

# **CAPITULO 1**

## **INTRODUCCION.**

El color ha sido utilizado por el hombre como medio de expresión desde sus orígenes para representar sus actividades diarias, de ornato o con fines alegóricos en sus ceremonias rituales. Los primeros colorantes, se extraían directamente de vegetales, minerales y animales, en los cuales se reconocieron propiedades colorantes.

La evolución en la manufactura de los colorantes ha ido a la par del desarrollo de la ciencia y se ha visto acrecentada conforme se requieren productos con colores mas resistentes y de mayor calidad.

Esto ha traído consigo la necesidad de investigar con mayor profundidad y controlar con más precisión tanto los procesos de manufactura como el comportamiento de los pigmentos en las diferentes aplicaciones que involucran su uso. Se han realizado a través del tiempo investigaciones acerca de la estructura química y física de los colorantes y su relación con el color. Estas investigaciones han arrojado resultados sorprendentes sobre todo en el área de la estructura química, ya que se han identificado los compuestos primordiales para la impartición del color, mejor conocidos como Cromóforos y Auxocromos [1].

Con respecto a la estructura física se han publicado un gran número de trabajos en los cuales se manifiesta que tanto la forma como el tamaño de partícula son las características principales a observar en los pigmentos [2], además de indicar que el grado de cristalinidad y/o amorfismo juegan un papel muy importante en las propiedades coloras de los mismos.

Tomando como base las consideraciones arriba mencionadas, el objetivo de esta investigación fue primeramente encontrar una técnica que permitiera observar partículas individuales de pigmentos en el microscopio electrónico de transmisión y derivado de esto estudiar la relación existente entre el tamaño y forma de partícula con el color que presenta el pigmento.

Se utilizó la microscopía electrónica de transmisión y el análisis de imágenes para estudiar principalmente la forma y tamaño de partícula en 3 muestras de amarillos de bencidina y 3 azules de ftalocianinas de cobre, los cuales tienen estructura cristalina igual entre los mismos colores.

A pesar de que la microscopía electrónica y el análisis de imágenes no son técnicas de caracterización nuevas, el uso de éstas en el ámbito de los pigmentos no tiene el mismo uso que tiene en otros materiales, ya que la caracterización de éstos se realiza químicamente.

Por último, se realizan análisis termogravimétricos (TGA) con el fin de estudiar el comportamiento de las muestras a temperaturas elevadas y verificar la existencia de aditivos o impurezas en estas muestras.

# **CAPITULO 2**

## **CONCEPTOS SOBRE EL COLOR**

### **2.1 Introducción.**

La visión a color es tal vez uno de los mayores dones con que la naturaleza a dotado al ser humano. El color a pesar de tener muchas definiciones, se puede describir como el resultado de la modificación física de la luz por los colorantes tal como lo observa el ojo humano [3], es decir, la visión a color es el efecto resultante de la interacción entre la luz y la materia en el ojo de un espectador que posteriormente lo interpretará como una imagen.

La óptica abarca un gran número de tópicos. Entre ellos resaltan los siguientes:

- Los colorantes, que son sustancias que se conocen comúnmente en la forma de tintes y pigmentos, las cuales se utilizan en los procesos de coloración de materiales.
- La coloración, se entiende como el proceso físico de aplicar o incorporar agentes colorantes en materiales tales como: textiles, pinturas, tintas, plásticos y otros.

El contenido del presente capítulo tiene como propósito presentar los antecedentes de los efectos y relaciones resultantes de la interacción entre el espectro electromagnético y la materia; también se describirán brevemente las relaciones entre la estructura química y física con respecto al color.

## 2.2 Naturaleza de la luz y fuentes luminosas.

La luz es una radiación electromagnética que atraviesa el espacio con un movimiento ondulatorio. La velocidad de la luz,  $c$ , ( $3 \times 10^{10}$  cm./seg.) es igual al producto de la frecuencia,  $\nu$ , por la longitud de onda  $\lambda$ .

$$c = \nu \times \lambda \quad (1)$$

La frecuencia es el número de oscilaciones por unidad de tiempo (figura 1) mientras que la longitud de onda es la distancia entre dos puntos correspondientes de la onda ya sea de cresta a cresta o de valle a valle (figura 2).

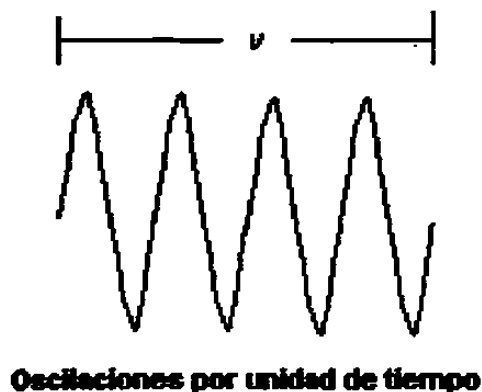
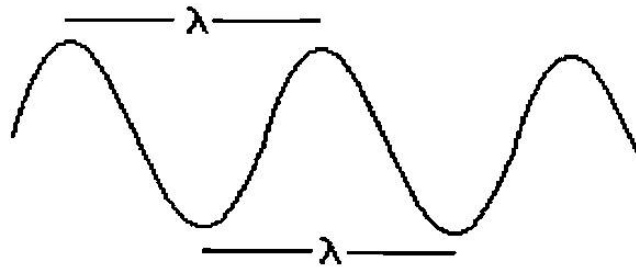
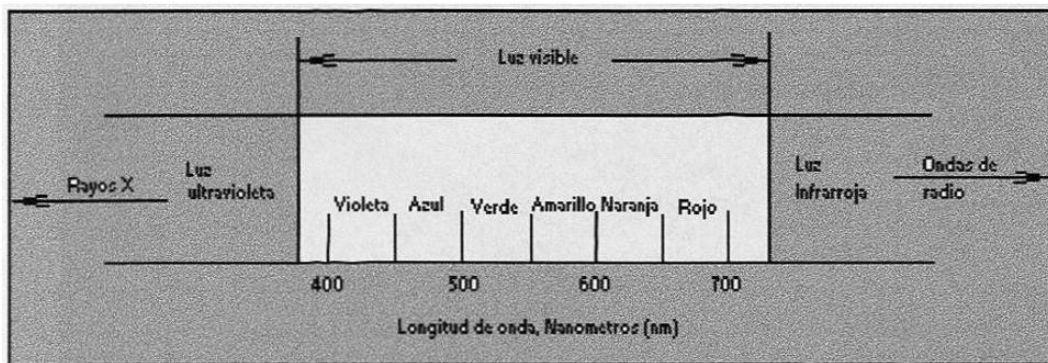


Figura 1. Representación esquemática de la frecuencia.



**Figura 2. Representación esquemática de la longitud de onda.**

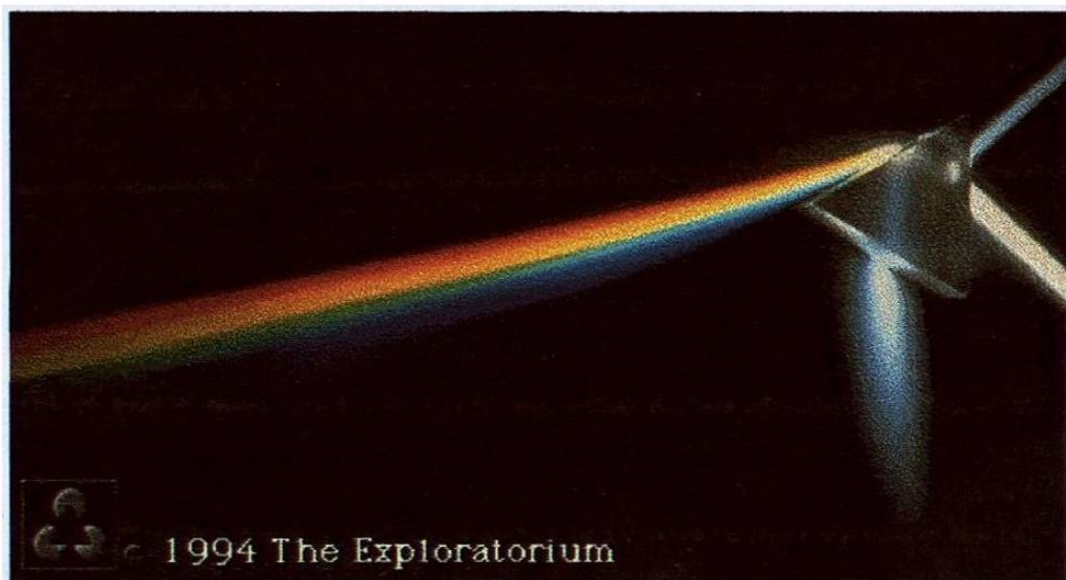
La luz visible forma parte del espectro electromagnético el cual incluye a otro tipo de ondas tales como: de radio, rayos X, microondas, ultravioleta, infrarrojo, etc. tal como se observa en la figura 3.



**Figura 3. Ubicación del espectro visible dentro del espectro electromagnético y su relación con las otras clases de radiación (no a escala) .**

El término luz visible involucra un intervalo de longitudes de onda que van desde aproximadamente los 380 nm. hasta los 750 nm. Los diferentes colores que se pueden observar corresponden a diferentes longitudes de onda del espectro visible. Por ejemplo, el azul tiene una longitud de onda por debajo de los 480 nm, el verde entre 480 y 560 nm, el amarillo entre 560 y 590 nm, el naranja entre 590 y 630 nm, mientras el rojo posee mayores a 630 nm.

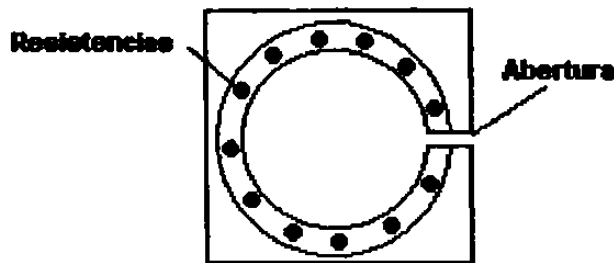
Sir Isaac Newton (1642 - 1727) demostró en 1667, que la luz blanca está compuesta de todas las longitudes de onda visibles, esto lo logró con el uso de un prisma como medio de dispersión (figura 4). Muchos de los objetos que conocemos como fuentes luminosas emiten luz blanca o casi blanca como son: el sol, los filamentos metálicos calientes de las bombillas y las lamparas fluorescentes entre otras. Por otro lado, muchas lamparas de arco tales como las de Mercurio, Neón y Sodio, no emiten luz en todas las longitudes de onda sino solamente en algunas líneas características del material.



**Figura 4.- La luz blanca se compone de diferentes ondas electromagnéticas, tal como lo demostró Sir. Isaac Newton en su experimento con el prisma [4].**

Otro grupo de fuentes luminosas son los llamados cuerpos negros, que deben su nombre a la propiedad absorber toda la radiación que reciben e irradiar mas radiación térmica en todos los intervalos de longitud de onda que cualquier otra masa de la misma área y temperatura [5]. Cuando estos cuerpos se calientan (por lo general a altas temperaturas) brillan como metales, pasando primero de un rojo tenue (similar al de un horno eléctrico) hasta llegar progresivamente a un tono brillante y blanco como el de los filamentos incandescentes de las bombillas.

Un ejemplo de un cuerpo negro, sería el de una cavidad esférica con una pequeña abertura en su superficie en donde su pared se conserva a una temperatura uniforme ( figura 5).



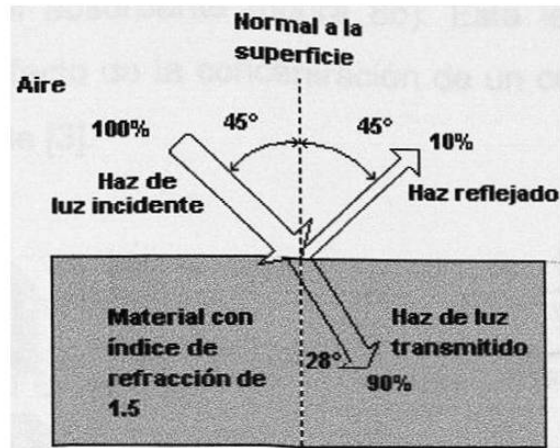
**Figura 5. Diagrama de un cuerpo negro de cavidad esférica**

### **2.3 Modificación de la luz por los materiales.**

Cuando la luz incide sobre un material puede ocurrir lo siguiente:

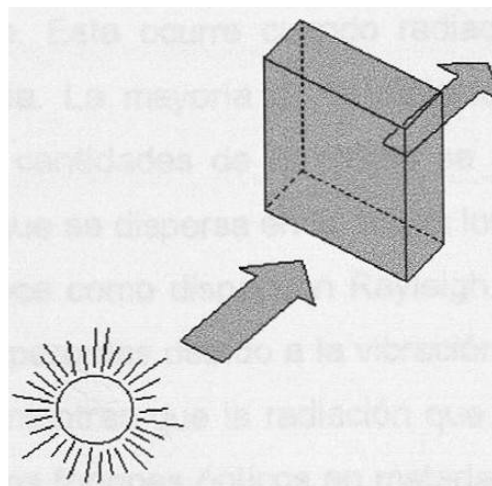
**Transmisión.-** La luz pasa a través de la materia sin experimentar ninguna modificación; es decir el objeto es transparente a ésta.

**Reflexión.-** No toda la luz es transmitida ya que una pequeña cantidad de ésta se reflejada por las superficies del objeto sobre las cuales incide. La reflexión, tal como se observa en la figura 6, se debe a la diferencia del índice de refracción aire-material, la cual mide la desviación en la trayectoria de la luz al contacto con el material.



**Figura 6. Modificación de un haz de luz por el índice de refracción.**

**Absorción.-** Además de transmitirse o reflejarse, la luz puede ser absorbida y transformarse en calor al interactuar con la materia. Cuando la luz se absorbe parcialmente en un material, éste puede colorearse o no, tal como se observa en la figura 7.

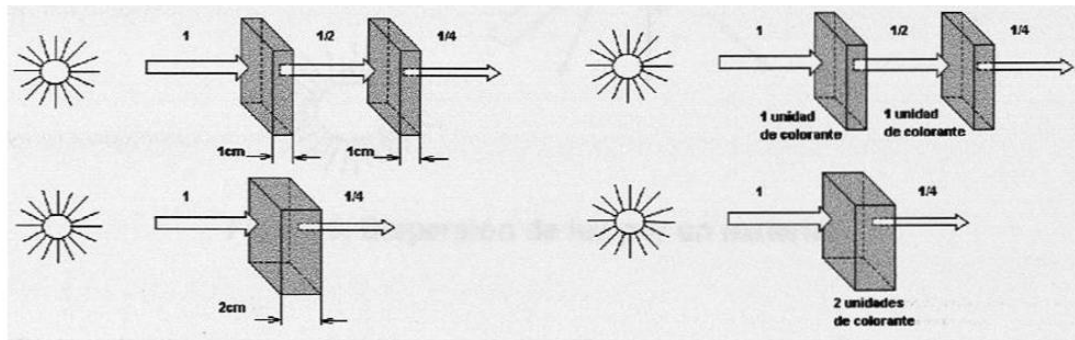


**Figura 7. Absorción de la luz por un material**

La ley fundamental de la absorción de la luz es la ley de Lambert , la cual enuncia que montos iguales de absorción de luz monocromática resultarán del paso de ésta a través de materiales con el mismo espesor (figura 8a). Una segunda ley de absorción es la ley de Beer, la cual dice que iguales montos de absorción resultarán del paso de la luz monocromática a través de mismas

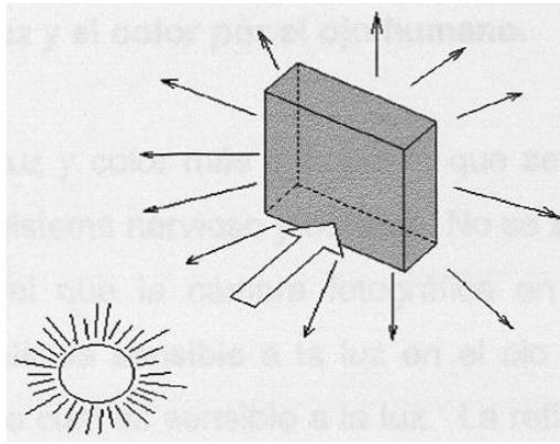


cantidades de material absorbente (figura 8b). Esta ley es muy importante cuando se explica el efecto de la concentración de un colorante en el color de un material transparente [3].



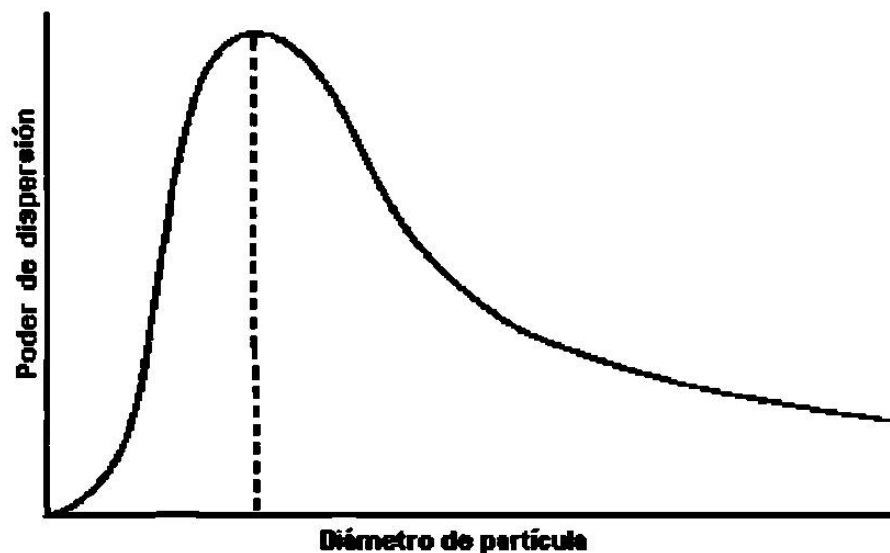
**Figura 8a.** La ley de Lambert establece que espesores iguales de material causarán cantidades iguales de absorción. **8b** La ley de Beer establece que cantidades iguales de material causarán cantidades iguales de absorción.

Dispersión.- Por último, otro fenómeno que ocurre por la interacción de la luz y la materia es la dispersión. Esta ocurre cuando radiación electromagnética pasa a través de la materia. La mayoría de la radiación continuará con su trayectoria pero pequeñas cantidades de la misma se dispersarán en otras direcciones. La radiación que se dispersa en la misma longitud de onda que la radiación incidente se conoce como dispersión Rayleigh. La radiación que es dispersada en sólidos transparentes debido a la vibración (fonones) se conoce como dispersión Brillouin, mientras que la radiación que se dispersa debido a la vibración molecular o a los fonones ópticos en materiales sólidos se conoce como dispersión Raman. Un ejemplo sencillo de la dispersión se observa en la figura 9. El efecto de dispersión es común e importante. La dispersión de la luz por moléculas de aire es lo que le da el tono azul a la bóveda celeste, la dispersión por partículas de mayor tamaño es lo que da la sensación de blancura a las nubes, humos y a la gran mayoría de pigmentos blancos.



**Figura 9. Dispersión de luz por un material .**

Cabe indicar que la luz causa dispersión cuando golpea partículas pequeñas que tienen índice de refracción diferente al del material que las rodea. La cantidad de luz que se dispersará dependerá fuertemente de la diferencia entre índices de refracción entre los dos materiales. La cantidad de luz dispersada también dependerá del tamaño de las partículas dispersantes; partículas muy pequeñas dispersarán poco. La dispersión de la luz aumentará conforme se incremente el tamaño de partícula hasta un punto en el cual el tamaño de partícula sea casi del mismo tamaño que la longitud de onda incidente, para después decrecer al tener partículas más grandes tal como se observa en la figura 10.



**Figura 10. La dispersión como una función del tamaño en un pigmento típico [3].**

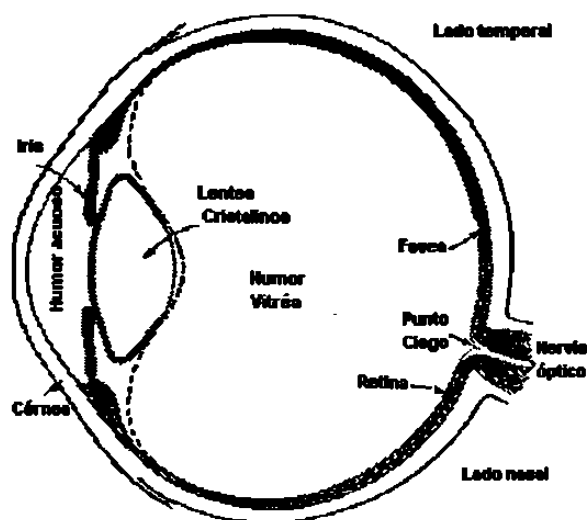
## **2.4 Detección de la luz y el color por el ojo humano.**

El detector de luz y color más importante que se conoce es el sistema que comprende ojos, sistema nervioso y cerebro. No se sabe con certeza como funciona, pero al igual que la cámara fotográfica en donde la imagen se imprime sobre una película sensible a la luz en el ojo humano la imagen se forma sobre la retina la cual es sensible a la luz. La retina es también el lugar donde se encuentran varios tipos de detectores de luz llamados conos y bastones debido a la forma que presentan.

Los bastones son los que permiten la visión en condiciones de baja iluminación, pero no ayudan a la visión a colores.

Comúnmente, se acepta la existencia de tres tipos de conos receptores en la retina; respondiendo cada uno de ellos de manera distinta a la luz en sus diferentes longitudes de onda. Es decir poseen curvas de respuesta espectral diferentes. Esto es lo que permite al ojo la capacidad de percibir el color. Los conos se concentran mayormente en la región central de la retina, la cual es llamada fovea y se encuentra libre de bastones. Un esquema del ojo humano puede observarse en la figura 11.

Existen deficiencias en la percepción del color, siendo la más común de ellas el no distinguir entre el rojo y el verde. Esto puede resultar de la falta de algún tipo de cono, defecto en el ojo o sistema nervioso entre el ojo y el cerebro.



**Figura 11.** Esquema del ojo humano donde se aprecian los componentes que influyen en la visión a color.

## **2.5 El color y la estructura química.**

La determinación del origen del color en los tintes y pigmentos ha ocasionado una gran cantidad de trabajo tanto a químicos como físicos. Las primeras investigaciones científicas realizadas para determinar la fuente del color se centraba solamente en el estudio del color visible el cual es una pequeña porción del amplio espectro electromagnético; el enfoque bajo el cual se llevaron a cabo estos estudios marcó una gran diferencia entre los compuestos coloros e incoloros.

Por algún tiempo se creyó que la posición de las bandas de absorción correspondía con la presencia de varios grupos en las moléculas y se utilizó la comparación de espectros de absorción para determinar la composición molecular.

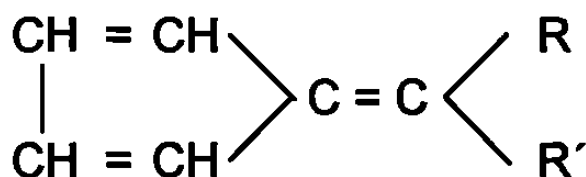
Uno de los primeros estudios que intentaba relacionar la estructura química y el color fue realizada por Graebe y Liebermann en 1868. Ellos observaron que muchos de los compuestos coloros que estudiaban y que no

contenían grupos aromáticos poseían cadenas conjugadas de enlaces dobles y sencillos conjugados como los que se muestran en la tabla I.

**Tabla I.- Algunos compuestos con cadenas conjugadas de enlaces dobles y sencillos conjugados.**

<i>Glyoxal</i>	$O = CH - CH = O$
<i>Diacetil</i>	$O = C(CH_3) - (CH_3) C = O$
<i>Acido tetraetílico</i>	$CH_3(CH=CH)_4 - COOH$

Los Fulvenos son también un buen ejemplo de hidrocarburos conjugados coloros:



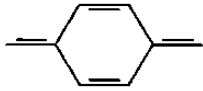
**Naranja a rojo profundo**

En 1876, O.N Witt, presentó una interpretación del trabajo realizado por Graebe y Liebermann, éste trabajo realmente cimentó un verdadero progreso en el estudio del color relacionado con la estructura química.

Witt concluyó que ciertos grupos o arreglos de átomos dentro de la molécula y que absorben energía en la región visible del espectro, son los responsables del color en un compuesto [6]. El llamó a estos grupos Cromóforos ( del griego chroma: color; phoros: portador).

Existen dos tipos de Cromóforos. Con el primer tipo de ellos llamado Cromóforos fuertes (tabla II), basta la presencia de uno de ellos en la molécula para que ésta sea colorada; mientras que con el segundo tipo llamados débiles (tabla III) producen color solamente cuando se encuentran varios de ellos en la molécula.

**Tabla II.- Cromóforos fuertes**

Nombre	Cromóforos
□ Quinoide	□ 
Azo	- N = N -
Nitroso	- N = O

**Tabla III.- Cromóforos Débiles**

Nombre	Cromóforos
Doble enlace Carbono-Carbono	$\diagup C = C \diagdown$
Compuestos Nitro	- NO <sub>2</sub>
Aldehídos, cetonas, ésteres	$\diagup C = O$

Entre los trabajos de Witt se encuentra también el reconocimiento de ciertos grupos que por si solos no producen color en una molécula, pero, cuando se encuentran en combinación con un Cromóforo cambian el color o la tonalidad del mismo. Estos grupos son llamados Auxocromos (del griego auxo: aumentar).

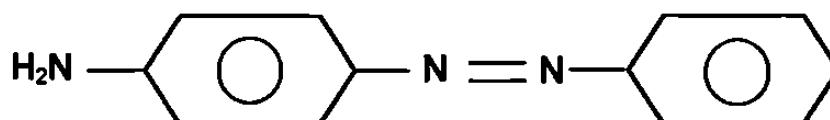
Los Auxocromo se definen como grupos capaces de donar electrones de pares no compartidos, mediante un mecanismo de resonancia al sistema insaturado del Cromóforo [1]. Algunos Auxocromos se listan en la tabla IV.

Tabla IV.- Auxocromos

Nombre	Auxocromo
Hidroxilo	- OH
Amina Primaria	- NH <sub>2</sub>
Amina Secundaria	-NHR
Amina Terciaria	-NR <sub>2</sub>
Sulfónico	-SO <sub>3</sub> H
Carboxilo	- COOH

Una molécula que no contenga un Auxocromo recibe el nombre de Cromógena.

Un ejemplo donde se observan los grupos explicados con anterioridad se observa en el Aminoazobenceno:

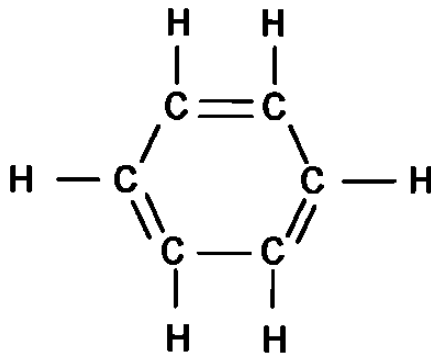


donde se encuentra el Cromóforo - N = N - conocido como el grupo azo, el Cromógeno y el Auxocromo NH<sub>2</sub>.

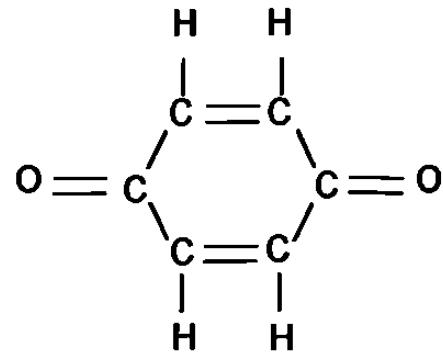
Continuando con los antecedentes del porque la existencia del color en la materia, surge el estudio de las quinonas, las cuales son un tipo muy especial de cetonas  $\alpha$  - $\beta$  instaurada, las cuales tienen una estructura de dicetona cíclica y son coloreadas debido a su extensa conjugación. Se conocen las *orto* y *para* quinonas; las meta - quinonas no existen.

El hecho es que en muchos casos la transformación de un bencenoide a algún tipo de estructura quinónica es acompañado de una súbita aparición de color.

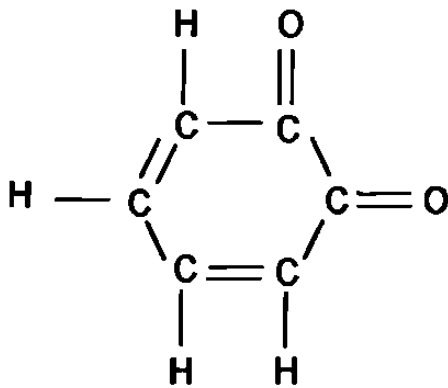
Por ejemplo:



El Benceno es incoloro



La *para* - quinona es amarilla



y la forma estable de *orto*- quinona es roja.

De acuerdo a lo anterior, se observa que muchos de los grupos típicos de pigmentos pueden formarse de acuerdo con la estructura quinónica como se muestra en la tabla V.

**Tabla V.- Algunos grupos de pigmentos que pueden formarse a partir de la estructura quinónica**

Nitro	Antraquinonas
Difenil-metano	Azina
Trifenil-metano	Quinolina
Xanteno	Acridina



## **2.6 El color y la estructura física.**

El estudio de la estructura física de los pigmentos orgánicos es muy singular, ya que los cristales que se forman por fenómenos de nucleación y crecimiento tienen influencia sobre las ondas electromagnéticas (incluyendo la luz) que inciden de sobre ellos y que aparte de producir fenómenos de absorción también producen efectos de dispersión y reflexión; el resultado de esta serie de fenómenos traerá como consecuencias en las cambios en las características del color en los pigmentos.

Se han llevado a cabo diversos estudios para conocer los efectos que ejerce la estructura física sobre las características de los pigmentos. Estos por lo general se realizan comparando las características de dos o más pigmentos de igual composición química incorporados en un vehículo oleaginoso. Como resultado de estos estudios se ha encontrado que las características en estos pigmentos pueden diferir al compararse entre sí.

Otro punto que merece consideración dentro del estudio de la estructura físicas de los pigmentos, es el hecho de que los cristales poseen diferentes ejes o planos de simetría, los cuales en el caso de algunos colorantes tienden a producir diferentes colores en un mismo cristal según sea el plano (cara) que se observe [2].

# CAPITULO 3

## LOS PIGMENTOS

### 3.1 Introducción

Pigmento se puede definir como la forma más simple de cualquier sustancia que sea insoluble en el vehículo en el cual se incorpora ya sea para hacer pinturas, barnices, tintas o cualquier otra composición cobertura. Su etimología proviene del sustantivo Latín *pigmentum*, que proviene de la raíz *pingere*, la cual significa pintar [7].

Comercialmente, la presentación de los pigmentos tanto orgánicos como inorgánicos es en forma de polvos . Está bien establecido que las partículas presentes en estos polvos se encuentran en forma de agregados los cuales se forman de partículas individuales y aglomeradas de tal forma que se comporta como una sola partícula compuesta [8].

El presente capítulo está dedicado a dar una visión general de lo que involucra el término pigmento tal como es su historia, características y propiedades, clasificación, obtención y su aplicación.

### **3.2 Reseña histórica.**

El origen de los pigmentos como medio colorante, se pierde en lo más remoto de la historia, su descubrimiento ocurre cuando los primeros habitantes del planeta utilizan materiales de su uso diario tales como tierra, arcillas, semillas, flores e inclusive colores extraídos de animales como colorantes para decorar y registrar su modo de vida.

Otro tipo de colorantes un poco menos disponible que la tierra y los vegetales, fueron los colores minerales de metales pesados. A pesar de eso, estos colores fueron bien conocidos por los antiguos y utilizados para pigmentar. Entre los minerales de donde se obtenían estos colores se encuentran la Malaquita, Azurita, Cinabrio, Rejalgar (Sandárac), Oropimente y Lazulita.

Conforme avanzó la civilización, surgieron nuevos adelantos y desarrollos en el ámbito de los pigmentos y para el año 1500 A.C. los egipcios habían desarrollado una gran cantidad de colores. En América se desarrolló también ampliamente la cultura del color, la cual puede apreciarse tanto en las grandes manifestaciones arquitectónicas como de cerámica y textiles que se encuentran en los vestigios arqueológicos legados por estas civilizaciones.

Durante mucho tiempo los materiales para pigmentos se mantuvieron sin cambio. Durante el renacimiento, se utilizaban todavía muchos pigmentos vegetales tales como los provenientes del palo de brasil, cártamo, girasol y glasto.

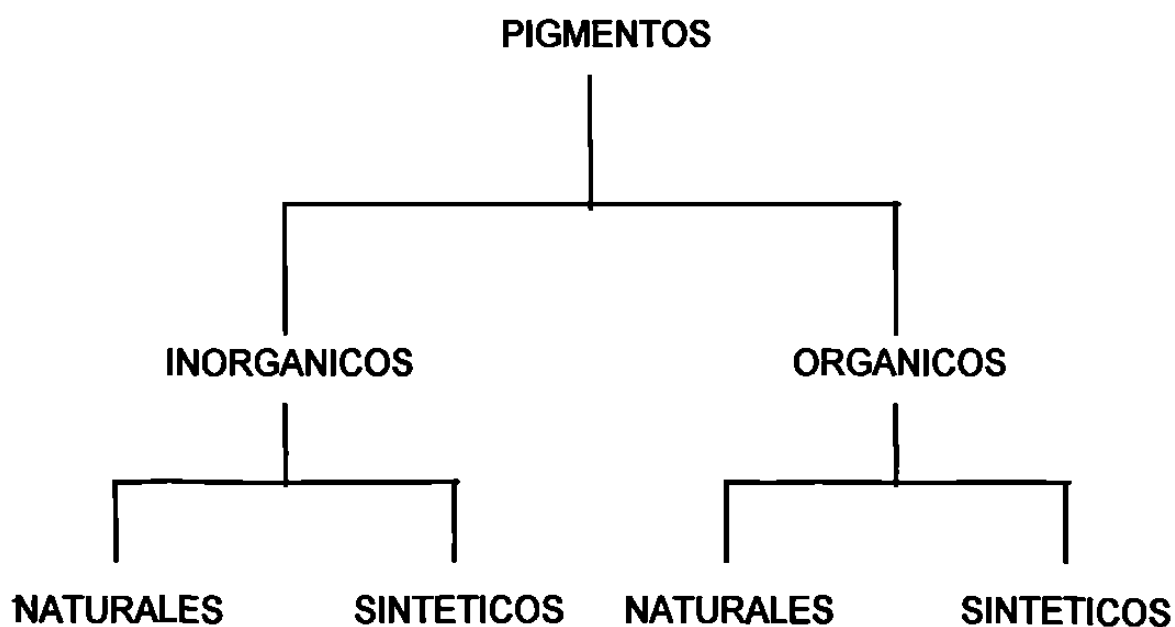
El principio del siglo XVIII, marca el comienzo de la era de los pigmentos sintéticos. Fue en 1704 cuando Diesbach [9] en Alemania descubre el azul Prusia que actualmente se continua fabricando. Este es el primer

pigmento, del cual se tiene registrada la fecha de descubrimiento y los pormenores del mismo. A partir de entonces las fechas y procedimientos de descubrimientos de pigmentos se encuentran disponibles en los registros de las publicaciones científicas.

La época de los pigmentos orgánicos comienza en 1856 cuando William Perkin anuncia en Inglaterra la presentación del primer pigmento sintético, el color de malva.

### 3.3 Clasificación de los pigmentos.

Los pigmentos por su origen pueden clasificarse como orgánicos e inorgánicos. Esto puede observarse fácilmente en la figura 12.



**Figura 12.- Clasificación de los pigmentos según su origen [10].**

### **3.3.1 Pigmentos Inorgánicos**

Pueden dividirse en naturales y sintéticos.

Al primer subgrupo pertenecen aquellas sustancias colorantes que se obtienen directamente de la naturaleza; éstas son en general óxidos, sales y sulfuros que existen bajo diversas formas en la corteza terrestre. Para su obtención, requieren procesos simples tales como la calcinación y molienda.

Al segundo subgrupo (pigmentos inorgánicos sintéticos) pertenecen algunos compuestos químicos bien definidos, por ejemplo el Blanco de Zinc o bien mezclas de compuestos tales como el Amarillos de Cromo que se obtienen por procesos químicos.

Los pigmentos inorgánicos sintéticos se obtienen en la mayoría de los casos por los tipos procesos químicos llamados por vía seca o húmeda. El primer proceso queda limitado a ciertos pigmentos como son: óxido de hierro, blanco de Zinc y negro de humo entre otros. El proceso de vía húmeda es el más empleado y se basa en reacciones de precipitación.

### **3.3.2 Pigmentos Orgánicos**

Al igual que los pigmentos inorgánicos se subdividen en naturales y sintéticos.

Los pigmentos orgánicos naturales son aquellos que se obtienen directamente de vegetales y animales. Tal es el caso del palo de campeche, la cochinilla y otros.

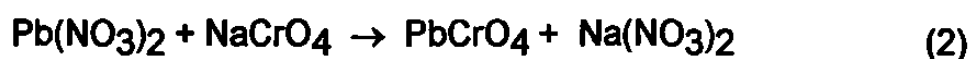
Por su parte los pigmentos orgánicos sintéticos son aquellos que se obtienen por procesos químicos y en su mayoría se derivan de fenoles, anilina, antracenos y otros.

### **3.4 Manufactura y/u obtención de pigmentos**

**3.4.1 Pigmentos inorgánicos naturales.-** Se obtienen de yacimientos que contienen el mineral colorante. La manufactura de este tipo de pigmentos es relativamente sencilla ya que se pueden calcinar o después de ser desecados se trituran, ciernen, pulverizan, para posteriormente lavarse, secarse y volverse a pulverizar.

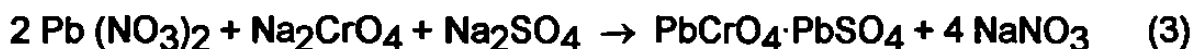
**3.4.2 Pigmentos inorgánicos sintéticos.-** Éstos se obtienen por procesos químicos que involucran la precipitación de compuestos.

La precipitación en el proceso de preparación de pigmentos se lleva a cabo de diferentes maneras; una de ellas es obtener un material insoluble de la mezcla de dos soluciones que contengan una sal soluble en agua; por ejemplo si una solución de Nitrato de Plomo y Cromato de Sodio se mezclan un Amarillo de Cromato de Plomo precipitará de acuerdo a:



Otra forma de obtenerlo sería con la presencia durante la precipitación de una base insoluble tal como la Barita, dando como resultado la formación de partículas de la base. A este tipo de pigmentos se les conoce como reducidos y su poder de coloración dependerá de la cantidad de base presente.

Una tercer forma de obtener pigmentos es la co-precipitación. Ésta se lleva a cabo cuando en una solución se encuentra mas de una sal metálica. Por ejemplo el Cromo limón se obtiene de:



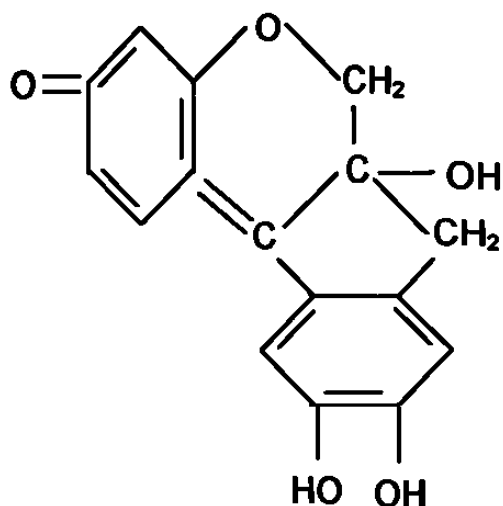
La precipitación de los compuestos dependerá de la concentración, temperatura y de otras variables durante la reacción.

### 3.4.3 Pigmentos orgánicos naturales

Estos pigmentos son los que se obtienen directamente de los colores orgánicos naturales y son conocidos desde la antigüedad. A continuación se describen algunos de los más importantes.

**3.4.3.1 Palo de Brasil.**- Es un rojo natural que se obtiene del árbol *Caesalpinia brasiliensis*. Fue conocido como de "Brasil" muchos siglos antes del descubrimiento de este país. El término Palo de Brasil proviene de la palabra brasa, que significa "brillante como el fuego".

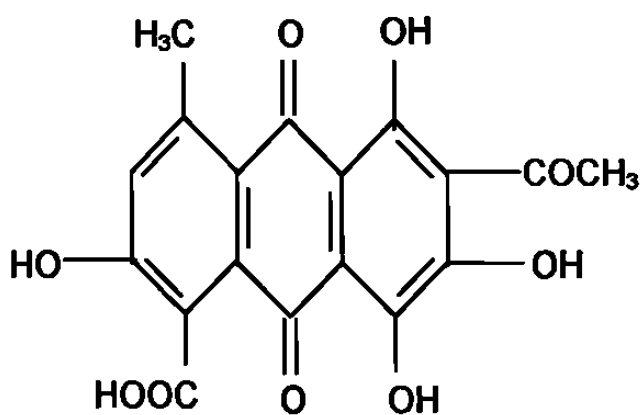
La extracción del pigmento del palo de brasil, se realizaba hirviendo los trozos de madera finamente cortados en agua y concentrando el licor al vacío. El compuesto colorante es el brazilin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$ . La estructura propuesta para el brazilin puede observarse en la figura 13.



**Figura 13. - Estructura tipo quinónica propuesta para el brazilin.**

**3.4.3.2 Cochinilla.** - Es un colorante natural, que se obtiene del cuerpo seco de la hembra del insecto, *Coccus cacti*, que habita principalmente en México, Centro y Sudamérica. Este colorante fue introducido a Europa después de la conquista de México en 1523.

El colorante principal del extracto de la cochinilla es el ácido carmínico,  $C_{22}H_{20}O_{13}$ , el cual tiene la estructura que se muestra en la figura 14.



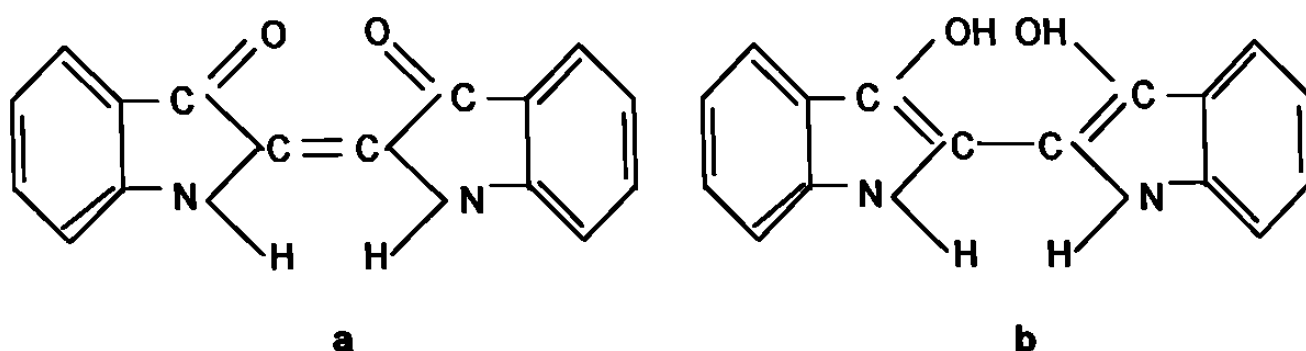
**Figura 14.- Estructura aceptada para el ácido carmínico.**



**3.4.3.3 Indigo.-** Se extrae de las plantas Indigoferas (*Papilionatae*), originarias del este asiático y también se puede encontrar en Filipinas, Centro América, Brasil y Java.

Para su obtención, la planta recién cortada es macerada, empacada en grandes tanques y dejada fermentar. Durante este proceso la glucosa es hidrolizada a índigo y azúcar. el precipitado es cribado y secado en pastas.

La estructura química del índigo se muestra en la figura 15.



**Figura15. - (a) Forma colora (azul) del índigo . (b) forma incolora del mismo.**

### 3.4.4 Pigmentos orgánicos sintéticos

El término pigmento orgánico sintético, se aplica a aquellas sustancias colorantes que han sido manufacturadas a partir de materias primas básica y de productos intermedios, mediante la construcción de estructuras responsables del color [2].

Básicamente existen tres métodos generales por medio de los cuales pueden manufacturarse los pigmentos orgánicos:

1.- Por medio del tratamientos a materias primas o a productos intermedios de tal manera que se convierten en productos colorantes insoluble.

2.- Por medio de la combinación de 2 ó más productos intermedios de tal modo que forman un compuesto colorante insoluble.

3.- Por la formación de un pigmento insoluble a partir de un colorante previamente obtenido de uno o mas productos intermedios.

La mayor parte de los pigmentos orgánicos sintéticos se obtienen por medio del segundo y tercer método.

#### **3.4.4.1 Materias Primas**

Las principales materias primas fundamentales en la manufactura de los pigmentos orgánicos se listan en la tabla VII:

Un número considerable de materiales inorgánicos son esenciales para la manufactura de pigmentos orgánicos sintéticos. Entre estos se encuentran ácidos, álcalis, nitruros, metales y sales entre otras.



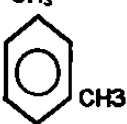


Como se menciona anteriormente, para la manufactura de los pigmentos orgánicos sintéticos se usan productos intermedios los cuales son compuestos químicos generalmente incoloros salvo excepciones, derivados de las materias primas y convertidos en colorantes o en otros intermedios por medio de tratamientos químicos.

Las principales reacciones de intermediación son:

- Nitruración.
- Reducción de Amino - Compuestos.

- Reducción Hierro – Ácido.
- Reducción Estaño – Ácido.
- Reducción alcalina del Zinc.
- Reducción alcalina del Sulfato y Polisulfato.
- Halogenación de Compuestos.

**Tabla VI.- Materias primas fundamentales en la manufactura de pigmentos orgánicos**

Benceno	
Tolueno	$\text{CH}_3$ 
Xileno	$\text{CH}_3$ 
Naftaleno	
Antraceno	

#### 3.4.4.2 Clasificación de los pigmentos orgánicos sintéticos

Una clasificación completa de los pigmentos orgánicos, se puede observar en la tabla VII.

### **3.5 Características de los pigmentos**

El valor comercial o artístico de los pigmentos, depende de las propiedades físicas, químicas y del color que estos posean ya sea solos o incorporados en algún medio.

Entre las características que mayor importancia tienen en los pigmentos, sobresalen las siguientes:

**Fineza.-** Es el valor que indica si la desintegración (molienda) de la masa de producto se ha llevado bajo condiciones normales. La fineza de una muestra de pigmento previamente pesada se obtiene cribando el material a través de tamices de tamaño de malla número 80, 100 y 200 para posteriormente pesar la cantidad de material retenido en cada una [11].

**Textura.-** Se refiere a la facilidad de incorporación del pigmento en un barniz o vehículo [12]. Una textura buena o suave indica que el pigmento es fácilmente separado y dispersado con un equipo convencional, mientras que una textura mala o dura indica que se requiere de mayor trabajo para incorporar un pigmento en un vehículo determinado . Aunque la textura no es término bien definido, se considera como una propiedad física y no está directamente asociada con la composición química.

Tabla VII.- Clasificación de los pigmentos orgánicos [2]

	Amarillo	Anaranjado	Rojos	Marrón	Verde	Azul	Púrpura
Pigmentos colorantes	Hansa Bencidina	Dinitroanilina o-Nitroanilina	Toluidina Rojo brillante	Toluidina Indantreno			
Pigmentos tipo sal Sales metálicas de colorantes Azo	Tartrazina	Lítil Sodio Dojo de Sodio Lake C Anaranjado Persia	Lítil Rojo Lake C Rojo Lake D Lítil Rubine Litrosol 2B Pigmento Escarlata Escarlata Acido	Helio Burdeos Ácido Burdeos Azo Burdeos B.O.N. Marrón Lítil Marrón			
Pigmentos tipo sal Sales colorantes de otros colorantes ácidos	Nafтол Quinolina		Phloxin Madder Rodamina B Rodamina 6G	Helio Rápido Rubine	Verde Acido Malaquita Brillante Tioflavina Auramina	Pavoreal Azul álkali Victoria	Violeta Acido Metil violeta
Otros					Ftalocianina verde	Ftalocianina azul	

## CAPITULO 4

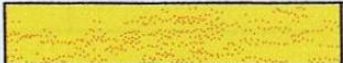


### PIGMENTOS ESTUDIADOS

#### 4.1 Descripción de los pigmentos estudiados

Para la realización de este trabajo, se utilizaron 3 muestras de pigmentos amarillos de bencidina y 3 muestras azules de ftalocianinas de cobre, todas ellas provenientes de distintos proveedores. Los colores que se muestran en las tablas VIII y X son imágenes escaneadas que se obtuvieron aplicando una mezcla de 1gr de pigmento con 20 ml de etilén glicol que posteriormente se aplicó uniformemente sobre una hoja blanca.

El color de las imágenes escaneadas se analizó con la utilería Photoshop y los resultados obtenidos se muestran en las tablas X y XII.


**Tabla VIII.- Tonos de los colores amarillos utilizados en el presente trabajo**

	AM1
	AM2
	AM3

**Tabla IX. - Análisis del color de las muestras de amarillos de bencidina**

MUESTRA/COLOR	ROJO	VERDE	AZUL
AM1	Promedio: 255 Desv. Std. : 0.00	Promedio: 241.13 Desv. Std. : 5.68	Promedio: 0.08 Desv. Std. : 0.00
AM2	Promedio: 255 Desv. Std. : 0.07	Promedio: 222.80 Desv. Std. : 7.03	Promedio: 0.08 Desv. Std. : 2.58
AM3	Promedio: 254.89 Desv. Std. : 0.73	Promedio: 220.20 Desv. Std. : 5.61	Promedio: 0.08 Desv. Std. : 1.68

**Tabla X.- Tonos de los colores azules utilizados en el presente trabajo**

	AZ1
	AZ2
	AZ3

**Tabla XI. - Análisis del color de las muestras azules de ftalocianinas de cobre**

MUESTRA/COLOR	ROJO	VERDE	AZUL
AZ1	Promedio: 49.13 Desv. Std. : 9.04	Promedio: 46.85 Desv. Std. : 14.23	Promedio: 131.97 Desv. Std. : 14.38
AZ2	Promedio: 43.97 Desv. Std. : 9.77	Promedio: 42.67 Desv. Std. : 15.41	Promedio: 129.00 Desv. Std. : 14.82
AZ3	Promedio: 47.29 Desv. Std. : 7.98	Promedio: 47.98 Desv. Std. : 16.9	Promedio: 124.29 Desv. Std. : 15.31

Como se observa en la tabla VIII, el color que presentan AM2 y AM3 es prácticamente igual y esto se corrobora comparando los resultados de la tabla X en donde la aportación del color verde en AM2 y AM3 presenta una variación del promedio de 2.6 píxeles mientras que AM1 la variación es superior a 19.63 píxeles en promedio comparado contra AM2 y AM3 lo que si representa una diferencia considerable en el color que se percibe de esta muestra.

En el caso de los pigmentos azules, en la tabla IX se observa que estos colores son prácticamente iguales y esto se corrobora en la tabla XI en donde se observan solamente ligeras variaciones en el contenido de rojo, verde y azul.

#### 4.2 Amarillos de bencidina (C.I 13)

Los amarillos de bencidina son pigmentos que se obtienen por el acoplamiento de compuestos tetrazo derivados de la bencidina y acetoacetanilida y sus derivados. Este tipo de pigmento es muy importante comercialmente debido a su gran poder de coloración, su tono claro y brillante además de su resistencia a la luz. El amarillo más importantes de este tipo, se manufactura del acoplamiento de *o,o'* diclorobencidina y la acetoacetanilida. Esta reacción puede llevarse a cabo tanto en una solución ácida como alcalina. En cualquiera de los casos la solución reaccionara con la *o,o'* diclorobencidina en donde formará una sal diazo la cual al acoplarse con la acetoacetanilida formara el amarillo de bencidina. La estructura del amarillo de bencidina se muestra en la figura 16.

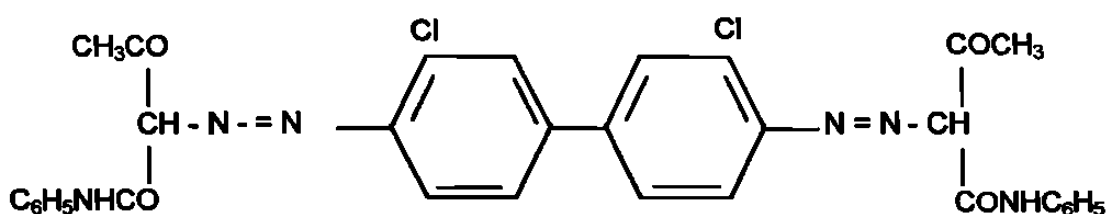


Figura 16. Estructura del amarillo de bencidina



### 4.2.1 Características del pigmento

A continuación se listan algunas de las características más importantes de este pigmento [13].

Densidad	1.44 g/ml.	
Densidad aparente	0.32 g/ml.	
Absorción de aceite	55 gr/100 gr. de pigmento	
Resistencia a la luz	Tono lleno	7 - 8
	Tono reducido 1:10	4
Valor pH en solución	7	
Resistencia a solventes (Escala 1 – 5)		
Agua	5	
Etanol	5	
Metil – etil – cetona	4	
Xileno	1	
Acetona	5	
Resistencia ácido – base (Escala 1-5)		
Solución al 2% HCl	5	
Solución al 2% NaOH	5	

### 4.2.2 Aplicaciones

Su uso se concentra principalmente en las artes gráficas. También se usa como pigmento para el caucho y en algunas pinturas [13].

### 4.3 Ftalocianinas de Cobre (C.I 15:1)

Las ftalocianinas fueron descubiertas durante la preparación de ftalamida por Diesbach y Von der Weid como una sustancia azul insoluble, la cual identificaron como una sal metálica compleja de di-nitrilos aromáticos con cobre y piridina.

Existen 4 tipos de ftalocianinas, de las cuales la de mayor importancia es la ftalocianina de cobre tanto por su éxito comercial como por su facilidad de sintetizar, además de que posee buenas propiedades de coloración y alta resistencia química. Este pigmento, se conoce comercialmente con el nombre de azul monastral, azul heliόgeno o azul cyan. La estructura de la ftalocianina de cobre puede observarse en la figura 17.

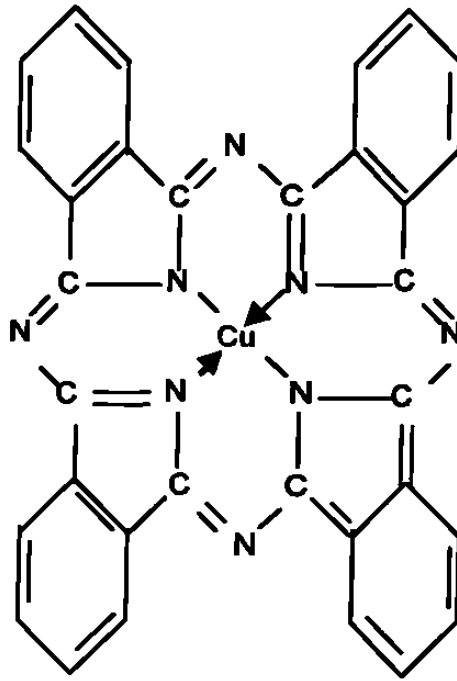
Las ftalocianinas de cobre pueden manufacturarse por los siguientes procesos [14].

Ftalonitrilo + Cobre → Ftalocianina de cobre

Ftalonitrilo + Cloruro cuproso → Ftalocianina de cobre + Ftalocianina de monoclorocobre

Anhídrido ftálico + Urea + Cloruro cúprico catalizado → Ftalocianina de cobre

Tal como se fabrica, la ftalocianina posee un color azul intenso brillante, de solidez general tan excelente frente a los agentes destructivos que se ha introducido en casi todos los campos de aplicación de pigmentos y representa una aproximación al pigmento ideal [15].



**Figura 17. Ftalocianina de cobre**

#### **4.3.1 Características del pigmento**

A continuación se listan las características más importantes de este tipo de pigmentos [13].

Densidad	1.60 g/ml.	
Densidad aparente	0.40 g/ml.	
Absorción de aceite	55 gr/100 gr. de pigmento	
Resistencia a la temperatura	280° C	
Resistencia a la luz	Tono lleno	7 - 8
	Tono reducido 1:10	5
Valor pH	7	
Resistencia a solventes (Escala 1 – 5)		
Agua	5	
Etanol	5	
Metil – etil – cetona	5	
Tolueno	5	
Acetato de etilo	5	

**Resistencia ácido – base (Escala 1-5)**

Solución al 2% HCl 5

Solución al 2% NaOH 5

**4.3.2 Aplicaciones**

Aunque su aplicación es prácticamente universal, el uso de la ftalocianina de cobre es muy amplio en pinturas, lacas, impresión textil y tintas que contienen disolventes orgánicos además de recubrimientos y como colorante para plásticos [13].

# **CAPITULO 5**

## **CARACTERIZACION DE PIGMENTOS**

### **5.1 Introducción**

Las características finales de los pigmentos están determinadas por las condiciones bajo las cuales se manufacturó, pero para conocer la influencia del proceso en éstas, es necesario conocer el comportamiento del pigmento en su medio de trabajo.

Como se mencionó en capítulos previos, la comparación química de pigmentos de composiciones supuestamente iguales (no importa que provengan de procesos de manufactura diferentes) no arrojará resultados reveladores sobre el comportamiento del color de éstos una vez incorporados en los vehículos apropiados.

Es por tal razón, que los estudios realizados en este trabajo, se inclinan por la caracterización por medio de la microscopía electrónica de transmisión de las características físicas de las partículas de pigmentos a las cuales diversos autores han atribuido mayor importancia como son la:

**Forma:** La cual en este trabajo se expresa en función del factor de forma.

**Tamaño:** La cual se consideró como el diámetro de Feret máximo.

El conocimiento y comparación de estas partículas se hace obligado, ya que el presente trabajo complementado con pruebas de desempeño, puede proporcionar información de gran valor y términos de referencia en la manufactura de pigmentos.

## **5.2 Materiales y equipos utilizados en el presente trabajo.**

La materia prima fundamental para la realización de el presente trabajo fueron pigmentos orgánicos sintéticos de dos diferentes colores los cuales provenían de diferentes proveedores. Esto se realiza con la finalidad de comparar las características previamente mencionadas entre los pigmentos de colores iguales.

Para el estudio de la morfología y el tamaño de partícula se utilizó la microscopía electrónica de transmisión (Jeol 2010) así como también el equipo de análisis de imágenes compuesto de una cámara digital, computadora y software. También se realizan observaciones en el microscopio electrónico de barrido (Leica-Leo 440) con la finalidad de ver la utilidad de esta técnica en el estudio de los pigmentos.

También se realizaron estudios termogravimétricos (TGA Shimadzu 50 H) de las diferentes muestras de pigmentos con la finalidad de estudiar su comportamiento cuando se les aplica calor.

### **5.3 Preparación de muestras para microscopía electrónica de transmisión.**

La parte principal de caracterización de este trabajo se realizó por medio del MET. Las observaciones preliminares se realizaron en un amplio rango de voltajes de aceleración y en base a éstos, se decidió utilizar 130 KeV de aceleración. Esto se debe, que a voltajes menores de 130 KeV el haz electrónico no es lo suficientemente intenso para mostrar completamente la muestra de pigmento. Por otro lado, a voltajes de aceleración mayores y sobre todo después de 160 KeV el haz electrónico es de tal intensidad que la muestra se quema, lo que provoca contaminación en la bomba iónica lo cual repercute directamente en el vacío del instrumento y en consecuencia se afecta la calidad de la observación.

Para poder llevar a cabo la observación de los pigmentos, se ensayaron diferentes métodos de preparación de las muestras, entre los cuales estuvieron los siguientes:

La preparación de una mezcla de 1 gr de pigmento con 10 ml de etilén glicol mezclados por medio de ultrasonido. Posteriormente se tomaba una gota pequeña de la muestra y se aplicaba sobre un portamuestras (rejilla de cobre de 3 mm de diámetro) recubierto previamente con colodión reforzado con grafito evaporado.

Este tipo de preparación de muestras no resultó el adecuado debido a que gran cantidad de pigmento presente en la mezcla se aglomeraba y no permitía la observación de partículas individuales del mismo.

Otra manera como se intentó preparar la muestra para el MET fue mediante la mezcla de 5 gr de pigmento en 50 ml de alcohol etílico. Esta

técnica tampoco resultó efectiva ya que al momento de realizarse la observaciones en el MET solamente se encontraba material aglomerado.

Por último y después de realizar pruebas con la cantidad de pigmento y el medio a mezclar, se determinó que la mejor manera de preparar muestras de pigmento para observar en el MET es la siguiente:

Se toma una cantidad pequeña del pigmento estudiar (1 a 2 mg) y se incorpora en una gota de etilén glicol y se revuelve manualmente o por ultrasonido hasta obtener un lodo uniforme del cual se tomará con la muestra que se depositará en el portamuestras.

El portamuestras (rejilla de cobre), debe ser cubierto con una película de colodión (celulosa) y con una capa de grafito vaporizado para resistir la incidencia del haz electrónico sobre ella.

La preparación de la película de colodión en el presente trabajo se realizó de la siguiente manera:

Se calentó una cantidad de entre 400 a 500 ml de agua destilada a 40°C, una vez alcanzada la temperatura, se vació el agua en un recipiente amplio y se procedió a agregar 1 gota de colodión, la cual al entrar en contacto con el agua forma una película delgada de diferentes espesores, en la cual se identifican las zonas mas gruesas por los colores (oro y plata) que presentan al reflejar la luz.

Una vez identificadas las zonas mas gruesas, se procede a depositar sobre ellas las rejillas de cobre de forma tal que no queden a una separación menor de 3 mm. Una vez realizado esto, se coloca película de laboratorio (PARAFILM "M") sobre el área de rejillas y se recogen.



Una vez cubierto el portamuestras con la película de colodión, puede aplicársele la muestra de pigmento y proceder a recubrir con grafito vaporizado o recubrir el portamuestras solamente y luego aplicar la muestra de pigmento. Cualquiera que sea el caso la preparación es funcional.

La cantidad de muestra aplicar debe ser mínima, de tal manera que resulte casi imperceptible a la vista una vez aplicada.

#### **5.4 Preparación de muestras para microscopía electrónica de barrido**

Las muestras de pigmentos para observar en el MEB se prepararon montando éstos sobre una cinta recubierta con grafito con la finalidad de hacer contacto con el portamuestras y después se procedió a recubrir la muestra con grafito vaporizado con la finalidad de incrementar la conductividad de las muestras. En este caso los pigmentos se depositaron secos.

#### **5.5 Muestras para análisis térmico**

Las muestras utilizadas para el TGA se pesaron y se colocaron en los crisoles propios del equipo.

Los parámetros de las pruebas termogravimétricas (TGA) se pueden observar en la tabla XII.

**Tabla XII. - Parámetros bajo los cuales se realizaron los análisis termogravimétricos (TGA) a las muestras de pigmentos.**

Material del crisol	Aluminio
Peso de la muestra	10 mg
Atmósfera	Nitrógeno 50 ml/min
Rapidez de calentamiento	10°C/min
Temperatura máxima	450°C a 500°C
Tiempo en temperatura máxima	10 min

## 5.6 Difracción de Rayos X

Las pruebas de difracción de rayos X se realizaron en un equipo SIEMENS D-5000 de acuerdo a las condiciones enunciadas en la tabla XIII.

**Tabla XIII.- Parámetros bajo los cuales se obtuvieron los difractogramas de las muestras de pigmentos.**

Ángulo Inicial ( $\theta$ )	0
Ángulo final ( $\theta$ )	55
Velocidad	3°/min
Potencia	40 Kw
Ánodo	Cobre ( $K\alpha$ )

## 5.7 Forma de la partícula

Esta característica, se obtuvo realizando cálculos con el factor de forma tipo  $\text{Área}/\text{Perímetro}^2$  el cual es adimensional e independiente de la orientación del objeto [16]. La fórmula para calcular este factor es la siguiente:

$$ff = \frac{1}{4\pi} \frac{p^2}{A}$$

En donde:

$ff$  = Factor de forma

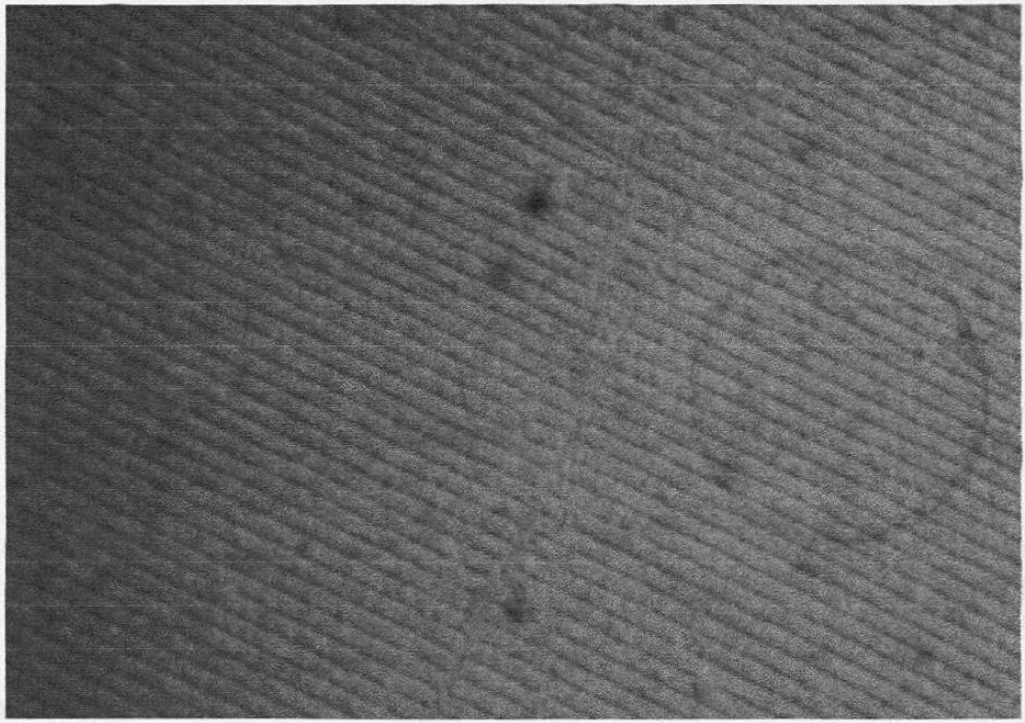
$p$  = Perímetro de la partícula medida

$A$  = Área de la partícula medida

## 5.8 Tamaño de partícula

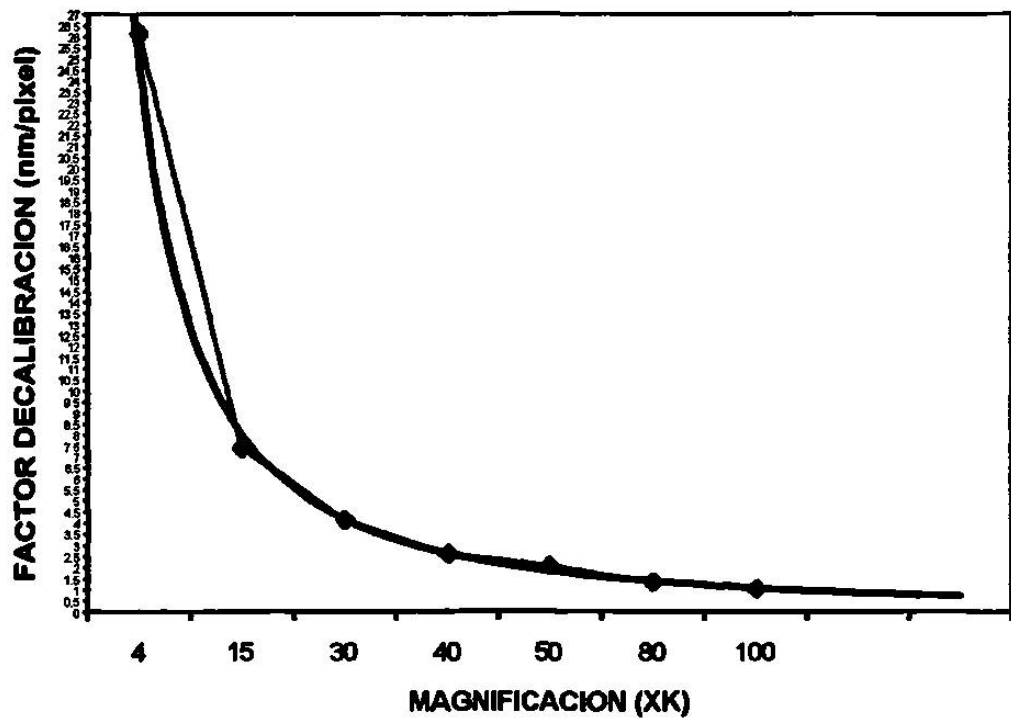
En este trabajo se consideró el diámetro de Feret máximo como el tamaño de partícula; éste se define como la distancia linear entre dos líneas paralelas tangentes ubicadas en los lados opuestos de una partícula [16].

Para definir el tamaño de partícula, se calculó un factor de calibración por medio del análisis de fotografías e imágenes digitales tomadas a diferentes magnificaciones a una rejilla graduada de 6.4 mm de separación promedio tal como se observa en la figura 18.



**Figura 18. -** Rejilla patrón utilizada para calcular el tamaño real de partículas a 4,000 X.

De las mediciones realizadas, se construyó la gráfica magnificación vs. Factor de calibración que se observa en la figura 19, la cual sirvió para determinar el tamaño real de las partículas medidas digitalmente.



**Figura 19. -** Gráfica (.) para determinar el tamaño de partícula por medio del MET. Las observaciones realizadas en el presente trabajo se realizaron de 50,000X a 100,000X.