

SÍNTESIS Y ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE PIGMENTOS (Y,Zr)(In,M)O₃
(M=Mn, Fe, Cu)

MAYERLY KARINA BRAVO LÓPEZ

SAÚL ANDRÉS FLÓREZ MARIÑO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2016

SÍNTESIS Y ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE PIGMENTOS (Y,Zr)(In,M)O₃
(M=Mn, Fe, Cu)

MAYERLY KARINA BRAVO LÓPEZ

SAÚL ANDRÉS FLÓREZ MARIÑO

Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de
Ingeniero Químico

Director

GUILLES HENRI GAUTHIER

Ingeniero Químico, PhD

Codirector

MARIO ALBERTO MACIAS LÓPEZ

Ingeniero Químico, PhD

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIA FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2016

A Dios por el regalo de la vida y por bendecir cada uno de los días de mi proceso formativo con grandes enseñanzas.

A mis amados padres, por ser los principales promotores de este sueño y los verdaderos dueños de cada uno de mis triunfos.

A mis hermanos Andrés y Majo por ser mis fieles compañeros de vida y los que me han enseñado el verdadero significado de la incondicionalidad.

A toda mi familia porque su amor, cariño y comprensión han sido el motor que mueve mi vida y la mejor inspiración para continuar con la construcción de un camino exitoso.

A mis amigos Gisela, Luis C. y Juanito porque con ellos he aprendido que amigos verdaderos hay pocos pero que tener algunos es poder contar con un tesoro muy valioso.

Este no es solo mi triunfo, sino de aquellos grandes seres humanos que desde el día en que me trajeron a este mundo soñaron y trabajaron por hacer de mí una mujer feliz y exitosa

Los amo padres...

Mayerly Karina Bravo L.

De todo corazón a mi Madre por su incondicional apoyo, cariño y esfuerzo durante este proceso de formación.

A mi padre por todas las experiencias ofrecidas, los consejos brindados y su forma de querer.

Con el más grande cariño a Mayerly Carvajal Cano, por su increíble forma de ver la vida, su acompañamiento en cada paso realizado y cada meta cumplida, por los inolvidables recuerdos, la felicidad compartida y por haberme dado la gran motivación para realizar este trabajo.

A mis hermanas y hermano, Andrea, Meliza y Cesar, que a pesar de la distancia me brindaron todo su afecto.

Saúl Andrés Flores M.

AGRADECIMIENTOS

Al doctor Gilles Henri Gauthier director de este proyecto por haber confiado en nosotros, por su orientación y colaboración durante el desarrollo de este trabajo investigativo, y por cada una de sus enseñanzas que nos permitieron crecer como personas y como profesionales.

Al doctor Mario Alberto Macías por su colaboración y por compartir sus valiosos conocimientos con nosotros, y a la Ingeniera Zulma Botello por el apoyo brindado.

Al grupo de investigación Interfase y a cada uno de sus miembros por hacer de este proceso una grata y amena experiencia de aprendizaje.

Al laboratorio de difracción de rayos X del parque tecnológico de Guatiguará por su colaboración y servicios prestados para llevar a feliz término este trabajo.

Al laboratorio de espectroscopia atómica y molecular de la escuela de Química de la universidad Industrial de Santander por abrirnos sus puertas y poner a nuestra disposición sus equipos.

Al laboratorio de procesos de la escuela de Ingeniería Química y a sus técnicos Luis Eduardo Pérez y Wilson Eduardo Pérez por toda la ayuda brindada.

A la universidad Industrial de Santander por habernos acogido durante estos años y brindarnos la oportunidad de formarnos como profesionales en el área de Ingeniería Química.

A todas y cada una de las personas que estuvieron a nuestro lado apoyándonos y de una u otra manera aportaron a la realización de este proyecto.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	15
1. METODOLOGÍA.....	22
1.1. SÍNTESIS DE MATERIALES.....	23
1.2. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.....	24
1.2.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	25
1.2.2. Reflectancia Difusa.....	25
1.3. ESTUDIO DE ESTABILIDAD.....	26
1.3.1. Prueba de Estabilidad con Polvos.....	26
1.3.2. Elaboración de Pintura.....	28
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	30
2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.....	30
2.1.1. Serie $YIn_{1-x}Mn_xO_3$	30
2.1.2. Serie $YIn_{1-x}Fe_xO_3$	33
2.1.3. Serie $(Y,Zr)In_{1-x}Cu_xO_3$	36
2.2. ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE LA FAMILIA DE PIGMENTOS.....	39
2.2.1. Prueba de Estabilidad en Polvo con $YIn_{0.95}Mn_{0.05}O_3$	39
2.2.2. Elaboración de pintura.....	44
3. CONCLUSIONES.....	47
4. RECOMENDACIONES.....	48
CITAS BIBLIOGRAFICAS.....	49
BIBLIOGRAFIA.....	51
ANEXOS.....	53

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. TEORÍA DEL COLOR	53
ANEXO B. TEORÍA DEL CAMPO CRISTALINO TCC.....	58
ANEXO C. GENERALIDADES DEL PROGRAMA FULL-PROF.....	61
ANEXO D. TEORÍA DE KUBELKA - MUNK.	68
ANEXO E. RESULTADO GRÁFICO DE REFINAMIENTO ESTRUCTURAL POR METODO RIETVELD DE LA SERIE (Y,Zr)In _{1-x} M _x O ₃ (M=Mn, Fe, Cu).....	71
ANEXO F. RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO ACOPLADA A ESPECTROSCOPIA EDS DE LOS PRECURSORES DE HIERRO.....	76
ANEXO G. ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA Y Y PATRODES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MATERIALES DESPUÉS DE PRUEBAS DE ESTABILIDAD.....	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación gráfica de a) Estructura cristalina hexagonal tipo ABO ₃ y b) Estructura de la perovskita.	19
Figura 2. Diagrama de metodología experimental	22
Figura 3. Muestras de pintura al a) 2%, b) 5% y c) 20%.....	28
Figura 4. Patrones de difracción de rayos X de la serie YIn _{1-x} Mn _x O ₃ (x=0,0.02, 0.05, 0.10, 0.20).....	31
Figura 5. evolución de los parametros de red en funcion de x de la serie YIn _{1-x} Mn _x O ₃	32
Figura 6. Espectros de reflectancia difusa de la serie YIn _{1-x} Mn _x O ₃ después de transformación de Kubelka-Munk	33
Figura 7. Patrones de Difracción de Rayos X de la Serie YIn _{1-x} Fe _x O ₃ obtenidos a partir de a) Fe ₂ O ₃ y b) Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	34
Figura 8. Evolución de los parámetros de red en función x de la serie YIn _{1-x} Fe _x O ₃	35
Figura 9. Patrones de Difracción de Rayos X de la Serie YIn _{1-x} Fe _x O ₃	36
Figura 10. Patrones de Difracción de Rayos X de la Serie (Y,Zr)In _{1-x} Cu _x O ₃	37
Figura 11. Espectros de reflectancia difusa de la serie Y _{0.98} Zr _{0.02} In _{0.95} Cu _{0.05} O ₃ después de transformación de Kubelka-Munk.....	38
Figura 12. Patrones de difracción de Rayos x del pigmento sometido a distintos medios por el periodo de 1 hora.....	39
Figura 13. Patrones de difracción de Rayos X del pigmento YIn _{0.95} Mn _{0.05} O ₃ sometido a distintos medios por el periodo de 1 día.	41
Figura 14. Espectros de reflectancia difusa de superficies tratadas después de transformación de Kubelk–Munk	45

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos empleados en síntesis de materiales	23
Tabla 2. Medios empleados para estudio de estabilidad.....	26
Tabla 3. Parámetros de Red de la Serie $YIn_{1-x}Mn_xO_3$	31
Tabla 4. Coeficientes $L^*a^*b^*$ para las muestras después de inmersas 1 h.	40
Tabla 5. Coeficientes $L^*a^*b^*$ para las muestras después de inmersas 1 día	42
Tabla 6. Coeficientes $L^*a^*b^*$ para las muestras después de inmersas 5 días	43
Tabla 7. Coeficientes $L^* a^* b^*$ de superficies después de tratamientos...	46

RESUMEN

TITULO: SÍNTESIS Y ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE PIGMENTOS (Y,Zr)(In,M)O₃ (M=Mn, Fe, Cu)*

AUTORES: MAYERLY KARINA BRAVO LOPEZ, SAÚL ANDRES FLOREZ MARIÑO.**

PALABRAS CLAVE: PIGMENTO INORGANICO, ESTRUCTURA HEXAGONAL, SINTESIS SOL-GEL, DIFRACCION DE RAYOS X, CIEL*a*b*.

La búsqueda de nuevos materiales que puedan ser usados como pigmentos y que sean amigables con el medio ambiente ha llevado al estudio de una nueva familia $YIn_{1-x}M_xO_3$ en la cual el sitio ocupado por el catión In^{3+} es sustituido por distintos metales de transición como el Mn^{3+} , Fe^{3+} y Cu^{2+}/Zr^{4+} , dando como resultado polvos de color azul, amarillo y verde respectivamente. Los materiales fueron preparados por el método sol-gel citrato-nitrato y caracterizados mediante la técnica de difracción de rayos X. El análisis de los patrones de DRX mostró la formación de la fase hexagonal deseada con grupo espacial P63cm. Las propiedades ópticas se estudiaron por medio de la técnica de reflectancia difusa y a partir de los espectros obtenidos se calcularon los parámetros $L^*a^*b^*$ del espacio del color CIELAB usando la aplicación Optprop del software de Matlab. El estudio de estabilidad de los materiales se realizó por medio de la exposición de muestras en polvo a diferentes medios de uso común a los cuales podrían exponerse los materiales de acuerdo a una aplicación futura, además se elaboró una pintura de base acuosa empleando el pigmento fabricado, a la cual también se le realizó un estudio de estabilidad empleando los mismos medios que las muestras en polvo. Y finalmente se realizaron nuevamente las mediciones de DRX y reflectancia difusa para establecer cambios presentados durante cada experimentación.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Gilles Henri Gauthier, PhD, Codirector: Mario Alberto Macías, PhD.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND STABILITY STUDY OF PIGMENTS (Y,Zr)(In,M)O₃
(M=Mn, Fe, Cu)

AUTHORS: MAYERLY KARINA BRAVO LOPEZ, SAÚL ANDRES FLOREZ MARIÑO.

KEY WORDS: INORGANIC PIGMENT, HEXAGONAL STRUCTURE, SOL-GEL SYNTHESIS, X-RAY POWDER DIFFRACTION, CIEL*a*b*.

The search for new materials that can be used as pigments and are friendly to the environment has led to the study of a new family $YIn_{1-x}M_xO_3$ in which the site occupied by the cation In^{3+} is replaced with various transition metals such as Mn^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+}/Zr^{4+} , giving as a result powder blue, yellow and green color respectively. The materials were prepared by the sol-gel method and citrate-nitrate, characterized by the technique of X-ray diffraction, the analysis showed the XRD patterns forming the desired hexagonal phase with the space group P63cm. The optical properties were studied by diffuse reflectance technique and from the spectra obtained the parameters $L^*a^*b^*$ were calculated from the space color CIELAB using the Optprop application from Matlab software. The stability study of materials was performed by exposing the powder samples to different means of common use which could expose the materials according to the future implementation, is also a water-based paint was prepared using the pigment manufactured, which he also performed a stability study using the same means as the powder samples. And finally they were again carried out to the XRD measurements and the diffuse reflectance to establish changes presented during each experiment

* Degree Project

** Physicochemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department.
Advisor: Gilles H. Gauthier, PhD., Co-Advisor: Mario A. Macias, PhD.

INTRODUCCIÓN

El color es un término que puede ser interpretado desde diferentes puntos de vista y por tanto adoptar distintos significados; sin embargo, uno de los más generalizados hace referencia a la sensación que se produce en respuesta a la estimulación del ojo y de sus mecanismos nerviosos por acción de la energía luminosa de ciertas longitudes de onda [1]. En la vida cotidiana, nos encontramos rodeados por gran cantidad de objetos que tienen un color definido e influyen de una u otra manera en el desarrollo del ser humano debido a la importancia que toma esta característica en distintas áreas como el arte, el diseño gráfico, la fotografía, la televisión, la moda, entre otras. Es por ello que el estudio del color ha surgido desde años atrás, abarcando distintas teorías y modelos que permitan la especificación de cada color por medio de medidas científicas y precisas, basadas en las longitudes de onda de los tres colores primarios: rojo, azul y verde. Uno de los modelos cromáticos desarrollados es conocido como CIE $L^*a^*b^*$, en el cual cada color se caracteriza a partir de tres parámetros, L que hace referencia a luminosidad, a que indica la posición entre el rojo y el verde; y b que indica la posición entre el amarillo y el azul (Anexo A). De igual forma el interés también se extiende a la investigación de diferentes materiales que permitan la generación de color, dentro de los cuales se encuentran los pigmentos.

Los pigmentos son sustancias que se componen de pequeñas partículas que resultan insolubles en el medio en el cual se aplican y que se caracterizan por generar colores específicos debido a la selectividad que poseen para absorber y reflejar ciertas longitudes de onda, es decir, cuando un rayo de luz se encuentra con un pigmento, ciertas longitudes de onda son absorbidas por los enlaces químicos y sustituyentes del pigmento, mientras otras ondas son reflejadas, siendo estas últimas las que le dan la apariencia de color [2].

Estas sustancias se han empleado casi desde el inicio de la humanidad, llegando a desempeñar un papel importante en diferentes industrias gracias a su versatilidad y aplicabilidad. La relación de los pigmentos con el hombre ha existido desde épocas remotas, en un principio elementos como el carbón vegetal, el ocre, el marrón de manganeso y las arcillas, eran usadas para plasmar el arte y transmitir la cultura, convirtiéndose así en los primeros pigmentos naturales. En su mayoría, estos pigmentos eran de origen inorgánico y procedían de yacimientos cercanos al lugar de ejecución de la obra pictórica a desarrollar, por lo que se mantuvieron por miles de años [3]. Posteriormente se conocieron los pigmentos biológicos, los cuales procedían de sustancias botánicas, desechos de animales, insectos y moluscos, sin embargo, su alto costo y difícil producción llevaron a la necesidad de desarrollar los pigmentos sintéticos.

El primer pigmento sintético conocido fue el azul egipcio ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) [4] el cual se cree data de la época de los faraones. También se destaca el amarillo de Nápoles elaborado en la antigua ciudad de Tebas y cuyo uso data del año 1500 a.C. [2].

Más adelante, a partir del siglo XVIII se estableció una industria en la que se incluía entre su manufactura el azul de Prusia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$)₄, el azul de cobalto (CoAl_2O_4), el verde Scheele (CuHAsO_3) y el amarillo cromo (PbCrO_4), todos ellos de origen sintético y destinados a satisfacer las necesidades de las áreas más importantes del uso de los pigmentos [2]. Desde entonces se han venido estudiando y produciendo diferentes materiales que permiten la generación de color.

Los campos de aplicación para los pigmentos son amplios tales como pinturas, plásticos, materiales cerámicos, esmaltes, entre otros. Es justamente su gran utilidad lo que hace que los pigmentos deban cumplir con ciertas características que los hacen idóneos como la alta estabilidad térmica, una baja reactividad, la resistencia a condiciones ácidas o alcalinas y a los daños causados por la luz ultravioleta, así como la alta coloración y una buena dispersión en la base, además de una baja toxicidad [2]. Esta última característica toma gran importancia ya que muchos de los pigmentos usados hoy en día son derivados de metales tóxicos como el plomo y el cadmio [5], entre los que se destacan el plomo rojo (Pb_3O_4), y el molibdato de plomo ($PbMoO_4$). Además, sus métodos de obtención generan residuos tóxicos como es el caso del azul ultramarino ($Na_7Al_6Si_6O_{24}S_3$), el cual se ha convertido en una fuente de contaminación debido a la liberación de SO_2 que se emite a la atmósfera durante su obtención [4].

Teniendo en cuenta lo anterior, la ciencia se ha interesado en la investigación de nuevos materiales que cumplan con las características ya mencionadas, que sean económicamente viables y amigables con el ambiente. En medio de esa búsqueda se ha desarrollado un interés por los pigmentos cerámicos, dentro de los cuales se destaca recientemente una familia de materiales de estequiometría ABO_3 , con estructura laminar hexagonal formados por bipirámides trigonales (BPT) de iones oxígeno, dentro de las cuales se encuentra un metal de transición [6]. Sin embargo, se ha conocido que los materiales con dicha estequiometría ABO_3 pueden cristalizar tanto en una estructura laminar de geometría hexagonal como en una estructura tipo perovskita, dependiendo del tamaño de la tierra rara A con respecto al metal de transición B [7].

La estructura tipo perovskita puede describirse como una celda cúbica de grupo espacial $Pm-3m$, formada por un catión A en las esquinas del cubo, un catión B

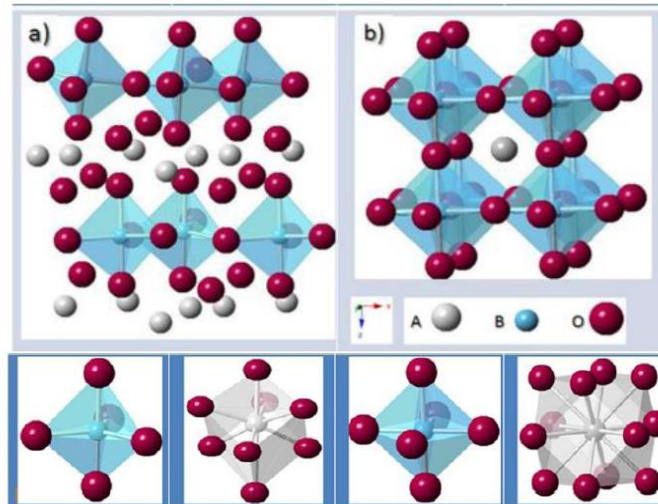
más pequeño en el centro del cuerpo y oxígeno (O) en los centros de las caras del cubo (Figura 1 (b)). La estructura consiste de una red de octaedros BO_6 vinculados por sus vértices a los largo del cristal, donde los cationes B se ubican en el centro de estos octaedros teniendo un número de coordinación 6 al igual que el oxígeno, y los cationes A en las esquinas de la celda cúbica, teniendo así un número de coordinación 12 [8].

Por otra parte, la estructura ABO_3 laminar de tipo hexagonal se constituye de bipirámides trigonales BO_5 , las cuales comparten sus vértices con otros poliedros formando láminas separadas por capas de cationes A (Figura 1 (a)) y se componen por un catión B rodeado por tres iones O^{2-} perpendiculares al eje c y otros dos se paralelos a este mismo eje, logrando así un espacio triangular que será el que ocupen las bipirámides de la siguiente capa. En este caso el número de coordinación perteneciente a los cationes A es 8 y están formados por seis iones O^{2-} ecuatoriales y dos apicales. De acuerdo a las investigaciones ya realizadas, esta estructura es principalmente conocida para cationes trivalentes A, como Y^{3+} (itrio) o alguna otra tierra rara pequeña. Entre los cationes B estudiados se tienen metales de transición o post-transición como Al, Ga, In, Mn, Fe y Cu [9, 10].

La relación estructural entre una perovskita hexagonal y una cúbica está determinada por el factor de Goldschmidt, el cual es calculado a partir de los radios iónicos de las diferentes especies. La estructura laminar hexagonal será estable para valores aproximados de $0,8 < t < 0,9$ [7].

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

Figura 1. Representación gráfica de la estructura cristalina ABO_3 de tipo a) laminar hexagonal y b) Perovskita. Fuente:[6]



El óxido $YInO_3$ es uno de los materiales que se ha estudiado, el cual adopta la estructura hexagonal perteneciente al grupo espacial $P6_3cm$, constituida por capas de iones Y^{3+} , que separan las capas formadas por los poliedros $[InO_5]$ en coordinación bipirámide trigonal, los cuales se unen por sus esquinas [4]. Al emplear algunos metales de transición para realizar el dopaje a bajas concentraciones de la estructura, se obtiene un cambio radical en las propiedades ópticas debido a la aparición de niveles de energía discretos, propios del ion de transición introducido en la simetría BPT dentro de la brecha del indato, normalmente blanco [4, 9].

Trabajos realizados por Smith *et al.*, en 2009 reportaron la síntesis de una familia de materiales de tonalidad azul obtenida al sustituir el ion In^{3+} en sitios BPT de la matriz de $YInO_3$ por iones Mn^{3+} ; Dicha tonalidad se debe a la simetría particular

del campo cristalino que ejercen los iones O^{2-} en los alrededores del ion Mn^{3+} y la ausencia de centro de simetría en los grupos MnO_5 , permitiendo transiciones intensas y consecuentemente la generación de color a bajas concentraciones del dopante. Cabe anotar que las longitudes de enlace B-O son casi iguales para los dos materiales, 2.05 Å para $YMnO_3$ y 2.1 Å para $YInO_3$, lo cual permite el reemplazo casi perfecto de los iones In^{3+} y Mn^{3+} , logrando así una solución sólida sustitucional completa [4].

Adicionalmente, otras investigaciones han estudiado el reemplazo del ion In^{3+} por Fe^{3+} (Serie $YIn_{1-x}Fe_xO_3$) logrando colores intensos partiendo de amarillo a anaranjado según la concentración de Fe^{3+} en la matriz [9], así como la solución sólida hexagonal $Y(Cu_{0.5}Ti_{0.5})_{1-x}M_xO_3$ (M= Al, Ga, In) con la que se obtuvo un color verde propio de la estructura inicial $YCu_{0.5}Ti_{0.5}O_3$, el cual se hace más intenso al aumentar las concentraciones del dopante [11].

Las propiedades ópticas ya descritas por este tipo de pigmentos son consecuencia de la relación entre la estructura y el desdoblamiento de los niveles de energía de los orbitales $3d$ del metal de transición dopante bajo la simetría del campo cristalino ejercida por los iones O^{2-} (Anexo B).

Teniendo en cuenta los resultados positivos de las investigaciones realizadas anteriormente por diferentes autores y la necesidad de profundizar en la investigación de nuevos materiales que posean mejores características como pigmentos, que sean amigables con el ambiente y resulten viables económicamente, el propósito de este trabajo consistió en la síntesis y caracterización de las familias $(Y,Zr)In_{1-x}M_xO_3$ (M= Mn, Fe, Cu) para su evaluación como pigmentos inorgánicos y posible aplicación industrial. En el caso del cobre la

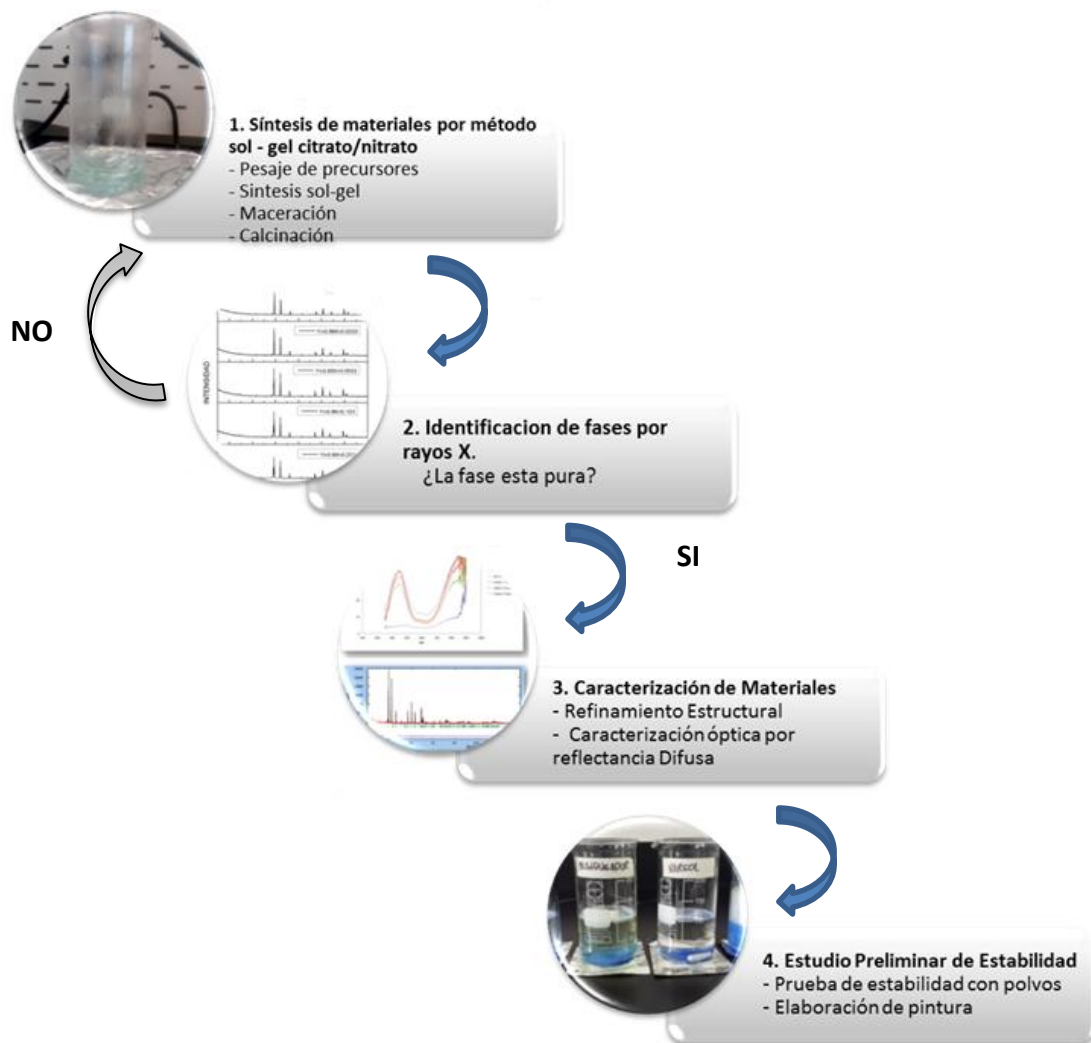
matriz fue modificada con Zr^{4+} para sustituir el ion Y^{3+} , debido a la preferencia que presenta el cobre hacia un grado de oxidación +2, lo anterior con el fin de obtener la fase hexagonal deseada pura.

Del punto de vista de la aplicación, en 2011, un trabajo realizado por Ocaña *et al.*, evaluó por primera vez el desempeño de los pigmentos de la familia $YIn_{1-x}Mn_xO_3$ en la industria cerámica, el cual consistió en probar la eficiencia de estos materiales para la coloración de esmaltes cerámicos considerándolos una alternativa menos tóxica para los pigmentos a base de Co comúnmente empleados en ésta industria [12]. Considerando los diferentes campos de aplicación en los que pueden emplearse los pigmentos y teniendo en cuenta que uno de los más importantes son las pinturas, las cuales durante el último siglo han tenido gran utilización con diferentes fines tanto decorativos como de protección, en la presente investigación se realizó un estudio preliminar de estabilidad química de los materiales sintetizados en diferentes medios acuosos y no acuosos, así como de integración en la base (blanca) de una pintura industrial.

1. METODOLOGÍA

La metodología desarrollada en el presente trabajo se llevó a cabo de acuerdo a la secuencia mostrada en la Figura 2.

Figura 2. Diagrama de metodología experimental.



1.1. SÍNTESIS DE MATERIALES

Los materiales pertenecientes a la familia (Y,Zr)(In,M)O₃ (M=Mn, Fe y Cu) fueron preparados por el método sol-gel citrato/nitrato, para lo cual se emplearon los reactivos descritos a continuación:

Tabla 1. Reactivos empleados en la síntesis de los materiales

REACTIVO	PUREZA	PROVEEDOR
In ₂ O ₃	99,9%	Alfa Aesar
Y ₂ O ₃	99,9%	Alfa Aesar
Fe ₂ O ₃	99,945%	Alfa Aesar
MnCO ₃	99,9%	Sigma-Aldrich
CuO	99,7%	Alfa Aesar
ZrO(NO ₃) ₂ .H ₂ O	99,9%	Alfa Aesar
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	99,3%	Merck

El proceso se inició pesando cada uno de los precursores de acuerdo a las cantidades estequiométricas previamente calculadas. Para el caso de algunos reactivos, se hizo necesaria una pre calcinación con el fin de eliminar la humedad que absorbe el material debido a su naturaleza higroscópica, como es el caso del In₂O₃ (1000°C), Y₂O₃ (1000°C), Fe₂O₃ (700°C) y CuO (500°C); para los nitratos y carbonatos como MnCO₃, ZrO(NO₃)₂.H₂O y Fe(NO₃)₃.9H₂O, se emplearon relaciones másicas resultantes de pérdidas de peso realizadas con anterioridad con el fin de hacer el cálculo en base a sus respectivos óxidos.

Seguidamente se disolvió el ácido cítrico (H_3Cit) en agua desionizada, solución a la cual se adicionó ácido nítrico con las siguientes relaciones molares, $HNO_3:Y_2O_3$ 6:1, $HNO_3:In_2O_3$ 6:1, $HNO_3:CuO$ 2:1, $HNO_3:Fe_2O_3$ 6:1 y $HNO_3:Mn_2O_3$ 6:1. Los reactivos se agregaron a la mezcla manteniendo una relación molar $H_3Cit:Cación$ de 3:1 y ésta se depositó en un balón de vidrio al cual se adecuó un sistema de reflujo que se mantuvo a temperatura de $200^\circ C$ y una agitación constante de 200 rpm, condiciones que se conservaron hasta obtener una solución homogénea y traslúcida. Posteriormente el sistema de reflujo se desmontó y la solución se traspasó a un vaso de precipitado el cual se llevó a una plancha de calentamiento a $70^\circ C$. A continuación se agregó etilenglicol (EG) en una relación molar $H_3Cit:EG$ 3:2, manteniendo la temperatura constante hasta obtener un gel consistente.

Finalmente, los geles se llevaron a un horno con sistema de extracción de vapores en el que se realizó dos tratamientos térmicos, uno a $300^\circ C$ durante dos horas del cual resultaron las cenizas que se maceraron en un mortero de ágata y se transfirieron a un crisol de porcelana para tratar nuevamente a $500^\circ C$ durante tres horas. Los polvos obtenidos se emplearon para la elaboración de pastillas usando una prensa Carver con una presión de 5000 psi, las cuales se trataron térmicamente sobre una placa de alúmina a $1000^\circ C$, $1100^\circ C$, $1200^\circ C$ y en algunos casos a $1300^\circ C$ con rampa de $300^\circ C/h$ durante 12 horas y moliendas intermedias.

1.2. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Los polvos obtenidos fueron caracterizados empleando la técnica de difracción de rayos X, y las propiedades ópticas fueron evaluadas por medio de la técnica de reflectancia difusa en el rango visible.

1.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La identificación de las fases presentes en cada uno de los materiales fue realizada mediante la técnica de difracción de rayos X, empleando la base de datos PDF-2 del ICDD (International Center for Diffraction Data). Se utilizó un difractómetro BRUKER D8 ADVANCE, el cual opera en geometría Bragg-Brentano, con radiación Cu-K $\alpha_{1,2}$ y detector lineal LinxEye. Las mediciones se hicieron en un rango de 5°-70° (2 θ) para análisis cualitativo y de 5°-140° (2 θ) con paso de 0,01526° (2 θ) para un análisis estructural y determinación de parámetros de red.

Los difractogramas obtenidos fueron empleados para los refinamientos estructurales por el método Rietveld/LeBail (Anexo C) usando el programa Fullprof y su interfaz gráfica WinPLOTR.

1.2.2. Reflectancia Difusa

Los espectros de reflectancia difusa fueron medidos en un rango de 350 a 900 nm, abarcando a la región visible del espectro electromagnético, con una velocidad de escaneado media, y un intervalo de muestreo de 1 nm. Para ello se empleó un espectrofotómetro UV-Visible Shimadzu UV-2401 PC, perteneciente al laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular de la escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander. Los datos de reflectancia fueron convertidos en datos de absorción por medio de la transformación de Kubelka Munk, con la que se calculó la razón adimensional S/K, donde K se refiere al coeficiente de absorción y S al coeficiente de dispersión del material (Anexo D).

También se realizó la transformación de los datos del espectro de reflectancia difusa a coeficientes $L^*a^*b^*$ con el fin de realizar un análisis de la influencia de los

diferentes medios empleados en la estabilidad química del material. Para lo anterior se empleó la aplicación Optprop del software Matlab. Estas mediciones y transformaciones se realizaron en tres veces, y con dichas repeticiones se calculó la respectiva desviación estándar de los datos.

1.3. ESTUDIO DE ESTABILIDAD

1.3.1. Prueba de Estabilidad con Polvos

Con el fin de estudiar la estabilidad de los materiales obtenidos se prepararon diferentes medios de uso común a los cuales podría estar expuesto el pigmento de acuerdo a una aplicación en el futuro, por ejemplo al estar inmersos en una matriz cerámica o al usarse dentro de una pintura industrial. Entre los medios empleados se encuentra: el agua desionizada, el hipoclorito de sodio al 5,25% (blanqueador comercial), Varsol puro el cual se obtiene como derivado del petróleo a partir de su proceso de destilación, ácido muriático (HCl al 28%) el cual se diluyó en una relación volumétrica 1/100 ácido/agua, y una solución de agua y jabón líquido (50%/50% v/v), dentro de los componentes de éste último se tienen tensioactivos aniónicos y no aniónicos, blanqueador óptico, hidrótopo, regulador de pH y preservantes; los pH y densidades de estos medios se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Medios empleados para estudio de estabilidad

Medio	pH	Densidad [g/mL]
Agua desionizada	6	1,0682
Blanqueador	11	0,9362
Varsol	6	0,7713
Ácido muriático	0	0,9816
Jabón	9	0,9987

Para llevar a cabo las pruebas se trabajó con muestra del material $\text{YIn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$, el cual presenta un color muy fuerte respecto a los otros dopantes, manejando tres tiempos de muestreo: 1 hora, 1 día y 5 días. Inicialmente se prepararon 100 mL de cada uno de los medios a usar, se midió pH y densidad, exponiendo así el pigmento a condiciones tanto acidas, básicas y oxidantes como de solvente orgánico; luego se pesaron muestras de 0,5 gramos de material para usar en cada medio. Los líquidos junto con el polvo se depositaron en vasos de precipitado y se adecuaron para mantenerse con agitación constante de 500 rpm y temperatura ambiente. Culminados los tiempos de experimentación, las diferentes mezclas se lavaron en tres ocasiones con 300 mL de agua desionizada, con el fin de detener cualquier reacción que pudiera haberse presentado y se dejaron en reposo para precipitar el pigmento. Posteriormente, se llevaron a una mufla con sistema de extracción en el cual se mantuvieron a 200 °C durante 5 horas eliminando el agua (o el varsol) y obteniéndose así nuevamente el pigmento en polvo.

Finalizado este proceso, se repitieron mediciones de Difracción de Rayos X y reflectancia difusa a partir de las cuales se calcularon coeficientes $L^*a^*b^*$ para evaluar algún cambio presentado. Estos coeficientes se calcularon mediante la aplicación Optprop de software Matlab. La función utilizada se denomina Roo2lab, ésta emplea los datos de reflectancia normalizados en el rango visible (380-780 nm) y longitudes de onda, así como un iluminante establecido, para los cálculos realizados se utilizó el iluminante estándar CIE D50 el cual hace referencia a la luz del día con una temperatura de color aproximada de 5.000 K. Después de establecidos $L^*a^*b^*$ se halló una diferencia de color total (ΔE) respecto a la muestra de referencia, mediante la ecuación:

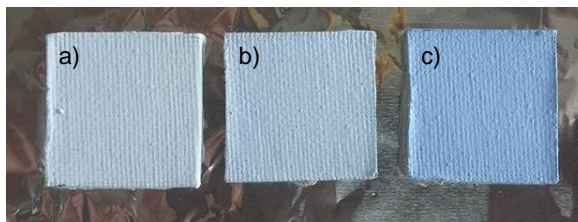
$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (1)$$

Donde ΔL^{*2} hace referencia a la diferencia entre luz y oscuridad de la muestra de referencia y la muestra medida, Δa^{*2} la diferencia entre rojo y verde y Δb^{*2} la diferencia entre amarillo y azul [13].

1.3.2. Elaboración de Pintura

Para la elaboración de la pintura, se partió de una base acuosa con contenido de TiO_2 suministrada por una empresa colombiana, a la cual se adicionó el pigmento en distintos porcentajes, con el fin de obtener diferentes tonalidades. En primer lugar se prepararon 10 gramos de pintura con contenido de 2%p., de pigmento, para lo cual se emplearon 0,2014 gramos del material $\text{YIn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_3$, el cual se dispersó durante 5 minutos empleando un agitador Ultra Turrax a 3200 rpm, resultando un color azul claro con el cual se pintaron recuadros de lienzo de 3x3 cm (ver figura 2 (a)). Seguidamente, se repitió el proceso usando 5 y 20 %p. de pigmento y dispersando a las mismas condiciones, con lo cual los colores obtenidos se hicieron más intensos (ver figura 2 (b, c)).

Figura 3. Muestras de pintura al a) 2 %p., b) 5 %p. y c) 20 %p



A continuación se seleccionaron las superficies pintadas con la muestra de pintura al 20 %p., teniendo en cuenta que era la que presentaba un color más intenso. Los recuadros se llevaron a una estufa a 40 °C durante 1 hora, posteriormente se pesaron y fueron medidos por reflectancia difusa para determinar las condiciones

iniciales de color antes de realizar cualquier tratamiento. Luego se prepararon 50 mL de cada uno los cinco medios con las mismas condiciones fisicoquímicas empleados para las pruebas realizadas con el pigmento en polvo y especificados en la Tabla 2, en vasos de precipitado se depositaron las soluciones junto con las superficies que se mantuvieron inmersas por un periodo de tiempo de cinco días. Finalizado este tiempo se lavaron con agua desionizada y se llevaron a la estufa a 40 °C y posteriormente se pesaron para determinar si se presentó alguna diferencia respecto al peso inicial. De igual forma nuevamente se realizaron mediciones de reflectancia difusa a partir de las cuales se hallaron los coeficientes $L^*a^*b^*$ para evaluar algún cambio presentado respecto al espectro inicial.

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

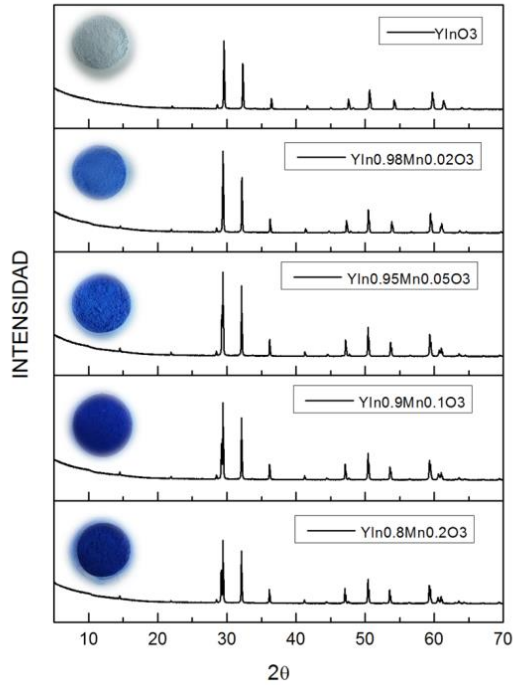
2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

2.1.1. Serie $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

Los primeros polvos obtenidos por el método Sol – gel citrato nitrato fueron de la familia $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0,02, 0,05, 0,1$ y $0,2$), los cuales presentaron un color azul rey que se hizo más intenso a mayor sustitución del ion Mn^{3+} en la matriz, comportamiento que ya ha sido reportado en la literatura [4, 6]. Para el caso de $x=0$ el color exhibido fue blanco. Los resultados obtenidos por DRX para las muestras tratadas a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ mostraron la formación de una fase principal hexagonal con grupo espacial $P6_3cm$ y una fase secundaria cúbica con grupo espacial $la-3$ en menor proporción que se identificó como In_2O_3 ; con el fin de obtener los materiales puros se realizó un tratamiento térmico adicional a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas, del cual se obtuvo la fase hexagonal pura para todas las composiciones preparadas, los patrones de difracción de rayos X para estos materiales pueden observarse en la Figura 4.

Los parámetros de red de las muestras puras obtenidos después del refinamiento mediante el método Rietveld/LeBail se registran en la Tabla 3 (ver en anexo E los detalles de los refinamientos). Así mismo, en la Figura 5, se observa la evolución de dichos parámetros en función de la concentración del ion Mn^{3+} ; Allí se puede observar una disminución casi lineal de a y c a medida que aumenta la concentración del metal de transición, lo cual confirma la presencia del ion Mn^{3+} en la estructura de YInO_3 y se debe a la diferencia de tamaño de los cationes ($R_{\text{In}^{3+}}^{Z=V1} = 0.80\text{ \AA}$ y $R_{\text{Mn}^{3+}}^{Z=V1} = 0.645\text{ \AA}$) [14], comportamiento que también ya ha sido reportado [4, 6].

Figura 4. Patrones de difracción de Rayos X de la serie $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0,0.02, 0.05, 0.10, 0.20$).

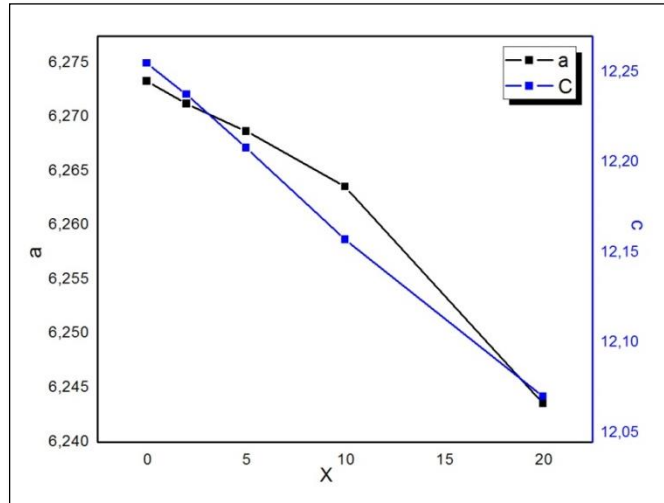


Sin embargo, esta diferencia no es isotrópica, y se manifiesta principalmente en las distancias apicales B-O, lo que se corrobora con una disminución más fuerte del parámetro c en comparación con el parámetro a , a medida que aumenta x [6].

Tabla 3. Parámetros de Red de la Serie $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R_p	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
$x=0.0$	6,27332(6)	12,25989(7)	417,842(4)	3,87	5,21	4,27	1,49
$x=0.02$	6,27123(9)	12,24258(9)	416,974(5)	4,12	5,62	4,19	1,80
$x=0.05$	6,26870(8)	12,21308(8)	415,634(5)	4,06	5,38	8,47	1,72
$x=0.10$	6,26358(6)	12,16230(4)	413,227(6)	4,16	5,60	4,19	1,78
$x=0.20$	6,24357(2)	12,07529(3)	407,665(9)	4,60	6,20	4,17	2,21

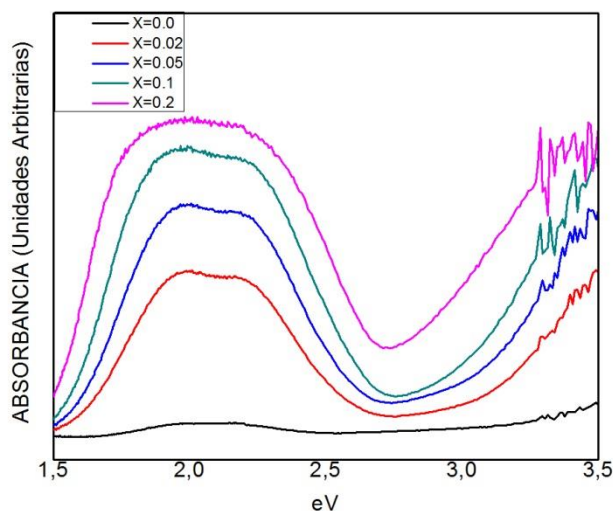
Figura 5. Evolución de los parámetros de red en función de x en la Serie $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$.



Los espectros de reflectancia difusa de estos materiales pueden observarse en la Figura 6; allí se muestra que a una baja concentración del dopante existe una banda de absorción centrada en 2eV que absorbe en la región del rojo a verde del espectro visible. Seguidamente la absorción disminuye entre 2.5 eV y 3eV para aparecer nuevamente después de 3eV. La ausencia de absorción presentada en el rango 2.5 eV y 3eV es la responsable del color azul característico del material.

También se puede observar que a medida que aumenta la concentración del ion Mn^{3+} , la banda de absorción de menor energía aumenta su intensidad, lo cual da como resultado el aumento de la intensidad cromática de los materiales.

Figura 6. Espectros de reflectancia difusa de la serie $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ después de transformación de Kubelka-Munk.



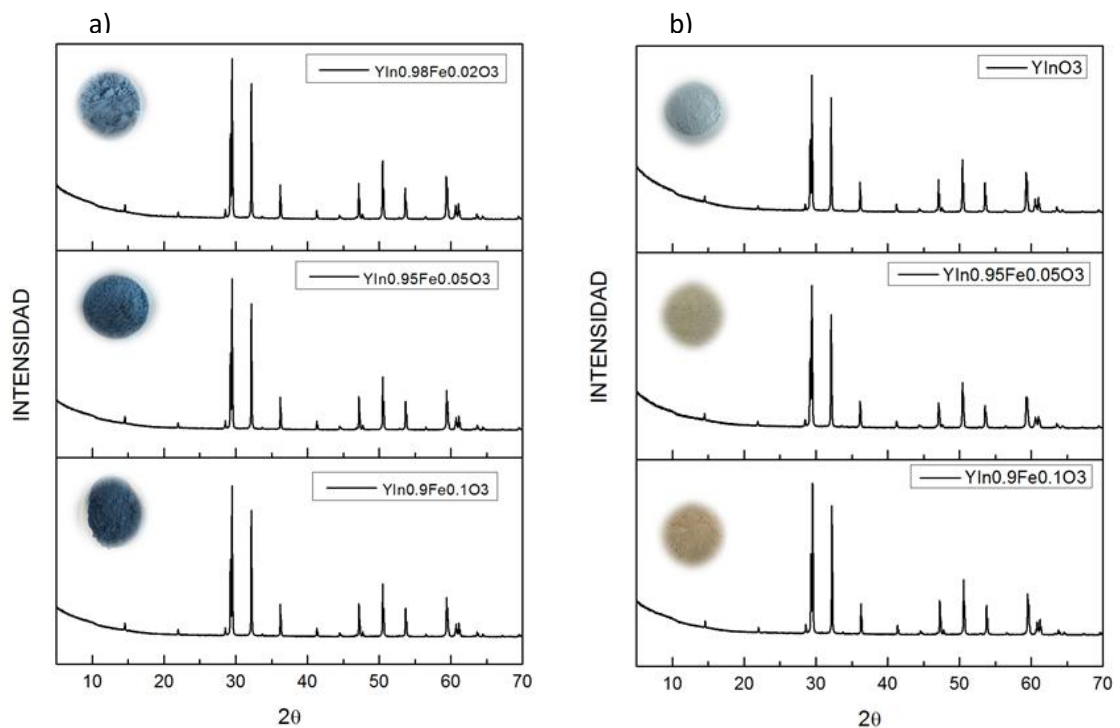
La banda de absorción centrada en 2eV se debe a la transición entre los niveles electrónicos ocupados de más alta energía, los cuales consisten en estados Mn- $3d_{x^2-y^2}$, d_{xy} hibridados con los estados O- $2p_x$, y el nivel de energía no ocupado más bajo, el cual en bajas proporciones de dopaje corresponde a una banda aguda formada a partir del estado Mn- d_{z^2} que se encuentra en la brecha de energía del YInO_3 [4].

2.1.2. Serie $\text{YIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Los materiales de la serie $\text{YIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.02, 0.05$ y 0.1) fueron sintetizados empleando dos precursores de hierro distintos, Fe_2O_3 y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Para el primer caso el análisis de los patrones de DRX mostró la formación de la fase hexagonal deseada con grupo espacial $P6_3cm$, y el color presentado por los materiales fue un azul claro para las distintas composiciones $x=0.02, 0.05$ y 0.1 , lo

cual ya había sido reportado por *Rubio* en 2014 [6]. Los patrones de difracción de rayos X de estos materiales pueden observarse en la Figura 7(a).

Figura 7. Patrones de Difracción de Rayos X de la Serie $\text{YIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ a) preparados con el precursor de hierro a) Fe_2O_3 y b) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

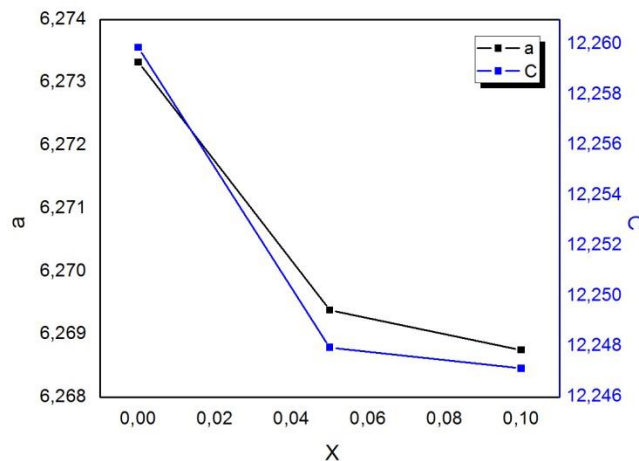


Sin embargo, aunque la fase presentada fue la deseada, los colores exhibidos difieren de lo reportado por *Peng* en 2011 [9]. Por ello se realizó un análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) acoplada a Espectroscopia EDS del precursor empleado y los resultados mostraron que la pureza del material no era la adecuada; aunque un alto porcentaje era de Fe, también presentaba Si, Mn y Al como impurezas (Anexo F), por lo cual no se pudo atribuir el color característico a los iones de Fe^{3+} , sino a la presencia seguramente del elemento Mn. Debido a lo

anterior, los materiales fueron sintetizados nuevamente empleando el nuevo precursor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, del cual un análisis SEM/EDS reveló un alto nivel de pureza. En este caso, la serie $\text{YIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.0, 0.02$ y 0.05) exhibió un color amarillo claro, el cual se intensifica con el aumento de la concentración del ion Fe^{3+} en la matriz. Este resultado, coincide con lo reportado en la literatura [9]; Los patrones de DRX mostraron la formación de la fase de interés tipo YInO_3 con grupo espacial $P6_3cm$ como puede observarse en la Figura 7(b).

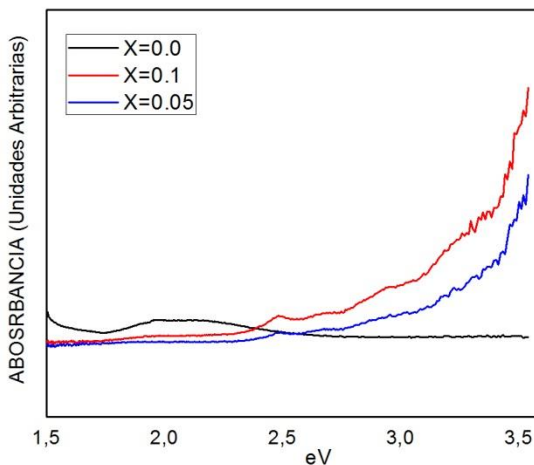
La evolución de los parámetros de red a y c en función de la fracción molar x de Fe en el sitio del In se muestra en la Figura 8; allí se aprecia que a medida que la concentración de Fe aumenta, los parámetros disminuyen, lo cual confirma la presencia del metal de transición en la estructura. Los valores obtenidos para a y c (ver en anexo E los detalles del refinamiento) resultan inferiores a los de YInO_3 debido a la diferencia del tamaño de cationes ($R_{\text{In}^{3+}}^{Z=V1} = 0.80 \text{ \AA}$, $R_{\text{Fe}^{3+}}^{Z=V1} = 0.645 \text{ \AA}$) [14].

Figura 8. Evolución de los parámetros de red en función de x en la serie $\text{YIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, preparada con el precursor de hierro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$



Los espectros de reflectancia difusa para esta familia de materiales $\text{YIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.0, 0.02$ y 0.05) se muestran en la Figura 9. Allí se identifican pequeñas bandas de absorción que se hacen intensas entre $2,8$ y 3eV lo que corresponde al espectro azul/morado del visible, y por lo cual el material adopta el color complementario, amarillo. Como se observa, el espectro no refleja ninguna otra absorción en el visible, lo cual puede deberse a la configuración particularmente estable $3d^5$ del ion Fe^{3+} [6].

Figura 9. Espectros de reflectancia difusa de la serie $\text{YIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ después de transformación de Kubelka-Munk.

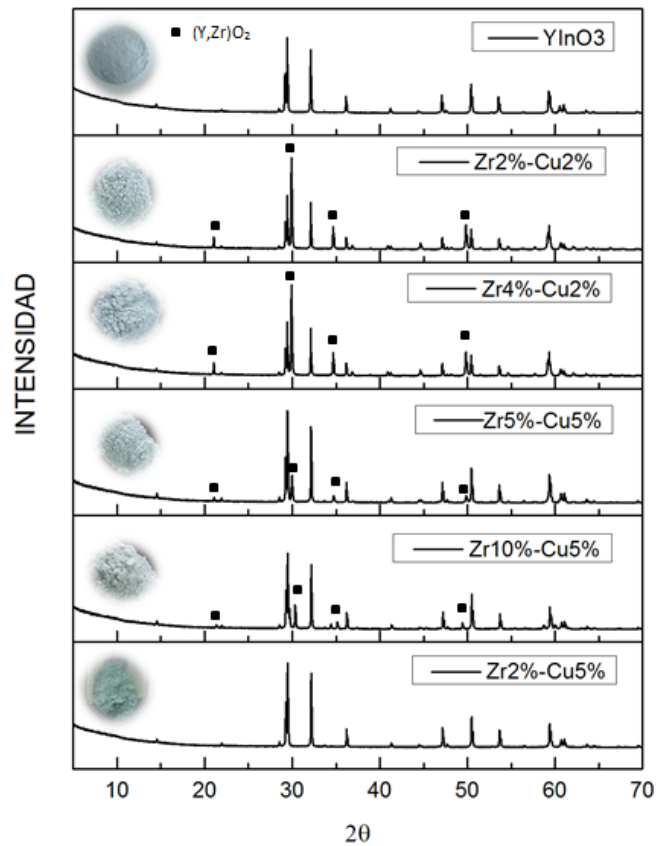


2.1.3. Serie $(\text{Y,Zr})\text{In}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$

Para el caso de la familia $(\text{Y,Zr})\text{In}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($X=0,02$ y $0,05$) los materiales fueron preparados por técnica sol-gel y se calcinaron hasta $1200\text{ }^\circ\text{C}$. A estas condiciones, los patrones de DRX mostraron la presencia de la estructura hexagonal tipo YInO_3 y una fase secundaria en menor proporción la cual corresponde a una fase cúbica con grupo espacial $Fm-3m$ y composición $(\text{Zr,Y})\text{O}_2$.

La necesidad de obtener un material exento de impureza es importante, de manera a poder atribuir el color a la presencia del ion de cobre en la fase deseada y no en una impureza. Con este fin, los materiales se calcinaron nuevamente a 1300°C durante 12 horas. Los nuevos patrones de DRX mostraron que la fase de (Zr,Y)O₂ sigue presente para todas las composiciones (Figura 10), lo cual podría presentarse debido al hecho que la relación Zr:Cu no tiene que ser exactamente 1:1, sino un poco menor [6]. Teniendo en cuenta lo anterior se sintetizó un nuevo material de composición Y_{0.98}Zr_{0.02}In_{0.95}Cu_{0.05}O₃, el cual se llevó a una temperatura de 1200°C y el resultado de DRX mostró la formación de la fase hexagonal deseada pura.

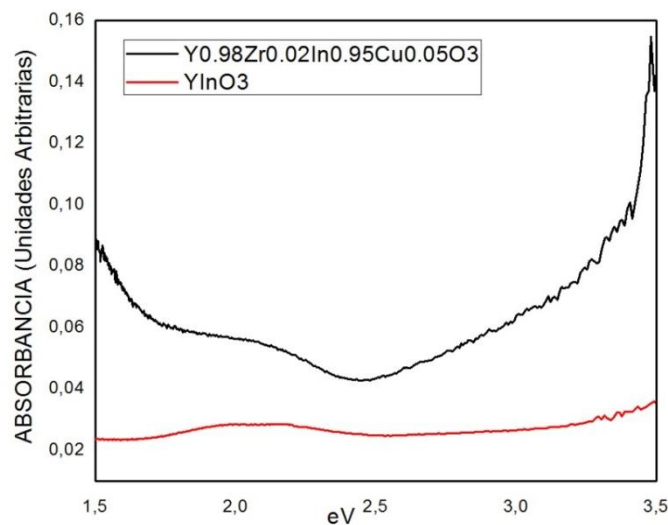
Figura 10. Patrones de Difracción de Rayos X de la Serie (Y,Zr)In_{1-x}Cu_xO₃.



En cuanto a los colores presentados, los primeros materiales mostraron colores verdes pálidos a 1200°C, pero después del tratamiento térmico adicional a 1300°C las muestras adquirieron un color casi blanco, correspondiente al color característico de (Zr,Y)O₂. Para el caso de Y_{0.98}Zr_{0.02}In_{0.95}Cu_{0.05}O₃ el color exhibido es verde menta claro.

El espectro de reflectancia difusa del material obtenido puro Y_{0.98}Zr_{0.02}In_{0.95}Cu_{0.05}O₃ y de coloración verde se muestra en la Figura 11; allí se observa una banda de absorción centrada en ~ 1.8 eV, que se solapa con una segunda, centrada en ~ 2 eV, lo que corresponde a una absorción en la región de rojo-verde claro del espectro visible. La cual disminuye alrededor de 2,5 eV, antes de la aparición de una nueva banda en 3eV, esta última se atribuye a la transferencia de carga desde niveles O-2p hacia los niveles Cu-3d. La ausencia de absorción fuerte en los alrededores de 2,5 eV da como resultado el color levemente verde del material.

Figura 11. Espectros de reflectancia difusa de la serie Y_{0.98}Zr_{0.02}In_{0.95}Cu_{0.05}O₃ después de transformación de Kubelka-Munk.

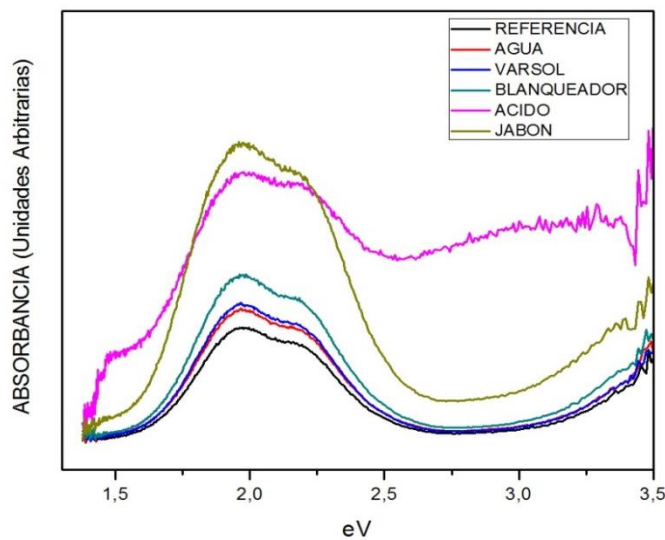


2.2 ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE LA FAMILIA DE PIGMENTOS

2.2.1 Prueba de Estabilidad en Polvo con $\text{YIn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

Las diferentes muestras del material $\text{YIn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ expuestas a distintos medios durante 1 hora, 1 día y 5 días se caracterizaron al finalizar los tiempos de experimentación por medio de reflectancia difusa y difracción de rayos X. A partir de las mediciones ópticas se calcularon los coeficientes L,a,b del espacio del color CIE $L^*a^*b^*$ por medio de la aplicación Optprop de Matlab, y se estableció una diferencia de color total (ΔE), respecto a la muestra inicial sin tratamiento.

Figura 12. Espectros de reflectancia difusa para muestras tratadas a 1 hora, después de transformación de Kubelka-Munk.



Los espectros de reflectancia para los polvos tratados a una hora se observan en la Figura 12. A excepción de la muestra expuesta al ácido, todas las curvas presentan la misma forma con una ausencia de absorción en la región aproximada

de 2,5-3 eV lo que corresponde con el color azul. No se identifica modificación notable de los espectros.

Los coeficientes $L^*a^*b^*$ tabulados a partir de los espectros de reflectancia difusa de la Figura 12 se muestran en la Tabla 4. Los datos indican que no hay mayor variación para el color de las muestras expuestas al agua, varsol y blanqueador; para el caso del jabón el color sigue siendo azul pero presenta un leve oscurecimiento, lo cual se refleja en una disminución del parámetro de luminosidad.

Tabla 4. Coeficientes $L^*a^*b^*$ para las muestras inmersas durante 1 h.

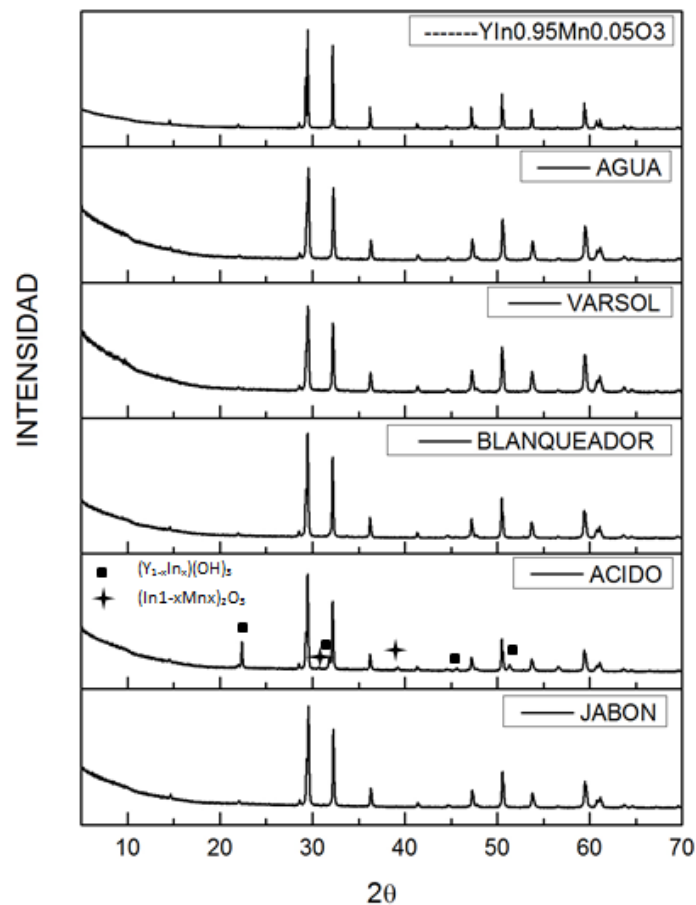
Muestra	L	A	B	ΔL	Δa	Δb	ΔE
$YIn_{0.95}Mn_{0.05}O_3$	55,248(7)	5,689(6)	-52,753(5)				
Agua 1 hora	52,534(6)	6,170(5)	-52,290(9)	2,754	0,472	0,483	2,835
Ácido 1 hora	33,613(9)	-2,540(2)	-5,160(7)	21,635	8,220	47,593	52,921
Varsol 1 hora	52,081(4)	6,883(5)	-53,870(4)	3,176	1,174	1,077	3,554
Blanqueador 1 hora	48,395(9)	7,846(9)	-52,907(2)	6,853	2,067	0,105	7,159
Jabón 1 hora	36,607(2)	8,215(6)	-43,651(9)	18,671	2,466	9,151	20,939

Así mismo, los resultados de los espectros de DRX (Figura 13) mostraron que la estructura del material permanece estable y pura para las muestras tratadas durante 1 hora con agua, varsol, blanqueador y jabón, en particular.

En el caso del ácido los coeficientes $L^*a^*b^*$ tabulados indican que hubo una fuerte modificación en el color del material, con una disminución de la luminosidad por lo que exhibió un color más oscuro, así como una reducción del coeficiente a ,

llegando a ser negativo lo que ocasiona que el material tenga una tendencia hacia el verde. En la figura 12 se puede observar que la banda característica del material inicial existe todavía entre 1,5 y 2,5 eV, pero es menos intensa respecto al fondo continuo del espectro. Una segunda banda, ancha, aparece a más altas energías ($E \sim 3\text{eV}$), seguramente lo que da origen al cambio del color. En la Figura 13 se puede observar que el diagrama de DRX presenta la fase principal tipo hexagonal con dos fases secundarias en baja proporción, las cuales se identificaron como $(\text{Y}_{1-x}\text{In}_x)(\text{OH})_3$ y posiblemente $(\text{In},\text{Mn})_2\text{O}_3$.

Figura 13. Diagramas de Difracción de Rayos X del pigmento $\text{YIn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ sometido a distintos medios por el periodo de 1 hora.



Para los polvos tratados durante 1 día, los materiales fueron recuperados sin aparente modificación a excepción del material expuesto a ácido; en este caso el pigmento se disolvió completamente en el medio. Los coeficientes $L^*a^*b^*$ para estas muestras se registran en la Tabla 5 (los espectros de reflexión difusa se reportan en Anexo G). Durante este periodo de experimentación, se muestra que hay nuevamente una diferencia apreciable en cuanto a la luminosidad de la muestra expuesta a jabón, resultando otra vez un poco más oscura que el polvo original. Sin embargo los diagramas de DRX medidos muestran que la estructura del material permaneció estable sin presencia de picos de DRX de naturaleza distinta de la fase hexagonal inicial (ver anexo G).

Tabla 5. Coeficientes $L^*a^*b^*$ para las muestras inmersas durante 1 día.

Muestra	L	a	B	ΔL	Δa	Δb	ΔE
$YIn_{0.95}Mn_{0.05}O_3$	55,248(7)	5,689(6)	-52,753(5)				
Agua 1 día	52,598(5)	6,424(1)	-52,441(4)	2,670	0,715	0,321	2,783
Varsol 1 día	50,144(6)	7,572(8)	-53,558(6)	5,104	1,803	0,736	5,463
Blanqueador 1 día	49,237(7)	8,111(3)	-53,851(6)	6,011	2,412	1,059	6,563
Jabón 1 día	37,015(4)	9,191(1)	-48,438(4)	18,234	3,382	4,395	19,058

Para el caso del tratamiento a 5 días, los polvos recuperados presentaron de igual forma una apariencia estable menos en el caso de la muestra inmersa en blanqueador. No se realizó prueba con ácido para este período de tiempo ya que no era estable después de un día. Los espectros de reflectancia difusa para estos materiales se muestran en el anexo G, a partir de los cuales se calcularon los parámetros $L^*a^*b^*$ mostrados en la Tabla 6. Se observa que para el caso del blanqueador el coeficiente L^* tiende a ser más grande respecto a la muestra de referencia, lo que indica una mayor luminosidad y por tanto tendencia hacia el blanco, igualmente ocurre para el parámetro b , lo que indica un color azul más

claro. Como en los casos anteriores, la muestra inmersa en jabón presenta una desviación de color asociada a una pérdida de luminosidad, principalmente.

Tabla 6. Coeficientes $L^*a^*b^*$ para las muestras inmersas durante 5 días.

Muestra	L	a	B	ΔL	Δa	Δb	ΔE
$YIn_{0.95}Mn_{0.05}O_3$	55,248(7)	5,689(6)	-52,753(5)				
Agua 5 días	53,281(6)	4,109(7)	-48,770(9)	2,007	1,630	3,992	4,756
Varsol 5 días	52,965(4)	6,119(3)	-52,635(5)	2,293	0,420	0,158	2,337
Blanqueador 5 días	69,223(3)	2,758(4)	-31,467(8)	13,966	3,000	21,436	25,759
Jabón 5 días	41,107(9)	7,416(1)	-48,541(7)	14,361	1,687	4,232	15,066

Mediante el análisis por DRX, se observa que todos los materiales guardan como fase única la fase hexagonal inicial, menos en el caso del blanqueador; en este caso, la fase inicial desaparece casi totalmente y se presenta una gran cantidad de las sales NaCl y NaClO₃, de color blanco (anexo G), lo que explica el “Blanquecimiento” de la muestra. Ninguna explicación se pudo obtener respecto al oscurecimiento de la muestra inmersa en el jabón.

De acuerdo al comportamiento presentado por el material $YIn_{0.95}Mn_{0.05}O_3$ característico de la familia estudiada en este trabajo, se concluye que en las condiciones extremas propias al ácido muriático empleado, el material no es estable químicamente. Sin embargo, para el caso de los demás medios no tan agresivos y de corriente uso o como solvente de pintura (agua, varsol) o como agentes limpiadores, se observa como la estructura permanece globalmente estable menos para el blanqueador. En este caso, los cambios observados después del tiempo de experimentación se atribuyen al gran poder oxidante que presenta el hipoclorito de sodio, lo cual podría ser estudiado con más detalle en

investigaciones futuras ya que únicamente se probó la solución pura de blanqueador.

Teniendo en cuenta que, en este estudio preliminar el pigmento era sometido a un contacto directo con los diferentes medios y que ello puede ocasionar mayores cambios en el material, se realizaron pruebas de estabilidad del pigmento diluido en una pintura base, dentro de la cual diferentes componente pueden brindar protección al material por lo que los cambios no serían tan drásticos. Los resultados se muestran a continuación.

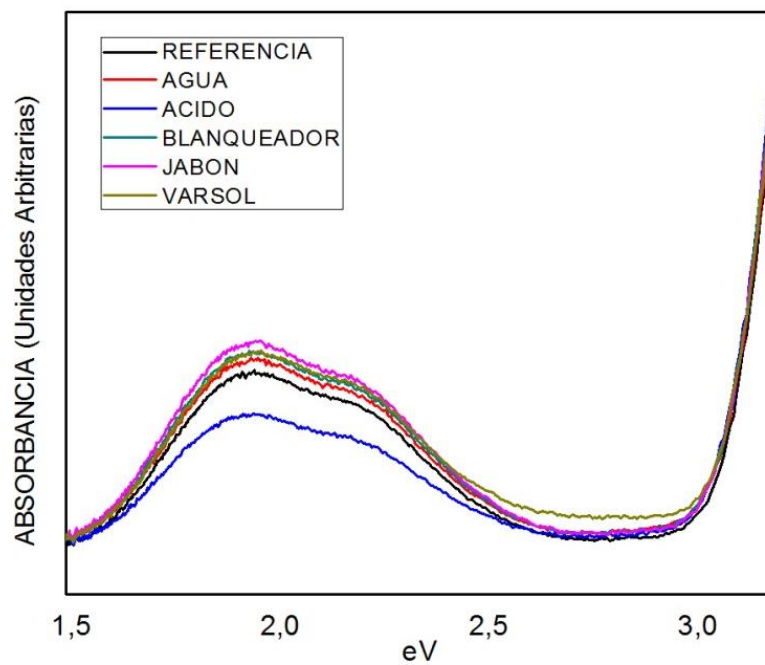
2.2.2 Elaboración de pintura

Los cuadros de lienzo seleccionados con pintura al 20%p. del pigmento $\text{YIn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ fueron inmersos en los distintos medios ya empleados para las pruebas en polvo durante un período 5 días. Terminado este tiempo se llevaron a cabo mediciones por reflectancia difusa a partir de las cuales se calcularon los coeficientes $L^*a^*b^*$ por medio de la aplicación Optprop de Matlab y se estableció una diferencia de color total (ΔE) respecto a la superficie inicial, es decir, antes del tratamiento.

En todos los casos, las variaciones no fueron tan fuertes como las presentadas para el estudio en polvo. En los espectros de reflectancia difusa mostrados en la Figura 14 se observa una banda de absorción centrada en 2eV que absorbe en la región del rojo – verde del espectro visible, y una ausencia de absorción en el rango 2.5 eV - 3eV lo que genera el color azul característico de las superficies. Dicho comportamiento es repetitivo para todas las superficies expuestas a los diferentes medios y coincide fuertemente con el espectro del pigmento en polvo (Figura 14). Sin embargo, para el caso del ácido se presenta una diferencia en

cuanto a la intensidad de absorción lo que se manifiesta en una superficie de color azul más claro después de haber finalizado los 5 días de inmersión.

Figura 14. Espectros de reflectancia difusa de superficies tratadas después de transformación de Kubelka-Munk.



Los coeficientes $L^*a^*b^*$ calculados a partir de los espectros de reflectancia de la Figura 14, se registran en la Tabla 7.

Tabla 7. Coeficientes L^* , a^* , b^* de superficies después de tratamientos.

Muestra	L	A	b	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Referencia	77,015(4)	-1,888(1)	-27,550(5)				
Agua	75,830(4)	-2,183(1)	-26,908(3)	1,095	0,325	0,542	1,265
Ácido	80,717(5)	-2,810(2)	-21,301(9)	3,322	0,913	6,169	7,066
Blanqueador	75,436(4)	-1,783(7)	-28,054(4)	1,639	0,065	0,384	1,684
Jabón	74,736(8)	-1,621(7)	-29,048(3)	2,279	0,247	1,458	2,717
Varsol	74,865(1)	-2,863(5)	-23,984(8)	2,150	0,986	3,656	4,354

Los resultados indican que la mayor variación se presenta para la superficie expuesta a ácido, la cual exhibe un color más claro, reflejándose en un aumento de la luminosidad L^* , así como un aumento del parámetro b^* lo que indica menos tendencia hacia el azul. La apariencia de las superficies resultantes puede apreciarse en el anexo G. Contrario al caso del estudio en polvo, el uso de jabón o de blanqueador no es muy fuerte en comparación al uso del agua mismo.

3. CONCLUSIONES

- Los materiales pertenecientes a las soluciones sólidas $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0.02, 0.05, 0.1$ y 0.2), $\text{YIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x= 0.02, 0.05$ y 0.1) y $\text{Y}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{In}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ se pueden obtener puros mediante el método de síntesis sol gel citrato-nitrato.
- Es factible obtener materiales puros al dopar la matriz de YInO_3 con metales que puedan tener una preferencia por una valencia +II, si se realiza un codopaje con Zr^{4+} en los sitios de Y^{3+} .
- El estudio de aplicación realizado muestra que el tipo de material cerámico estudiado presenta una alta estabilidad estructural frente a los distintos medios empleados a excepción del ácido muriático, en el cual se disuelve después de 1 día de exposición.
- Los materiales de la familia $\text{YIn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$) son promisoros como pigmentos de pintura base acuosa.

4. RECOMENDACIONES

- Tratar de elucidar el efecto del jabón en la pérdida de luminosidad del pigmento en polvo.
- Realizar estudios a largo tiempo de inmersión, en el caso de las superficies pintadas, en partículas frente al efecto del blanqueador, ya que presentó una degradación en 5 días durante el estudio en polvo.
- Realizar estudio de estabilidad de los diferentes materiales frente a otros solventes no acuosos usados comúnmente en la industria de la pintura.

CITAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] KEIMAN FREIRE, A.C., Propiedades ópticas de polímeros aplicadas a pinturas decorativas. Tesis de Maestría en ciencias. Universidad Nacional Autónoma de México, 2011.
- [2] BUXHAUM, G., Industrial Inorganic Pigments. 2^{da} edition, Wiley-VCH, Germany, 1993.
- [3] ESPINOZA, F.H. Pigmentos orgánicos e inorgánicos utilizados en las industrias de pinturas o recubrimientos y del plástico. Tesis Pregrado. Universidad de Chile, Santiago de Chile, Chile, 2008, pp.15-40.
- [4] SMITH, A., Mn^{3+} in Trigonal Bipyramidal Coordination: A New Blue Chromophore. J. Am. Chem. Soc. Vol. 131, 17084-17086, 2009
- [5] SREERAM, K., Cerium molybdenum oxides for environmentally benign pigments. Dyes and Pigments. Vol.75, 687-692, 2007
- [6] RUBIO SALAS, M.I. Síntesis y caracterización de nuevos materiales pertenecientes a los sistemas $(Y,Zr)In_{1-x}A_xO_3$ (A= Mn, Fe, Co y Cu y X= 0, 0.02, 0.05 y/o 0.1) con potencial aplicación como pigmentos inorgánicos. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia 2014.
- [7] VAN AKEN, B., Hexagonal $LuMnO_3$. Physical Review B. Vol. 63, 125127-125139, 2001.
- [8] KAR, J., STEVENS, R., BOWEN, C., Processing and characterization of various mixed oxide and perovskite-based pigments for high temperature ceramic colouring application. Journal of Alloys and Compounds Vol. 461, 77–84, 2008.
- [9] PENG, J., JUN, L., ARTHUR, W., SUBRAMANIAN, M., Chem, New Oxides Showing an Intense Orange color Based on Fe^{3+} in Trigonal Bipyramidal Coordination. Inorganic Chemistry Vol. 50, 5858-5860, 2011.

- [10] MIZOGUCHI, H., New Oxides Showing an Intense Blue Color Based on Mn^{3+} in Trigonal Bipyramidal Coordination. *Inorganic Chemistry* Vol. 50, 10-15, 2011.
- [11] SMITH, E., Synthesis and properties of solid solutions of hexagonal $YCu_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ with YMO_3 ($M = Mn, Cr, Fe, Al, Ga, \text{ and } In$). *Materials Research*. Vol. 46, 1–5, 2011.
- [12] OCAÑA, M., ESPINÓS, J., CARDA, J., Synthesis, through pyrolysis of aerosols, of $YIn_{1-x}Mn_xO_3$ blue pigments and their efficiency for colouring glazes. *Dyes and Pigments*. Vol 91, 501-507, 2011.
- [13] VALERO M, A., Principios de Color y Holopintura. 1^{era} edición. Editorial Club Universitario. Barcelona, España, 2011, pp. 146-150.
- [14] SHANNON, R.D., *Acta Cryst.* A32. 751-767. 1976.
- [15] BALLHAUSEN C. J. Introduction To Ligand Field Theory. McGraw-Hill Book Company, Inc, University of Copenhagen, Denmark, 1962. pp. 57-97 and 245–251.
- [16] CULLITY, B.D. Elements of X-ray diffraction. Ed. Wesley, United States of America, 1956.
- [17] PETRICK S. C. y CASTILLO R. B. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Bogotá, Colombia, 2004.
- [18] PINILLA, J. Implementación de los métodos RIR y Rietveld para análisis cuantitativo de fases cristalinas con y sin presencia de material amorfo por difracción de rayos-X de muestras policristalinas. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2005.

BIBLIOGRAFIA

BALLHAUSEN C. J. Introduction To Ligand Field Theory. McGraw-Hill Book Company, Inc, University of Copenhagen, Denmark, 1962. pp. 57-97 and 245–251.

BUXHAUM, G., Industrial Inorganic Pigments. 2^{da} edition, Wiley-VCH, Germany, 1993.

CULLITY, B.D. Elements of X-ray diffraction. Ed. Wesley, United States of America, 1956.

ESPINOZA, F.H. Pigmentos orgánicos e inorgánicos utilizados en las industrias de pinturas o recubrimientos y del plástico. Tesis Pregrado. Universidad de Chile, Santiago de Chile, Chile, 2008, pp.15-40

KAR,J.,STEVENS,R.,BOWEN, C., Processing and characterization of various mixed oxide and perovskite-based pigments for high temperature ceramic colouring application. Journal of Alloys and Compounds Vol. 461, 77–84, 2008.

KEIMAN FREIRE, A.C., Propiedades ópticas de polímeros aplicadas a pinturas decorativas. Tesis de Maestría en ciencias. Universidad Nacional Autónoma de México, 2011.

MIZOGUCHI, H., New Oxides Showing an Intense Blue Color Based on Mn³⁺ in Trigonal Bipyramidal Coordination. Inorganic Chemistry, Vol. 50, 10-15, 2011.

OCAÑA, M., ESPINÓS, J.,CARDA, J., Synthesis, through pyrolysis of aerosols, of YIn_{1-x}Mn_xO₃ blue pigments and their efficiency for colouring glazes. Dyes and Pigments. Vol 91, 501-507,2011.

PENG, J., JUN, L., ARTHUR, W., SUBRAMANIAN, M., Chem, New Oxides Showing an Intense Orange color Based on Fe^{3+} in Trigonal Bipyramidal Coordination. Inorganic Chemistry Vol. 50, 5858-5860, 2011.

PETRICK S. C. y CASTILLO R. B. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Bogotá, Colombia, 2004.

PINILLA, J. Implementación de los métodos RIR y Rietveld para análisis cuantitativo de fases cristalinas con y sin presencia de material amorfo por difracción de rayos-X de muestras policristalinas. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2005.

RUBIO SALAS, M.I. Síntesis y caracterización de nuevos materiales pertenecientes a los sistemas $(\text{Y,Zr})\text{In}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A= Mn, Fe, Co y Cu y X= 0, 0.02, 0.05 y/o 0.1) con potencial aplicación como pigmentos inorgánicos. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia 2014.

SHANNON, R.D., ActaCryst. A32. 751-767. 1976

SMITH, A., Mn^{3+} in Trigonal Bipyramidal Coordination: A New Blue Chromophore. J. Am. Chem. Soc. Vol. 131, 17084-17086, 2009

SMITH, E., Synthesis and properties of solid solutions of hexagonal $\text{YCu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ with YMO_3 (M = Mn, Cr, Fe, Al, Ga, and In). Materials Research. Vol. 46, 1–5, 2011.

SREERAM, K., Cerium molybdenum oxides for environmentally benign pigments Dyes and Pigments. Vol.75, 687-692, 2007

VALERO M, A., Principios de Color y Holopintura. 1^{era} edición. Editorial Club Universitario. Barcelona, España, 2011, pp. 146-150.

VAN AKEN, B., Hexagonal LuMnO_3 . Physical Review B. Vol. 63 125127-125139, 2001.

ANEXOS

ANEXO A. TEORIA DEL COLOR^a

El color se define como una sensación que se produce en respuesta a la estimulación del ojo y de su mecanismo nervioso, por la energía luminosa de ciertas longitudes de onda que componen lo que se denomina el 'espectro' de luz blanca reflejada en una hoja de papel. Estas ondas visibles son aquellas cuya longitud de onda está comprendida entre los 400 y 700 nanómetros; más allá de estos límites siguen existiendo radiaciones, pero ya no son percibidos por la vista del ser humano.

Lo que ocurre cuando se percibe un objeto de un determinado color, es que la superficie de ese objeto refleja una parte del espectro de luz blanca que recibe y absorbe de las demás. La luz blanca está formada por tres colores básicos: rojo intenso, verde y azul violeta.

Durante la década de lo año 90 Albert Henry Munsell, un profesor de arte de la ciudad de Boston (USA), desarrolló uno de los modelos más influyentes en cuanto a la notación para precisar el nombre de los colores. El sistema Munsell identificó tres componentes independientes del color

Matiz: o también llamado croma, es la cualidad por la cual se logra identificar un color de otro, por el cual se puede designar cuando un matiz es verde, violeta o naranja

Valor o luminosidad: mediante el cual se distingue de un color claro y uno oscuro. Significa que tan brillante u oscuro es un color. Un valor de cero da oscuro y un valor de uno o cien da brillante parecido al blanco

Saturación: por este se diferencia de un color oscuro a uno pálido. Agregando blanco a una pintura roja reduce su saturación haciéndolo más pálido. Un color

con saturación completa da un tono puro mientras que si carece de total saturación se obtiene un tono gris.

Munsell además desarrollo un sistema para cuantificar el Matiz, Valor y Saturación para de esta manera dar una precisión específica a cada color. Este sistema ha sido adaptado en sistemas de colores como el CIE.

COLOR DE UNA RADIACION COMPUESTA

Si cada uno de los componentes monocromático de la radiación compuesta produce una sensación de color, y al sumar radiaciones se suman sensaciones, entonces toda radiación compuesta se puede tratar de esta manera; este es el principio de aditividad, formulado por Grassmann, fundamental en toda la colorimetría.

Para especificar el color de una radiación compuesta se calculan los valores triestímulo de dicha radiación. Se determina la composición espectral de la radiación; cada componente monocromático necesita aportaciones colorimétricas de cada uno de los estímulos de referencia en cantidades proporcionales al producto del flujo radiante por las coordenadas correspondientes a cada función colorimétrica:

$$X = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_{c,\lambda} * \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad Y = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_{c,\lambda} * \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad Z = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_{c,\lambda} * \bar{z}(\lambda) d\lambda$$

Donde $P_{c,\lambda} d\lambda$ es el flujo radiante espectral del estímulo luminoso, $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ son las funciones de igualación de color para el observador patrón considerado o los también llamados valores triestímulo espectrales.

Los productos del flujo radiante por cada una de las funciones colorimétricas a cada longitud de onda representan las coordenadas de tres curvas cuyas áreas son los valores triestímulo X, Y, Z, llamadas coordenadas cromáticas.

ESPACIO DEL COLOR CIE $L^*a^*b^*$

Dado que una especificación numérica de las diferencias entre dos colores es muy útil en la práctica, en 1970 la CIE se planteó la construcción de un espacio de color uniforme que condujo a una serie de transformaciones no lineales del espacio CIE XYZ 1931, que concluyeron en la especificación concreta que se conoce como espacio de color $L^*a^*b^*$.

En la reunión de la CIE celebrada en Londres en 1975 se adoptaron dos espacios de color conocidos abreviadamente como CIELUV y CIELAB. Las coordenadas de estos espacios son L^* , u^* , v^* y L^* , a^* , b^* , respectivamente, este último es una aproximación al espacio de Adams-Nickerson (1979) muy extendido en aplicaciones industriales.

$L^* a^* b^*$ es el nombre abreviado de dos espacios de color diferentes. El más conocido es CIELAB (CIE 1976 $L^*a^*b^*$) y el otro es Hunter Lab (HunterLab). Lab es una abreviatura informal, puede originar confusión de uno u otro espacio de color, y aunque tienen la misma finalidad y propósito, son diferentes.

Ambos espacios se derivan del espacio CIE 1931 XYZ. Pero el CIE $L^* a^* b^*$ se calcula usando raíces cúbicas, y Hunter Lab se calcula usando raíces cuadradas. Se recomienda utilizar CIE $L^* a^* b^*$ para nuevas aplicaciones, excepto donde los datos deban compararse con valores Hunter Lab existentes.

El propósito de ambos espacios es producir un espacio de color que sea más “perceptivamente lineal” que otros espacios de color. Perceptivamente lineal significa que un cambio de la misma cantidad en un valor de color debe producir un cambio casi de la misma importancia visual. Lo anterior puede mejorar la reproducción de tonos almacenados. Ambos espacios Lab están relacionados con el punto blanco de los datos XYZ desde donde fueron convertidos. En la práctica, se suele asumir que el punto blanco sigue un estándar y no se establece

explícitamente, por ejemplo, todos los valores Lab ICC (International Color Consortium) son relativos al iluminante D50 del estándar CIE.

El CIE L^* , a^* , b^* (CIELAB) es el modelo cromático usado normalmente para describir todos los colores que puede percibir el ojo humano. Fue desarrollado para superar los problemas del modelo XYZ por la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), razón por la cual se abrevia en CIELAB. Los asteriscos (*) que siguen a cada letra forman parte del nombre, ya que representan los tres parámetros L^* , a^* , y b^* del modelo:

1. L^* : Lightness, claridad, expresada como porcentaje (desde el 0, que indica negro, hasta el 100, que indica blanco)
2. a^* : posición de color, que va desde el magenta al verde (valores negativos indican verde, mientras que valores positivos indican magenta. Con valores que van del -120 hasta el +120)
3. b^* : posición entre amarillo y azul (valores negativos indican azul y valores positivos indican amarillo, con valores que van del 120 al +120)

El espacio CIELAB permite especificar estímulos de color en un espacio tridimensional. El eje L^* es el de claridad. Las coordenada colorimétricas a^* y b^* forman un plano perpendicular a la claridad. Estos tres ejes se han tomado de la teoría de los colores oponentes. En aquellos casos en los que $a^*=b^*=0$ se encuentran los colores que son acromáticos; por eso el eje L^* representa la escala acromática de grises que va de negro a blanco.

Figura A1. Modelo de color CIELAB ($L^*a^*b^*$). Fuente:[14]



El espacio del color CIELAB es un sistema de coordenadas cartesianas definido por tres coordenadas colorimétricas $L^*a^*b^*$, que son magnitudes adimensionales y se definen por las siguientes ecuaciones.

$$L^* = 116\left(\sqrt[3]{Y/Y_n} - 0.1379\right)$$

$$a^* = 500\left(\sqrt[3]{X/X_n} - \sqrt[3]{Y/Y_n}\right)$$

$$b^* = 200\left(\sqrt[3]{Y/Y_n} - \sqrt[3]{Z/Z_n}\right)$$

Las proporciones de L^* , a^* y b^* se obtienen de los valores triestímulo. Donde X_n , Y_n y Z_n son los respectivos valores de X , Y y Z con el iluminante que se haya usado para obtener los valores X , Y y Z de la muestra; y los cocientes X/X_n y Z/Z_n son todos superiores a 0.008856 (cuando alguno de ellos es menor a esa cifra, se usa un conjunto de ecuaciones levemente distinto).

^a Texto tomado de VALERO M, A., Principios de Color y Holopintura. 1^{era} edición. Editorial Club Universitario. Barcelona, España, 2011, pp. 146-150.

ANEXO B. TEORIA DEL CAMPO CRISTALINO (TCC)

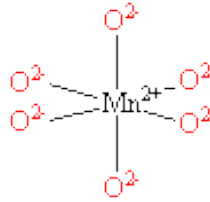
La teoría del campo cristalino fue desarrollada por los físicos Hans Bethe y John Hasbrouck Van Vleck en el año 1929, y es un modelo fundamentalmente electrostático que trata de explicar las propiedades de los metales de transición como la estructura electrónica, el color, la geometría, los efectos magnéticos y muchas otras propiedades físicas y químicas de los metales de transición.

Los elementos metálicos tienden a perder electrones en sus reacciones químicas, lo que da lugar a la formación de iones metálicos, sin embargo estos iones con carga positiva conocidos como cationes no existen en forma aislada, por lo regular interactúan con iones de carga negativa, aniones. Estas especies se conocen como iones complejos y forman parte de los denominados compuestos de coordinación, los cuales también contienen otras moléculas o iones que rodean los mencionados iones metálicos y los cuales se conocen como agentes acomplejantes o ligantes.

La teoría plantea que entre la unión de un ion metálico y sus ligandos en su poliedro de coordinación, existe una interacción netamente iónica por la cual forman el conjunto denominado complejo, las diferentes combinaciones que pueden formarse dan como resultados compuestos con distintas propiedades ya sea estructurales, químicas, ferromagnéticas, ópticas, entre otras.

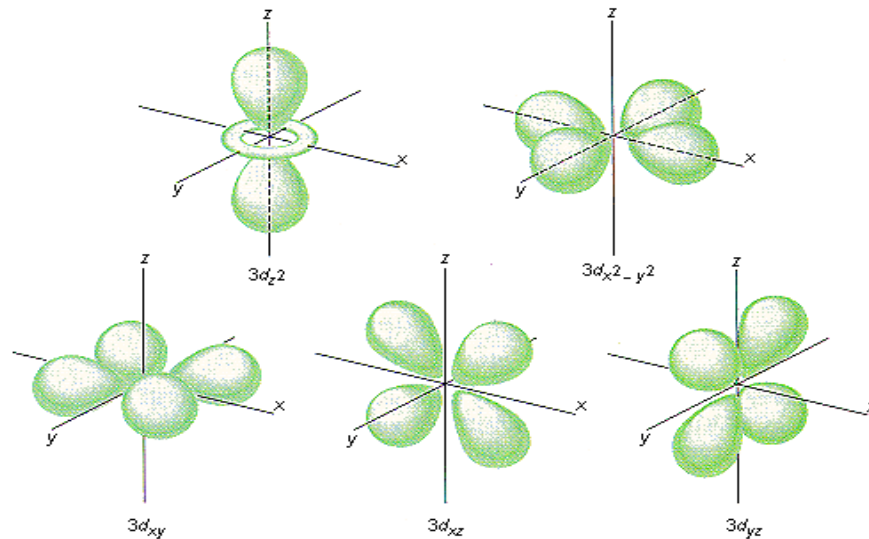
Un ejemplo de lo anterior ocurre con el complejo MnO_4^{2-} , donde cada ion de Mn^{2+} está rodeado por seis iones O^{2-} los cuales están dispuestos hacia los vértices de un octaedro, como se muestra en la figura B1.

Figura B1. Estructura octaédrica del complejo MnO. Fuente:[15].



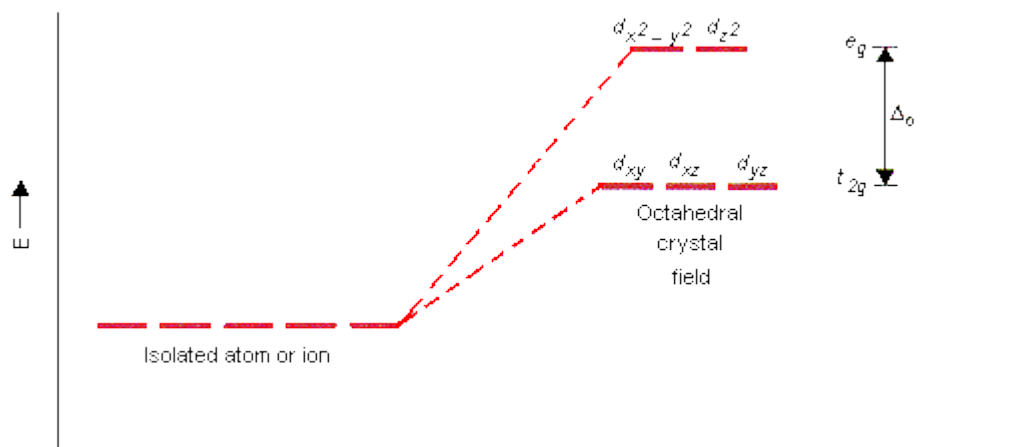
Considerando la teoría electrostática, la acción repulsiva de los electrones en los ligandos actúa sobre los electrones asociados a los orbitales d del ion metálico (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}), los cuales en su estado basal son degenerados, es decir, poseen igual energía, pero en presencia de un campo esféricamente simétrico de cargas negativas estos orbitales se desestabilizan, siguiendo un patrón determinado de acuerdo a la disposición y el tipo de ligandos. Sin embargo, el campo generado por seis ligandos en simetría octaédrica, caso del MnO, no afecta por igual a los orbitales d. Los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} (orbitales t_{2g}) apuntan hacia los ligandos siendo desestabilizados, mientras los orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , (orbitales e_g) se estabilizan al orientarse hacia las zonas de mínima repulsión, como se muestra en la figura B2.

Figura B2. Orientación de los orbitales d con respecto a los ligandos en un complejo octaédrico. Fuente [15].



La diferencia de energía entre los orbitales t_{2g} y e_g en un arreglo octaédrico está representada por el símbolo Δ_o y no se considera trivial ya que es característica de cada arreglo octaédrico. Ésta depende de las propiedades del ion metálico, de la carga del respectivo ion y de la naturaleza de los ligantes que están en coordinación (Figura B3).

Figura B3. División y de los orbitales d Δ_o en un campo octaédrico. Fuente [15].



ANEXO C. GENERALIDADES DEL PROGRAMA FULL- PROF^b

El programa *FullProf* ha sido diseñado principalmente para realizar el análisis Rietveld de los datos de la difracción en polvo de neutrones o de rayos X recolectados a pasos constantes o variables en el ángulo de dispersión 2θ o usando la técnica tiempo-de-vuelo de neutrones (TOF).

El método de Rietveld

El método de Rietveld es un procedimiento de minimización complejo que permite modificar ligeramente un modelo preconcebido basado en un conocimiento previo externo, con el fin de ajustarlo a un patrón experimental. Los parámetros de partida para este modelo deben ser similares a los valores finales, teniendo en cuenta que la secuencia en la que los diferentes parámetros son refinados influye notoriamente en el resultado final. Este método es un proceso de refinamiento estructural que utiliza cada punto del patrón como un dato de observación.

El ajuste de los perfiles de difracción es llevado a cabo punto a punto en el difractograma, permitiendo realizar un proceso de ajuste iterativo hasta alcanzar una convergencia entre lo teórico y lo experimental, los programas que desarrollan este método son Fullprof, DBWS, GSAS, Rietan, MAUD, RIQAS, etc.

Los algoritmos implementados al método de Rietveld usan toda la información contenida en el difractograma, incluida la que se encuentra fuera de los picos de difracción, algunas de estas variables de gran utilidad son ^[16,17]:

- Las características del instrumento (la curva de resolución del difractómetro, parámetros de desplazamiento concernientes a los desajustes del goniómetro, geometría experimental, características del detector).

- Parámetros estructurales (parámetros de celda unidad, posiciones atómicas, ocupaciones atómicas, vibraciones térmicas).
- Parámetros microestructurales (tamaño cristalino medio y microtensiones, defectos estructurales).
- Parámetros de la muestra (orientación preferencial, estrés residual, excentricidad, grosor, transparencia, absorción, fracciones de fase).

El método de Rietveld se fundamenta en una función de mínimos cuadrados, que busca encontrar el menor valor posible del residuo S_y el cual se define como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2$$

Donde: $w_i = 1/y_i$, y_i es la intensidad experimental observada en el paso i -ésimo del difractograma y y_{cal} en la intensidad calculada para el paso i -ésimo.

La definición matemática de y_{cal} se muestra en la ecuación 4, la cual incluye todos los datos que determinan la intensidad de una señal y que dependen de los parámetros refinados.

$$y_{cal} = s \sum_i L_{hkl} |F_{(hkl)}|^2 \emptyset (2\theta_i - 2\theta_{(hkl)}) P_{(hkl)} A + y_{bi}$$

Donde:

(hkl) representa los índices de Miller hkl correspondientes al vector de dispersión s .

y_{bi} , la intensidad del *background* en el punto $2\theta_i$

s representa el factor de escala.

L_{hkl} Contiene los factores de corrección de Lorentz, Polarización y Multiplicidad.

$\emptyset (2\theta_i - 2\theta_{(hkl)})$ Es la función que representa la forma del pico.

$P_{(hkl)}$ Es la función de orientación preferencial de la muestra.

A es el factor de absorción y fenómenos asociados.

$F_{(hkl)}$ Es el factor de estructura correspondiente al pico con vector de dispersión s .

Parámetros de pico

La forma del pico es un factor de importancia a la hora de estudiar una muestra por difracción de polvo. El correcto refinamiento de la forma de pico es fundamental no solo para un ajuste visual razonable entre la intensidad calculada y la observada, sino para que los valores de los parámetros estructurales de la muestra, dependientes de la intensidad integrada, tengan sentido físico. Si bien, en un perfil de difracción se observa que H (el ancho máximo a la altura media del pico) es función del módulo del vector de dispersión, en ausencia de anisotropía por tamaño de cristales o tensiones reticulares, la función H puede modelarse empíricamente. Esto hace que el parámetro H de cada pico no sea una de las variables en el ajuste, en lugar se ajustan los coeficientes de las ecuaciones que describen la variación del ancho máximo a la altura media del pico con 2θ . Por ejemplo el caso de la ecuación de Cagliotti, Pauletti y Ricci que describe la variación de H con θ para perfiles Gaussianos:

$$(FWHM)_G = H_k^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W$$

El refinamiento de Rietveld emplea una función de perfil que modela los picos de difracción, por medio del ancho a la altura media, la asimetría, la orientación preferencial, el fondo, etc., las funciones más utilizadas son la Gaussiana (G), Lorentziana (L), Pseudo-Voigt y Pearson VII.

Generalmente, el procedimiento práctico utilizado para ajustar el modelo a los datos y evitar falsos mínimos exige trabajar con modelos parciales cada vez más complejos donde una serie de valores razonables $(x_1, \dots, x_{m-n})_0$ de los parámetros iniciales se dejan fijos, permitiendo al subconjunto (x_{m-n+1}, \dots, x_m) variar hasta alcanzar el mínimo. El modelo se va ampliando a medida que el ajuste va mejorando y la función de minimización se va acercando al mínimo absoluto hasta lograr, en forma razonable, que todos los parámetros del modelo puedan ser libres

de variar simultáneamente de forma estable. La selección de los distintos modelos estructurales de las respectivas fases a refinar por el método de Rietveld, pueden ser tomados a partir de las diferentes bases de datos de estructuras cristalinas, tales como la *ICSD (International Centre Structural Database)* (ver <http://barns.ill.fr/dif/icsd/>) o la base de datos del Sistema Estructural de la Cambridge (*The Cambridge Structural Database System*) (ver www.ccdc.cam.ac.uk). También existe una base datos estructurales en línea para minerales (ver http://www.minsocam.org/MSA/Crystal_Database.html). Un número de modelos estructurales también fueron suministrados por la *IUCr (International Unión Crystallographic)* en un Round Robin de Análisis Cuantitativo de Fases (<http://www.iucr.ac.uk/iucr-top/comm/cpd/QARR/data-kit.htm>).

Criterios de ajuste

Para lograr un ajuste preciso de las intensidades medidas es necesario que el modelo utilizado tenga en cuenta la totalidad de factores que intervienen en la formación del perfil de difracción. La utilización de un modelo incompleto llevará inevitablemente a obtener parámetros (x_1, \dots, x_{m-n}) incorrectos. Sin embargo, contando aun con un modelo adecuado, los errores experimentales en la medida producen desajustes que no pueden ser evitados. Para asesorarse sobre el grado de ajuste del modelo a los datos, es necesario utilizar una serie de números que indican distintas relaciones entre las intensidades observadas (y_i) y las calculadas (y_{cal}). Esta serie de números reciben el nombre de criterios de ajuste del refinamiento, y se calculan a partir de los valores residuales R_p (R-patrón), R_{wp} (R-patrón pesado), R_e (R-experimental), y el χ^2 cuyas expresiones se muestran a continuación:

$$R_p = \frac{\sum |y_i - y_{cal}|}{\sum |y_i|}$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_i - y_{cal})^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

$$R_e = \left[(N - P) / \sum w_i y_i^2 \right]^{1/2}$$

$$\chi^2 = GOF = [S_y / (N - P)]^{1/2} = \frac{R_{wp}}{R_e}$$

R_p representa la relación directa entre las intensidades observadas y las experimentales sin ninguna clase de peso entre ellas. Es un parámetro muy fiable de observar durante el proceso de minimización ya que responde a pequeños cambios en el grado de ajuste tanto en el *background* como en los máximos, sin embargo su valor es siempre bajo ya que al no estar pesado suele representar más al *background* (la mayor parte de los puntos en un perfil de difracción) que a los máximos de difracción. Es suficiente que un perfil de difracción tenga un *background* alto y esté bien ajustado para que este parámetro sea muy bajo, ya que la diferencia relativa entre intensidades se vuelve muy baja si y_i es siempre alto.

R_{wp} es el principal parámetro de ajuste a observar ya que en su numerador se encuentra la función que es minimizada por el método de mínimos cuadrados. A diferencia del R_p incluye una función de peso sobre las intensidades que da mayor importancia a los desajustes en las intensidades altas (los picos de difracción) que en las bajas (el *background*). Es el parámetro más significativo que suele informarse al publicar los resultados, ya que nos da un indicio de que tan bueno es el refinamiento del patrón de difracción en su conjunto.

R_e es el llamado R esperado, es el cociente entre los grados de libertad del sistema y la suma de las desviaciones estándar de las intensidades. Es una cota inferior de R_{wp} cuando la calidad de los datos de difracción es buena.

χ^2 es el parámetro utilizado para realizar el *test* de bondad de ajuste (GOF: *goodness of fit*). Numéricamente igual a la raíz cuadrada de S_y dividido entre la

diferencia del número de observaciones (N) y el número de parámetros ajustados (P). Su expresión está relacionada con los parámetros R_{wp} y R_e . Este valor tiende a 1 cuando el ajuste es perfecto, pero cuando toma valores inferiores a 1 se puede concluir que la calidad de los datos (estadística de conteo en cada punto, número de puntos, etc.) es insuficiente para describir el número de parámetros que se está intentando ajustar. Debe optarse por un modelo más sencillo u obtener un conjunto de datos más adecuado al modelo. Además de los parámetros de ajuste mencionados anteriormente existen otros, como son el R_B (Factor R - Bragg) y el R_F (Factor R –estructura) que se calculan para asesorar al experimentador sobre el ajuste de las intensidades calculadas I_c (mediante integración de la curva ajustada a los máximos experimentales) a las intensidades observadas I_o (determinadas mediante la integración numérica de los picos en la región determinada por el modelo).

$$R_B = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum |I_o|}$$

$$R_F = \frac{\sum |I_o^{1/2} - I_c^{1/2}|}{\sum |I_o^{1/2}|}$$

Estos dos parámetros de ajuste no tienen en cuenta las intensidades de las zonas del difractograma donde no hay máximos de difracción, por lo tanto están sesgados a favor de la estructura, es decir, da un indicio de si el modelo escogido ha sido el correcto. Cuando el ajuste de los máximos es malo; pero las intensidades medidas y calculadas coinciden, el valor de estos parámetros es bajo, sin embargo, los demás parámetros de ajuste del perfil de difracción son altos. Por lo tanto, éstos últimos sólo pueden utilizarse para comparar calidades de ajuste de una estructura a un conjunto de datos si los parámetros de ajuste del perfil completo son comparables.

Aunque se han mencionado 6 parámetros numéricos que asesoran sobre la calidad del ajuste, la mejor indicación de éste puede obtenerse durante el experimento, es decir, mediante la inspección visual de la curva y_i vs. 2θ cuando

es representada junto con la curva y_{cal} vs. 2θ , lo que permite además analizar detalles del mismo en regiones específicas del difractograma. Adicionalmente, es muy útil representar además en la misma Figura, la curva de diferencia de intensidades ($y_i - y_{cal}$) vs. 2θ . En ésta última, es muy sencillo detectar errores en el ajuste de la intensidad, la forma del pico, el background, etc., en regiones puntuales del perfil de difracción que poco afectan a los parámetros globales del ajuste. Por lo tanto, todos los programas de refinamiento de Rietveld cuentan con un programa gráfico que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática [18].

^b Texto tomado de MATTA ARIZA, A. Elaboración y caracterización de nuevos materiales tipo cermet modificado para el uso como ánodo de celdas de combustible (SOFC). Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2012.

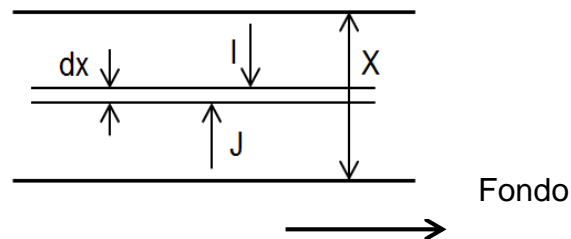
ANEXO D. TEORIA DE KUBELKA-MUNK

La teoría de Kubelka Munk ha sido el estudio más conocido sobre las leyes que gobiernan la interacción de la luz con los denominados medios turbios, en los cuales el esparcimiento domina sobre la absorción, por lo que su aplicación se extiende a diferentes campos como la industria de pinturas, lacas, plásticos y papeles pigmentados, alimentos, entre otros. Esta teoría está basada en ciertos fundamentos teóricos y considera algunas aproximaciones que se describen a continuación.

Fundamentos Teóricos y Ecuaciones de la teoría de Kubelka Munk

El modelo supone que la capa de material iluminado a estudiar puede ser dividida en un gran número de capas elementales con caras paralelas infinitamente largas, pero de grosor finito. Además, considera que el espesor de cada capa elemental es pequeño comparado con el grosor total de la capa, aunque lo suficientemente grande al compararlo con las partículas de pigmento. Por tanto, la acción de cada partícula individual no necesita ser considerada, sino su efecto promediado en la producción de una capa elemental con propiedades absorbentes y dispersantes.

Figura D1. Esquema de un medio que absorbe y dispersa luz. [Fuente: Autor]



Dentro del material iluminado se supone la existencia de dos flujos difusos de luz simultáneos, uno descendente (I) y uno ascendente (J). Para cada uno de los

cuales se asume una reducción al pasar a través de la capa elemental, por ejemplo, debido a una absorción en la cantidad Kdx y por una dispersión en Sdx , la cual revierte la dirección de alguno de los rayos de luz. El coeficiente de absorción K , se define como la fracción del flujo perdido por absorción en la capa elemental, y el coeficiente de dispersión S , es la fracción pérdida por difracción.

Siendo así, el balance de flujos en la capa elemental sería:

$$\text{Flujo descendente } dI = -(S + K)I dx + S J dx \quad [1]$$

$$\text{Flujo ascendente } dJ = -(S + K)J dx + S I dx \quad [2]$$

La resolución de estas ecuaciones diferenciales fue abordada tanto por Kubelka y Munk, así como por otros autores, llegando a resultados análogos. Uno de los resultados más generalizados es una expresión que relaciona la reflectancia difusa del material R , con los coeficientes de absorción y dispersión, K y S .

$$R = \frac{1 - R_g(a - b \coth b S X)}{a - R_g + b \coth b S X} \quad [3]$$

Siendo X el grosor de la capa, R_g la reflectancia del fondo, y a y b dos constantes secundarias definidas como:

$$a = 1 + \frac{K}{S} \quad [4]$$

$$b = (a^2 - 1)^{1/2} \quad [5]$$

Sin embargo, la expresión anterior puede simplificarse de acuerdo a las características de la muestra a estudiar. Por ejemplo, para aquellas muestras cuyo grosor X sea tal que un posterior incremento en él no cambie la reflectancia R , esto es, un espesor suficiente para que la muestra sea opaca, entonces la reflectancia del fondo podría despreciarse ($R_g=0$) y X se tomaría como infinito, por tanto la ecuación se reduce a:

$$R = 1 + \frac{K}{S} - \left[\frac{K^2}{S^2} + \frac{2K}{S} \right]^{1/2} \quad [6]$$

Lo cual equivale a,

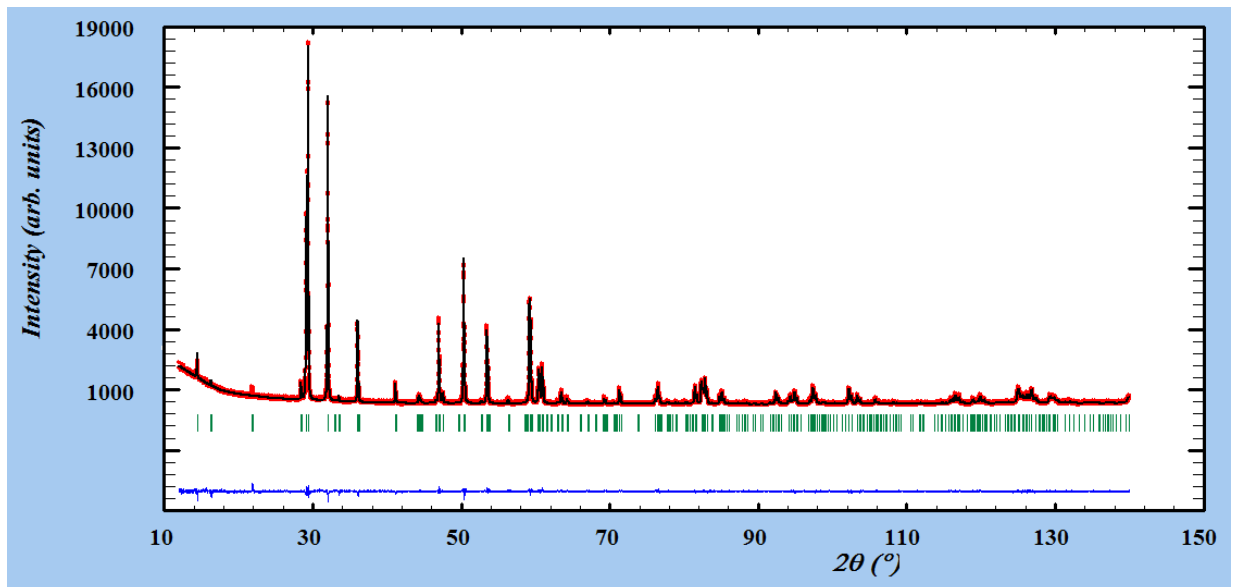
$$\frac{S}{K} = \frac{2R}{(1-R)^2} \quad [7]$$

ANEXO E. RESULTADO GRAFICO DE REFINAMIENTO ESTRUCTURAL POR EL METODO RIETVELD/LEBAIL DE LA SERIE (Y,Zr)In_{1-x}M_xO₃ (M= Mn, Fe, Cu)

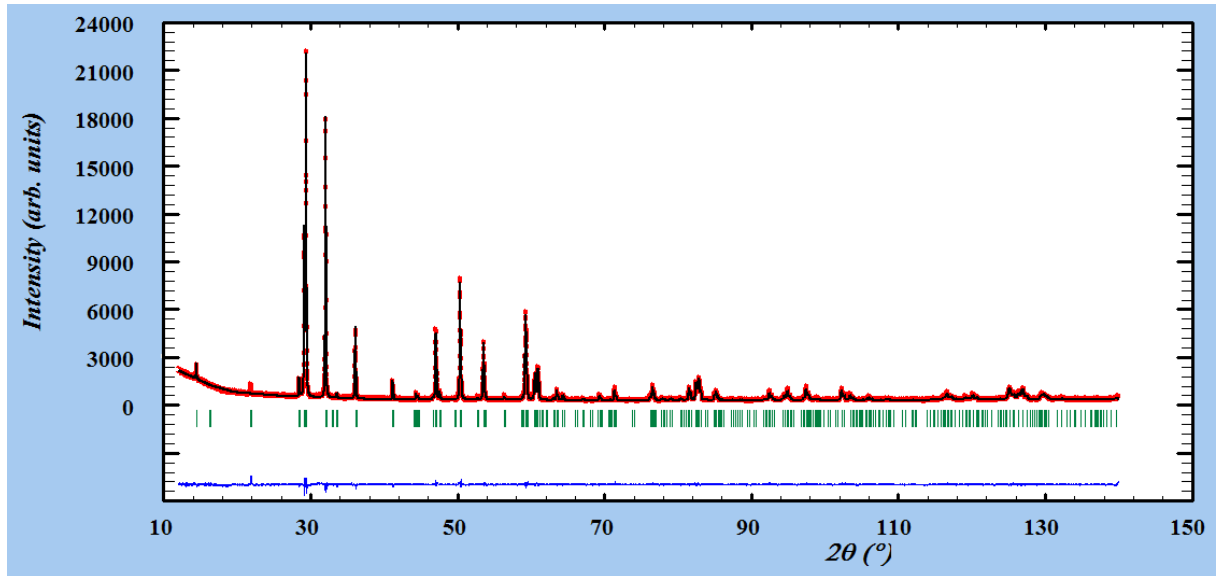
En los siguientes gráficos se muestran los resultados obtenidos de los refinamientos estructurales por el método Rietveld/LeBail para los diferentes materiales obtenidos puros, en ellos la línea roja representa los puntos experimentales, la línea negra el perfil calculado y la azul la diferencia entre los dos anteriores.

Serie YIn_{1-x}Mn_xO₃

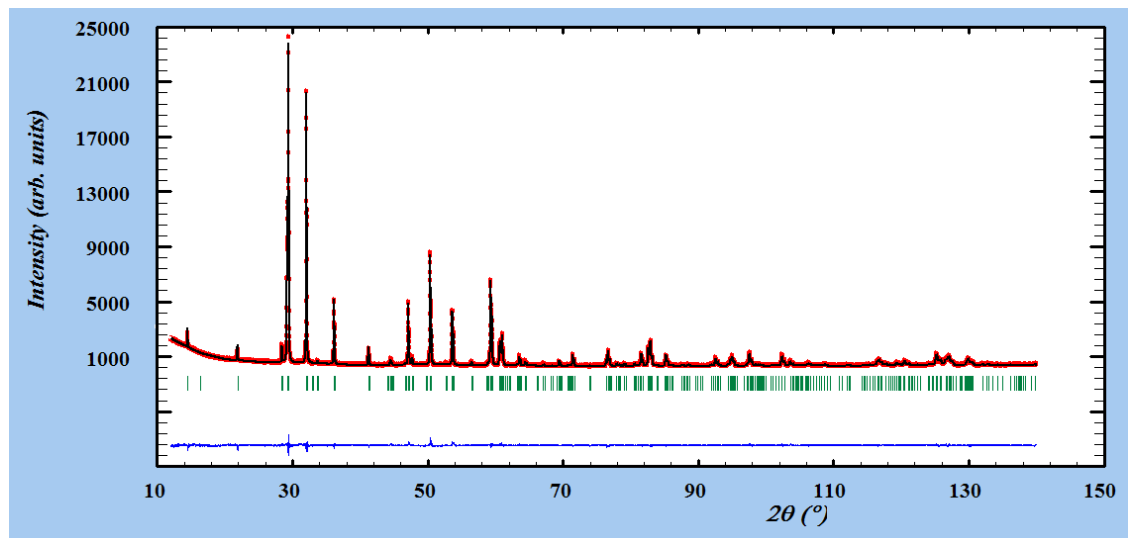
- Resultado grafico del refinamiento por método Rietveld/LeBail para YInO₃



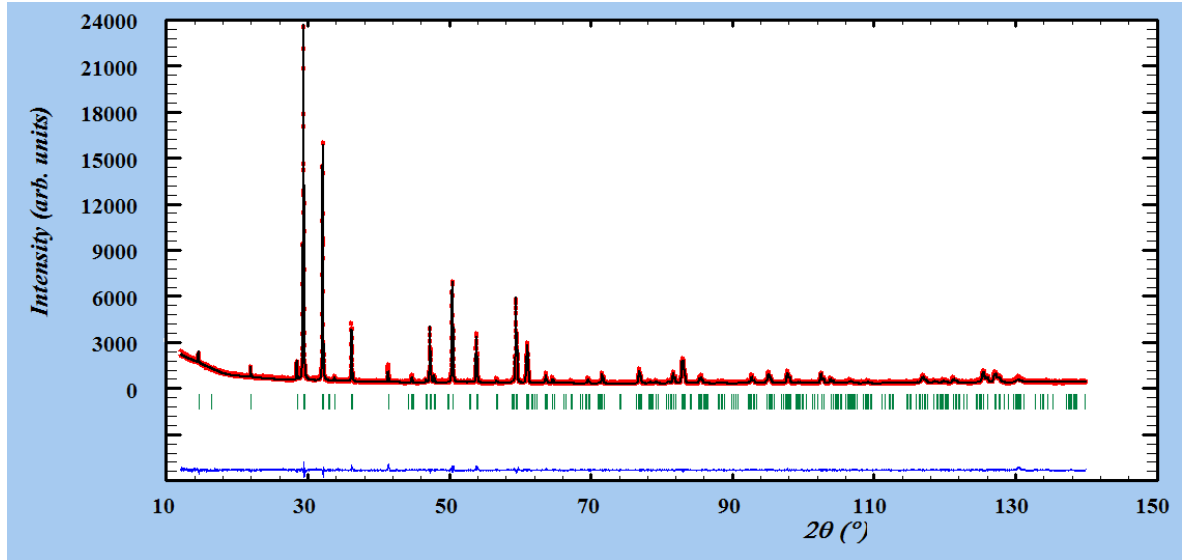
- Resultado grafico del refinamiento por método Rietveld/LeBail para $\text{YIn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$



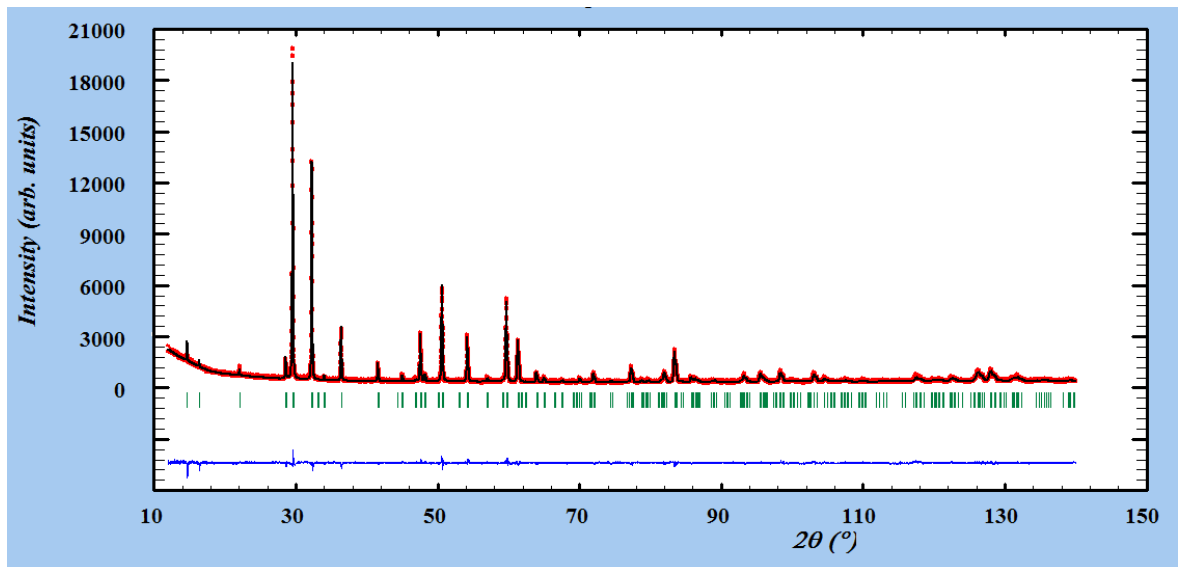
- Resultado grafico del refinamiento por método Rietveld/LeBail para $\text{YIn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$.



- Resultado grafico del refinamiento por método Rietveld/LeBail para $\text{YIn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$.

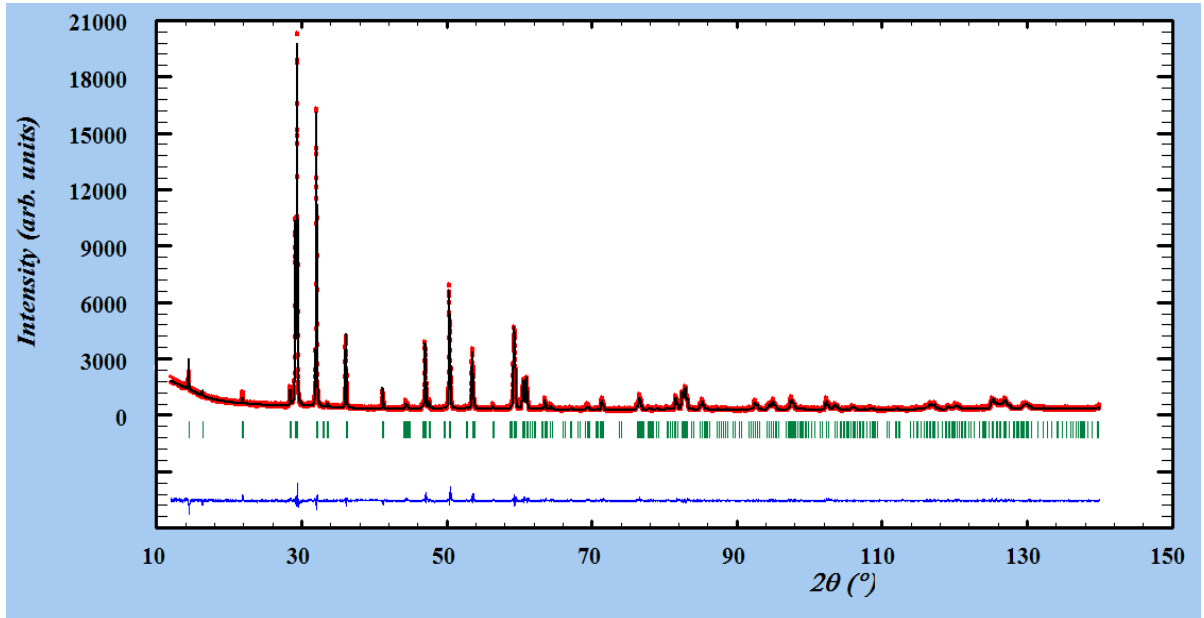


- Resultado grafico del refinamiento por método Rietveld/LeBail para $\text{YIn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$.

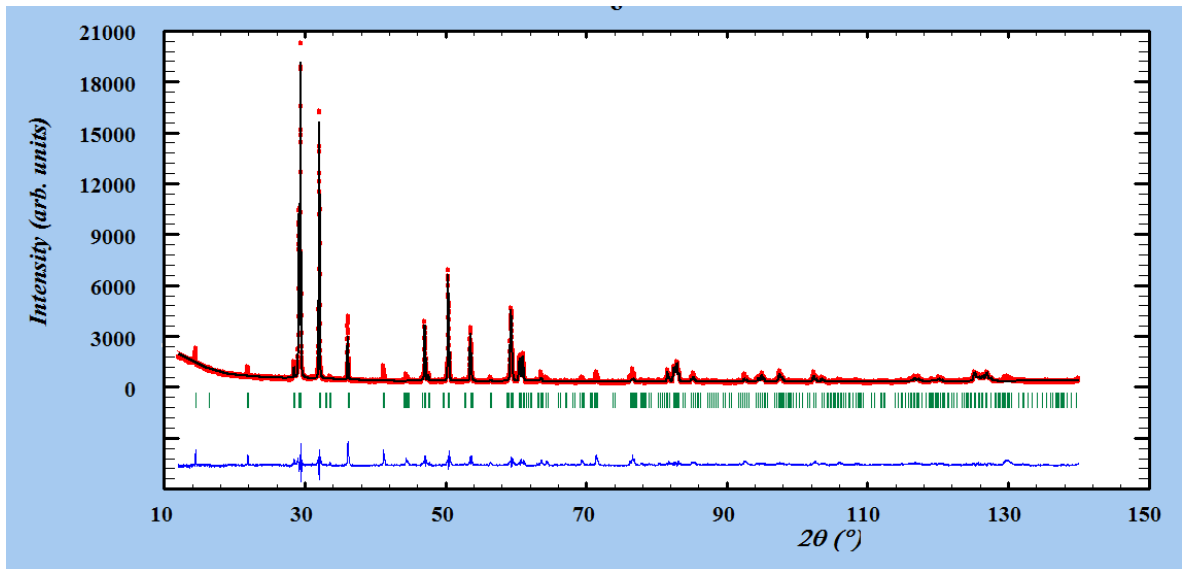


Serie $\text{YIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

- Resultado grafico del refinamiento por método Rietveld/LeBail para $\text{YIn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$

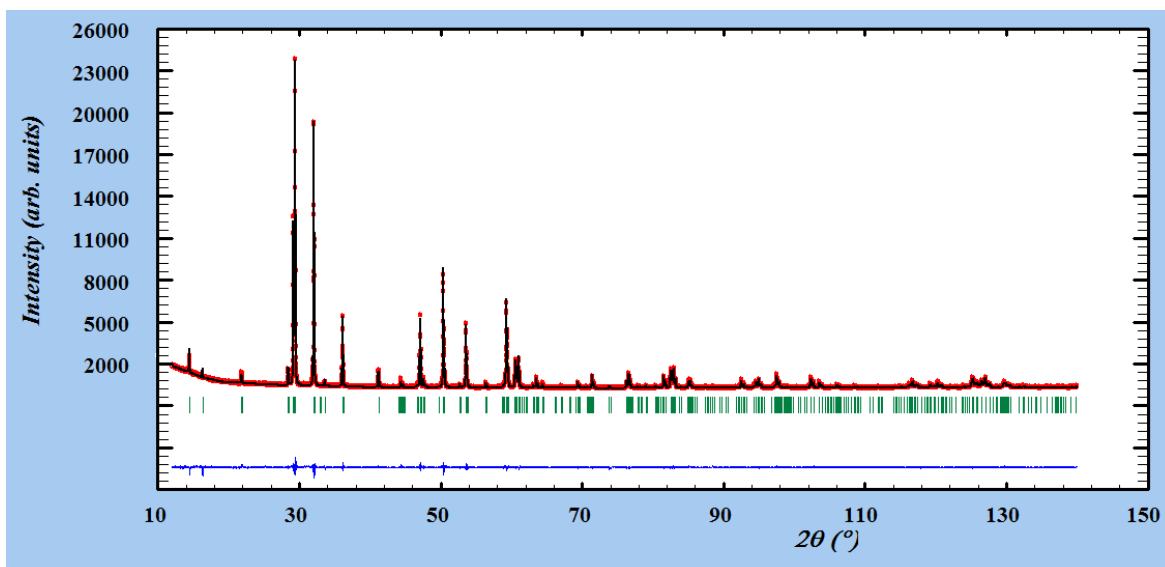


- Resultado grafico del refinamiento por método Rietveld/LeBail para $\text{YIn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$



Y_{0.098}Zr_{0.02}In_{0.95}Cu_{0.05}O₃

- Resultado grafico del refinamiento por método Rietveld/LeBail para Y_{0.098}Zr_{0.02}In_{0.95}Cu_{0.05}O₃



PÁRAMETROS DE RED DE LA SERIE YIn_{1-x}Fe_xO₃

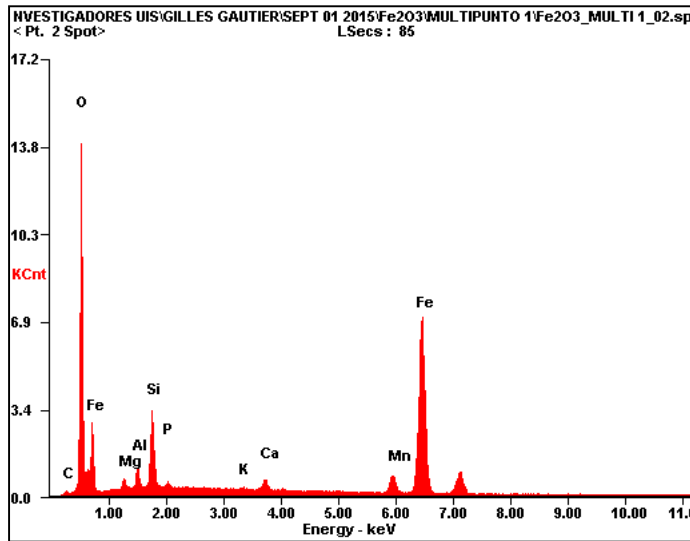
x	a (Å)	c (Å)	V(Å ³)	Rp	Rwp	Rexp	χ ²
x=0	6,27332(6)	12,25989(7)	417,842(4)	3,87	5,21	4,27	1,49
x=0.05	6,26938(4)	12,24979(4)	416,912(7)	3,26	5,4	4,32	2,11
x=0.1	6,26876(5)	12,24715(5)	416,800(8)	4,9	6,61	4,33	2,26

PÁRAMETROS DE RED DE Y_{0.098}Zr_{0.02}In_{0.95}Cu_{0.05}O₃

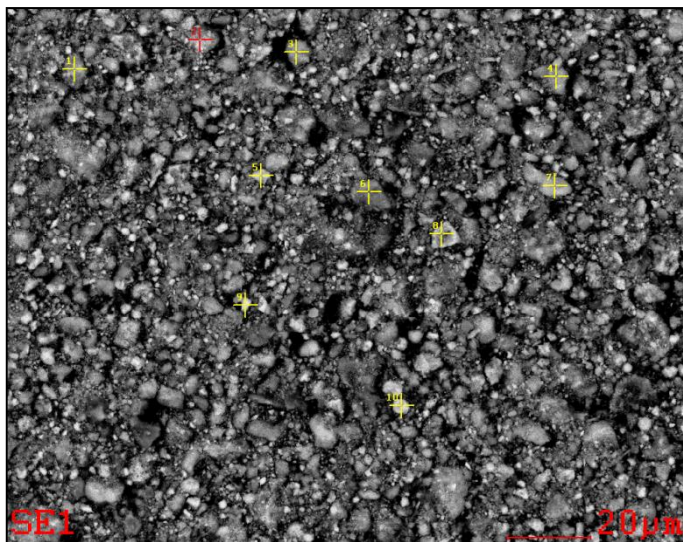
x	a (Å)	c (Å)	V(Å ³)	Rp	Rwp	Rexp	χ ²
X=0.05	6,26878(6)	12,23268(4)	416,311(4)	4,63	6,23	4,49	1,93

**ANEXO F. RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO
ACOPLADA A ESPECTROSCOPIA EDS DE LOS PRECURSORES DE HIERRO**

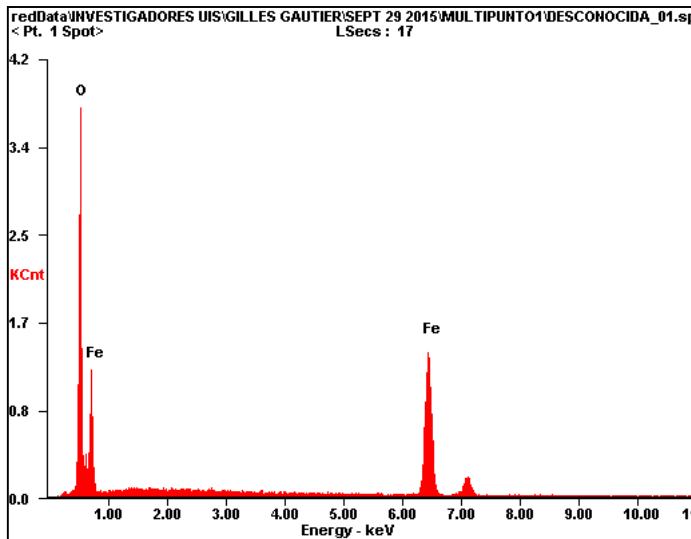
PRECURSOR Fe₂O₃



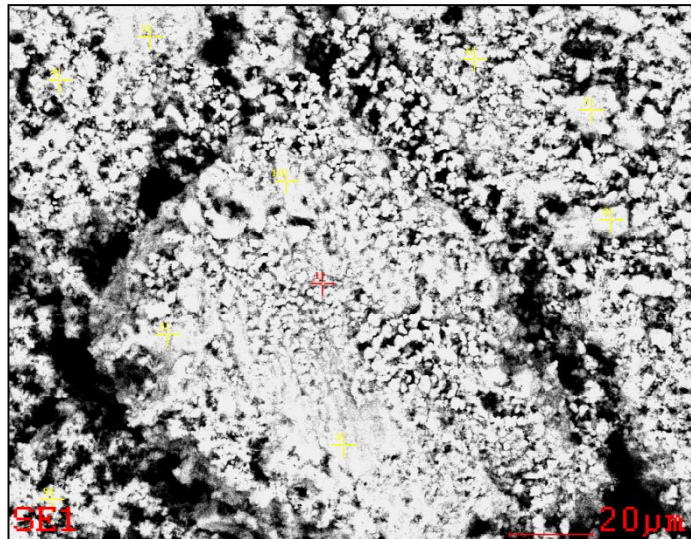
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	00.90	02.19
<i>OK</i>	30.77	56.15
<i>MgK</i>	01.23	01.48
<i>AlK</i>	01.95	02.11
<i>SiK</i>	06.90	07.18
<i>PK</i>	00.37	00.35
<i>KK</i>	00.14	00.11
<i>CaK</i>	01.09	00.80
<i>MnK</i>	04.69	02.49
<i>FeK</i>	51.95	27.15
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF



PRECURSOR $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>OK</i>	36.62	66.85
<i>FeK</i>	63.38	33.15
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF



ANEXO G. ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA Y PATRONES DE DRX DE LOS MATERIALES DESPUÉS DE PRUEBAS DE ESTABILIDAD

Figura G1. Espectros de reflectancia difusa del pigmento sometido a distintos medios durante 1 día, después de transformación de Kubelka-Munk.

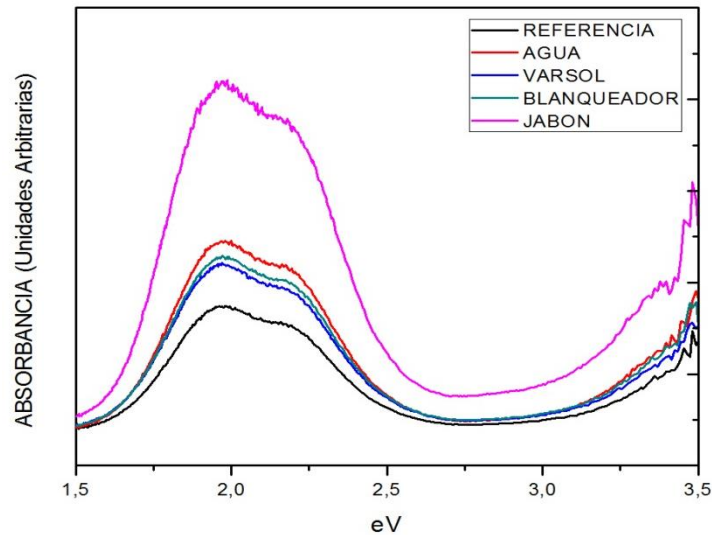


Figura G2. Espectros de reflectancia difusa del pigmento sometido a distintos medios durante 5 días después de transformación de Kubelka –Munk.

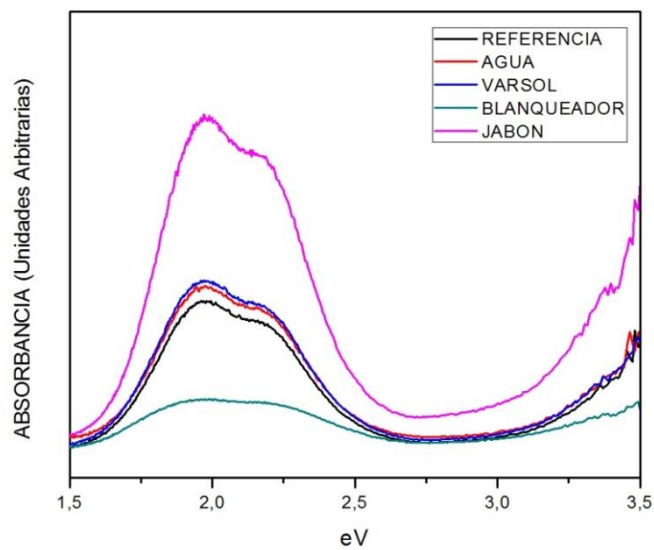


Figura G3. Patrones de difracción de Rayos X del pigmento sometido a distintos medios por el periodo de 1 día.

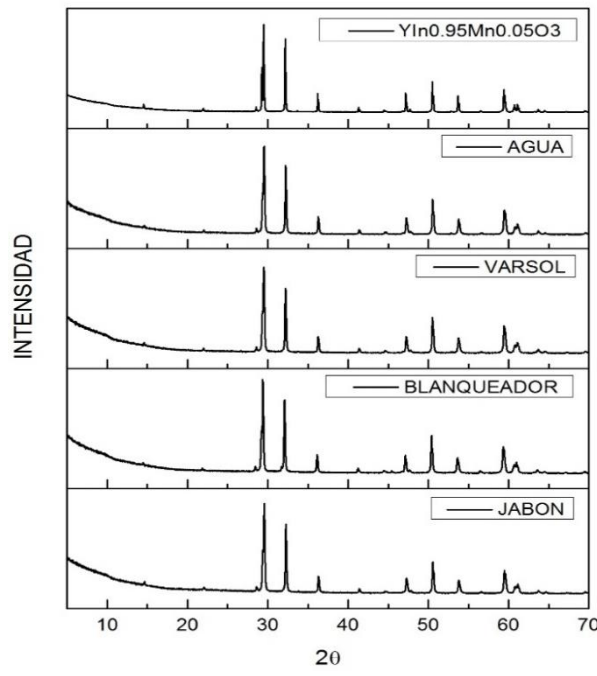


Figura G4. Patrones de difracción de Rayos X del pigmento sometido a distintos medios por el periodo de 5 días.

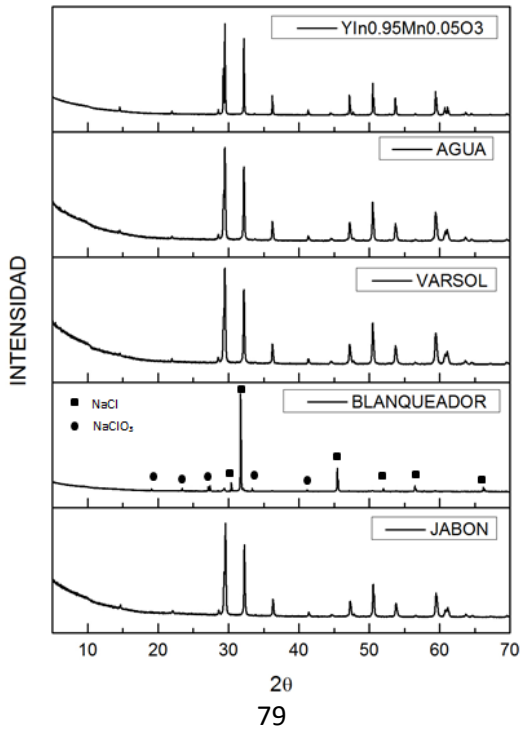


Figura G5. Superficies pintadas después de tratamiento de inmersión a 5 días expuestas a a) agua, b) ácido, c) varsol, d) blanqueador y e) jabón

