la apariencia visual de la decoración, desarrollo de color, se realizaron las medidas colorimétricas en el sistema CIE  $L^*a^*b^*$ , cuyos valores obtenidos, se representan en la Tabla 3-7 y los distintos tonos de color desarrollados por la aplicación y quema del esmalte, se muestran en la Figura 3-20. Se evidencia que todos los pigmento sintetizados presentan tonalidades amarilloso- verdoso, presentando valores colorimétricos similares entre si. Se distinguen variaciones en la coordenada  $a^*$  ver Tabla 3-7, que se representa la variación tonal verde. Se conserva la tonalidad del polvo mas no presenta una pigmentación fuerte.

**Tabla 3-7.** Coordenadas colorimétricas CIE L\*a\*b\* correspondientes a los pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel, calcinados a 850°C y aplicados sobre un esmalte cerámico transparente, quemado a 850°C.

	P1 / Esm	P2 / Esm	P3 / Esm	P4 / Esm	P5 / Esm	P6 / Esm	P7 / Esm
<b>X=</b>	38,15	39,07	44,42	46,63	42,19	40,13	38,75
<b>Y=</b>	40,84	41,96	47,41	49,37	45,92	43,16	41,77
<b>Z=</b>	37,49	38,06	44,08	49,78	35,85	36,86	36,87
<b>x=</b>	0,33	0,33	0,33	0,32	0,34	0,33	0,33
<b>y=</b>	0,35	0,35	0,35	0,34	0,37	0,36	0,36
<b>z=</b>	0,32	0,32	0,32	0,34	0,29	0,31	0,31
<b>Lab*=<b></b></b>	70,06	70,84	74,45	75,68	73,49	71,66	70,71
<b>a*=<b></b></b>	-1,80	-2,19	-1,50	-0,46	-3,98	-2,40	-2,66
<b>b*=<b></b></b>	7,54	8,18	7,29	3,26	15,54	11,09	9,44
<b>Luv*=<b></b></b>	70,06	70,84	74,45	75,68	73,49	71,66	70,71
<b>u*=<b></b></b>	1,96	1,77	2,26	1,35	3,31	3,12	1,82
<b>v*=<b></b></b>	10,99	11,96	10,73	4,83	22,29	15,99	13,76
<b>LCh*=<b></b></b>	70,06	70,84	74,45	75,68	73,49	71,66	70,71
<b>C*=<b></b></b>	7,75	8,47	7,45	3,29	16,04	11,35	9,81
<b>h*=<b></b></b>	1,81	1,83	1,77	1,71	1,82	1,78	1,85
<b>HL*=<b></b></b>	5,93	6,01	6,39	6,52	6,29	6,10	6,00
<b>Ha*=<b></b></b>	-1,59	-1,95	-1,37	-0,43	-3,57	-2,14	-2,36
<b>Hb*=<b></b></b>	5,54	5,73	5,85	5,64	6,52	5,87	5,86

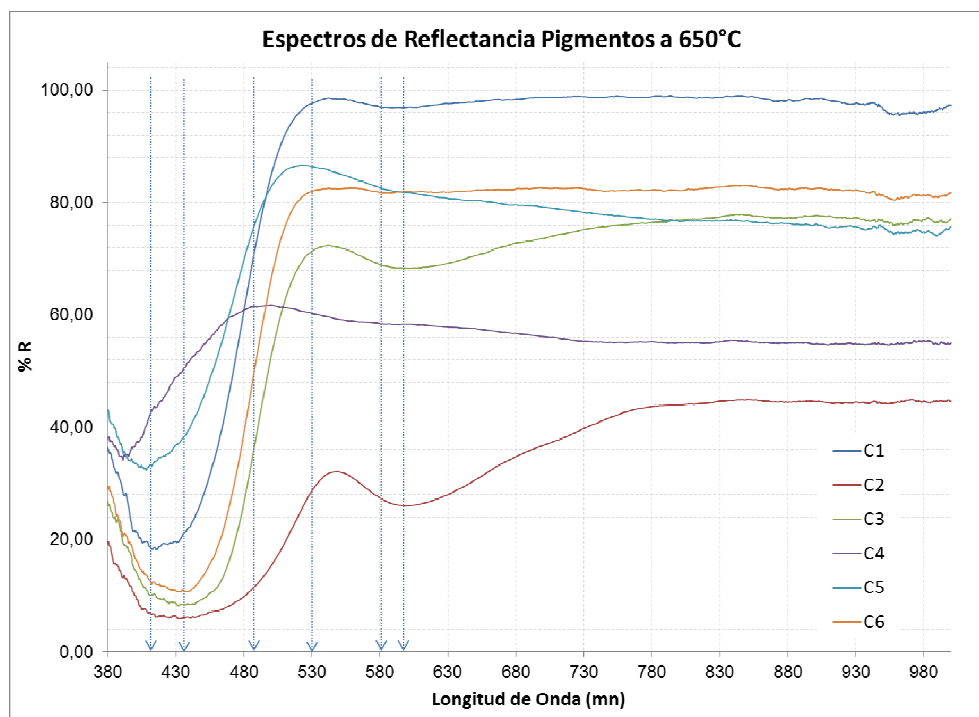


**Figura 3-20.** Color tonal desarrollado por el esmalte coloreado con los pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel a 850°C y calcinados a 1100°C.

## 3.5 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

### 3.5.1 Espectros UV-Vis de Pigmentos calcinados

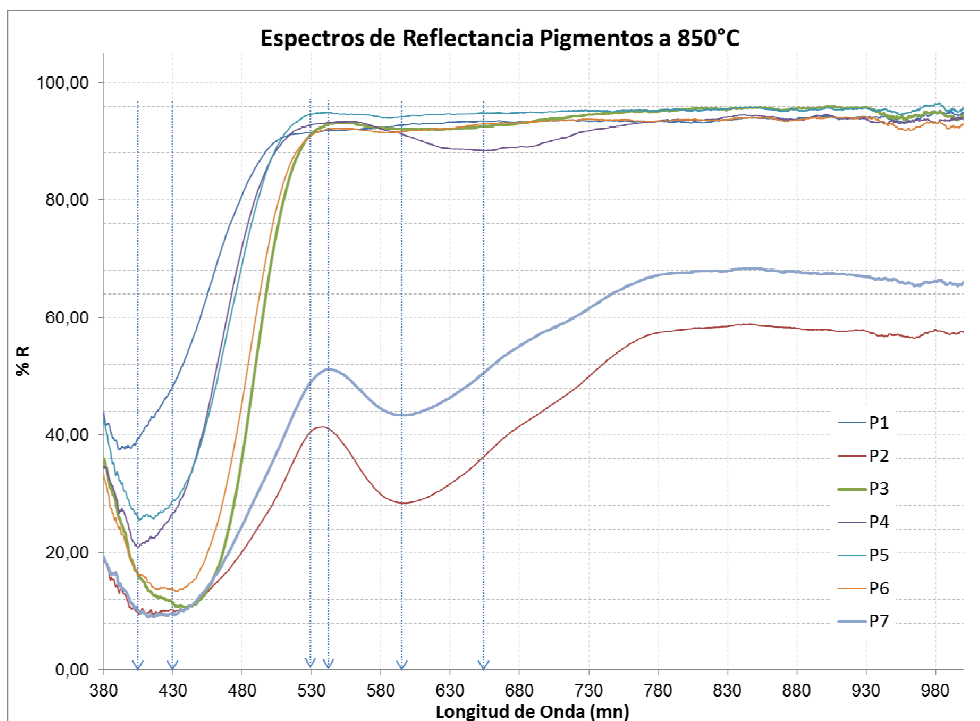
Los espectros de reflexión presentados en la Figura 3-21 y Figura 3-22 se observan transiciones características para todas las muestras. Las bandas a 430 nm y 580 nm para ambas tratamientos térmicos (650°C y 850°C) permanecen invariables, que son características del  $\text{Cr}^{3+}$  octaédrico y la banda a 530 nm corresponde a  $\text{Cr}^{3+}$  octaédrico [8]. Se evidencian distintas intensidades, esto significa que para altas concentraciones de cromo (C2, P2 y P7) presenta las curvas de reflexión más bajas, lo que se asocia con un incremento en el potencial colorante.



**Figura 3-21.** Espectroscopia UV-Vis de pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a temperatura de 650°C.

En los espectros de reflexión (Figura 3-22), se observan transiciones características para todas las muestras. Las bandas a 430 nm y 580 nm para ambos tratamientos térmicos (650°C y 850°C) permanecen invariables, y que son características del  $\text{Cr}^{3+}$  octaédrico y la banda a 530 nm corresponde a  $\text{Cr}^{3+}$  octaédrico [8]. Se evidencian distintas

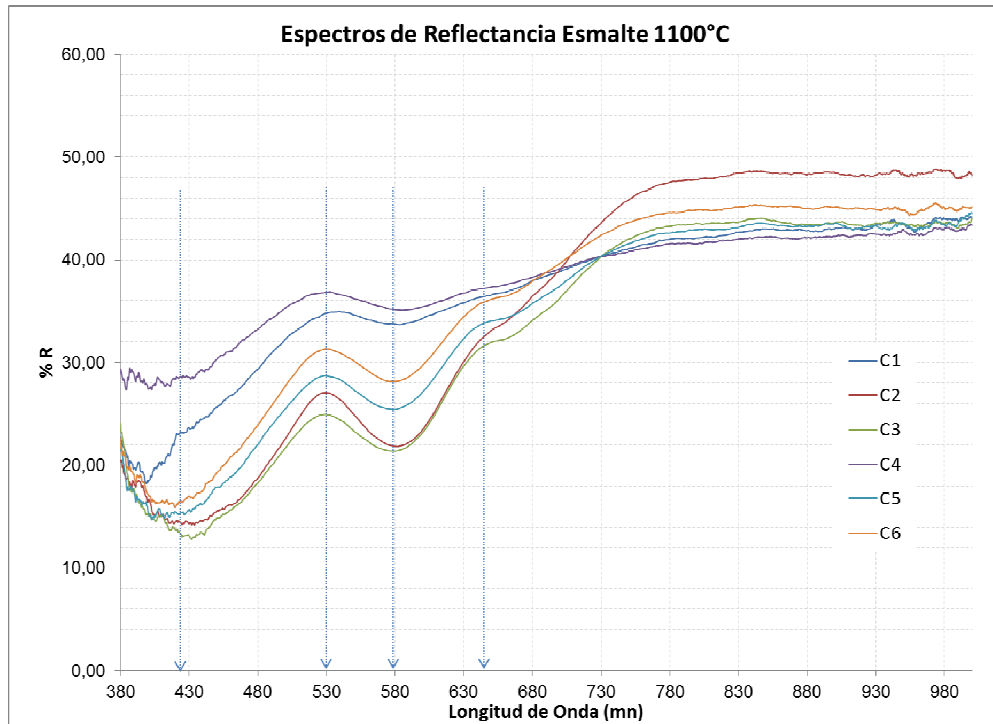
intensidades, esto significa que para altas concentraciones de cromo (C2, P2 y P7) presenta las curvas de reflexión más bajas, lo que se asocia con un incremento en el potencial colorante.



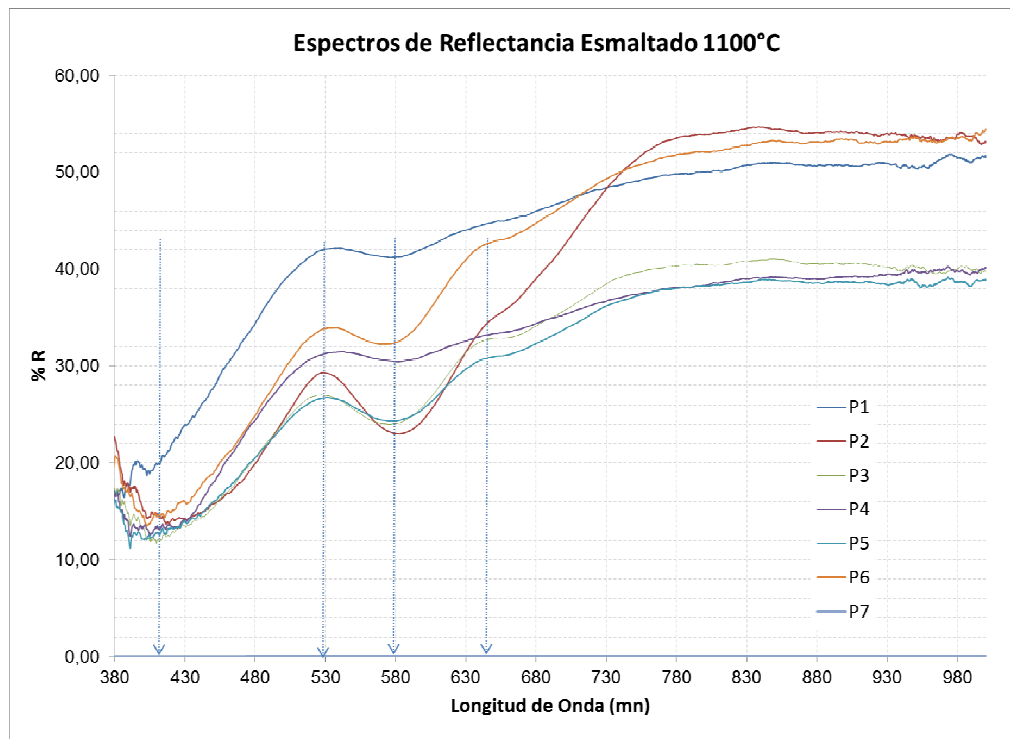
**Figura 3-22.** Espectroscopia UV-Vis de pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a temperatura de 850°C.

### 3.5.2 Espectros UV-Vis de Esmaltes coloreados

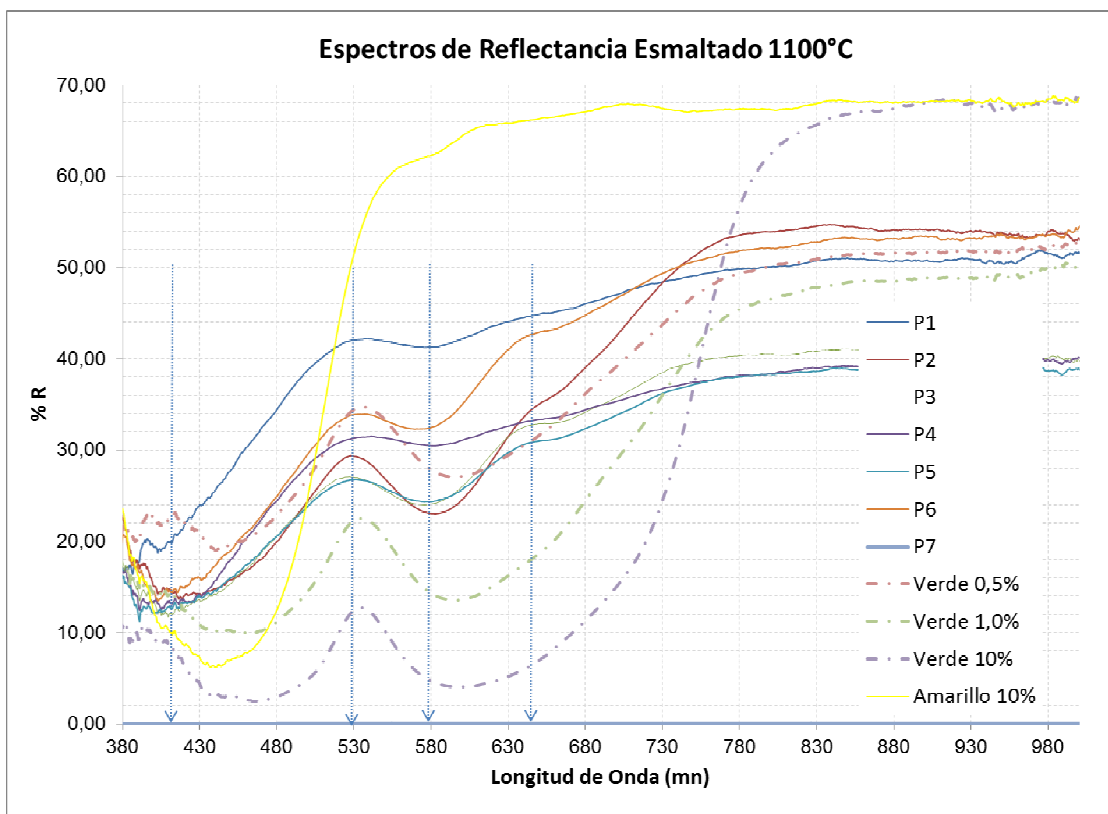
En los espectros de reflexión presentados en la Figura 3-23 y la **Figura 3-24**, se observan transiciones características para todas las muestras. Las bandas a 430 nm, 530 nm y 580 nm para ambos tratamientos térmicos (650°C y 850°C) permanecen invariables, y que son características del  $\text{Cr}^{4+}$  octaédrico. Se observa que los pigmentos P2 y P7, poseen valores de reflectancia más bajos, esto se explica con las concentraciones altas de cromo.



**Figura 3-23.** Espectroscopia UV-Vis de Esmaltes coloreados con pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a 1100°C, con polvos de 650°C.



**Figura 3-24.** Espectroscopia UV-Vis de Esmaltes coloreados con pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a 1100°C, con polvos de 850°C

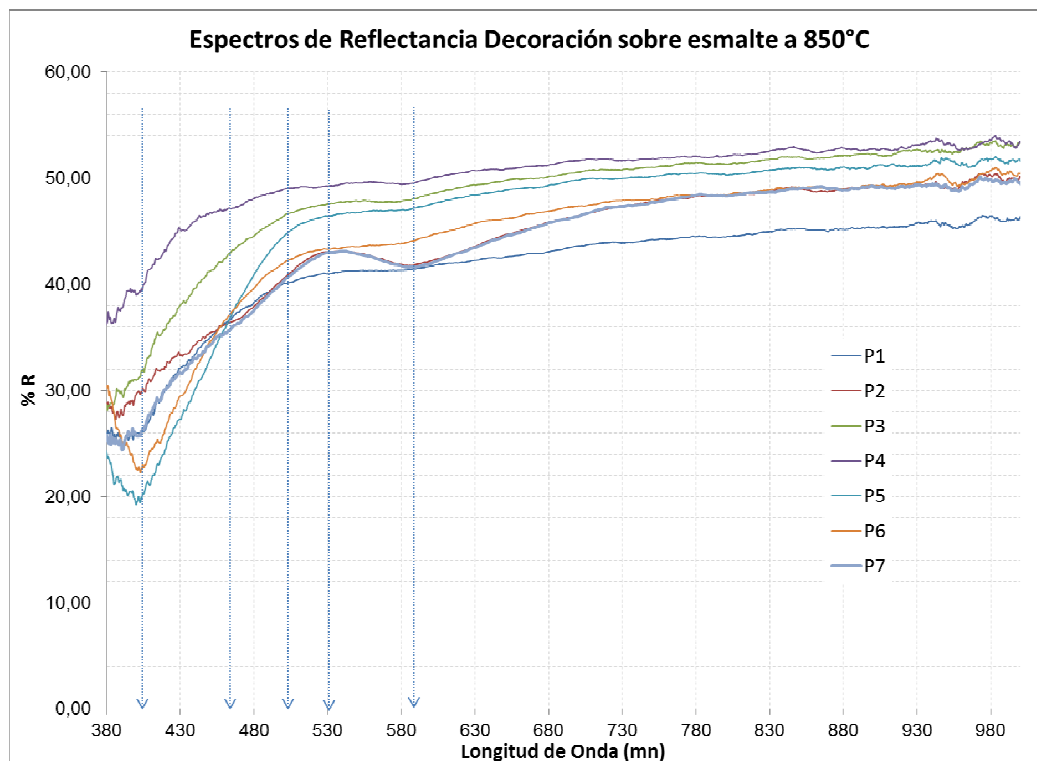


**Figura 3-25.** Espectroscopia UV-Vis de Esmaltes coloreados con pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel de 850°C y comparados con pigmentos comerciales amarillo al 10%, verde al 0,5%, 1% y 10%, calcinados a 1100°C

En la Figura 3-25, se compara esmaltes coloreados desarrollados con los pigmentos sintetizados a 850°C con un pigmento verde comercial, nótese que para alcanzar una tonalidad similar se requiere usar un 0,5% de pigmento comercial contra 10% de pigmento sintetizado dentro de la base de esmalte transparente. Esto quiere decir que si queremos alcanzar un rendimiento similar al de un pigmento comercial se requieren de mayores concentraciones de cromóforo como precursor.

### 3.5.3 Espectros UV-Vis de Decoración de baja temperatura sobre esmalte

En la Figura 3-26, se muestra la reflectancia homogénea, que conserva las transiciones de los polvos calcinados a 850°C, la reflectancia homogénea es debida al espesor de la decoración y al tenue desarrollo de color de la decoración sobre esmalte, (Figura 3-20),



**Figura 3-26.** Espectroscopia UV-Vis de aplicación sobre esmalte, decorado a 850°C con pigmentos sintetizados mediante el método sol-gel y calcinados a una temperatura de 850°C

### 3.6 Modelo colorimétrico y análisis estadístico

En la Tabla 3-8 se presentan las composiciones de las mezclas que fueron preparadas en términos del porcentaje de materias primas independientes, y la Tabla 3-9, presenta los datos experimentales que caracterizan el color de cada una de las mezclas.

A partir del análisis estadístico ANOVA<sup>2</sup>, para las distintas variables de respuestas se seleccionaron los mejores modelos matemáticos que se ajustan para representar las coordenadas colorimétricas como una función de de la concentración de los precursores. El anexo A presenta los distintos análisis de ANOVA para cada una de las coordenadas

<sup>2</sup> El Anexo A, presenta los análisis estadísticos ANOVA y los gráficos de normalidad generados en la selección del modelo, para cada una de las coordenadas colorimétricas estudiadas.

colorimétricas, pruebas de normalidad estadística, modelos matemáticos generados y ecuaciones obtenidas para la selección del mejor modelo estadístico que describe la situación de estudio.

**Tabla 3-8.** Diseño experimental simplex reticular y las coordenadas colorimétricas L, a, b obtenidas durante el experimento como variables de respuesta.

% en peso			
Corrida aleatoria	Sílice Coloidal	Silicato de Sodio	Nitrato de Cromo
P2	86,0%	2,0%	12,0%
P4	86,0%	12,0%	2,0%
P5	86,0%	7,0%	7,0%
P1	96,0%	2,0%	2,0%
P3	76,0%	12,0%	12,0%
P6	86,0%	7,0%	7,0%
P7	87,3%	1,8%	10,9%

**Tabla 3-9.** Diseño experimental simplex reticular y las coordenadas colorimétricas L, a, b obtenidas durante el experimento como variables de respuesta.

Respuestas								
Corrida	X	Y	Z	Lab*	a*	b*	C*	h*
P2	27,20	32,64	15,25	63,86	-14,45	33,35	36,35	1,98
P4	77,25	88,58	48,38	95,40	-13,14	38,74	40,91	1,90
P5	79,69	90,27	47,97	96,11	-11,33	40,39	41,95	1,84
P1	81,73	90,08	67,30	96,03	-6,97	21,98	23,06	1,88
P3	73,59	83,79	21,14	93,36	-11,81	72,20	73,16	1,73
P6	74,20	84,68	26,90	93,75	-12,23	63,13	64,30	1,76
P7	37,92	43,48	16,70	71,88	-10,38	43,96	45,17	1,80



Las ecuaciones que modelan las coordenadas colorimétricas en función de los precursores son:

$$L^* = 96,0*A + 2026*B - 4952*C - 2321*A*B + 5426*A*C + 6117*B*C \quad (31)$$

$$a^* = -4*A + 2297*B - 2413*C - 2767*A*B + 2694*A*C + 807*A*C \quad (32)$$

$$b^* = 10,6*A + 272,53*B + 246,79*C \quad (33)$$

donde A, B y C, denotan la concentración en porcentaje de los precursores, Sílice coloidal, Silicato de Sodio y Nitrato de Cromo, respectivamente.

A cada una de estas ecuaciones, se asocia un gráfico de contornos, el cual representa la variable respuesta estudiada en función de la concentración de los precursores. La Figura 3-27, muestra el gráfico de contornos de la coordenada colorimétrica  $L_{ab}^*$ , aquí se observa que a mayores concentraciones de silicato de sodio y menores de nitrato de cromo presentan coloraciones con mayor valor de la coordenada L o mas blancuzcas. La Figura 3-28, muestra el gráfico de contornos de la coordenada colorimétrica  $a^*$ , aquí se observa que a menores concentraciones de silicato de sodio y mayores de nitrato de cromo se presentan coloraciones verdosas. La Figura 3-29, muestra el gráfico de contornos de la coordenada colorimétrica  $b^*$ , aquí se observa que a mayores concentraciones de silicato de sodio e intermedias de nitrato de cromo presenta coloraciones amarillosas.

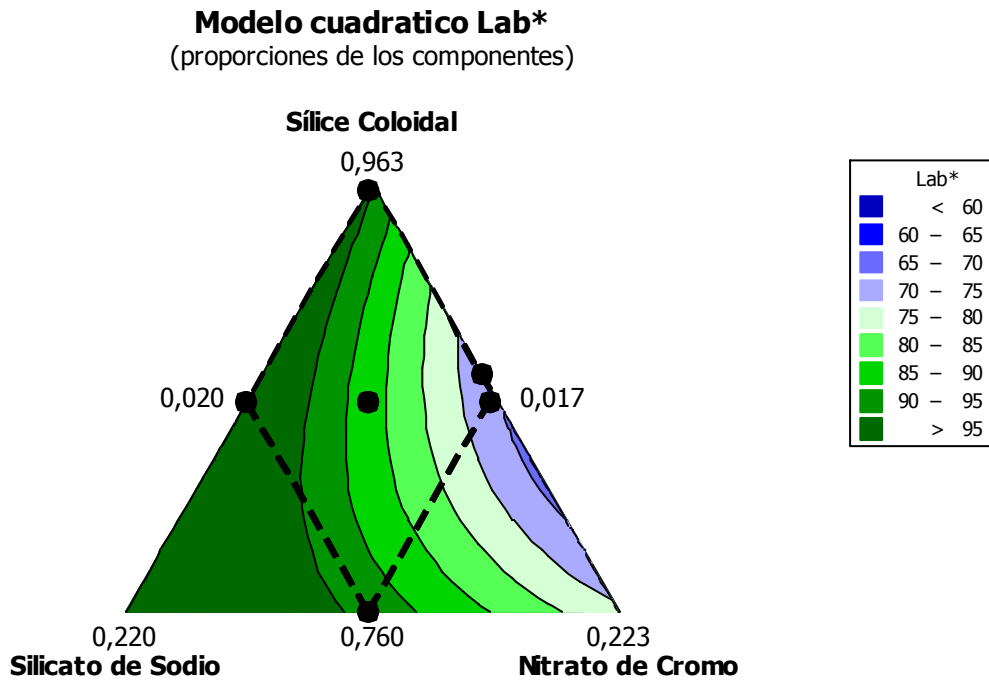


Figura 3-27. Gráfica de contorno de mezcla para  $L_{ab}^*$ . Este diagrama se realizó en el Software, *Minitab16*.

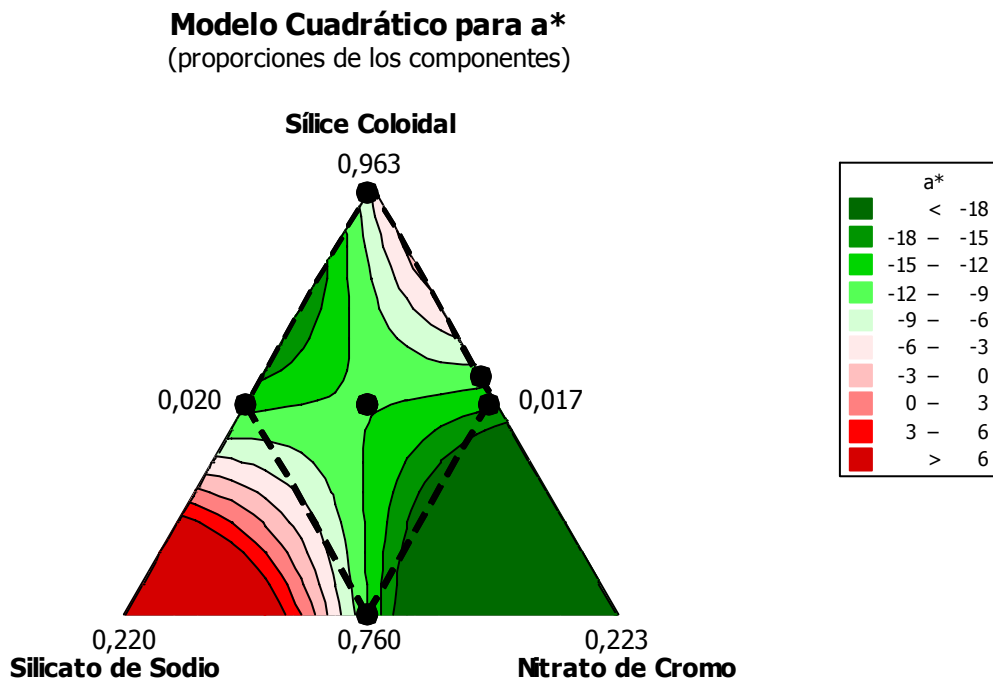
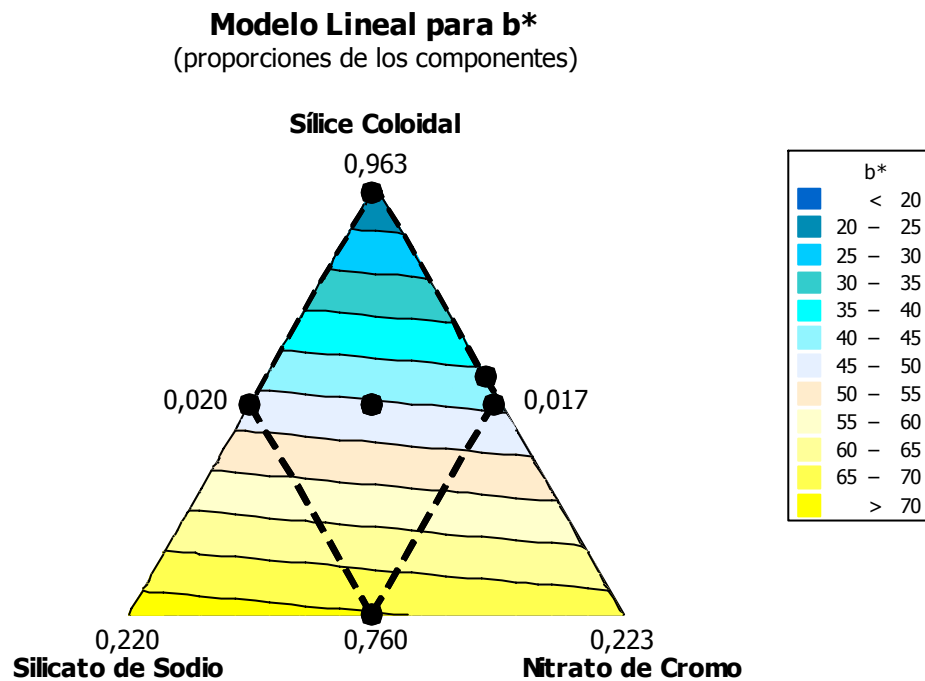


Figura 3-28. Gráfica de contorno de mezcla para  $a^*$ . Este diagrama se realizó en el Software, *Minitab16*.

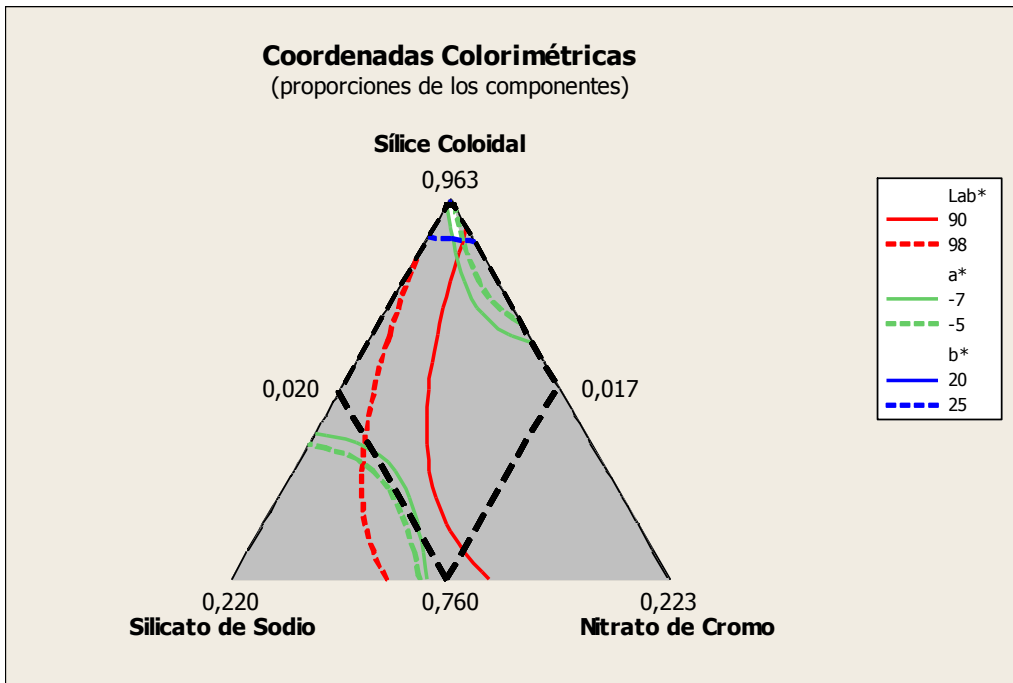


**Figura 3-29.** Gráfica de contorno de mezcla para  $b^*$ . Este diagrama se realizó en el Software, *Minitab16*.

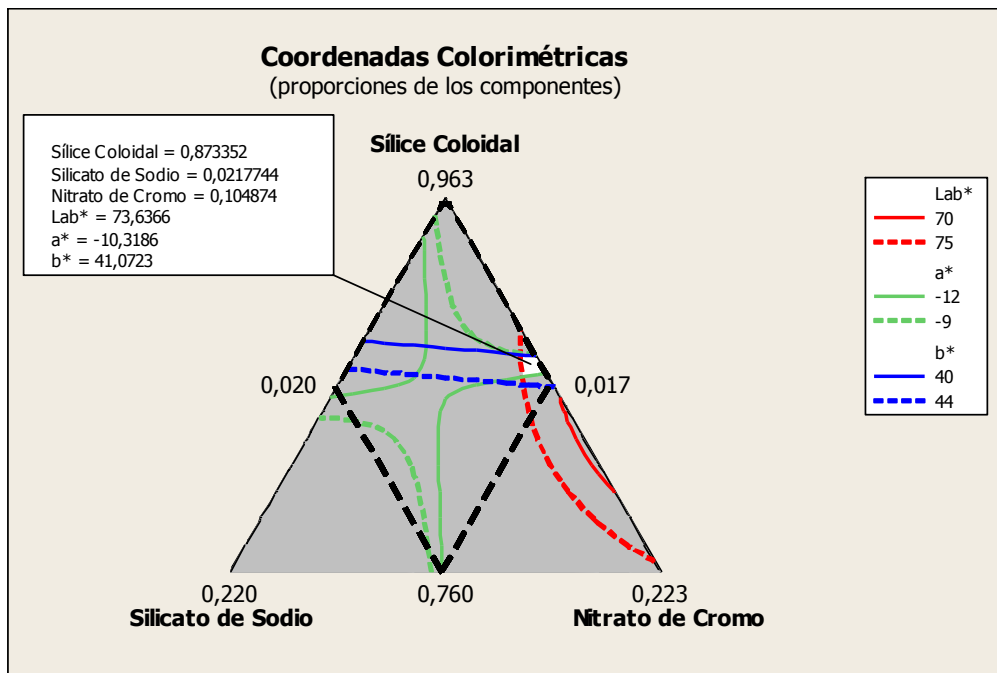
A continuación se describen dos ejemplos de aplicación de la metodología empleada para el desarrollo de nuevos pigmentos cerámicos en base al color requerido.

Si se desea hallar un pigmento amarillo de coordenadas  $L^*=94, a^*=-6,72$  y  $b^*=22,5$ , aplicando la resolución de ecuaciones para estos valores en función de la concentración, resolviendo en el software *Minitab16*, para los valores requeridos son 95,22% de sílice coloidal, 2,26% de silicato de sodio y 2,55% de nitrato de cromo. Estos son los valores requeridos para encontrar un pigmento amarillo. Como se observa en la Figura 3-30, se superponen todas las variables estudiadas de color en el diseño y calcula la proporción requerida para encontrar el color deseado, siempre que se encuentre en el área estudiada.

Para el segundo ejemplo, se desea obtener una coloración verdosa, cuyos valores estén entre 70 y 75 para la coordenada  $L^*$ , -12 y -9 para la coordenada  $a^*$ , y 40 y 44 para la coordenada  $b^*$ , en esta región se pueden encontrar múltiples soluciones, una de ellas se muestra en la Figura 3-31.



**Figura 3-30.** Gráfica de contorno de mezcla para Lab\*. Este diagrama se realizó en el Software, *Minitab16*.



**Figura 3-31.** Gráfica de contorno de mezcla para Lab\*. Este diagrama se realizó en el Software, *Minitab16*.

## 4. Conclusiones y recomendaciones

### 4.1 Conclusiones

A partir de la técnica sol-gel se estableció un método de síntesis a base de precursores nitrato de cromo, que aporta el ión cromóforo cromo, silicato de sodio, como ión sodio e fundente cerámico y sílice coloidal como matriz de  $\text{SiO}_2$ , con estos se obtuvo grupo de pigmentos cerámicos de estructura cristalina estable térmicamente del tipo  $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$  para aplicación industrial. En general, el proceso sol-gel de tipo coloidal permite la síntesis de pigmentos cerámicos de bajas temperaturas ( $<1000^\circ\text{C}$ ), a partir de la mezcla homogénea de multicomponentes moleculares llamados precursores.

Los pigmentos sintetizados a escala de laboratorio presentan tonalidades amarillas, y verdes, con valores colorimétricos muy diferenciados. Los polvos C2 y C4 presentan tonalidades verdosas, esto significa que contenidos bajos de Silicato de sodio y altos de nitrato de cromo favorecen la tonalidad amarillosa. Y los polvos C1, C3, C5 y C6 presentan tonalidades amarillosas. Esto significa que contenidos altos de Silicato de sodio y bajos de nitrato de cromo favorecen la tonalidad amarillosa. Dentro de los valores de mezcla estudiados.

Los pigmento sintetizados presentan tonos amarillos y verdes, mucho más definidas, esto se debe al mayor tratamiento térmico ( $850^\circ\text{C}$ ), de estructura estable, de valores colorimétricos muy diferenciados. Los polvos P2, P4 y P7, tienen tonalidades verdosas, esto significa que contenidos bajos de Silicato de sodio y altos de nitrato de cromo favorecen la tonalidad verdosa. Y los polvos P1, P3 tienen tonalidades amarillosas, siendo P3 el más intenso. Esto significa que contenidos altos de Silicato de sodio y bajos de nitrato de cromo favorecen la tonalidad amarillosa. Los polvos P5 y P6, destacan las tonalidades amarillo-verdoso,

Se obtuvieron pigmentos de tonalidad amarillosa intensa para la calcinación a 850°C, concentraciones de mayor cantidad de sodio, que gobierna este tipo de coloración para mezclas de Na-Cr-Si.

La estabilidad térmica de los pigmentos obtenidos a 850°C es mayor que la obtenida a 650°C, la cual se evidencia en el cambio tonal del pigmento y su posterior aplicación sobre el esmalte, en la formación de una fase cristalina estable observada en la difracción de rayos X.

El procesado de todos los pigmentos sintetizados  $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ , con esmaltes transparentes presentaron tonalidades verdes y amarillas poco intensas, y en algunos casos con defectos. Los pigmentos obtenidos son interesantes para industria cerámica empleados como pigmento para decoración sobre esmalte de tercer fuego, mucho más que para la elaboración de esmaltes. Ya que desarrolla tonalidades amarillas diferentes a un pigmento comercial del tipo Pr-Zr-V.

Los espectros de reflectancia UV-Vis permiten describir los fenómenos de desarrollo de color de los pigmentos obtenidos por sol-gel, evidenciando las transiciones que sufre el cromóforo cromo  $\text{Cr}^+$ , según la composición y procesamiento, que luego se modela matemáticamente .

La metodología del diseño estadístico de mezclas, permite crear un área de estudio para cada uno de los componentes, sugiriendo así, un modelo de experimentación más compacto, además, permite analizar y construir un modelo matemático que representa el comportamiento de las coordenadas colorimétricas como una función de la concentración de los precursores de síntesis sol-gel.

## 4.2 Recomendaciones

Como continuación de este trabajo sería interesante, estudiar pigmentos azules cobalto, marrones y negros, bajo la metodología del diseño de mezclas por métodos tradicionales y rutas alternas como Sol-Gel, Pechini, Auto combustión, y Láser, con el fin de predecir el color y la estructura. Esto es una puerta para la fabricación de nuevos pigmentos.

Realizar síntesis de pigmentos cerámicos de estado coloide, que sean sintetizados por la técnica sol-gel, para ser usados en tecnologías nacientes, como lo es la decoración InkJet, en la cual es muy complejo hacer uso de pigmentos tradicionales.

Este trabajo permite extender el modelo matemático para otras variables que no fueron estudiadas, como lo son el tamaño de partícula, el poder cubriente, que influencia el desarrollo de color dentro de los esmaltes cerámicos. Así como establecer un modelo para e interrelacionar las variables obtenidas desde los pigmentos con el desarrollo de color en decoraciones sobre esmalte en tercer fuego.

Por último, se emplear el método de síntesis de sol-gel y estudiar la interacción de cuatro o más precursores, con el objeto de obtener pigmentos estables térmicamente y que proporciones nuevas tonalidades, para aplicaciones *InkJet* o tradicionales.





# ANEXO A: Análisis ANOVA para la selección del Modelo Matemático de las Coordenadas Colorimétricas

## A1. Regresión lineal para mezclas: ANOVA L\*

Coefficientes de regresión estimados para Lab\* (proporciones del componente)

Término	Coefcoef.	T	P	VIF
SíliceColoidal	91,08	9,354	* *	5,767
Silicato de Sodio	246,45	75,082	* *	2,824
Nitrato de Cromo	-88,24	77,528	* *	3,908

S = 8,89994      PRESS = 1537,43  
R-cuad. = 70,79%      R-cuad.(pred.) = 0,00%      R-cuad.(ajustado) = 56,18%

Análisis de varianza para Lab\* (proporciones del componente)

Fuente	GL	SC Sec.	SC Ajust.	MC Ajust.	F	P
Regresión	2	767,81	767,808	383,904	4,85	0,085
Lineal	2	767,81	767,808	383,904	4,85	0,085
Error residual	4	316,84	316,836	79,209		
Falta de ajuste	3	314,04	314,039	104,680	37,43	0,119
Error puro	1	2,80	2,797	2,797		
Total	6	1084,64				

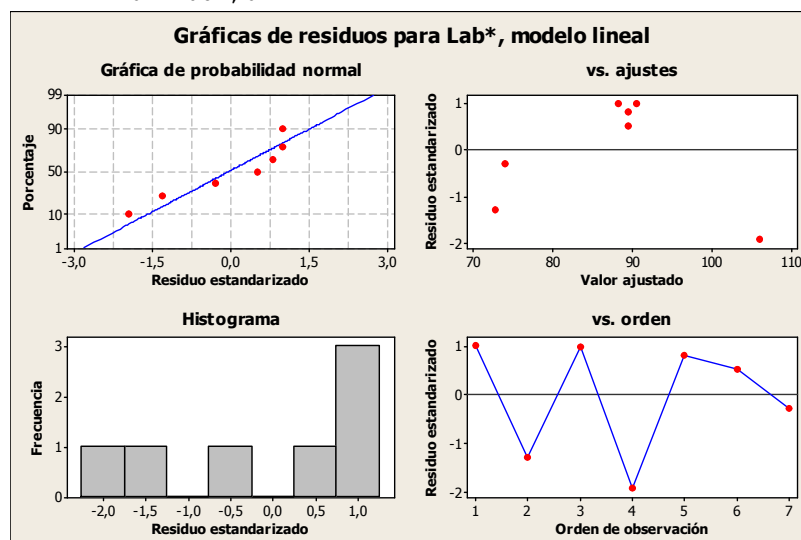


Figura A 1. Gráfico de residuos lineales. Prueba de normalidad I\*

## A2. Regresión cuadrática para mezclas: ANOVA L\*

Coefficientes de regresión estimados para Lab\* (proporciones del componente)

Término	EE del		T	P	VIF
	Coef	coef.			
SíliceColoidal	96	3,07	*	*	17,5
Silicato de Sodio	2026	1547,46	*	*	33974,4
Nitrato de Cromo	-4952	1630,24	*	*	48941,9
SíliceColoidal*Silicato de Sodio	-2321	1799,76	-1,29	0,420	31379,0
SíliceColoidal*Nitrato de Cromo	5426	1881,16	2,88	0,212	45691,5
Silicato de Sodio*Nitrato de Cromo	6117	668,92	9,15	0,069	43,3

S = 1,67231

PRESS = \*

R-cuad. = 99,74% R-cuad.(pred.) = \*% R-cuad.(ajustado) = 98,45%

Análisis de varianza para Lab\* (proporciones del componente)

Fuente	GL	SC Sec.	SC Ajust.	MC Ajust.	F	P
Regresión	5	1081,85	1081,847	216,369	77,37	0,086
Lineal	2	767,81	112,444	56,222	20,10	0,156
Cuadrática	3	314,04	314,039	104,680	37,43	0,119
Sílice C*Silicato	1	77,91	4,651	4,651	1,66	0,420
Sílice C*Nitrato	1	2,23	23,271	23,271	8,32	0,212
Silicato*Nitrato	1	233,89	233,891	233,891	83,63	0,069
Error residual	1	2,80	2,797	2,797		
Total	6	1084,64				

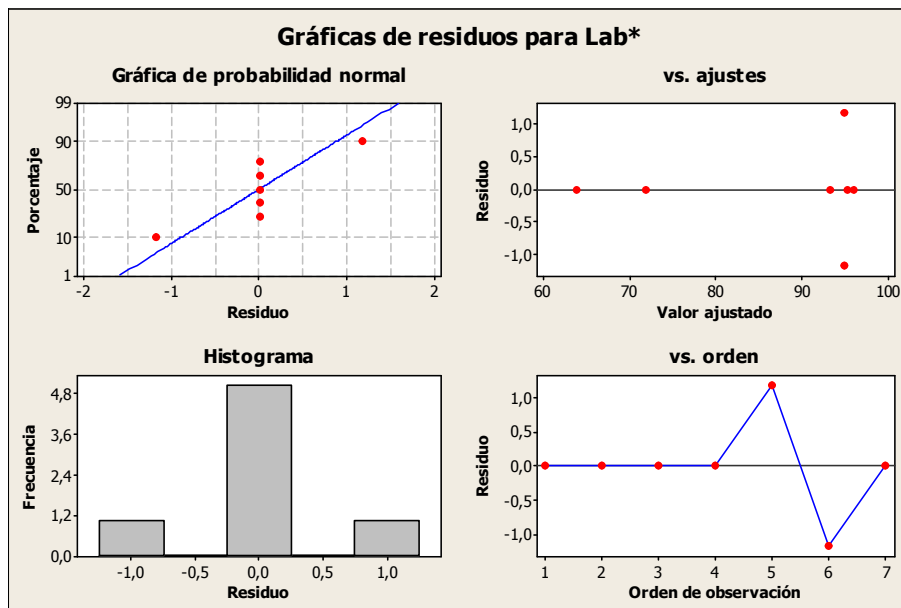


Figura A 2. Gráfico de residuos cuadráticos. Prueba de normalidad L\*

### A3. Regresión lineal para mezclas: ANOVA a\*

Coefficientes de regresión estimados para a\* (proporciones del componente)

Término	Coefcoef.	T	P	VIF
SíliceColoidal	-8,01	2,428	* *	5,767
Silicato de Sodio	-30,86	19,491	* *	2,824
Nitrato de Cromo	-34,89	20,126	* *	3,908

S = 2,31038      PRESS = 119,644  
 R-cuad. = 36,85%      R-cuad.(pred.) = 0,00%      R-cuad.(ajustado) = 5,28%

Análisis de varianza para a\* (proporciones del componente)

Fuente	GL	SC	Sec.	SC Ajust.	MC Ajust.	F	P
Regresión	2	12,4599		12,4599	6,2300	1,17	0,399
Lineal	2	12,4599		12,4599	6,2300	1,17	0,399
Error residual	4	21,3514		21,3514	5,3379		
Falta de ajuste	3	20,9428		20,9428	6,9809	17,08	0,176
Error puro	1	0,4086		0,4086	0,4086		
Total	6	33,8114					

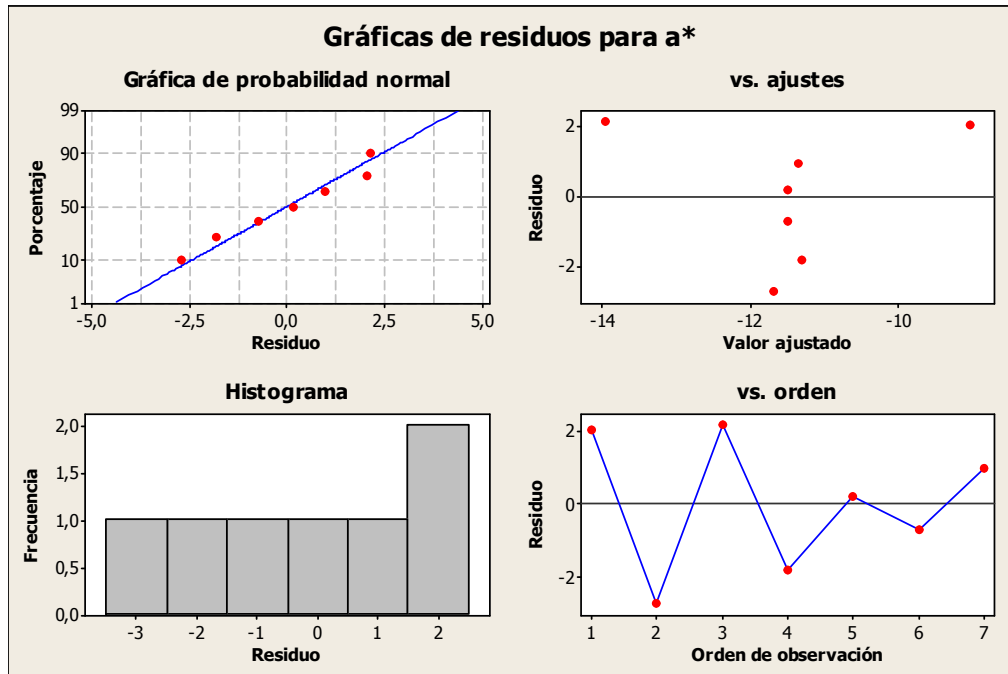


Figura A 3 Gráficos de residuos lineales. Prueba de normalidad a\*

### A4. Regresión cuadrática para mezclas: a\*

Coefficientes de regresión estimados para a\* (proporciones del componente)

Término	Coefcoef.		T	P	VIF
SíliceColoidal	-4	1,172	*	*	17,5
Silicato de Sodio	2297	591,501	*	*	33974,4
Nitrato de Cromo	-2413	623,146	*	*	48941,9
SíliceColoidal*Silicato de Sodio	-2767	687,941	-4,02	0,155	31379,0
SíliceColoidal*Nitrato de Cromo	2694	719,057	3,75	0,166	45691,5
Silicato de Sodio*Nitrato de Cromo	807	255,690	3,16	0,195	43,3

S = 0,639225      PRESS = \*  
 R-cuad. = 98,79%    R-cuad.(pred.) = \*\*    R-cuad.(ajustado) = 92,75%

Análisis de varianza para a\* (proporciones del componente)

Fuente	GL	SC Sec.	SC Ajust.	MC Ajust.	F	P
Regresión	5	33,4028	33,4028	6,68055	16,35	0,185
Lineal	2	12,4599	6,3010	3,15051	7,71	0,247
Cuadrática	3	20,9428	20,9428	6,98095	17,08	0,176
Silíce C*Silicato	1	13,8942	6,6124	6,61240	16,18	0,155
Silíce C*Nitrato	1	2,9783	5,7349	5,73486	14,04	0,166
Silicato*Nitrato	1	4,0703	4,0703	4,07031	9,96	0,195
Error residual	1	0,4086	0,4086	0,40861		
Total	6	33,8114				

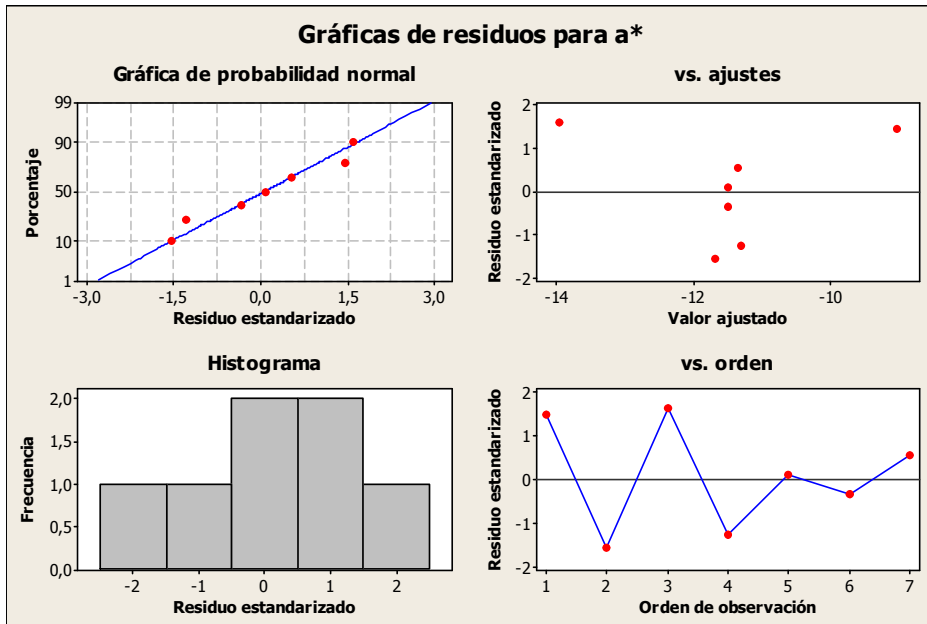


Figura A 4. Gráficos de residuos cuadráticos. Prueba de normalidad a\*

## A5. Regresión lineal para mezclas: ANOVA b\*

Coefficientes de regresión estimados para b\* (proporciones del componente)

Término	Coefcoef.	EE del	T	P	VIF
SíliceColoidal	10,60	12,14	*	*	5,767
Silicato de Sodio	272,53	97,43	*	*	2,824
Nitrato de Cromo	246,79	100,61	*	*	3,908

S = 11,5492      PRESS = 1303,89  
 R-cuad. = 70,28%      R-cuad.(pred.) = 27,36%      R-cuad.(ajustado) = 55,41%

Análisis de varianza para b\* (proporciones del componente)

Fuente	GL	SC Sec.	SC Ajust.	MC Ajust.	F	P
Regresión	2	1261,5	1261,5	630,73	4,73	0,088
Lineal	2	1261,5	1261,5	630,73	4,73	0,088
Error residual	4	533,5	533,5	133,38		
Falta de ajuste	3	275,1	275,1	91,71	0,35	0,808
Error puro	1	258,4	258,4	258,39		
Total	6	1795,0				

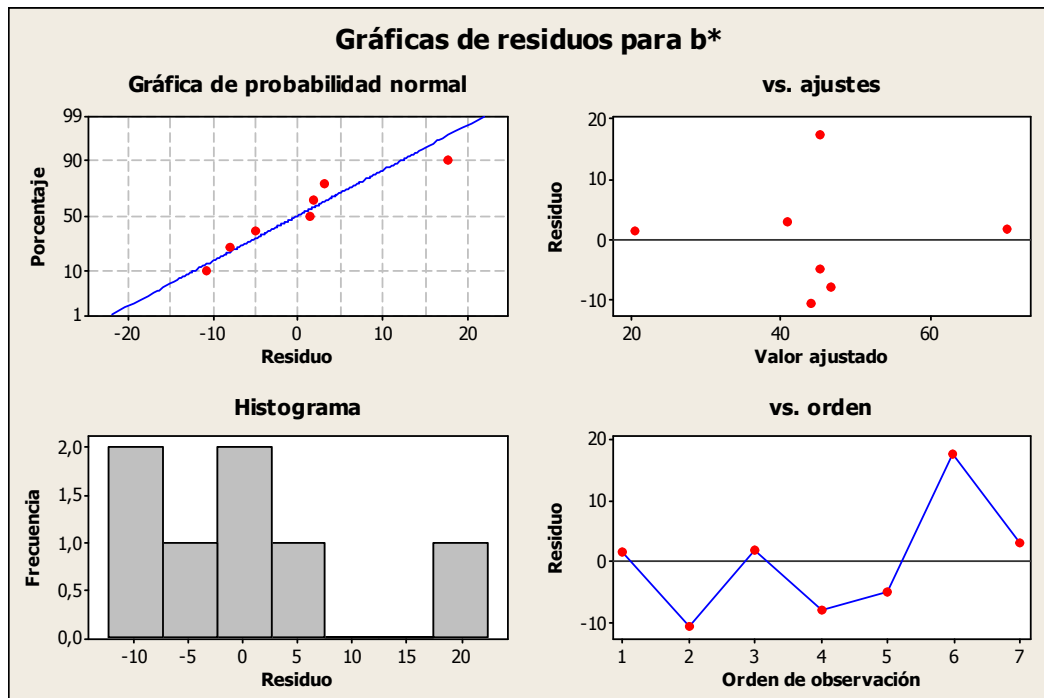


Figura A 5 Gráficos de residuos lineales. Prueba de normalidad b\*

## A6. Regresión cuadrática para mezclas: ANOVAb\*

Coefficientes de regresión estimados para b\* (proporciones del componente)

Término	Coefcoef.		EE del		T	P	VIF
SíliceColoidal	7	29,5	*	*			17,5
Silicato de Sodio	6557	14874,6	*	*			33974,4
Nitrato de Cromo	-9856	15670,3	*	*			48941,9
SíliceColoidal*Silicato de Sodio	-7472	17299,7	-0,43	0,740			31379,0
SíliceColoidal*Nitrato de Cromo	11549	18082,2	0,64	0,638			45691,5
Silicato de Sodio*Nitrato de Cromo	6286	6429,9	0,98	0,507			43,3

S = 16,0747      PRESS = \*  
 R-cuad. = 85,60%    R-cuad.(pred.) = \*%    R-cuad.(ajustado) = 13,63%

Análisis de varianza para b\* (proporciones del componente)

Fuente	GL	SC Sec.	SC Ajust.	MC Ajust.	F	P
Regresión	5	1536,59	1536,594	307,319	1,19	0,599
Lineal	2	1261,45	171,302	85,651	0,33	0,775
Cuadrática	3	275,14	275,140	91,713	0,35	0,808
Sílice C*Silicato	1	9,93	48,203	48,203	0,19	0,740
Sílice C*Nitrato	1	18,24	105,415	105,415	0,41	0,638
Silicato*Nitrato	1	246,96	246,961	246,961	0,96	0,507
Error residual	1	258,39	258,395	258,395		
Total	6	1794,99				

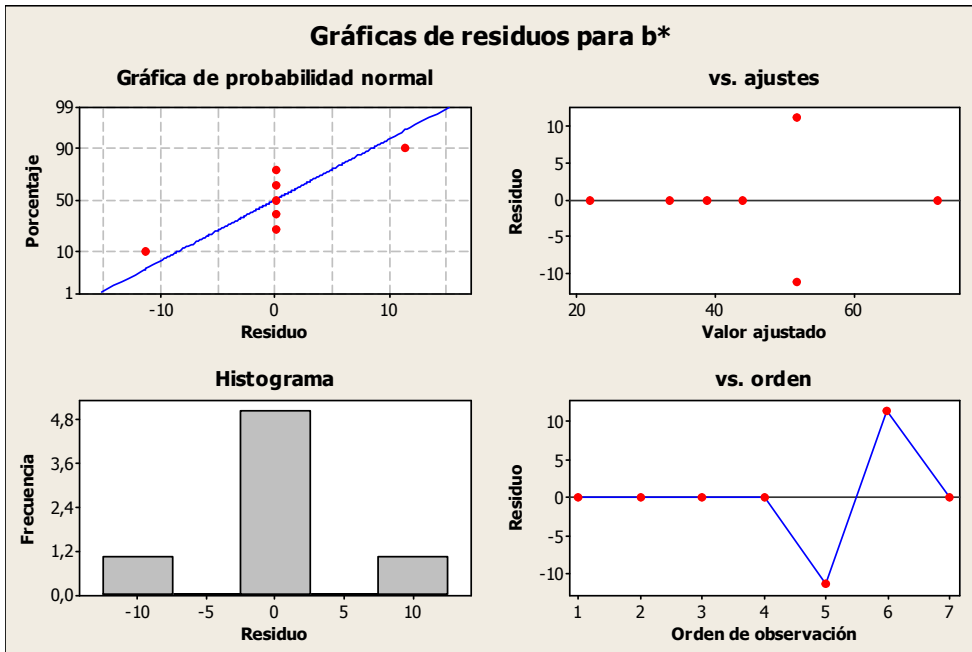


Figura A 6. Gráficos de residuos cuadráticos. Prueba de normalidad b\*

## A7. Regresión lineal para mezclas: ANOVA C\*

Coefficientes de regresión estimados para C\* (proporciones del componente)

Término	Coefcoef.	EE del	T	P	VIF
SíliceColoidal	12,20	11,47	*	*	5,767
Silicato de Sodio	272,19	92,09	*	*	2,824
Nitrato de Cromo	249,85	95,09	*	*	3,908

S = 10,9160      PRESS = 1100,09  
 R-cuad. = 72,51%      R-cuad.(pred.) = 36,54%      R-cuad.(ajustado) = 58,76%

Análisis de varianza para C\* (proporciones del componente)

Fuente	GL	SC Sec.	SC Ajust.	MC Ajust.	F	P
Regresión	2	1257,0	1257,0	628,50	5,27	0,076
Lineal	2	1257,0	1257,0	628,50	5,27	0,076
Error residual	4	476,6	476,6	119,16		
Falta de ajuste	3	226,9	226,9	75,63	0,30	0,833
Error puro	1	249,7	249,7	249,74		
Total	6	1733,6				

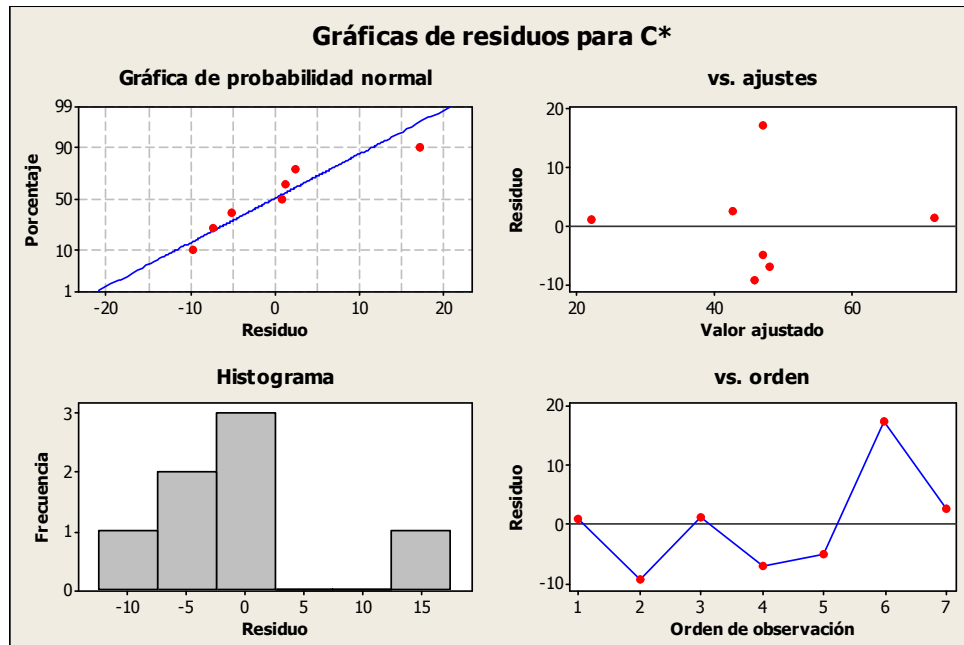


Figura A 7. Gráficos de residuos lineales. Prueba de normalidad C\*

## A8. Regresión cuadrática para mezclas: ANOVA C\*

Coefficientes de regresión estimados para C\* (proporciones del componente)

Término	Coefcoef.		T	P	VIF
SíliceColoidal	8	29,0	*	*	17,5
Silicato de Sodio	5541	14623,3	*	*	33974,4
Nitrato de Cromo	-8646	15405,6	*	*	48941,9
SíliceColoidal*Silicato de Sodio	-6270	17007,5	-0,37	0,775	31379,0
SíliceColoidal*Nitrato de Cromo	10174	17776,8	0,57	0,669	45691,5
Silicato de Sodio*Nitrato de Cromo	5800	6321,3	0,92	0,527	43,3

S = 15,8031

PRESS = \*

R-cuad. = 85,59%

R-cuad.(pred.) = \*%

R-cuad.(ajustado) = 13,57%

Análisis de varianza para C\* (proporciones del componente)

Fuente	GL	SC Sec.	SC Ajust.	MC Ajust.	F	P
Regresión	5	1483,89	1483,887	296,777	1,19	0,599
Lineal	2	1256,99	143,423	71,711	0,29	0,797
Cuadrática	3	226,89	226,895	75,632	0,30	0,833
Sílice C*Silicato	1	4,60	33,946	33,946	0,14	0,775
Sílice C*Nitrato	1	12,06	81,802	81,802	0,33	0,669
Silicato*Nitrato	1	210,24	210,236	210,236	0,84	0,527
Error residual	1	249,74	249,739	249,739		
Total	6	1733,63				

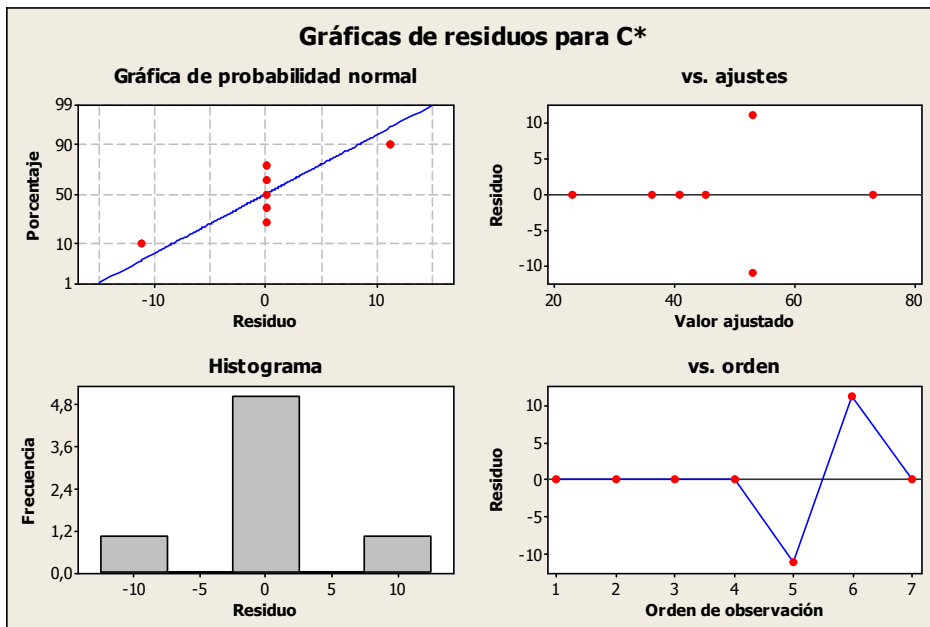


Figura A 8. Gráficos de residuos cuadráticos. Prueba de normalidad C\*



## A9. Regresión lineal para mezclas: ANOVA h\*

Coefficientes de regresión estimados para h\* (proporciones del componente)

Término	Coefcoef.	T	P	VIF
SíliceColoidal	1,935	0,09557	*	5,767
Silicato de Sodio	1,112	0,76713	*	2,824
Nitrato de Cromo	1,387	0,79211	*	3,908

S = 0,0909319      PRESS = 0,118233  
 R-cuad. = 23,58%      R-cuad.(pred.) = 0,00%      R-cuad.(ajustado) = 0,00%

Análisis de varianza para h\* (proporciones del componente)

Fuente	GLSC	Sec.	SC Ajust.	MC Ajust.	F	P
Regresión	2	0,010205	0,010205	0,005103	0,62	0,584
Lineal	2	0,010205	0,010205	0,005103	0,62	0,584
Error residual	4	0,033074	0,033074	0,008269		
Falta de ajuste	3	0,029712	0,029712	0,009904	2,95	0,399
Error puro	1	0,003362	0,003362	0,003362		
Total	6	0,043280				

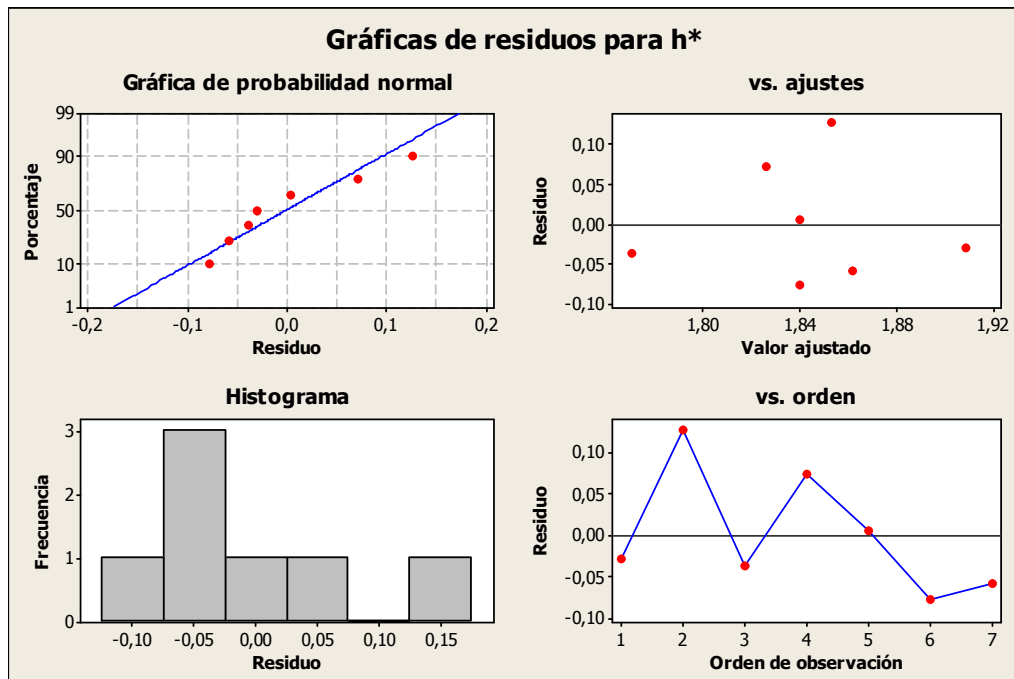


Figura A 9. Gráficos de residuos lineales. Prueba de normalidad h\*

## A10. Regresión cuadrática para mezclas: ANOVA h\*

Coefficientes de regresión estimados para h\* (proporciones del componente)

Término	Coefcoef.		T	P	VIF
SíliceColoidal	1,9	0,1063	*	*	17,5
Silicato de Sodio	-100,5	53,6539	*	*	33974,4
Nitrato de Cromo	130,4	56,5244	*	*	48941,9
SíliceColoidal*Silicato de Sodio	119,9	62,4018	1,92	0,305	31379,0
SíliceColoidal*Nitrato de Cromo	-147,6	65,2242	-2,26	0,265	45691,5
Silicato de Sodio*Nitrato de Cromo	-54,4	23,1931	-2,35	0,257	43,3

S = 0,0579828      PRESS = \*

R-cuad. = 92,23%      R-cuad. (pred.) = \*%      R-cuad. (ajustado) = 53,39%

Análisis de varianza para h\* (proporciones del componente)

Fuente	GL	SC Sec.	SC Ajust.	MC Ajust.	F	P
Regresión	5	0,039918	0,039918	0,007984	2,37	0,455
Lineal	2	0,010205	0,019698	0,009849	2,93	0,382
Cuadrática	3	0,029712	0,029712	0,009904	2,95	0,399
Sílice C*Silicato	1	0,004279	0,012413	0,012413	3,69	0,305
Sílice C*Nitrato	1	0,006938	0,017218	0,017218	5,12	0,265
Silicato*Nitrato	1	0,018496	0,018496	0,018496	5,50	0,257
Error residual	1	0,003362	0,003362	0,003362		
Total	6	0,043280				

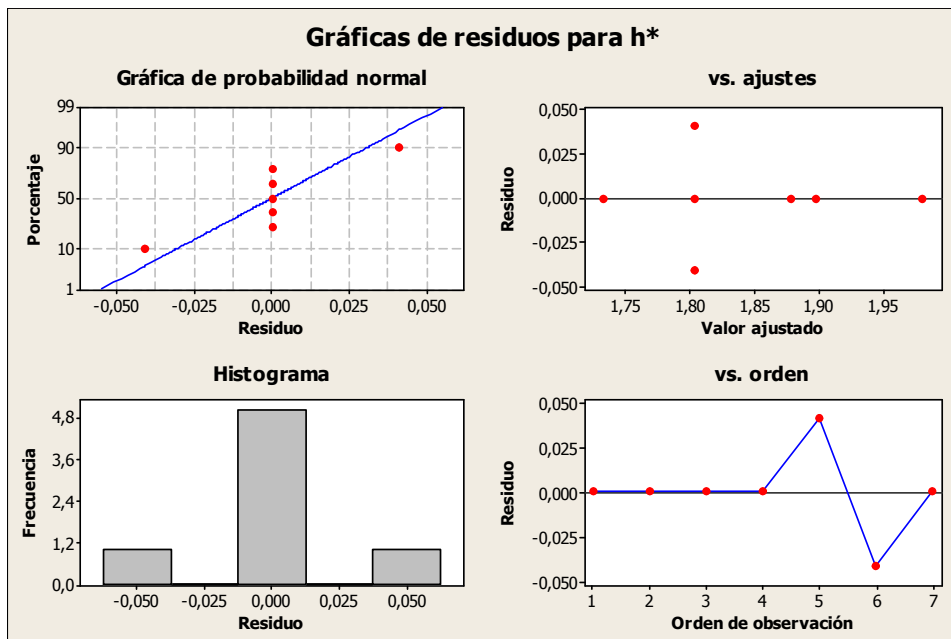


Figura A 10. Gráficos de residuos cuadráticos. Prueba de normalidad h\*

## ANEXO B: Diagramas de Síntesis de Kosmochlor

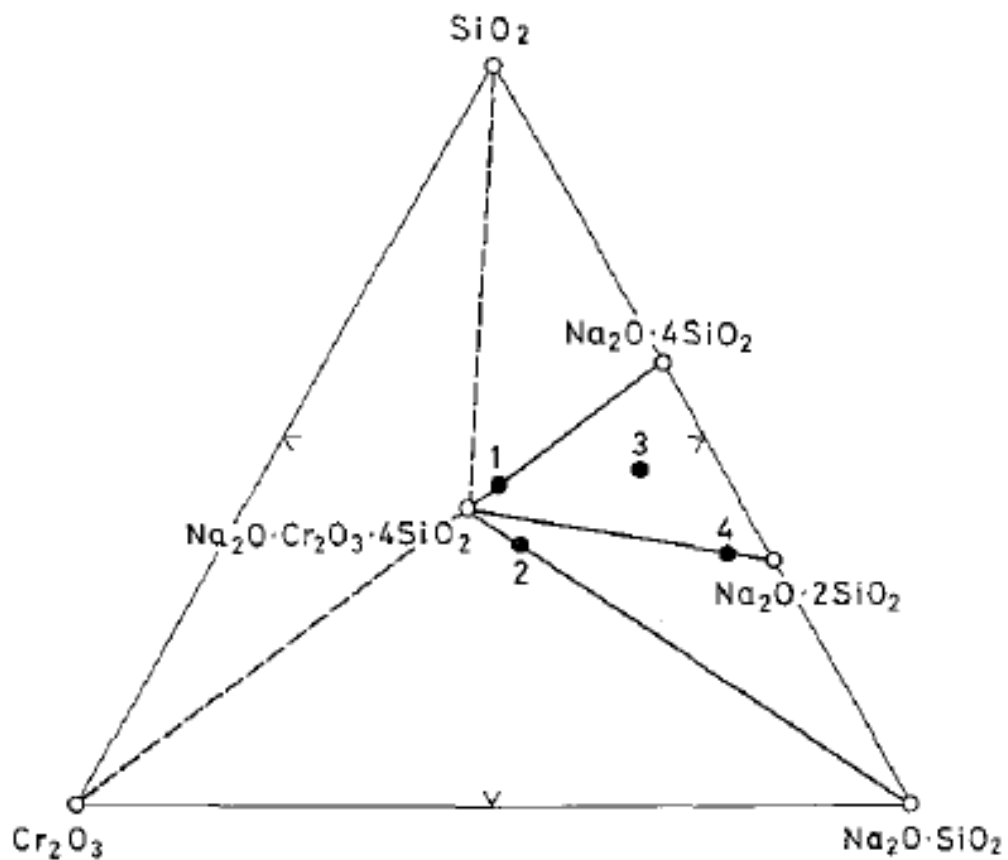


Figura B 1. Composición de las mezclas usadas para la Síntesis de Kosmochlor en el sistema  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [46]. Los puntos en el diagrama corresponden a las síntesis ya estudiadas por otros autores: 1. Schüller (1958); 2. y 3. Frondel y Klein (1965); 4. Ikeda y Yagi (1972).

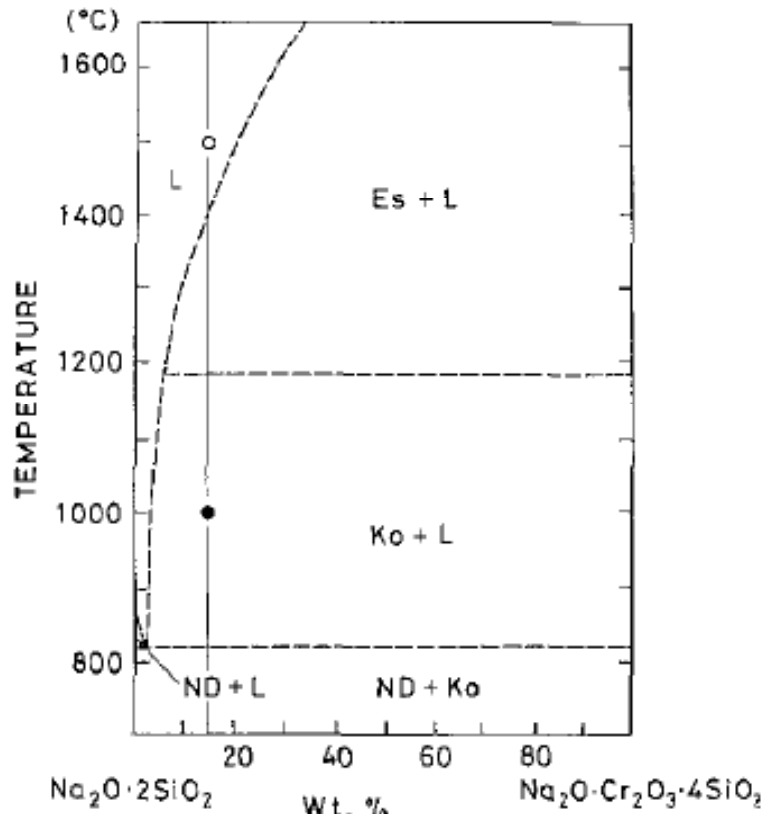


Figura B 2. Síntesis de kosmochlor de la mezcla de  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  [46]; o Fusión del vidriado a los 1500°C, • cristalización del kosmochlor a los 1000°C

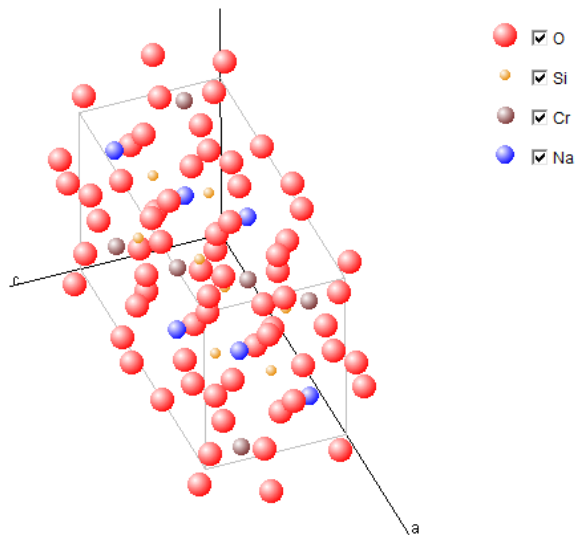


Figura B 3. Estructura Kosmochlor  $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ . Tomada de la base de datos Mintcryst: [http://database.iem.ac.ru/mincryst/s\\_carta.php?KOSMOCHLOR+2377](http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?KOSMOCHLOR+2377)

# ANEXO C: Ficha técnica del precursor Lithosol (Sílice Coloidal)

## LITHOSOL 1530

**Chemical binder**

**Chemical binder:**  
Colloidal silicic acid dispersion

**Characteristics:**

Appearance:	opaque liquid
Solubility:	water-insoluble
Density (20 °C):	approx. 1.20 g/cm <sup>3</sup>
pH (original):	approx. 10
Average particle size:	approx. 15 nm
Specific surface:	approx. 200 m <sup>2</sup> /g
SiO <sub>2</sub> content:	approx. 30 %
NaOH content:	< 0.20 %

**Storage / Packaging:**  
6 months in sealed original package; protect from frost  
drums of 30 and 250 kg, containers of 1000 kg, road tankers




**Application:**  
LITHOSOL 1530 is a colloidal silicic acid dispersion, low in alkali, which is used for binding ceramic tiles as well as for coating and impregnation of ceramic components.

The product can also be used for binding phosphate- and alkali-free refractory bodies and concretes. In these cases, the binding effect of LITHOSOL 1530 results from gel formation of SiO<sub>2</sub> during drying, or the addition of a gel-forming acid, such as for example KERAFLOC A 4067.

The required addition quantity of LITHOSOL 1530 ranges between 3 and 10% of the total mix depending on each individual application.

**Note:**  
LITHOSOL 1530 is sensitive to frost freezes at temperatures below 0 °C.  
The colloidal silica floccs on irreversible and renders the product unusable.

The above results have been obtained from tests in our laboratory and plant. In the light of changing conditions they can serve only as a guide and are free from obligation. We ask you to observe the possible rights of third parties.

**ZSCHWERTZ & SCHWARTZ**  
Keramikwerk  
CHEMISCHE FABRIK

Max-Planck-Strasse 3-5  
51129 CROFTEN/SCHWAB  
Fax: +49-202-252171-400  
Tel: +49-202-252171-402  
www.zschwertz-schwartz.com

Issue: 05. March 2019

Page: 1 / 1



## Bibliografía

- [1] Sergio Correa and David Pulgarín, *Tesis: Implementación de una metodología para la fabricación de pigmentos cerámicos a través de las vías tradicional y sol-gel*. Medellín: TDG Universidad Nacional de Colombia, 2003.
- [2] H. Zayat, M. y Levy, D. Cui, "Nanoparticle Synthesis of Willemite Doped with Cobalt Ions ( $\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{1.95}\text{SiO}_4$ ) by an Epoxide-Assisted Sol-Gel Method," *Chem. Mater.*, Vol. 17, No. 22, pp. 5562-5566, 2005.
- [3] M. y Levy, D. Zayat, "Blue  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  Particles Prepared by the Sol-Gel and Citrate-Gel Methods' American Chemical Society Chem. Mater.," vol. 12, no. 9, pp. 2763-2769, 2000.
- [4] I. U. Arachchige and S. L. Brock, "Sol-Gel Assembly of CdSe Nanoparticles to Form Porous Aerogel Networks," *JACS articles. J. AM. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 24, pp. 7964-7971, 2006.
- [5] Purificación Escribano López, Juan Bautista Carda Castelló, and Eloísa Cordoncillo Cordoncillo, *Esmaltes y Pigmentos Cerámicos, Colección Enciclopedia Cerámica*. Castellón, España: Faenza Editrice Iberica SL, 2001, vol. I.
- [6] Vicente Lázaro Magdalena, Ana Mateu Roig, Yolanda Reig Otero, and Yolanda Prada Marcos, "Procesos de obtención de nanomateriales," *Nanotecnología aplicada a la cerámica*, no. 1, pp. 28-34, Nov. 2009.
- [7] D. W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering. Chapter 9.2: powder processing*. New York: Marxel Dekker , INC., 1992.
- [8] Teodora Lyubenova Stoyanova, *Tesis Doctoral: Síntesis no convencional y caracterización de pigmentos cerámicos basados en cromo*. Castellón, España: Universidad Jaime I de Castellón. Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, 2009.

- [9] J. Carda et al., *Enfoques actuales en la búsqueda de pigmentos cerámicos*, Faenza Editrice Iberica, Ed. Castellón: España, 1992, vol. 1.
- [10] T. J Graham, , vol. 17, p. 318, 1864.
- [11] R. Roy, , vol. 39, p. 145, 1956.
- [12] C. J. Binker and G. W. Scherer, *Sol-Gel: the physics and chemistry of sol-gel processing*. U. Kingdom: Academy Press, 1990.
- [13] Lawrence Livermore National Laboratory, "Novel materials from Solgel chemistry," *Science and technology review*, 2005.
- [14] G. Broughton, "Colloidal and surface phenomena' Fundamentals review, engineering, design, and process development," *N. Y. Industrial and Engineering Chemistry Vol. 46, No. 5.*, pp. 898- 915, 1954.
- [15] A.M. Guzmán, A.M. Vera, E. Rodríguez, J.E. Fernandez, "Efectos de fotodegradación propiciados por recubrimientos de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> obtenidos por Sol-Gel," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 47, no. 5, pp. 259-266, 2008.
- [16] A.K. y Mellot, C.F. Cheetham, "In Situ Studies of the Sol-Gel Synthesis of Materials' American Chemical Society," *Reviews. Chem. Mater., Vol. 9, No. 11*, pp. 2269-2279, 1997.
- [17] R. López, T. y Gómez, R. Portillo, "Magnesia Synthesis via Sol-Gel: Structure and Reactivity," vol. 12, no. 1, pp. 40-44, 1996.
- [18] K.P. Wu, A.Vilarinho, P.M. y Ferreira, V. M. Surendran, "Sol-Gel Synthesis of Low-Loss MgTiO<sub>3</sub> Thin Films by a Non-Methoxyethanol Route," *American Chemical Society. Chem. Mater.*, vol. 20, no. 13, pp. 4260-4267, 2008.
- [19] M. Niederberger, "Nonaqueous Sol-Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles," *Accounts Of Chemical Research*, vol. 40, no. 9, pp. 793-800, 2007.
- [20] N. Shao, Y. y Zerda, T. W. Koone, "Diffusion of Simple Liquids in Porous Sol-Gel Glass," *American Chemical Society, J. Phys. Chem*, vol. 99, no. 46, pp. 16976-16981, 1995.
- [21] C. Kenney, J.M. Knight, D. y Vollrath Dicko, "Transition to a  $\beta$ -Sheet-Rich Structure in Spidroin in Vitro: The Effects of pH and Cations," *Biochemistry*,



- Vol. 43, No. 44, pp. 14080-14087, 2004.
- [22] G. Liu, Y. Yang, G. Li, S. Zu, Y. Zhang, W. y Jia, M. Liu, "Preparation of Titania-Silica Mixed Oxides by a Sol-Gel Route in the Presence of Citric Acid," *American Chemical Society J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 21, pp. 9345–9351, 2009.
- [23] J. Padilla, S.y Vallet-Regí, M. Román, "Sol-Gel Glasses as Precursors of Bioactive Glass Ceramics', Chem. Mater," *American Chemical Society*, vol. 15, no. 3, pp. 798-806, 2003.
- [24] S. Sheridan, M. y Mills, A. Lee, "Novel UV-Activated Colorimetric Oxygen Indicator," *American Chemical Society. Chem. Mater*, vol. 17, no. 10, pp. 2744-2751, 2005.
- [25] F. Gao, Y. y Luo, H. Zhao, "Reactive Formation of Zircon Inclusion Pigments by Deposition and Subsequent Annealing of a Zirconia and Silica Double Shell," *American Chemical Society*, vol. DOI: 10.1021/la903197t, Octubre 2009.
- [26] K. Mukasyan, A. y Varma, A. Deshpande, "Direct Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by the Combustion Approach: Reaction Mechanism and Properties," *American Chemical Society, Chem. Mater., Vol. 16, No. 24*, pp. 4896-4904, 2004.
- [27] R. Kim, J.Y. y Kumta, P. N. Hsu, "Modified Oxide Sol-Precipitation (MOSP) Approach for Synthesizing Borophosphosilicate Glasses and Glass-Ceramic," *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 1, pp. 107-113, 1996.
- [28] Alexander D. Ryer, *Light Measurement Handbook*.: Technical Publications Dept. International Light, Inc., 1998, Disponible en: [HTTP://www.intl-light.com/handbook/](http://www.intl-light.com/handbook/).
- [29] J. Albors and J.L. Hervás, "La industria cerámica europea en el siglo XXI. Retos tecnológicos y desafíos de la próxima década," *Boletín de la Sociedad española de Cerámica y Vidrio*, vol. 44, no. 1, pp. 13-21, Ene. - Feb. 2006.
- [30] J-F Gonnet, "Colour effects of co-pigmentation of anthocyanin revisited-3 A further description using CIELAB differences and assessment of matched colour using the CMC model," *Food Chemistry*, vol. 75, pp. 473-485, 2001.
- [31] Norma ASTM E 1455–03, "Standard Practice for Obtaining Colorimetric Data from a Visual Display Unit Using Tristimulus Colorimeters," 2003.

- [32] Hevia R, Centritto N, Novaes de Oliveira P.A, Bernardín A.M, and Duran A, *Introducción a los esmaltes cerámicos*. Castellón: Red Iberoamericana sobre ciencia y tecnología de materiales vítreos: CYTED - faenza editrice ibérica, S.L.
- [33] Norma ASTM C 1510-01, "Standard Test Method for Color and Color Difference of Whitewares by Abriged Spectrophotometry," 2007.
- [34] Norma ASTM D 1729-96, "Standard Practice for Visual Appraisal of Colors and Color Differences of Diffusely-Illuminated Opaque Materials," 2003.
- [35] Norma ASTM C 609-07, "Standard Test Method for Measurement of Light Reflectance Value and Small Color Differences between Pieces of Ceramic Tile".
- [36] Norma ASTM D 1223-93, "Standard Test Method for Specular Gloss of Paper and Paperboard at 75°," Reapproved 2006.
- [37] Norma ASTM E 1164-02, "Standard Practice for Obtaining Spectrometric Data for Object-Color Evaluation".
- [38] Norma ASTM E 308-01, "Standard Practice for computing the colors of Objects by Using the CIE System".
- [39] L Dufossé, P Galaup, E Carlet, C Flamin, and A Valla, "Spectrocolorimetry in the CIE L\*a\*b\* color space as useful tool for monitoring the ripening process and the quality of PDO red-smear soft cheeses," *Food Research International*, vol. 38, pp. 919-924, 2005.
- [40] M.J. Artigas, P. Capilla, J. Pujol, and Coords, *Tecnología del color*. Valencia: Universitat de Valencia, 2002.
- [41] Norma ASTM D 2244-05, "Standard Practice for Calculation of color Tolerances and color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates".
- [42] C.N. Rao, *Espectroscopia Ultravioleta y visible*. Madrid: Ed. Alambra, 1970.
- [43] D Montgomery, "Mixture Desing," in *Design and Analysis of Experiments*, Fifth Edition ed. USA: John Wiley & Sons, 2001, ch. 10.
- [44] P. Humberto Gutiérrez and Román De La Vara Salazar, "Análisis y Diseño de Experimento," in *Análisis y Diseño de Experimento*, Segunda ed. México:

- McGraw-Hill Interamericana, 2008.
- [45] Norma ASTM E 284 – 06b, "Standard Terminology of Appearance".
- [46] Ko Ikeda and Yagi Kenzo, "Synthesis of Kosmochlor and Phase Equilibria in the Join CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>--NaCrSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>," *Contr. Mineral. and Petrol.*, vol. 36, pp. 63-72, 1972.
- [47] D.M.A. Melo et al., "Evaluation of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as ceramic pigments," *Materials Research Bulletin*, vol. 38, pp. 1559-1564, 2003.
- [48] J. Carda, M.A. Tena, P. Escribano, V. Alarcón, Eds. G. Monrós, *Nuevos procesos en la fabricación de pigmentos cerámicos. Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos*. Castellón, España: Faenza Ed. Ibérica, 1992.
- [49] U.L., Orel, B., Krajnc, M., Korosec, R.C. y Bukovec, P. Stangar. (2002) Sol-gel-derived thin ceramic CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> coatings for optical applications. [Online]. Available in: <http://ctklj.ctlk.uni-lj.si/kovine/izvodi/mit026/lavrencic.pdf>
- [50] E. y Tena, M.A. Cordoncillo, *Métodos de síntesis: cerámico, sol-gel, otras técnicas de síntesis. Aplicación de materiales compuestos, vítreos, vitrocerámicos y pigmentos cerámicos*, Curso COMETT, Ed. Castellón, España: Universitat Jaume I, 2002.
- [51] G., Carda, J., Tena, M.A., Escribano, P., y Alarcón, J. Monrós, *Metodos no convencionales de obtencion de pigmentos ceramicos a partir de geles*. Castellón, Español: Universitat Jaume I, 2002, Datos no publicados.
- [52] F. y Rawson, H. Orgaz, "Section VI. Coatings II. Coloured coatings prepared by the sol-gel process," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 82, pp. 378-390, 1986.
- [53] B.L. Kaul, "Advances in the science and technology of pigments," *Journal oil and colour chemist's association*, vol. 70, no. 12, pp. 349-354, 1987.
- [54] G., Carda, J., Escribano, P., Climent, V. y Alarcón, J. Monrós, "Síntesis de azul y verde de vanadio y circón mediante métodos no convencionales sin adición de fluoruros," *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, vol. 27, no. 6, pp. 359-368, 1988.
- [55] J., Monrós, G., Escribano, P., Orts, M.J. y Alarcón, J. Carda, "Síntesis de uvarovita. Estudio comparativo entre el método cerámico y el de formación de

- geles," *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, vol. 28, no. 1, pp. 15-21, 1989.
- [56] G., Carda, J., Tena, M.A., Escribano, P. y Alarcón, J. Monrós, "Preparación de pigmentos cerámicos por métodos sol-gel," *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, vol. 29, no. 1, pp. 25-27, 1990.
- [57] J.B., Bagan, C., Medina, M., Tena, M.A. y Escribano, P. Vicent, "Síntesis del pink-koral por métodos no convencionales," *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, vol. 34, no. 1, pp. 15-17, 1995.
- [58] B., Delás, V., Badenes, J., Vincent, J.B., Escribano, P. y Monrós, G. Martínez, "Pigmentos cerámicos de cobalto a partir de geles de estequiometría zeolítica," *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, vol. 35, no. 4, pp. 265-269, 1996.
- [59] M. Llusar, "Tesis Doctoral, Optimización medioambiental de la síntesis de pigmentos cerámicos: Aplicación de métodos sol-gel," *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, vol. 37, no. 6, pp. 477-478, 1998.
- [60] M.I.B., Cava, S., Paiva-Santos, C.O., Leite, E.R., Paskocimas, C.A. y Longo, E. Berrardi, "Comparison of blue pigments prepared by two different methods," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, pp. 2911-2919, 2002.
- [61] F. Bondioli, A M Ferrarri, and C Leonelli, "synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Silica Red Inorganic Inclusion Pigments for ceramic applications," no. 33, pp. Z23-Z29, 1998.
- [62] Eppler R.A., "Kinetics of formation of an Iron Zircon Pink Color," *Journal of American Ceramic Society*, vol. 62, no. 1, pp. 247-249, 1979.
- [63] Norma ASTM D 523-89, "Standard Test Method for Specular Gloss," Reapproved 1999.
- [64] Norma ASTM D 4838-88, "Standard Test Method for determining the relative tinting strength of chromatic paints," Reapproved 2003.
- [65] Norma ASTM D 387-00, "Color Test Method for Color and Strength of chromatic pigments with a mechanical Muller".
- [66] Norma ASTM D 332-87, "Standard Test Method for Relative Tinting Strength of White Pigments by Visual Observation," Reapproved 2004.

- [67] Norma ASTM D 2745–00, "Standard Test Method for Relative Tinting Strength of White Pigments by Reflectance Measurements".
- [68] M.G. Ferreira Da Silva and J.M. Fernández Navarro, "Coloration mechanism in silicate Gels and Gel-Glasses contain iron," *Journal of Sol-Gel and Technology*, vol. 6, pp. 169-177, 1996.
- [69] Fábio G. Melchiades, Carlos L. Neto, Helton J. Alves, and Anselmo O. Boschi, "Formulation of ceramic frits aided by statistical desing of experiments," *Ceramic forum international*, vol. 87, no. 8-9, pp. E83-E87, Aug-Sept 2010.
- [70] P. Sujathha Devi, Harry D. Gafney, V. Petricevic, and R.R. Alfano, "Synthesis and spectroscopic properties of (Cr<sup>4+</sup>) doped sol-gels," *Journal of Non-Crystalline solids* , vol. 203, pp. 78-83, 1996.
- [71] M Llusar et al., "Synthesis of diphosphate Mn<sub>2-x</sub>Mg<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> solid solutions with thortveitite structure: New pink ceramic dyes for the colouration of ceramic glazes," *Journal of the European Ceramic Society*, no. 32, pp. 765–776, 2012.
- [72] N.B. Ibrahim, M.H. Abdi, M.H. Abdullah, and H. Baqiah, "Structural and optical characterisation of undoped and chromium doped tin oxide prepared by sol-gel method," *Applied Surface Science*, no. 271, pp. 260–264, Feb 2013.
- [73] Gorodylova Nataliia et al., "New purple-blue ceramic pigments based on CoZr<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> ," *Dyes and Pigments*, no. 98, pp. 393-404, abril 2013.
- [74] C. Gargori, S. Cerro, R. Galindo, and G. Monro, "In situ synthesis of orange rutile ceramic pigments by non-conventional methods," *Ceramics International*, no. 37, pp. 3609–3616, 2011.
- [75] N. Montoya, G. Herrera, and J. Alarcón, "Synthesis and characterization of praseodymium-containing ZrSiO<sub>4</sub> solid solutions from gels," *Ceramics International*, no. 36, pp. 23–31, 2010.