



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

**“Elaboración y caracterización de pintura
fotosensible activada con nanofósforos”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTORA EN CIENCIAS
(Física Aplicada)**

PRESENTA:

KARLA BERENICE GARCÍA LÓPEZ

ASESOR(ES):

Dr. Salvador Carmona Téllez

Dr. Rosendo Leovigildo Lozada Morales

Puebla, Pue.

JULIO 2025

”Lo que sabemos es una gota de agua; lo que ignoramos es el océano.”
Isaac Newton

Índice

Índice

Agradecimientos	9
Resumen	10
Antecedentes	12
OBJETIVOS	14
1. Capítulo 1: Fundamentos teóricos	16
1.1. Luminiscencia	16
1.1.1. Transiciones electrónicas permitidas	17
1.1.2. Reglas de selección	18
1.1.3. Descripción de configuración electrónica en átomos e iones	18
1.1.4. Teoría de la coordenada configuracional	19
1.2. Pinturas luminiscentes	20
1.3. CaWO_4 como material huésped	21
1.4. Lantánidos	22
1.5. Materiales y sus propiedades	27
1.5.1. Cristalografía	27
1.5.2. Importancia del tamaño de partícula	29
1.6. Síntesis por Roció pirolítico	30
1.6.1. Funcionalización	32
1.7. Microscopía electrónica de barrido	34
1.7.1. Principio de funcionamiento	36
1.7.2. Interacciones Electrón-Muestra	37
1.7.3. Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	37
1.8. Difracción de rayos X	37
1.8.1. Cartas cristalográficas	38
1.8.2. Ecuación de Scherrer	39
1.9. Espectroscopia Raman	39
1.10. Espectroscopía ultravioleta - visible (UV-Vis)	41
1.11. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	42
1.12. Espectroscopia Luminiscente	43
1.12.1. Espectros de excitación	43
1.12.2. Espectros de emisión	44
1.12.3. Colorimetría	44
1.12.4. Coordenadas de color	44
1.13. Propiedades de las Pinturas	46
1.13.1. Rendimiento	46
1.13.2. Viscosidad	47
1.13.3. Adherencia	49

2. Capítulo 2: Parte Experimental	52
2.1. Reactivos y Equipos de Laboratorio	52
2.2. Síntesis por Roció Pirolítico	53
2.3. Proceso de Funcionalización de $\text{CaWO}_4 \cdot \text{Eu}^{+3}$ con TTA (2-Thenoyltrifluoroacetone) para la formación de un material híbrido	55
2.4. Metodología para la Formación de Pinturas	55
2.4.1. Pasos para la formación de pintura para el modelo I	56
2.4.2. Pasos para la formación de pintura para el modelo II	56
2.4.3. Pasos para la formación de pintura para el modelo III	57
3. Capítulo 3: Resultados y Discusión	60
3.1. Caracterización de los polvos de $\text{CaWO}_4 \cdot \text{Eu}^{+3}$	60
3.1.1. Espectroscopia electrónica de barrido	60
3.1.2. Difracción de Rayos X	62
3.1.3. Espectroscopia Raman	66
3.1.4. Reflectancia Difusa	67
3.1.5. Espectros de Luminiscencia	70
3.1.6. Luminiscencia en material híbrido de $\text{CaWO}_4 \cdot x\text{Eu}^{+3}$ con un proceso de funcionalización con TTA (2-Thenoyltrifluoroacetone)	80
3.2. Propiedades físicas de los modelos de Pintura I, II y III	83
3.2.1. Rendimiento	84
3.2.2. Densidad	84
3.2.3. Viscosidad	85
3.2.4. Adherencia	87
3.3. Incorporación de diferentes fósforos comerciales y fósforos fabricados en el laboratorio	88
3.3.1. Comparación de los fósforos de $\text{CaWO}_4 \cdot 6\% \text{Eu}^{+3}$ y $\text{CaWO}_4 \cdot 6\% \text{Eu}^{+3}$ funcionalizado con TTA cuando ya están incorporados a los modelos de pintura I, II y III.	90
3.3.2. Fósforos de $\text{CaWO}_4 \cdot 1\% \text{Tb}^{+3}$ incorporados a los modelos de pintura I, II y III	95
3.3.3. Fósforos de CsVO_3 incorporados a los modelos de pintura I, II y III	98
3.3.4. Fósforos de $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 0.25\% \text{Tb}^{+3}$ incorporados a los modelos de pintura I, II y III	101
3.3.5. Fósforo comercial de SrAl_2O_4 incorporados a los modelos de pintura I, II y III	104
3.3.6. Fósforos de comerciales ZQ 11, 13 Y 18 incorporados a los modelos de pintura I, II y III	107
4. Capítulo 4: Conclusiones	115

Índice de figuras

1.	Diagrama de Huang Rhys	20
2.	Diagrama de Niveles de energía de Dieke	25
3.	Espectro de emisión a baja temperatura de iones Eu^{+3} en LiNbO_3	26
4.	Redes de Bravais	27
5.	Celda unitaria de la muestra CW-80 modelada por VESTA	28
6.	Posibles intersticios en Celda Unitaria de la muestra CW-80	29
7.	Etapas de de polvos por el proceso de síntesis por Roció Pirolítico	31
8.	Representación gráfica de la formación de un Material Híbrido	33
9.	Componentes principales de un microscopio electrónico de barrido	35
10.	Proceso de difracción en un sistema cristalino al incidir rayos X sobre la muestra (Ley de bragg.)	38
11.	a) Aparición de un espectro de absorción en vibraciones, b) Transiciones	40
12.	Diagrama de la apariencia de la dispersión elástica de Rayleigh (a) e inelástica de Raman. (b) La vibración mecánica emitida (fonón) está marcada en verde $\hbar\omega$	40
13.	Esquema de espectrofotómetro UV-Visible	41
14.	Esquema de un interferómetro de Michelson	43
15.	Diagrama de cromaticidad CIE (CIE stands for Commission Internationale de l'Eclairage)	45
16.	Grados de arranque de la Norma ASTM	51
17.	Fotografías de los instrumentos de laboratorio utilizados en la fabricación de polvos $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$	53
18.	Esquema del proceso de sintesis para la formacion de polvo de $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ por el método de Roció Prirolítico	54
19.	Clasificación de los reactivos utilizados en el Modelo I de pintura	57
20.	Clasificación de los reactivos utilizados en el Modelo II de pintura	58
21.	Clasificación de los reactivos utilizados en el Modelo III de pintura	59
22.	Imágenes SEM de (a) Matriz CaWO_4 , (b) $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ y (c) $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ funcionalizado con TTA con 20 kV de voltaje y un aumento de 6kX.	61
23.	Imágenes SEM de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ y con 20 kV de voltaje y un aumento de 10kX.	62
24.	Patrones de difracción de rayos X de $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ por rocío Pirolítico dopadas con 1.5 %, 3 %, 4.5 %, 6 % de Eu^{+3}	63
25.	Espectros de difracción de rayos X de $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ por Rocio Pirolitico de 1.5 %, 3 %, 4.5 % y 6 % con ZOOM.	64
26.	Esquema de la Ley de Bragg	65
27.	Espectro Raman de una muestra de CaWO_4 no dopado	67
28.	Espectro UV-vis de matriz CaWO_4 no dopado	68
29.	Espectros UV-vis de CaWO_4 dopado con 6 % de Eu^{+3}	69
30.	Espectros UV-vis de CaWO_4 funcionalizado con TTA y dopado con 6 at. % de Eu^{+3}	70
31.	Espectro de emisión y de excitación de CaWO_4 (matriz), sintetizados por rocío pirolítico.	71
32.	Diagrama CIE de CaWO_4 (matriz), sintetizados por rocío pirolítico.	72
33.	Medidas de fotoluminiscencia de $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$, espectros de excitación (línea negra) y emisión (línea roja).	73

34.	a) Espectros de excitación de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ (línea negra) y espectros de excitación de la matriz CaWO_4 (línea roja), b) Convolución del espectro de excitación $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$	74
35.	Intensidad del área bajo la curva de PL en función del contenido de concentración de Eu^{+3}	75
36.	Diagrama CIE de $\text{CaWO}_4:x\text{Eu}^{+3}$, sintetizados por rocío pirolítico, donde $x=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5, 6, 10\%$, obtenido del espectros de emisión centrado en $\lambda_{ex}=240\text{ nm}$	77
37.	Diagrama CIE de $\text{CaWO}_4:x\text{Eu}^{+3}$, sintetizados por rocío pirolítico, donde $x=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5, 6, 10\%$, obtenido del espectros de emisión centrado en $\lambda_{ex}=350\text{ nm}$	78
38.	Diagrama CIE de $\text{CaWO}_4:x\text{Eu}^{+3}$, sintetizados por rocío pirolítico, donde $x=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5, 6, 10\%$, obtenido del espectros de emisión centrado en $\lambda_{ex}=395\text{ nm}$	79
39.	Diagrama CIE de $\text{CaWO}_4:x\text{Eu}^{+3}$, sintetizados por rocío pirolítico, donde $x=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5, 6, 10\%$, obtenido del espectros de emisión centrado en $\lambda_{ex}=465\text{ nm}$	80
40.	Espectros de excitación y emisión de muestras de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ funcionalizadas con TTA	81
41.	Mejora de PL como producto del proceso de funcionalización	82
42.	Modelo de transferencia de energía entre los iones Eu^{+3} , WO_4^{2-} y TTA	83
43.	Incorporación de las pinturas de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ de los tres modelos de pintura en las diferentes superficies	89
44.	Incorporación de las pinturas comerciales (QZ 11, QZ13 y QZ18) en superficies de vidrio, cerámica, plástico y madera.	90
45.	características del fósforo de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ y $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ funcionalizado en forma de polvo, incorporado en las pinturas y aplicación de las pinturas en sustratos de vidrio	91
46.	Imágenes de a) Espectros de emisión y excitación de los modelos de pintura II y III de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ (Wolframato de calcio dopado con europio) y los espectros de excitación y emisión de los fósforos $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$	92
47.	a) Espectros de emisión y excitación del modelo de pintura III de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ en comparación con los del fósforo, b) Diagrama CIE del fósforo y la pintura de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$	93
48.	Imágenes de a) Espectros de emisión y excitación de los modelos de pintura I,II y III de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ (Wolframato de calcio dopado con europio) funcionalizado y los espectros de excitación y emisión de los fósforos $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ funcionalizado	94
49.	a) Espectros de emisión y excitación del modelo de pintura III de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ funcionalizado en comparación con los del fósforo, b) Diagrama CIE del fósforo y la pintura de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ funcionalizado	95
50.	Imágenes del a) Fósforo $\text{CaWO}_4:1\% \text{Tb}^{+3}$ (Wolframato de calcio dopado con terbio), b) Pintura elaborada con el fósforo $\text{CaWO}_4:1\% \text{Tb}^{+3}$ y c) Aplicación de las pinturas $\text{CaWO}_4:1\% \text{Tb}^{+3}$ en sustratos de vidrio	96
51.	Imágenes de a) Espectros de emisión y excitación de los modelos de pintura I,II y III de $\text{CaWO}_4:1\% \text{Tb}^{+3}$ (Wolframato de calcio dopado con terbio) y los espectros de excitación y emisión de los fósforos $\text{CaWO}_4:1\% \text{Tb}^{+3}$	97

52.	a) Espectros de emisión y excitación del modelo de pintura III de $\text{CaWO}_4:1\% \text{Tb}^{+3}$ en comparación con los del fósforo, b) Diagrama CIE del fósforo y la pintura de $\text{CaWO}_4:1\% \text{Tb}^{+3}$	98
53.	Imágenes del a) Fósforo CsVO_3 (Vanadato de cesio), b) Pintura elaborada con el fósforo CsVO_3 y c) Aplicación de las pinturas CsVO_3 en sustratos de vidrio	99
54.	Imágenes de a) Espectros de emisión y excitación de los modelos de pintura I,II y III de CsVO_3 (Vanadato de cesio) y los espectros de excitación y emisión de los fósforos CsVO_3	100
55.	a) Espectros de emisión y excitación del modelo de pintura III de CsVO_3 en comparación con los del fósforo, b) Diagrama CIE del fósforo y la pintura de CsVO_3	101
56.	Imágenes del a) Fósforo $\text{Gd}_2\text{O}_3:0.25\% \text{Tb}^{+3}$ (Óxido de Gadolinio dopado con terbio), b) Pintura elaborada con el fósforo $\text{Gd}_2\text{O}_3:0.25\% \text{Tb}^{+3}$ y c) Aplicación de las pinturas $\text{Gd}_2\text{O}_3:0.25\% \text{Tb}^{+3}$ en sustratos de vidrio	102
57.	Imágenes de a) Espectros de emisión y excitación de los modelos de pintura I,II y III de $\text{Gd}_2\text{O}_3:0.25\% \text{Tb}^{+3}$ (Óxido de Gadolinio dopado con terbio) y los espectros de excitación y emisión de los fósforos $\text{Gd}_2\text{O}_3:0.25\% \text{Tb}^{+3}$. .	103
58.	a) Espectros de emisión y excitación del modelo de pintura III de $\text{Gd}_2\text{O}_3:0.25\% \text{Tb}^{+3}$ en comparación con los del fósforo, b) Diagrama CIE del fósforo y la pintura de $\text{Gd}_2\text{O}_3:0.25\% \text{Tb}^{+3}$	104
59.	Imágenes del a) Fósforo SrAl_2O_4 (Aluminato de estroncio), b) Pintura elaborada con el fósforo SrAl_2O_4 y c) Aplicación de las pinturas SrAl_2O_4 en sustratos de vidrio	105
60.	Imágenes de a) Espectros de emisión y excitación de los modelos de pintura I,II y III de SrAl_2O_4 (Aluminato de estroncio) y los espectros de excitación y emisión de los fósforos SrAl_2O_4	106
61.	a) Espectros de emisión y excitación del modelo de pintura III de SrAl_2O_4 en comparación con los del fósforo, b) Diagrama CIE del fósforo y la pintura de SrAl_2O_4	107
62.	Imágenes de los a) Fósforos comerciales ZQ 11, ZQ 13, ZQ 18, b) Pinturas elaborada con los fósforos ZQ y c) Aplicación de las pinturas ZQ en sustratos de vidrio	108
63.	Imágenes de a) Espectros de emisión y excitación de en el modelo de pintura del fósforo comercial ZQ-11 y los espectros de excitación y emisión de los fósforos comercial ZQ-11	109
64.	Diagrama CIE del fósforo y la pintura de ZQ-11	110
65.	Imágenes de a) Espectros de emisión y excitación de en el modelo de pintura del fósforo comercial ZQ-13 y los espectros de excitación y emisión de los fósforos comercial ZQ-13	111
66.	Diagrama CIE del fósforo y la pintura de ZQ-13	112
67.	Imágenes de a) Espectros de emisión y excitación de en el modelo de pintura del fósforo comercial ZQ-18 y los espectros de excitación y emisión de los fósforos comercial ZQ-18	113
68.	Diagrama CIE del fósforo y la pintura de ZQ-18	114

Índice de cuadros

1.	Tipos de luminiscencia	17
2.	Número de electrones 4f en iones lantánidos trivalentes	23
3.	Descripción de los reactivos utilizados para la fabricación de polvos $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$	52
4.	Descripción de los instrumentos de laboratorio utilizados en la fabricación de polvos $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$	52
5.	Descripción de los reactivos utilizados en el proceso de funcionalización de los polvos $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$	55
6.	Descripción de los reactivos utilizados en la formación de pinturas	56
7.	Fósforos Fluorescentes Comerciales	60
8.	Fósforos del Grupo de Trabajo	60
9.	Tamaño promedio de cristalitos	65
10.	Rendimiento en m^2/l de los tres modelos de pintura aplicado sobre distintas superficies	84
11.	Rendimiento en m^2/l de de pintura comerciales.	84
12.	Resultados experimentales de masa para diferentes modelos	85
13.	Densidades obtenidas para los modelos I, II y III	85
14.	Tabla comparativa de densidades de pinturas comerciales [25, 13, 80] . . .	85
15.	Viscosidades reportadas del agua, el aceite y la miel	86
16.	Datos de tiempo, densidad y viscosidad por modelo	86
17.	Comparación de viscosidades conocidas con las obtenidas de los modelos I, II y III	87
18.	Tabla comparativa de viscosidades de pinturas comerciales [25, 13, 80] . . .	87
19.	Adherencia a simple vista de los tres modelos de pintura aplicado sobre distintas superficies	87
20.	Evaluación de adhesión de los modelos de pintura sobre las diferentes superficies	88

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Rosendo, L. Lozada Morales, por las enseñanzas, oportunidades, consejos y el tiempo dedicado al trabajo de tesis. Sin duda, he recibido un enriquecimiento personal y académico al trabajar con él.

Al Dr. Salvador Carmona Téllez por todo el apoyo brindado en la ejecución de la investigación realizada en esta tesis, por todo lo aprendido en este proceso, su amistad, su comprensión y su paciencia.

Un agradecimiento al Dr. Abraham N. Meza por sus observaciones y comentarios que fueron de gran ayuda para mi crecimiento académico. Agradezco a mi mamá y mi hermana por su incondicional apoyo, por su amor, y por todas las palabras de aliento y de amor que recibí en todo este proceso.

A mi hijo Nicolas Leonel, que con su llegada me ha colmado de risas y bendiciones, permitiendo que este proceso sea más ameno. A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, pero en especial a la facultad de Ciencias Físico Matemáticas por abrirme la puerta al conocimiento y aplicación científica.

Finalmente, expreso mi agradecimiento sincero al CONACyT, México, por apoyarme con la beca doctoral (CVU # 788107) sin la cual no sería posible realizar esta investigación.

Resumen

Las pinturas son soluciones líquidas viscosas que, al aplicarse sobre una superficie, poseen la capacidad de adherirse y brindar diversos beneficios. Estas ventajas varían según el tipo de superficie en la que se utilicen y los propósitos para los que hayan sido formuladas. Entre los beneficios más comunes destacan la protección de la superficie, la mejora estética, la durabilidad y el incremento de su vida útil.

Las pinturas luminiscentes reciben su nombre debido a que contienen pigmentos con propiedades luminiscentes. Estos pigmentos, también denominados fósforos luminiscentes, tienen la capacidad de emitir luz en un rango que abarca desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano, incluyendo todo el espectro de luz visible, cuando son excitados por una fuente de luz, ya sea natural o artificial. Dichos pigmentos se encuentran dispersos en un medio acuoso que facilita su aplicación sobre diversas superficies. Cabe destacar que la longitud de onda de la emisión luminiscente depende directamente de la composición química del fósforo utilizado.

Existen diversos métodos de síntesis para la obtención de fósforos luminiscentes. Entre ellos, el método de Rocío Pirolítico (RP) destaca por su uso habitual en la producción de películas delgadas sólidas homogéneas. Aunque no es ampliamente conocido para la síntesis de polvos, este método también se emplea en la fabricación de fósforos en forma de polvo, dado su reconocido alto rendimiento y eficacia.

La obtención de polvos utilizando la técnica RP no es tan común debido a que la separación de los materiales procesados es un gran desafío, ya que los fósforos, los solventes y el gas transportado viajan juntos a través de una zona de calor (horno tubular) y su separación es muy compleja. Es relativamente fácil lograr óxidos metálicos en forma de películas delgadas o en forma de polvo empleando la técnica RP porque la síntesis se ejecuta frecuentemente a presión atmosférica, en presencia de aire y oxígeno, que generalmente reacciona con los compuestos metálicos formando óxidos metálicos. Sin embargo, de acuerdo con informes previos, algunos materiales como vanadatos, silicatos o tungstatos hechos a través de RP, se han sintetizado con éxito [49, 89, 115].

Los tungstanatos se han estudiado ampliamente debido a sus propiedades ópticas, luminiscentes y estructurales, como la alta estabilidad térmica y química, los altos valores de banda prohibida entre 4,5 y 6 eV dependiendo del tipo de tungstato y luminiscencia intrínseca, que aparece comúnmente en la región azul del espectro electromagnético [83, 57]. Según lo indicado anteriormente, las aplicaciones como fósforos y centelleadores son adecuadas para estos materiales [65, 1]. Entre muchos tungstatos, el CaWO_4 se destaca por su luminiscencia intrínseca centrada alrededor de 420 nm, que se debe a transiciones electrónicas del tipo de transferencia de carga entre el oxígeno y el tungsteno dentro del WO_4^{2-} . Las propiedades de luminiscencia de CaWO_4 podrían mejorarse dopándolos con iones lantánidos [57, 112], la incorporación de iones Eu^{+3} en la red cristalina de CaWO_4 puede modificar su comportamiento luminiscente debido a la formación de centros de emisión, lo que genera emisión de luz roja bajo luz de excitación ultravioleta [94].

Es común encontrar trabajos donde las tierras raras se utilizan como donantes, ya que cuando se encuentran dentro de un material huésped, presentan líneas de emisión intensas y nítidas bajo radiación ultravioleta debido a una transferencia de energía intramolecular efectiva de los ligandos coordinados al ion lantánido central luminiscente [110].

Se han explorado nuevas formas de mejorar las propiedades de los tungstatos, entre ellos podemos destacar un proceso llamado funcionalización, que consiste en la formación de material híbrido a partir de un fósforo inorgánico unido con una cadena orgánica, esta técnica también ha demostrado intensificar las líneas de emisión [98]. Ciertos ligandos orgánicos son bien conocidos como sensibilizadores eficientes para la luminiscencia de iones lantánidos, su unión con fósforos como tungstatos en un proceso de funcionalización, tiene el efecto beneficioso de aumentar la sección transversal de absorción de luz, lo que comúnmente se denomina “efecto antena”, donde el ligando orgánico absorbe la radiación excitante y transfiere energía de excitación al emisor lantánido [64]. Uno de estos ligandos es 2-tenoiltrifluoroacetona (TTA). Este ligando utiliza enlaces de coordinación entre iones lantánidos y dobles enlaces C=O de TTA para ensamblar materiales híbridos. Siguiendo trabajos previos, los fósforos activados con Eu^{+3} tienen una gran afinidad con el TTA en el proceso de funcionalización, porque los iones Eu^{+3} y el TTA forman unidades complejas cuya estabilidad de coordinación se mejora debido a que el grado de coordinación de la unidad compleja insaturada Eu-TTA se satisface a través de la coordinación intra e intermolecular [63]. Desde el punto de vista de la luminiscencia, esta saturación del grado de coordinación resulta en la disminución de la tasa de desintegración no radiativa de los niveles excitados del ion Eu^{+3} , el aumento tanto del tiempo de vida de la luminiscencia como de la intensidad de emisión [103].

En el presente trabajo se estudia, en primera instancia, la síntesis por rocío pirolítico de $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ y su funcionalización con TTA. con la finalidad de esperar transferencias de energía de los enlaces orgánicos (enlaces de coordinación) a los iones Eu^{+3} en este sistema. Se presenta un estudio completo de las características luminiscentes de los fósforos híbridos nanoestructurados sintetizados. Además, se investigan las características estructurales y morfológicas (mediante XRD, espectroscopia Raman y microscopía SEM) de estos fósforos híbridos. Posteriormente se estudian las propiedades de tres modelos de pinturas orgánicas con diferentes solventes, aglutinantes y aditivos. Donde el modelo I está conformado por tolueno, acetona, acetato de butilo, poliestireno y metil Isobutil Cetona, el modelo II está conformado por tolueno, acetona, acetato de butilo, acrílico y Metil Isobutil Cetona, y para el modelo III se utilizó xilol y unicel. Posteriormente, se incorporan los dos fósforos previamente analizados en este trabajo, que son el $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ y el $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ funcionalizado con TTA.

Por último, para un mejor análisis del comportamiento de los modelos de pintura I, II y III, se incorporan 7 fósforos más, 4 pigmentos comerciales que son: QZ-11, QZ-13, QZ-18 y SrAl_2O_4 y 3 pigmentos fabricados por parte del grupo de trabajo de la Facultad de Físico Matemáticas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, los cuales son: $\text{CaWO}_4:1\% \text{Tb}^{+3}$, CsVO_3 y $\text{Gd}_2\text{O}_3:0.25\text{Tb}^{+3}$, donde los tres pigmentos de laboratorio se sintetizaron por evaporación.

Antecedentes

Para iniciar este capítulo hablaremos de la percepción del color, que ocurre cuando la luz que refleja un objeto es captada por el ojo humano. El ser humano tiene tres conos en la retina del ojo, cada uno es sensible a diferentes longitudes de onda de luz: roja, verde y azul. Los conos convierten la luz en señales eléctricas que son transmitidas al cerebro a través del nervio óptico, que son procesadas en el cerebro por la corteza visual primaria, secundaria, terciaria, hasta llegar a la cuarta área visual (V4), donde ocurre la percepción del color. Aquí, las señales de los tres tipos de conos se combinan y se comparan para identificar los colores específicos[105].

La ciencia que estudia los colores y su percepción se le conoce como “Colorimetría”; esta ciencia utiliza varios métodos y modelos para separar y distinguir los distintos colores. Entre los más conocidos podemos encontrar el modelo RGB, que descompone los colores en tres componentes primarios: rojo (R), verde (G) y azul (B); el modelo CMYK, que se utiliza principalmente en impresión. Este modelo se basa en cuatro colores: cian (C), magenta (M), amarillo (Y) y negro (K); la temperatura del color, que mide el color en tonos cálidos y fríos, tomando en cuenta la tonalidad de la luz y se mide en grados Kelvin (K).[24]

Entre los modelos más precisos se encuentran el Espacio de color CIE y la Espectrofotometría, donde el modelo cromático de espacio de color CIE (Comisión Internacional de Iluminación) desarrolla varios espacios de color, como el CIE XYZ y el CIE LAB, que son más precisos para medir y representar colores. En cuanto a la espectrofotometría, se enfoca más en medir la cantidad de luz absorbida o reflejada por un objeto en diferentes longitudes de onda. Los datos obtenidos se utilizan para determinar el color exacto del objeto.[7, 91].

La forma más común para modificar superficies con distinto color, es mediante el uso de pinturas. Mucho tiempo las pinturas se utilizaron solo para mejorar o cambiar el aspecto de algún objeto o fachada de un hogar, pero ahora se ha extendido su uso de forma potencial, logrando modificar otras propiedades, además del aspecto, así como las propiedades del exterior de algún material, como se conoce actualmente con la pintura permeabilizante [12], la pintura para recubrimiento asfáltico [29], barnices transparentes con aditivo magnético para conducir electricidad [10], pinturas luminiscentes, entre otros. El interés por trabajar con pinturas luminiscentes se ha incrementado; sin embargo, la mayoría de pinturas que se encuentran en el mercado, son realizadas con pigmentos orgánicos, los cuales tienen como desventaja una corta vida útil, al contrario de las pinturas con pigmentos inorgánicos, que cuentan con una vida útil de hasta 15 años, como el aluminato de estroncio, que incluso después de este tiempo sigue emitiendo luz, pero su capacidad se va reduciendo gradualmente [85].

En la actualidad, existe un amplio rango de investigación con materiales inorgánicos luminiscentes dopados con iones lantánidos (Ln^{+3}), donde el material inorgánico actúa como material huésped y los iones lantánidos actúan como iones de dopaje [2]. El tungstato de calcio (CaWO_4) es un mineral inorgánico que actúa como buen material huésped, al contar con una excelente estabilidad térmica, amplios espectros de emisión de la región visible, emitir en color azul bajo excitación UV y sobre todo actúa como excelente anfitrión para una variedad de iones lantánidos como son Europio (Eu), Tb (Terbio), Disprosio (Dy), Holmio (Ho), Samario (Sm), Erblio (Er), Iterbio (Yb), etc. [101, 26, 50]. Las

partículas de CaWO_4 se pueden sintetizar mediante una variedad de técnicas, como sol-gel [70], precipitación [38], hidrotermal [29], estado sólido [2], irradiación de microondas , etc [12].

En este trabajo se sintetiza CaWO_4 dopado con iones de Europio (Eu) en forma de polvo mediante la técnica de rocío pirolítico, el cual se utiliza como pigmento para incorporarlo a una solución en forma de barniz compuesto por solventes orgánicos, con la finalidad de poder obtener una pintura con mayor estabilidad y tiempo de vida útil. Para caracterizar la estructura y la morfología de los fósforos se realizaron análisis de espectroscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman y espectroscopía infrarroja. Para el análisis de transferencia de energía se utilizaron estudios de espectroscopía fotoluminiscente, que incluyen espectros de emisión y excitación, perfiles de decaimiento, además de análisis de las coordenadas de color.

Objetivos

Objetivo General

Obtención de pinturas poliméricas luminiscentes a partir de pigmentos de $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{+3}$ (sintetizado por rocío pirolítico), formadores poliméricos y materiales reciclados.

Objetivos Específicos

Síntesis y optimización de dopaje del fósforo

1. Sintetizar los pigmentos $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{+3}$ mediante Rocío pirolítico, con la finalidad de obtener polvos uniformes y cristalinos.
2. Optimización de parámetros de concentración de Eu^{+3} en la matriz de CaWO_4 para obtener el máximo de emisión en luminiscencia.

Caracterización Estructural y morfológico del fósforo

1. Determinación de la estructura cristalina y fase $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{+3}$ mediante difracción de rayos X (XRD).
2. Analizar modos vibracionales de $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{+3}$ con espectroscopia Raman.
3. Obtención de la morfología de los fósforos $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{+3}$ mediante microscopía electrónica (SEM).

Propiedades ópticas del fósforo

1. Identificar en el espectro de excitación las transiciones que corresponden a la matriz CaWO_4 y las que corresponden al ion Eu^{+3} .
2. Evaluar las propiedades de emisión luminiscente en función de la concentración de Eu^{+3} en el sistema $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{+3}$ mediante espectroscopia de fotoluminiscencia, determinando la composición óptima que maximice la intensidad de emisión.

Análisis colorimétrico y eficiencia del fósforo

1. Calcular las coordenadas de color (CIE 1931) para cuantificar el tono de emisión tanto de la matriz (CaWO_4) sin dopar y dopada con Eu^{+3} .

Mejora del pigmento funcionalizando con TTA

1. Incrementar la estabilidad coloidal del pigmento por medio de la funcionalización de los fósforos $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{+3}$ con TTA (2-Thenoyltrifluoroacetone).

2. Mejorar la adherencia del pigmento al momento de incorporarlo en pinturas, mediante la funcionalización del pigmento con TTA.
3. Incrementar la la emisión de intensidad luminiscente del pigmento mediante la incorporación del TTA en la funcionalización.

Formación y caracterización de pinturas luminiscentes

1. Sintetizar tres modelos de esmalte sintético modificando el aglutinante y/o solvente.
2. Calcular las propiedades físicas de los tres esmaltes (adherencia, viscosidad, tiempo de secado, durabilidad).

Incorporación del fósforo $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{+3}$ funcionalizado y sin funcionalizar a las de pinturas

1. Determinar si existe una mezcla homogénea o con se forman aglomerados.
2. Comparar la emisión de $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{+3}$ funcionalizado y sin funcionalizar antes y después de incorporarse en los barnices.
3. Verificar si el TTA mejora la adherencia del fósforo $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{+3}$ a la matriz polimérica.

Incorporación de otros pigmentos a los modelos de pintura I, II y III

1. Evaluar el comportamiento de diferentes pigmentos en las tres matrices de pinturas
2. Analizar las diferentes propiedades físicas y ópticas al incorporar diversos fósforos.
3. Medir y comparar las coordenadas de color (CIE 1931) de cada fósforo en polvo e incorporado en pintura.

1. Capítulo 1: Fundamentos teóricos

1.1. Luminiscencia

Los fenómenos luminiscentes han fascinado a la humanidad desde los tiempos remotos, ya que se puede observar luminiscencia de forma natural, como es en el caso de las luciérnagas, la aurora boreal, en el mar se observan en algunas plantas y animales, como la medusa de cristal (*Aequorea victoria*), el calamar vampiro, el hongo de miel (*Armillaria mellea*), entre otros [11] .

La luminiscencia ha cautivado a la humanidad desde la antigüedad por ser una forma de emitir luz y, con el paso del tiempo, se ha vuelto más importante por su larga vida útil, eficiencia, brillo, bajo consumo energético, capacidad industrial flexible y uso en distintas aplicaciones ópticas como son iluminación exterior, luz LED, centelladores, diodos emisores, etc[60] [28].

La luminiscencia es un fenómeno en el que un material emite luz tras ser excitado por alguna forma de energía. A diferencia de la incandescencia (emisión de luz debido a altas temperaturas), la luminiscencia se considera una emisión fría, ya que no depende del calor. Este proceso ocurre en dos etapas clave: la excitación electrónica y la emisión,

En el proceso de excitación, los electrones del material absorben energía y saltan a un estado energético superior, y la emisión ocurre cuando los electrones regresan a su estado original, liberando energía en forma de fotones (luz) [100].

La luminiscencia ocurre cuando un material absorbe energía externa y, posteriormente, emite energía en distintas formas electromagnéticas que pueden estar en las regiones ultravioleta (UV), visible o infrarrojo del espectro [61]. Hay una amplia gama de energías que pueden estimular la luminiscencia y, dependiendo de las diferentes energías que se utilizan para el mecanismo de excitación, nos permite clasificarlas, como se observa en la tabla 1.

La luminiscencia se divide en dos tipos de emisión, que son fluorescencia y fosforescencia; esta clasificación se basa en la respuesta del tiempo en el que los electrones excitados liberan la energía absorbida en ondas electromagnéticas que se pueden encontrar en las regiones ultravioleta (UV), visible o infrarrojo del espectro. En la fluorescencia, los electrones excitados regresan a su estado fundamental y emiten luz casi instantáneamente, generalmente en menos de un microsegundo después de la excitación, es decir, la emisión de luz cesa rápidamente cuando cesa la fuente de excitación. Esto significa que la luz se apaga tan pronto como se apaga la fuente de energía que causa la excitación. En la fosforescencia, los electrones excitados permanecen en estados de alta energía durante un período de tiempo más largo antes de regresar a su estado fundamental; la emisión de luz puede continuar durante varios segundos, minutos u horas después de que cesa la excitación, ya que los electrones excitados liberan gradualmente la energía absorbida[31]. Por lo tanto, un material luminiscente, también llamado fósforo, es un material capaz de absorber energía y luego emitirla en forma de luz visible.

Hay otras formas de luminiscencia como son la bioluminiscencia y quimioluminiscencia donde la entrada de energía proviene de reacciones químicas o bioquímicas, pero en este trabajo nos enfocaremos más en la emisión de materiales orgánicos e inorgánicos [62].

Designación	Excitación	Descripción	Acró-ni-mo
Fotoluminiscencia	Fotones en el visible, UV, Infrarrojo	La fotoluminiscencia es un fenómeno en el que un material absorbe luz (generalmente ultravioleta o visible) y luego emite luz (visible o infrarroja) como respuesta. Es una técnica de ciencia de materiales ampliamente utilizada para caracterizar dopantes e impurezas, y encuentra aplicaciones en tecnologías de iluminación.	PL
Radioluminiscencia	Rayos X, rayos gamma, partículas cargadas	La radioluminiscencia implica excitación mediante radiación ionizante y se utiliza en centelladores para la detección de partículas nucleares.	RL
Catodoluminiscencia	Electrones energéticos	El caso especial de estimulación mediante electrones energéticos se llama catodoluminiscencia, nombre que surge de los primeros experimentos de física atómica que implicaban descargas de gas.	CL
Electroluminiscencia	Campo eléctrico	La electroluminiscencia implica una excitación por colisión de electrones internos acelerados por un campo eléctrico aplicado y con una energía mucho menor que en el caso de la catodoluminiscencia.	EL
Termoluminiscencia	Fotones, partículas cargadas	La termoluminiscencia es un fenómeno en el que ciertos materiales emiten luz cuando son calentados, después de haber absorbido previamente energía de radiación electromagnética u otra radiación ionizante.	TSL

Tabla 1: Tipos de luminiscencia

1.1.1. Transiciones electrónicas permitidas

En un cristal formado por N átomos, las funciones de onda electrónicas de cada átomo comienzan a solaparse debido a la proximidad entre ellos. Esta interacción hace que cada nivel de energía atómico se divida en N subniveles con energías ligeramente distintas. En un sólido macroscópico, donde $N \approx 10^{23}$, la enorme cantidad de subniveles genera una estructura cuasi-continua conocida como banda de energía. Estas bandas permitidas están separadas por regiones prohibidas llamadas bandas prohibidas o gaps. La anchura de cada banda depende de los átomos que forman el sólido y del tipo de enlace químico presente [55].

Cada banda se designa con una letra (s, p, d, etc.) según el momento angular orbital del nivel atómico original. La banda asociada a los electrones más externos (electrones de valencia) puede estar completamente llena, en cuyo caso se denomina banda de valencia, o parcialmente ocupada/vacía, lo que la convierte en una banda de conducción [55].

La teoría de bandas explica las diferencias entre metales, semiconductores y aislantes. En los metales, la banda de conducción está parcialmente llena, lo que permite el movimiento de electrones incluso con poca energía aplicada. En cambio, en los semiconductores y aislantes, la banda de valencia está llena, por lo que la conducción eléctrica solo es posible si los electrones adquieren suficiente energía para saltar a la banda de conducción, superando la banda prohibida [55].

La luminiscencia en estos materiales ocurre cuando una radiación externa (luz, elec-

tricidad, etc.) excita electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Estos electrones permanecen brevemente en niveles energéticos superiores antes de regresar a la banda de valencia, liberando su exceso de energía en forma de fotones. Si la longitud de onda de estos fotones cae dentro del rango visible (400 a 700 nm), el material emite luz visible, dando lugar al fenómeno de luminiscencia. Este principio es la base del funcionamiento de dispositivos como los LEDs, las pantallas y diversos materiales fosforescentes.

En otras palabras, la estructura de bandas no solo determina las propiedades eléctricas de los materiales, sino también su capacidad para emitir luz, lo que tiene aplicaciones clave en la tecnología moderna.

1.1.2. Reglas de selección

Los saltos energéticos dentro de la capa 4f ocurren cuando la radiación electromagnética interactúa con los electrones f, generando dos tipos de transiciones fundamentales: dipolo eléctrico (ED) y dipolo magnético (MD). El dipolo eléctrico implica un movimiento oscilatorio de carga que cambia de signo al invertir las coordenadas (paridad impar), mientras que el dipolo magnético corresponde a un giro de carga que mantiene su sentido de rotación tras la inversión (paridad par).

Estas características de paridad resultan fundamentales para entender qué transiciones están permitidas o prohibidas en los sistemas atómicos.

Las reglas de selección establecen restricciones precisas sobre las transiciones permitidas. La regla de espín exige que no haya cambio en la multiplicidad de espín ($\Delta S=0$), permitiendo únicamente transiciones entre estados de la misma multiplicidad, como singlete a singlete o triplete a triplete. Paralelamente, la regla de Laporte requiere un cambio en la paridad orbital ($\Delta l=\pm 1$), lo que permite transiciones entre orbitales de distinto tipo ($s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$) pero prohíbe aquellas entre orbitales idénticos ($f \rightarrow f$, $p \rightarrow p$).

Sin embargo, existen importantes excepciones a estas reglas. Las transiciones intraconfiguracionales 4f-4f ($f \rightarrow f$), aunque formalmente están prohibidas por la regla de Laporte, pueden ocurrir gracias a dos mecanismos principales. Primero, el acoplamiento espín-órbita puede mezclar estados de diferente multiplicidad, relajando parcialmente la regla de espín. Segundo, en ausencia de centro de inversión en la red cristalina, los orbitales 4f pueden hibridarse con orbitales de distinta paridad (como los 5d), generando un momento dipolar eléctrico efectivo que permite estas transiciones. Este último efecto es particularmente relevante en materiales dopados con tierras raras, donde las distorsiones del campo cristalino juegan un papel crucial en las propiedades ópticas observadas [15].

1.1.3. Descripción de configuración electrónica en átomos e iones

En átomos hidrogenoides (con un solo electrón), los estados electrónicos se caracterizan mediante los números cuánticos n (nivel energético), l (momento angular orbital), m_l (momento magnético) y s (espín). Sin embargo, en átomos e iones polieletrónicos, las interacciones entre electrones generan múltiples microestados con energías distintas, lo que exige un nuevo esquema de números cuánticos. En estos casos, se emplea el momento angular orbital total (L), su componente magnético total (M_L), y el espín total (S), donde la multiplicidad de espín se expresa como $2S+1$.

$$L = \sum_i l_i \quad M_L = -L, \dots, L \quad (1)$$

$$S = \sum_i s_i \quad s_i = 1/2 \quad (2)$$

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (3)$$

Como existen numerosas combinaciones posibles de electrones que generan múltiples microestados, las Reglas de Hund permiten determinar el estado fundamental. Según estas reglas, el estado base corresponde a aquel con:

1. La mayor multiplicidad de espín ($2S+1$)
2. El mayor valor posible de momento angular orbital total (L) para esa multiplicidad de espín
3. Cuando varios estados comparten los mismos valores de S y L, el valor de J (momento angular total) que determina el estado fundamental depende del llenado electrónico: será el mayor J si la capa está llena más de la mitad (multiplete invertido) o el menor J si está llena menos de la mitad (multiplete regular).

Estas reglas son esenciales para predecir las propiedades magnéticas y energéticas de átomos e iones, particularmente en elementos de transición y lantánidos, donde los efectos de acoplamiento espín-órbita son significativos [15].

1.1.4. Teoría de la coordenada configuracional

La teoría de la coordenada configuracional es un modelo utilizado para describir cómo cambian las propiedades electrónicas y energéticas de un sistema cuando un electrón es excitado o relajado en presencia de una red de átomos. Este modelo es fundamental para estudiar materiales como semiconductores, materiales luminiscentes o aquellos con centros de color (defectos en la estructura cristalina). Los cambios energéticos y electrónicos se ilustran comúnmente mediante diagramas de coordenada configuracional (Diagrama de Huang Rhys), como el que se muestra en la Figura 1. Este diagrama es esencial para entender fenómenos ópticos como la absorción y emisión de luz [97].

El diagrama de Huang Rhys analiza las transiciones entre dos estados electrónicos: el estado inicial (i) y el estado final (f). En estos estados, los perfiles de energía se modelan como osciladores armónicos que tienen la misma frecuencia (Ω) y están representados por curvas parabólicas. Según el principio de Franck-Condon, las transiciones electrónicas se producen de manera vertical, lo que significa que durante estas transiciones no hay cambios en la coordenada configuracional. Las flechas verticales en el diagrama ilustran estas transiciones. Las bandas de absorción (hacia el estado excitado) y emisión (desde el estado excitado) están fuertemente acopladas al movimiento de la red atómica. En el diagrama también se observan transiciones específicas, como $n=0 \rightarrow m=0, 1, 2, 3$, en el caso de absorción y $m=0 \rightarrow n=0, 1, 2, 3$, en el caso de emisión. Las transiciones $n=0 \rightarrow m=0$ se conocen como líneas de cero fonones, ya que no involucran vibraciones de la red (fonones). Estas líneas son fundamentales porque la absorción y emisión de cero fonones coinciden en energía.

El máximo en la banda de absorción ocurre cuando el solapamiento entre las funciones de onda vibracionales del estado inicial y final es máximo. Esto está representado por la flecha $A \rightarrow B$, que muestra la transición desde la posición de equilibrio del estado fundamental ($n=0$) hasta un nivel excitado (m) del estado terminal (f). De manera similar,

la intensidad máxima de emisión ocurre en la energía correspondiente a la flecha $C \rightarrow D$, que representa la transición desde un nivel excitado al estado fundamental.

Un aspecto importante que se observa en el diagrama es el desplazamiento de Stokes. Este fenómeno se manifiesta como la diferencia de energía entre los máximos de absorción y emisión, lo que evita un fuerte solapamiento entre las bandas de absorción y emisión. Este desplazamiento es crucial en aplicaciones ópticas porque asegura que la luz emitida sea de menor energía que la absorbida, mejorando la eficiencia y la selectividad de los dispositivos luminiscentes [97].

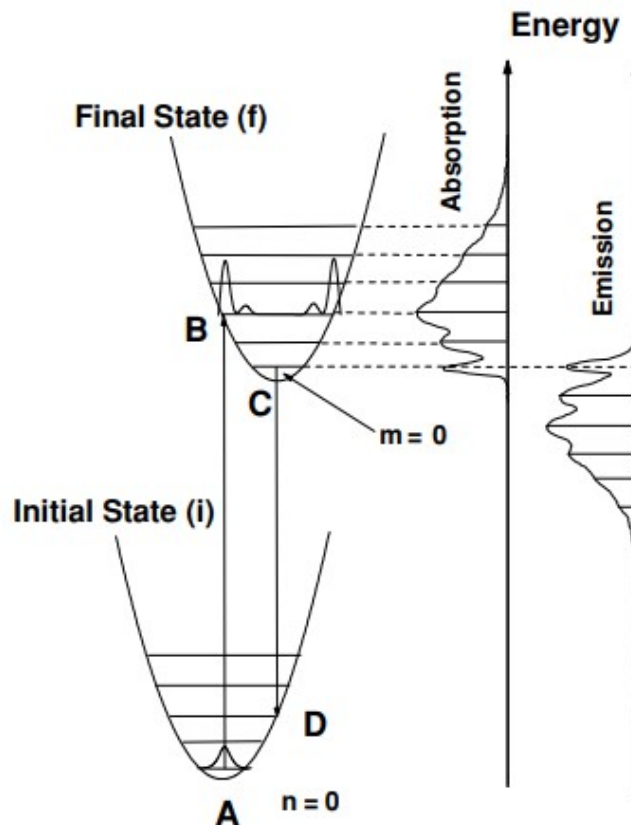


Figura 1: Diagrama de Huang Rhys [97]

1.2. Pinturas luminiscentes

Desde el principio de los tiempos, el ser humano ha buscado la forma de plasmar sus ideas y emociones de forma permanente. Esto se ha logrado con el uso de pinturas, las cuales están formadas por pigmentos, aglutinantes, disolventes y aditivos. Estos van cambiando dependiendo de las propiedades deseadas de las pinturas. El primer pigmento luminiscente reportado de forma estable fue un pigmento $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, conocido como “azul egipcio”, utilizado desde los años 3600 a.C. [30]. Pero fue hasta el año 1603 cuando Vincenzo Casciarolo, alquimista italiano, descubrió el primer material luminiscente conocido como “piedra de Bolonia”, el cual se sabe actualmente que contiene sulfato de bario (BaSO_4). Este descubrimiento impulsó investigaciones sobre otros materiales luminiscentes que pudieran almacenar y emitir luz, llevando a los primeros estudios en fosforescencia que, en siglos posteriores, llevarían a desarrollos en materiales como el sulfuro de zinc y eventualmente los fósforos modernos usados en pantallas y dispositivos de iluminación.

[59].

Las primeras pinturas luminiscentes conocidas como “Day Glo” fueron creadas por Robert Switzer, junto con su hermano Joseph en 1930, al experimentar con materiales fluorescentes en el sótano de su farmacia familiar, descubrieron que ciertos compuestos químicos, cuando se mezclan con resinas, logran la emisión de colores extremadamente brillantes incluso con poca excitación de luz, por lo que rápidamente se popularizaron por ser novedosos y marcar un cambio en el diseño [48].

Se ha encontrado que desde el siglo XX existe un alto interés por estudiar pinturas luminiscentes con distintas longitudes de onda de excitación y emisión, las cuales dependen de la naturaleza física y química del pigmento, donde la mayoría son tintes orgánicos [19].

Las pinturas o barnices se han utilizado más con fines decorativos para proteger la estructura de un hogar, mejorar su apariencia por su amplia aplicación sobre una variedad de superficies como madera, metal, plástico y más, lo que los hace extremadamente versátiles. Además, pueden mezclarse con otras sustancias, lo cual provoca que se puedan modificar las propiedades de la superficie donde se colocan. Actualmente, se tienen en el mercado pigmentos fluorescentes para aplicaciones de olefinas con baja formación de placas, llamados pigmentos Z y ZQ, que se producen en una resina de poliamida termoplástica, están compuestos principalmente por sulfuro de zinc (ZnS) activado con diferentes metales como cobre (Cu) y plata (Ag)[40].

Se han publicado trabajos interesantes sobre la caracterización de pinturas luminiscentes con pigmentos y resinas utilizadas en colores al óleo desde el siglo XIX [56]. También se ha investigado la resistencia mecánica y ligera de películas flexográficas conductivas destinadas a la electrónica impresa [35]. Entre los trabajos más recientes se ha utilizado el material $\text{NaErF}_4:\text{Tm}^{+3}$ incorporado a nanopartículas en un barniz luminiscente transparente como un antifalsificador modificado utilizado para proteger papel u otras superficies [82] [73]. También se han encontrado tintas basadas en clusters altamente luminiscentes con una eficiencia cuántica superior al 98 % [102].

1.3. CaWO_4 como material huésped

Los materiales huésped utilizados en luminiscencia deben cumplir con ciertos requisitos importantes para garantizar una emisión luminiscente eficiente y de alta calidad, como son: una buena compatibilidad química con el dopante (capacidad de mezclarse sin producir reacciones indeseadas), transparencia óptica (debe ser transparente a la longitud de onda utilizada para excitar el centro y no debe absorber la luz emitida por el material luminiscente), distribución uniforme de los centros emisores, estabilidad térmica, compatibilidad de energía con el dopante, duración y resistencia, entre otros [111].

El tungstato de calcio (CaWO_4) es un material huésped muy prometedor para el uso de lantánidos (Ln^{+3}) debido a sus propiedades estructurales y ópticas. Principalmente, es un material autoluminiscente, es químicamente estable, ópticamente transparente para iones Ln^{3+} , tiene una alta capacidad de hospedar iones lantánidos de forma homogénea y su baja autofluorescencia, lo que lo hace un excelente candidato ([22], [23], [104], [51]).

- **Estructura cristalina** Tiene una estructura cristalina tipo scheelita (tetragonal) que lo hace un material estable y resistente, que permite una sustitución eficiente de iones Ca^{+2} por Ln^{+3} (ejemplo Eu^{+3} , Tb^{+3} , Dy^{+3}) sin distorsión significativa de la red, ya que, al ser agregados en cantidades pequeñas, se reemplazan los átomos de Ca^{+2} por iones de Ln^{+3} [47], colocando los átomos en forma de defectos por sustitución. También se tiene la posibilidad de que los átomos se encuentren en

forma de defectos intersticiales, que no es más que los átomos de Ln^{+3} se sitúen en huecos o intersticios que no están ocupados por los átomos de la estructura cristalina del material huésped, dando lugar a centros ópticamente activados [42], [76].

- **Alta eficiencia de emisión luminiscente** Tiene emisión propia al ser excitado con longitudes de onda entre 200-240 nm y emite en longitudes de onda que corresponden al color azul (410-450 nm). Esta emisión corresponde a las transiciones electrónicas $^1\text{T}_2 - ^1\text{A}_1$ de los iones WO_4^{2-} , y actúa como una matriz eficiente para la transferencia de energía hacia los lantánidos, ya que las unidades estructurales WO_4^{2-} absorben luz en el rango UV a través de la transferencia de carga de O^{2-} a W^{+6} , y la energía absorbida se transfiere a iones de tierras raras, que posteriormente experimentan transiciones $f \rightarrow f$ y producen picos de emisión agudos en el rango de emisión de la tierra rara a la que le transfiere.
- **Estabilidad térmica y química** Es resistente a la degradación en condiciones ambientales. Es térmicamente estable, con una temperatura de descomposición superior a 1200 °C y un punto de fusión alrededor de 1425 °C, lo que lo hace adecuado para entornos que requieren resistencia al calor extremo. Esto permite su uso en aplicaciones como LEDs y dispositivos de alta potencia [58].
- **Baja energía de fonones** Tiene energía de fonones baja, en un rango de unos pocos meV (20 meV-100 meV), lo que reduce la probabilidad de que la energía de los lantánidos se disipe en vibraciones de la red. Por tanto, minimiza las pérdidas no radiativas y maximiza la eficiencia cuántica de los lantánidos.
- **Aplicaciones en fotónica y biomarcadores** Este tipo de material se puede aplicar en LEDs, láseres y pantallas debido a su alta eficiencia luminiscente [32]. Además, son biocompatibles y útiles en bioimágenes [16].

En este trabajo se utiliza el CaWO_4 como material huésped del ion dopante Eu^{+3} en concentraciones de 0.5, 1, 1.5, 3, 4.5, 6 y 10 %. En presencia del ion Eu^{+3} se espera observar emisiones en color rojo, que correspondan a las transiciones del ion dopante,

1.4. Lantánidos

Los elementos de tierras raras o también conocidos como lantánidos (Ln), se distribuyen ampliamente en la corteza terrestre en concentraciones relativamente pequeñas (10 a 300 ppm) y se encuentran como mezclas, arcillas y rocas de silicato. Su obtención es en forma de óxidos y nitratos y requiere de varios procesos, por lo que sus costos son elevados.

Los lantánidos (Ln^{+3}) son conocidos por tener una variedad de propiedades ópticas interesantes, ya que, debido a su configuración electrónica única, ocurren transiciones f-f, logrando que los iones muestren emisión de luz en una amplia gama de longitudes de onda, desde el ultravioleta hasta el infrarrojo; sin embargo, si no se encuentran inmersos en un material huésped, su emisión es casi imperceptible.

Las propiedades fotoluminiscentes de los iones lantánidos son debidas a las transiciones f-f del ion, prohibidas por la regla de selección de Laporte que prohíbe transiciones entre orbitales de un mismo subnivel por ser de igual paridad, pero esto sucede ya que los orbitales 4f están parcialmente llenos y se pueden apantallar por los orbitales 5s y 5p, responsables en gran medida de los ligandos.

Los iones lantánidos se forman por la ionización de un número de átomos ubicados en la tabla periódica después del lantano: desde el átomo de cerio (número atómico 58), que tiene una configuración electrónica externa $5s^2 5p^6 5d^1 4f^1 6s^2$, hasta el átomo de iterbio (número atómico 70), con una configuración electrónica $5s^2 5p^6 5d^0 4f^{13} 6s^2$, provocando que estos átomos se incorporen en cristales con cationes divalentes o trivalentes.

En los iones trivalentes se eliminan los electrones 5d, 6s y algunos 4f, por lo que los iones lantánidos Ln^{+3} ocupan las transiciones entre los subniveles de energía de la configuración electrónica $4f^n$.

Los iones lantánidos trivalentes tienen una configuración electrónica externa $5s^2 5p^6 5d^0 4f^n$, donde n varía de 1 (Ce^{+3}) a 13 (Yb^{+3}) y nos indica el número de electrones en la capa 4f vacías. Esto es importante, ya que estos son los electrones de valencia responsables de las transiciones ópticas.

Ion	n
Ce^{+3}	1
Pr^{+3}	2
Nd^{+3}	3
Pm^{+3}	4
Sm^{+3}	5
Eu^{+3}	6
Gd^{+3}	7
Tb^{+3}	8
Dy^{+3}	9
Ho^{+3}	10
Er^{+3}	11
Tm^{+3}	12
Yb^{+3}	13

Tabla 2: Número de electrones 4f en iones lantánidos trivalentes

La tabla 2 muestra el número de electrones de valencia 4f para cada ion de tierras raras trivalentes de la serie de los lantánidos, estos electrones de valencia están protegidos por los electrones externos 5s y 5p. Debido a este efecto de protección, los electrones de valencia de los iones de tierras raras trivalentes se ven afectados débilmente por los iones ligandos en los cristales. En consecuencia, el término de interacción spin-órbita del hamiltoniano de iones libres es dominante sobre el término hamiltoniano de un campo cristalino. Esto hace que los estados ($^{2S+1}L_J$) se perturben ligeramente cuando estos iones se incorporan a los cristales; se produce un ligero cambio en la energía de los estados del campo cristalino, causando una división de niveles adicionales. Sin embargo, la energía de división es mucho menor que la división de spin-órbita y, por lo tanto, los espectros ópticos de los iones trivalentes son bastante similares a los esperados por los iones libres[44].

La forma en como ocurre la emisión a partir de los iones lantánidos es mediante espectros ópticos, los cuales corren en su mayoría a partir de los iones de metales de transición y lantánidos, ya que los iones de metales de transición tienen capas externas 3d sin llenar (ópticamente activas), mientras que los iones lantánidos tienen electrones 4f sin llenar (ópticamente activos), ambos tipos de iones suelen denominarse iones paramagnéticos.

La interpretación de espectros de absorción y luminiscencia de los iones trivalentes se basa en mediciones espectrales sistemáticas realizadas en un huésped particular, el cloruro de lantano (LaCl_3), estos espectros fueron obtenidos por Dieke y colaboradores en 1968 y

nos proporcionan un famoso diagrama de niveles de energía, llamado Diagrama de Dieke, que se puede observar en la figura 2 Este diagrama muestra la energía de los estados $(^{2S+1}L_J)$, para los iones Ln^{+3} en LaCl_3 ,

En la Figura 2 se muestra el diagrama de Dieke, el cual también proporciona información muy útil para predecir y hacer una asignación adecuada de los espectros de emisión correspondientes a los iones de tierras raras trivalentes. En este diagrama podemos observar que algunos estados de energía están marcados con un semicírculo debajo de ellos; estos estados marcados corresponden a niveles emisores de luz, y los niveles de energía que no tienen semicírculo debajo de ellos corresponden a los que no se ha observado una emisión directa de luz.

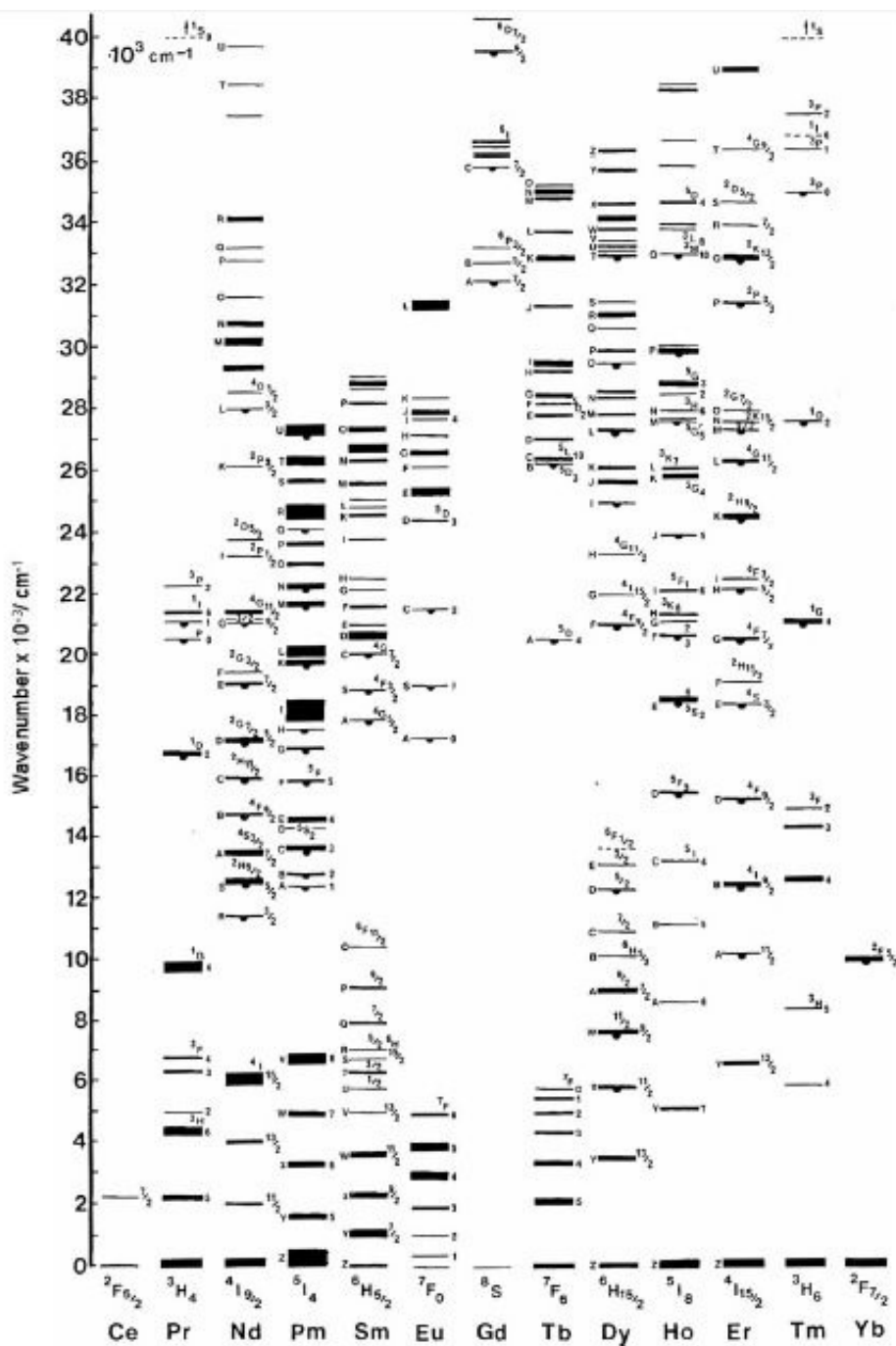


Figura 2: Diagrama de Niveles de energía de Dieke [97]

En este trabajo de tesis se utiliza el ion Europio (Eu^{+3}), el cual es un elemento químico con número atómico 63, lo que significa que hay 63 protones y 63 electrones en la estructura atómica. Es un metal plateado, moderadamente duro que se oxida fácilmente en el aire y el agua, suele adoptar el estado de oxidación +3 y es uno de los elementos menos abundantes del universo. Sólo aproximadamente el $5 \times 10^{-8}\%$ de toda la materia del universo es europio.

El ion trivalente Eu^{+3} es bien conocido por su fuerte luminiscencia en la región espectral roja, pero este ion también es interesante desde un punto de vista teórico, debido al número par de electrones en la capa $4f^6$. La perturbación del campo cristalino por

la matriz huésped cristalina levanta parcial o completamente las degeneraciones de los niveles ($^{2S+1}L_J$).

El ion Eu^{+3} tiene ventaja sobre otros iones lantánidos, ya que puede emitir no solo dopado en matrices y vidrios cristalinos, sino también en complejos de Eu^{+3} con ligandos orgánicos. Estos ligandos pueden actuar como una antena para absorber la luz de excitación y transferir la energía de excitación a los niveles de energía más altos del ion Eu^{+3} , desde donde se pueden poblar los niveles excitados emisores. La fotoluminiscencia de los complejos de Eu^{+3} se ha estudiado en una amplia gama de presentaciones, desde soluciones de matrices poliméricas, cristales líquidos y en estructuras metal-orgánicas (MOF).

El diseño de materiales híbridos inorgánicos-orgánicos que contienen Eu^{+3} es un campo de investigación popular, ya que los complejos de Eu^{+3} pueden ser excelentes sondas luminiscentes para aplicaciones bioquímicas o biomédicas [17].

En la Figura 3 se muestra un espectro de emisión de Eu^{+3} del diagrama de Dieke que es representado a partir de la matriz anfitriona LiNbO_3 , su espectro de luminiscencia produce radiación roja y consta de cuatro grupos de líneas.

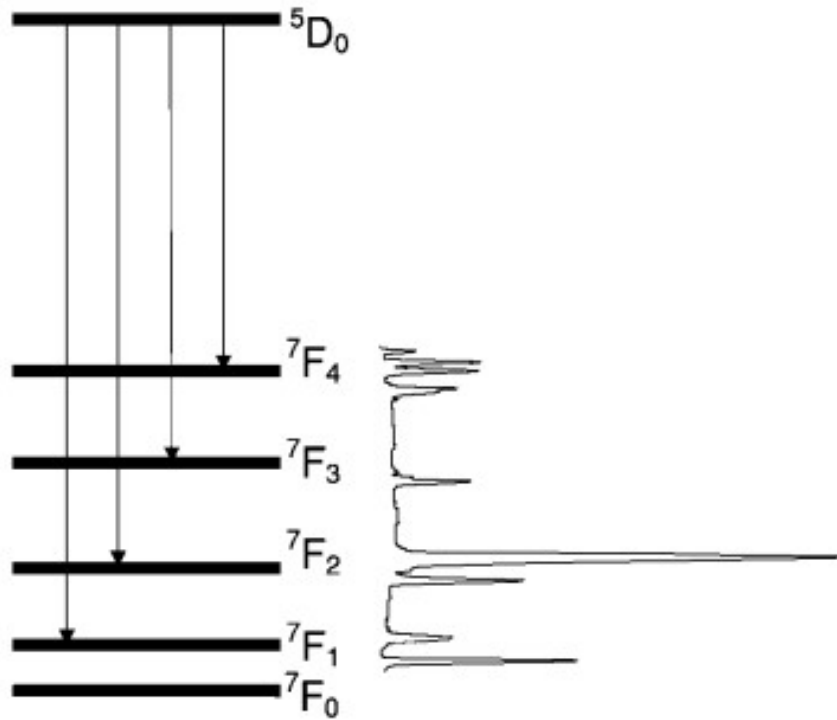


Figura 3: Espectro de emisión a baja temperatura de iones Eu^{+3} en LiNbO_3 [97]

Estas líneas corresponden a diferentes transiciones, desde el estado excitado degenerado simple (5D_0) hasta los diferentes subniveles dentro de cuatro estados terminales (7F_J) (donde J va de 1 a 4). La emisión ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$) está prohibida en el orden dipolar eléctrico y no se observa. Por otro lado, la emisión ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) muestra dos picos porque el nivel terminal (7F_1) se divide en dos niveles (uno con una degeneración simple y otro doblemente degenerado). Así se pueden encontrar distintas situaciones para los picos de emisión restantes relacionados con las otras transiciones ($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$).

1.5. Materiales y sus propiedades

1.5.1. Cristalografía

La cristalografía es una rama de la ciencia que se dedica al estudio de los cristales, tanto en términos de su estructura interna como de sus propiedades físicas y químicas. Un cristal es un material en el que los átomos, iones o moléculas están distribuidos de manera periódica y ordenada de forma repetitiva en un patrón tridimensional a largo alcance.

La estructura de todos los cristales puede escribirse en función de una red, con un grupo de átomos ligados a cada punto de la misma. El grupo de átomos se denomina la base; cuando se repite en el espacio forma la estructura cristalina. La estructura cristalina se forma cuando se une una base de átomos de forma idéntica a todos los puntos de la red, como se muestra en la ecuación 4.

$$\text{red} + \text{base} = \text{estructura cristalina} \quad (4)$$

Para definir la red se toman en cuenta tres vectores de traslación fundamentales a_1, a_2, a_3 , de tal forma que la distribución atómica es la misma en todos los aspectos, tanto en el punto r , como en el punto obtenido por la traslación r' , siendo u_1, u_2, u_3 números enteros y arbitrarios y la podemos encontrar como se observa en la ecuación 5.

$$r' = r + u_1 a_1 + u_2 a_2 + u_3 a_3 \quad (5)$$

Dependiendo de los modos de traslación, se clasifican en 14 tipos de redes de traslación, como se observa en la Figura 4, que son compatibles con las redes cristalinas, que también son conocidas como redes de Bravais [54, 45, 3].

REDES DE BRAVAIS

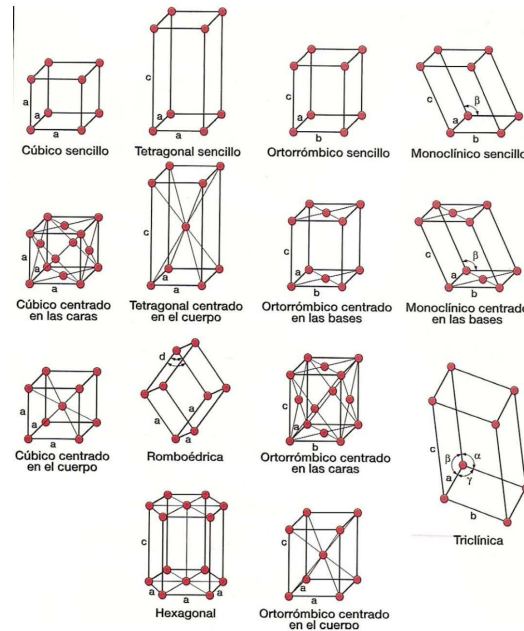


Figura 4: Redes de Bravais

[45]

En el caso del tungstato de calcio (CaWO_4) cuenta con una estructura tetragonal de tipo scheelita, grupo espacial $I4_1/a$, como se observa en la Figura 4. Este mineral se caracteriza por una disposición de WO_4^{2-} con una coordinación tetraédrica (12 caras, 8 vértices, 18 aristas) y CaO_8 con una coordinación deltaédrica (4 caras, 4 vértices, 6 aristas) como se muestra en la Figura 5. En esta estructura existen fuertes vínculos entre $[\text{O}-\text{W}-\text{O}]$ y su vecino clusters $[\text{O}-\text{Ca}-\text{O}]$, donde los grupos de vibración interna/externa proporcionan información sobre la estructura y el grado de orden-desorden de la red [21].

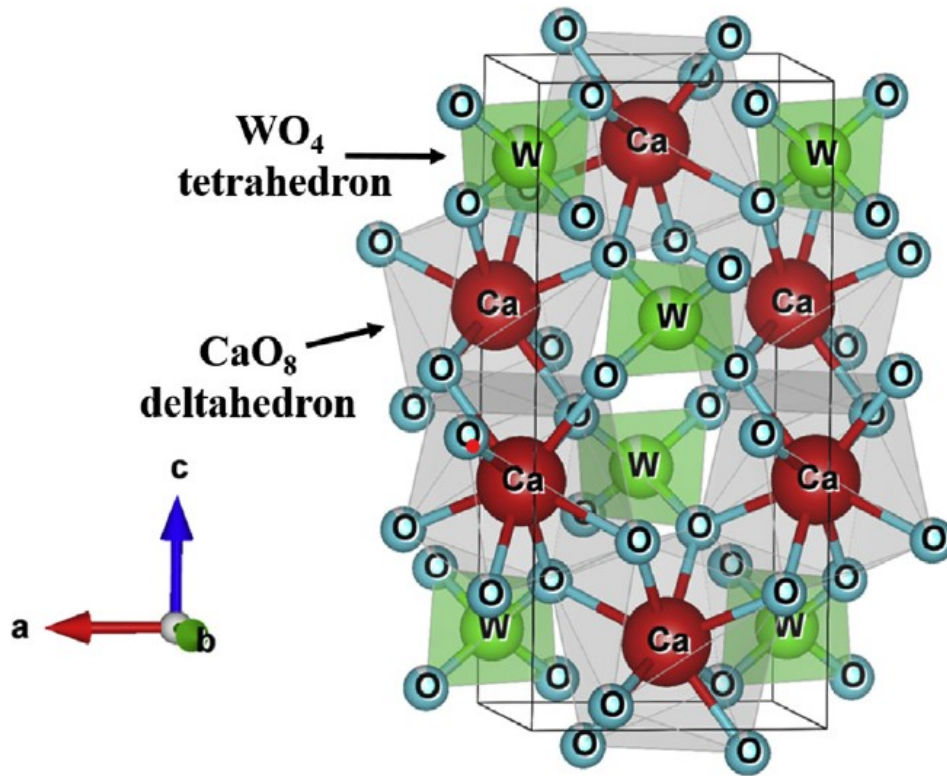


Figura 5: Celda unitaria de la muestra CW-80 modelada por VESTA [52]

En un estudio muy reciente se llevó a cabo un análisis del entorno estructural para definir la influencia del ion dopante Eu^{+3} en una serie de matrices de tipo scheelita basada en la fórmula general ABO_4 ($\text{A} = \text{Ca}^{+2}$, Sr^{+2} , Ba^{+2} ; $\text{B} = \text{W}^{+6}$, Mo^{+6}), donde muestran que la distorsión de la red aumenta a medida que aumenta el desajuste entre el tamaño del ion anfitrión y el ion huésped [108], y se demuestra que existe una incorporación por sustitución, por lo tanto, si ocurre el caso contrario, y no existe una distorsión en la red cristalina de la matriz, se puede demostrar que no existe una incorporación por sustitución; por lo tanto, se hablaría de una incorporación intersticial. Tomando como referencia la Figura 6, se pueden observar posibles zonas donde se pueden encontrar incorporados los iones de Eu^{+3} de forma intersticial[81].

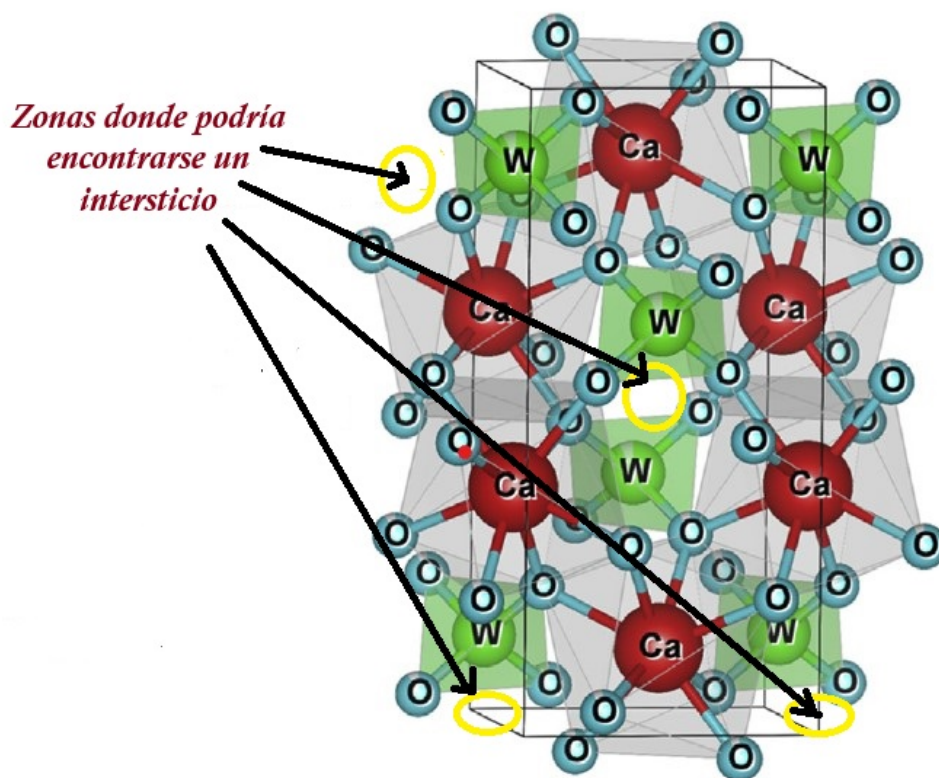


Figura 6: Posibles intersticios en Celda Unitaria de la muestra CW-80

En la estructura del wolframato de calcio (CaWO_4), el ion Ca^{+2} ocupa posiciones con coordinación 8, es decir, está rodeado por 8 oxígenos y los espacios entre estos tetraedros van a depender de la longitud de enlace dentro del tetraedro, es decir, se toma en cuenta la distancia W-O, que es de aproximadamente 1.78 Å., la distancia entre oxígenos de tetraedros adyacentes (separación entre tetraedros vecinos) que se encuentra entre 2.4 y 2.8 Å., se puede notar que los espacios más grandes se encuentran en los canales que rodean los iones Ca^{+2} (coordinación 8), los cuales se muestran en la Figura 6, como círculos amarillos. La distancia de estos espacios se puede estimar a partir de los parámetros cristalográficos [81]. Tomando en cuenta el Ca^{+2} en posición (0, 0.25, 0.625), el W^{+6} (centro de tetraedros WO_4^{2-}), en (0,0.25, 0.125) y el O^{2-} (4 oxígenos por tetraedro) en posiciones generales, se calculan las distancias de Ca-W (entre canales y centros de tetraedros) está entre 3.6 y 4 Å., dependiendo de la dirección cristalográfica y la distancia de Ca-O (del tetraedro WO_4^{2-} más cercano) se encuentra entre 2.4 y 2.5 Å. (distancia de enlace Ca-O). Los huecos entre tetraedros WO_4^{2-} se encuentran entre 2.8 y 3.2 Å. (separación entre oxígenos de tetraedros vecinos). El ion Eu^{+3} tiene un radio aproximado de 1.07 Å., por lo que sí puede estar incorporado de forma intersticial, pero con una posible distorsión en la red.

1.5.2. Importancia del tamaño de partícula

En la actualidad, se ha demostrado que el tamaño de las partículas sí importa. Se ha demostrado que, a mayor tamaño, menor área superficial y menor porosidad entre partículas. Tenemos que aceptar que un átomo en la superficie de un material en bulto es diferente de un átomo del mismo elemento dentro de este mismo bulto. Además, un átomo en la superficie lisa de un monocristal de tamaño considerable es diferente de un átomo en la superficie de un grupo pequeño del mismo elemento [87]. El concepto "nanómetro"

fue propuesto por primera vez por Richard Zsigmondy, quien recibió el premio Nobel de Química en 1925, y en el año de 1959 Richard Feynman introdujo la idea de manipular la materia a nivel atómico. Las nanopartículas se definen como partículas con tamaños entre aproximadamente 1 y 100 nm que se sabe que cambian sus propiedades en comparación con el mismo material a escala de bulto [5]. Los efectos que ocurren dependiendo del tamaño se pueden clasificar en dos tipos: los efectos de superficie y los efectos cuánticos. Los átomos en la superficie tienen menos vecinos directos que los átomos del interior, por lo que los átomos que se encuentran dentro del cúmulo tienen mayor número de coordinación, forman más enlaces y son más estables que los de la superficie. Los átomos de la superficie tienen menor equilibrio térmico, tienen menor punto de fusión, por lo que tienen mayor afinidad para formar enlaces con otras moléculas. Con respecto a los efectos cuánticos, los orbitales del núcleo están confinados a un volumen relativamente pequeño y permanecen localizados.

Cada uno de los N átomos contribuye con sus estados atómicos a una banda de modo que aumenta ligeramente cuando se añaden más átomos. La densidad de estados dentro de una banda es básicamente proporcional al número de átomos en un conjunto.

1.6. Síntesis por Roció pirolítico

El método de síntesis adecuado para la formación de cualquier compuesto químico depende de varios factores, como son el tamaño, la forma, la calidad, la cantidad que se desea obtener, además de tomar en cuenta que sea el método de síntesis más accesible, económico y eficiente para el resultado que se desea obtener.

En este trabajo se sintetiza $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ en forma de polvo por el método de roció pirolítico, esta técnica se emplea principalmente para la síntesis de películas delgadas, sin embargo, también se ha utilizado para sintetizar polvos sólidos de tamaños nanométricos y micrométricos, utilizando solutos con alta solubilidad y grandes diferencias entre la saturación crítica y la concentración de equilibrio, con la finalidad de evitar la ebullición del disolvente, para que se pueda pasar por el proceso de termólisis [12]. La flexibilidad de esta técnica ofrece numerosas oportunidades para la síntesis controlada de polvos y películas avanzadas. Sin embargo, las tasas de producción están limitadas por la necesidad de producir gotas con un tamaño aproximado de 4 μm de diámetro para evitar la coagulación de las gotas [12].

Para esta síntesis se tienen que tomar en cuenta dos puntos importantes para la mejor obtención del material: los precursores y la forma en cómo se genera el aerosol, que se explican a continuación.

- **Precursores:** Se pueden utilizar soluciones acuosas, coloidales, emulsiones, etc. Lo importante es que la solución utilizada sea de alta solubilidad para tener un alto rendimiento del proceso. También es importante si se desea obtener un tipo de morfología o tamaño, para determinar las características físico-químicas de la solución precursora. Cabe destacar que se pueden sintetizar materiales inorgánicos, polímeros, composites, entre otros.
- **Generación del aerosol:** Para pasar de un estado líquido a gotas muy pequeñas en forma de aerosol se utiliza un piezoeléctrico que vibra en frecuencias de 50 MHz y 2.4 MHz. El tamaño de las gotas del aerosol depende de la intensidad de la frecuencia de la fuente ultrasónica y la tensión superficial y densidad de la solución, la cual se puede determinar con la siguiente ecuación 6:

$$d_p = \left(\frac{\pi \sigma}{4 \rho f_t^2} \right)^{1/3} \quad (6)$$

Donde d_p es el diámetro (cm) de la gota, σ es la tensión superficial (ergios/cm²), ρ es la densidad (g/cm³) de la solución y f_t es la frecuencia (1/s) del piezoeléctrico. Para que el aerosol se desplace se utiliza un gas de arrastre, que depende del tipo de sistema que estés utilizando. Las unidades que mas se utilizan son las del sistema CGS (centímetro-gramo-segundo), que son las unidades en las que se expresan los conceptos antes mencionados.

Para pasar de un estado líquido a un estado sólido los precursores pasan por un proceso llamado pirolisis, y consta de 5 etapas, que se pueden observar en la Figura 7 donde se muestran las distintas etapas de formación de polvo por rocío pirolítico.

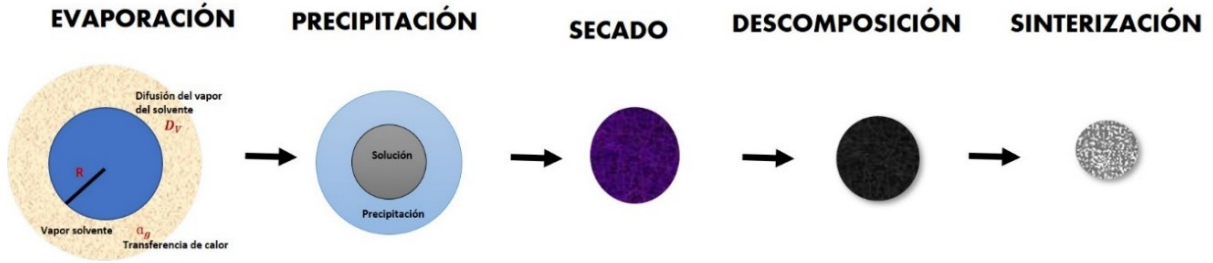


Figura 7: Etapas de de polvos por el proceso de síntesis por Rocío Pirolítico

A continuación, se explica a grandes rasgos cada una de estas etapas para entender la esencia del proceso de formación de polvos por el método de Rocío pirolítico:

- **Evaporación:** Durante este paso ocurre un proceso de difusión química, el cual consiste en la razón de evaporación de las gotas en movimiento (dm/dt) que se puede ver en la ecuación 7, que depende de la presión del vapor (P_a), la temperatura del horno (T_a) y para los subíndices “su”, se refiere a los parámetros en la superficie de la gota. M es el peso molecular del gas, R_g es el radio de la gota.

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi R D_v M}{R_g} \left(\frac{P_a}{T_a} - \frac{P_{su}}{T_{su}} \right) \quad (7)$$

La temperatura de las gotas va cambiando dependiendo de la conductividad térmica del ambiente, el calor latente asociado a la evaporación del solvente y el calor específico del líquido.

- **Precipitación:** Ocurre cuando un sólido se separa de una disolución, ya sea por una reacción química que forma un compuesto insoluble, por la evaporación del disolvente, por el enfriamiento rápido de una solución caliente saturada o por un cambio en la polaridad del disolvente que reduce la solubilidad del soluto.
- **Secado:** El secado de las gotas que contienen el precipitado del soluto es diferente al proceso de evaporación. En este proceso se toman en cuenta más rubros (ecuación 8), como son el radio de la gota al momento de precipitar (R_c), el espesor de la corteza (δ), la difusividad del vapor del solvente de aire (D_v), la difusividad del

vapor a través de las capas de precipitado (D_{CT}), y la concentración de la masa en el vapor del solvente (γ) (los subíndices v y b se refieren a la superficie y al volumen del vapor).

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi R_c D_v}{1 - D_v/D_{CT}\delta/(R_c - \delta)} (\gamma_v - \gamma_b) \quad (8)$$

- **Descomposición:** Ocurre cuando dos o más gotas chocan entre ellas, coalescen y llegan a formar una gota de mayor tamaño. Podemos encontrar el promedio del tamaño de las gotas con la disminución de la densidad de partículas mediante la ecuación 9.

$$\frac{N_t}{N_0} = \frac{1}{1 + t/\tau_c} \quad (9)$$

Donde N_0 es el número inicial de gotas, N_t es el número de gotas al tiempo t , $\tau_c = \frac{2}{\beta N_0}$ es la constante característica de coagulación en el tiempo, donde β es la tasa de coagulación. En esta ecuación se asume que dentro del reactor las gotas siguen el movimiento Browniano, para el cual β es una constante. Esta relación cobra importancia cuando el sistema se implementa para la producción industrial.

- **Termólisis y sinterización:** Las altas temperaturas del horno permiten que se lleve a cabo la descomposición y sinterización de las partículas. El tamaño de la partícula disminuye hasta alcanzar dimensiones nanométricas. Esto depende del tipo de síntesis, de la estequiometría y fase cristalina deseadas. Se determina la temperatura de cada uno de los pasos del proceso rocío pirolítico.

1.6.1. Funcionalización

La funcionalización en luminiscencia consiste en modificar materiales luminiscentes para mejorar sus propiedades. Este proceso se lleva a cabo mediante la incorporación de materiales orgánicos, lo que da lugar a la formación de un material híbrido, compuesto por una parte orgánica y otra inorgánica, como se ilustra en la Figura 8.

Dependiendo de las propiedades y la estructura que formen los materiales híbridos, se puede llegar a obtener un MOFs (Estructuras Metal-Orgánicas) o MOG (Geles orgánicos metálicos).

Un material Híbrido es cualquier material que consiste solo en la unión entre un material orgánico y uno inorgánico, se pueden incorporar y organizarse de cualquier forma, en cambio, un MOF debe tener una estructura cristalina, porosidad y formar una estructura rígida. en forma de red. Es decir, los MOF pertenecen a los materiales híbridos, pero al formar un material híbrido no necesariamente se obtiene un material MOF.

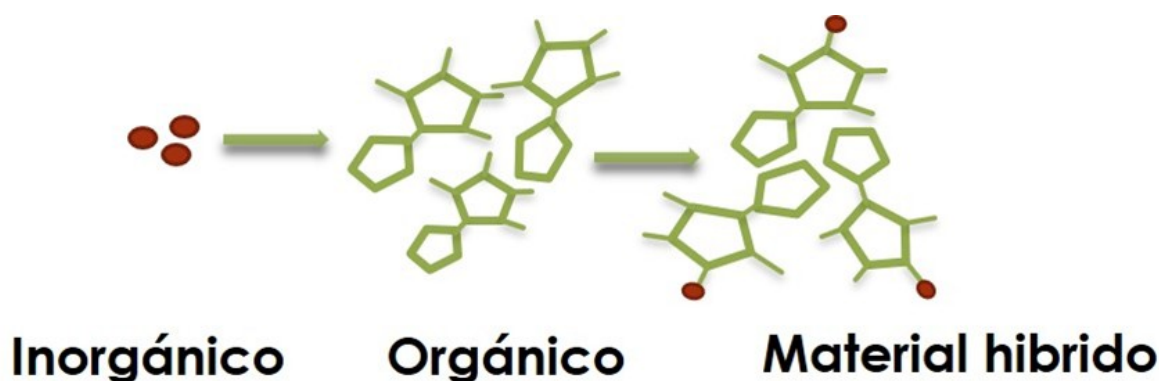


Figura 8: Representación gráfica de la formación de un Material Híbrido

Los MOFs son una clase de materiales formados por iones metálicos o clústeres metálicos coordinados con ligandos orgánicos, dando lugar a estructuras cristalinas versátiles, que se pueden diseñar para poseer propiedades específicas, como una gran área superficial y poros de tamaño ajustable, lo que amplía significativamente su rango de aplicaciones[26].

Los materiales híbridos basados en lantánidos son sensibles mediante transferencia de energía, usando transferencia de electrones, de un grupo de antenas cromóforas de absorción que permite optimizar la excitación, ya que evita la excitación directa de las transiciones f-f de lantánidos.

Se ha reportado que el proceso de funcionalización permite que los ligandos orgánicos actúen como sensibilizadores eficientes para la luminiscencia de iones lantánidos, además de que su unión con algún tungstato metálico en este proceso tiene el efecto de aumentar la sección transversal de absorción de luz, lo que se conoce como “efecto antena”, donde el ligando orgánico absorbe la radiación excitante y la transfiere al emisor lantánido.[64]

El efecto antena es un mecanismo en el que el ligando orgánico actúa como una antena, al captar energía y transferirla al ion lantánido, logrando un aumento en la emisión. Este proceso se puede dividir en cuatro fases, la primera es la absorción de energía a través del ligando, posteriormente ocurre una conversión intersistema, donde el sistema pasa de un estado singlete a un estado triplete, y posteriormente ocurre la transferencia de energía al lantánido y, por último, la emisión luminiscente del mismo.

La decisión de funcionalizar el polvo de $\text{CaWO}_4: \text{Eu}^{+3}$ obtenido por rocío pirolítico, tiene que ver con el posible aumento en la luminiscencia que se debe a la formación de un material híbrido, pero el objetivo principal es lograr una mayor estabilidad y solubilidad de los fósforos luminiscentes en las pinturas, para lograr mejorar las propiedades en pinturas con el fósforo funcionalizado. Estas mejoras pueden observarse en un aumento en la homogeneidad de la pintura luminiscente y la suspensión del fósforo, en un mayor tiempo de suspensión de las partículas del fósforo en la pintura, etc.

Los anillos aromáticos actúan como un fragmento de absorción de luz, teniendo un alto coeficiente de extinción por absorción. El mecanismo aceptado inicia con el estado excitado singlete (totalmente permitido) del ligando, seguido por un cruce rápido entre sistemas para generar un estado de triplete basado en ligandos. Este estado de triplete es el que transfiere su energía al centro Ln^{+3} para generar un estado $f-f$ luminiscente a través de un mecanismo de intercambio de electrones doble Dexter (transferencia de energía por intercambio de electrones entre dos moléculas o iones cercanos). Este proceso se hace posible con contacto directo entre el ligando aromático y el ion Ln^{+3} , proporcionando así el acoplamiento electrónico y la corta distancia que facilita el proceso de Dexter de

intercambio de electrones [50].

Uno de los ligandos orgánicos que se reporta con buena afinidad al ion lantanido Eu^{+3} es el 2-tenoiltrifluoroacetona (TTA). Este ligando utiliza enlaces de coordinación entre iones de lantánidos y los enlaces dobles $\text{C}=\text{O}$ del TTA para ensamblar materiales híbridos. Siguiendo trabajos previos, los fósforos activados con Eu^{3+} tienen una gran afinidad por el TTA en el proceso de funcionalización, ya que los iones de Eu^{+3} y el TTA forman unidades complejas cuya estabilidad de coordinación mejora debido a que el grado de coordinación de la unidad compleja insaturada Eu^{+3} -TTA se satisface mediante la coordinación intra e intermolecular [63]. Desde el punto de vista de la luminiscencia, esta saturación del grado de coordinación resulta en la disminución de la tasa de decaimiento no radiativo de los niveles excitados del ion Eu^{+3} , y en el aumento tanto de la vida útil de la luminiscencia como de la intensidad de emisión [103].

1.7. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido o transmisión se ha vuelto vital para caracterizar los materiales de escalas micrométricas y nanométricas. Esta técnica se basa en detectar las interacciones de la muestra cuando se hace incidir un haz de electrones sobre la superficie.

La forma en la que se produce el haz de electrones es mediante un filamento de tungsteno o de hexaboruro de lantano, donde los electrones son arrancados de la superficie del filamento y se aceleran con una diferencia de potencial de ($\sim\text{kV}$). A este proceso se le conoce como desprendimiento de electrones por efecto de campo (*field-emission*).

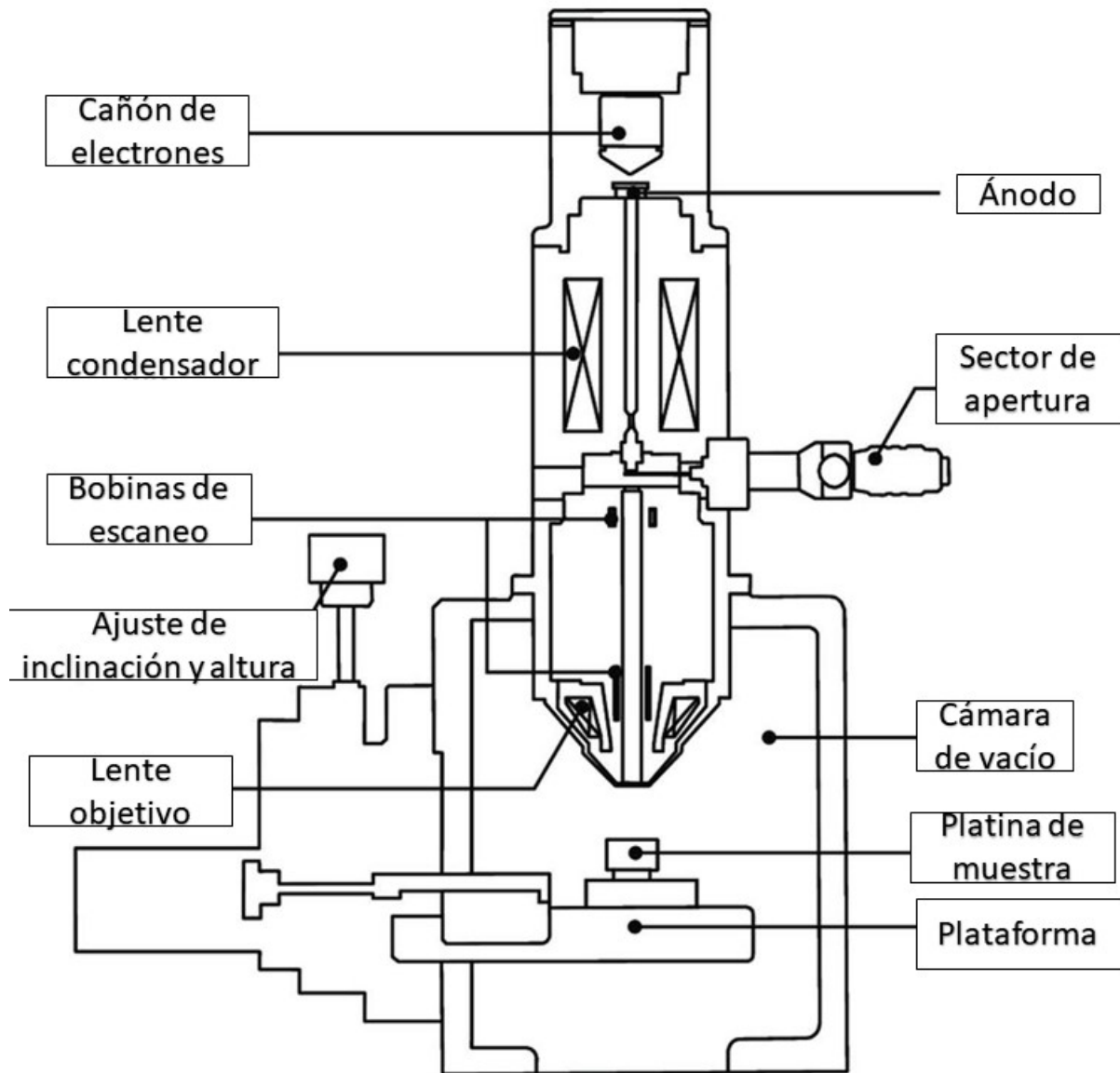


Figura 9: Componentes principales de un microscopio electrónico de barrido [67]

Los componentes principales y estructura que contiene el proceso de la microscopía SEM se muestran en la Figura 9, todos estos componentes desempeñan funciones diferentes para la generación de las micrografías electrónicas. Los componentes principales se describen a continuación:

- **Ánodo:** Su función es acelerar los electrones emitidos por el cátodo (la fuente de electrones), generando un haz de electrones de alta energía que se utiliza para examinar la muestra.
- **Cámara de vacío :** Es uno de los requisitos obligatorios cuando se trabaja con un haz de electrones. Es el principal responsable de evitar colisiones entre los electrones y las moléculas de gas extrañas y de proteger el filamento de la oxidación. El cañón de electrones.

- **Cañón de electrones:** Los cañones de electrones disponibles con los SEM actuales son cañones de electrones convencionales que utilizan puntas de tungsteno (W) o hexaboruro de lantano (LaB_6) y cañones de emisión de campo (FEG).
- **Lente condensador:** Los dos conjuntos de lentes electromagnéticas que están disponibles en una columna de electrones son las lentes condensadoras y las lentes objetivo. Las lentes condensadoras que se encuentran sobre la franja de apertura son principalmente responsables de controlar la concentración de electrones y el diámetro del haz. Las lentes objetivo que están presentes debajo de la apertura hacen converger el haz entrante y lo enfocan en la superficie de la muestra.
- **Sector de apertura:** Es una varilla de metal que sostiene una tira metálica delgada (tira de apertura) que contiene pequeños orificios (aberturas) de diferentes diámetros. Es principalmente responsable de filtrar los electrones de baja energía y no direccionales. El tamaño de la apertura se selecciona en función del tipo de trabajo.
- **Bobinas de escaneo :** Los dos conjuntos de bobinas de escaneo que están disponibles en la columna de electrones se utilizan para escanear el haz de electrones en direcciones horizontales y verticales sobre la superficie de la muestra. El primer par desvía el haz fuera del eje óptico y el segundo par dobla el haz de nuevo sobre el eje en el punto de pivote del escaneo.
- **Detectores de Escaneo:** Se utilizan para recolectar diferentes tipos de electrones emitidos. Los detectores son el detector SE (Detector de electrones secundarios), el detector BSE (Detector de electrones retrodispersados), el Detector EDS o EDX (Detector de rayos X dispersivos de energía) y el Detector de electrones Auger.
 Los Detectores SE, como su nombre lo dice captura electrones secundarios emitidos por la muestra, debido a la interacción superficial con el haz de electrones, el detector BSE, detecta electrones del haz incidente que son dispersados elásticamente por núcleo de los átomos de la muestra, el detector EDS mide los rayos X característicos emitidos por la muestra cuando los electrones del haz incidente expulsan electrones de las capas internas de los átomos de la muestra, por ultimo el detector de electrones Auger captura electrones Auger emitidos por la muestra, los cuales son generados cuando los electrones excitados de los átomos vuelven a su estado fundamental.
- **Platina de muestra:** Soporte donde se coloca la muestra para su análisis. Es una parte crucial del sistema, ya que permite posicionar, mover y orientar la muestra de manera precisa dentro de la cámara del microscopio, donde será examinada por el haz de electrones
- **Plataforma de posicionamiento :** Se coloca una plataforma de posicionamiento móvil en la parte inferior de la columna de electrones del SEM y se utiliza para cargar la muestra. Se puede controlar mediante un joystick y contiene movimientos de traslación (X, Y, Z), rotación (alrededor de Z) e inclinación (horizontal).

1.7.1. Principio de funcionamiento

El microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM) es un sistema experimental que permite obtener imágenes de muestras en escalas micrométricas o nanométricas. Esta técnica es capaz de analizar tanto materiales orgánicos como

inorgánicos, proporcionando información detallada sobre su morfología, tamaño y estructura microscópica.

El principio de funcionamiento del SEM se basa en la generación de un haz de electrones primarios, producidos mediante procesos termoiónicos en un filamento de tungsteno o hexaboruro de lantano. Estos electrones son acelerados mediante una diferencia de potencial del orden de kV y luego alineados mediante bobinas y lentes condensadores para interactuar con la muestra. Como resultado de esta interacción, se genera una señal que se traduce en una imagen con las características morfológicas de la muestra [95].

1.7.2. Interacciones Electrón-Muestra

La interacción entre los electrones del haz y los átomos de la muestra puede ser de dos tipos: elástica o inelástica.

Las interacciones elásticas ocurren cuando el haz de electrones interactúa con el núcleo atómico de la muestra, desviando su trayectoria pero conservando su energía. A estos electrones se les denomina electrones retrodispersados (Backscattered Electrons, BSE), y su grado de dispersión depende del número atómico del elemento con el que interactúan.

Las interacciones inelásticas implican una transferencia de energía desde los electrones primarios hacia los electrones de la muestra, provocando la ionización del átomo. Cuando un electrón primario transfiere suficiente energía, libera un electrón secundario (Secondary Electrons, SE). Estos electrones secundarios poseen menor energía que los primarios y son captados por un detector, generando imágenes que revelan la topografía y morfología superficial de la muestra.

1.7.3. Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

La técnica EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) es un método complementario al SEM que permite identificar y cuantificar la composición elemental de una muestra.

Cuando el haz de electrones interactúa con los átomos de la muestra, se generan rayos X característicos debido a interacciones inelásticas. Este fenómeno ocurre cuando un electrón de una capa interna es expulsado, dejando un hueco que es ocupado por un electrón de una capa externa. La energía liberada en este proceso corresponde a un valor específico para cada elemento.

Los rayos X emitidos son captados por un detector, que los convierte en señales eléctricas. Estas señales son procesadas por un sistema de análisis que determina la energía e intensidad de los rayos X, permitiendo un estudio cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra, generalmente expresados en porcentaje atómico (%at).

1.8. Difracción de rayos X

El método de difracción de rayos X es una técnica no destructiva, capaz de determinar las estructuras cristalinas de los materiales, y por medio de ello identificar compuestos químicos, además de identificar las distintas fases en las que se encuentran las moléculas.

El fenómeno físico que ocurre es la difracción de ondas electromagnéticas cuando interactúan con el material. La longitud de onda del haz incidente (rayos X de una longitud de onda de $1.5 \text{ \AA}$) es comparable con el espacio interatómico del material con el que interactúa, por lo que el fenómeno de difracción ocurre de forma natural entre los cristales.

Los materiales cristalinos están formados por planos interatómicos, donde los átomos se encuentran ordenados de forma periódica, ocasionando que el haz incidente sea disper-

sado en diferentes fases constructivas o destructivas en los frentes de ondas resultantes, produciendo un patrón de difracción.

La ley que establece la condición esencial para que el fenómeno de difracción ocurra es la ley de Bragg, que se muestra en la ecuación 10:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (10)$$

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

Esta ley fue planteada por padre e hijo William Henry Bragg y William Lawrence Bragg, quienes recibieron el premio Nobel de Física en 1915. La hipótesis consiste en imaginar la difracción como una reflexión de los rayos X originada por espejos imaginarios formados por planos de átomos de la red cristalina, mostrados como líneas horizontales que pasan por los centros dispersores, es decir, por los átomos que se muestran como círculos en negrita en la Figura 10. Debido a la naturaleza repetitiva del cristal, estos planos estarían separados entre sí por distancias constantes d .

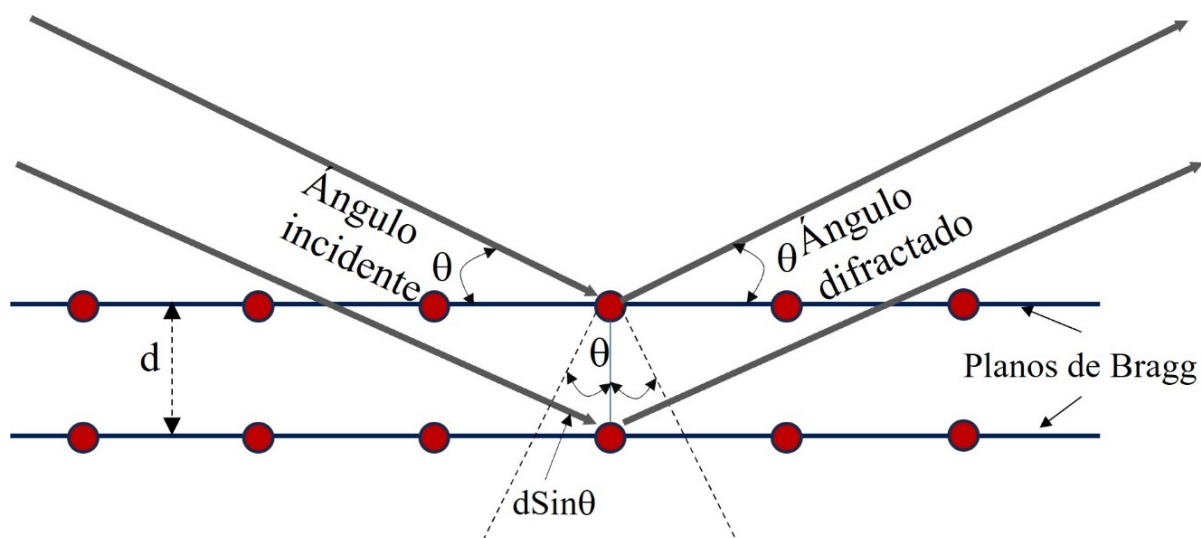


Figura 10: Proceso de difracción en un sistema cristalino al incidir rayos X sobre la muestra (Ley de Bragg.)

En la difracción de polvos, el cristal examinado como polvo fino, donde cada partícula de la muestra es un pequeño cristal que tiene orientación aleatoria con respecto al haz incidente. Por lo tanto, cada conjunto de planos cristalinos es capaz de producir difracción, es decir, cada pequeño cristal de polvo producirá el fenómeno de difracción y con ello se genera un patrón de difracción de un cristal.

1.8.1. Cartas cristalográficas

Las Cartas Cristalográficas o también conocidas como cartas de difracción de rayos X son bases de datos que se tienen registradas a partir de los ángulos de difracción y las intensidades de rayos X dispersados por materiales cristalinos. Estas cartas permiten identificar estructuras cristalinas, fases minerales o compuestos químicos mediante la comparación con patrones de referencia estandarizados. La comparación de estas bases de datos con los datos obtenidos en el difractograma nos permite identificar la estructura cristalina del material, nos deja descartar si existe alguna impureza o contaminación del

material que se está analizando y también nos permite identificar las tensiones de la red. En este trabajo se utilizan las cartas de difracción de CaWO_4 scheelita que corresponde a la carta PDF 04-007-2671 y la carta de NaCl halita que corresponde a la carta PDF 00-005-0628.

1.8.2. Ecuación de Scherrer

La ecuación de Scherrer (véase ecuación 11) es una fórmula utilizada en el análisis de difracción de rayos X (DRX o XRD) para estimar el tamaño de cristalita o tamaño de dominio coherente de difracción. Esta ecuación relaciona el ancho de los picos de difracción con el tamaño de los cristalitos, asumiendo que el ensanchamiento se debe únicamente al efecto de tamaño finito de los cristalitos y no a otras contribuciones como deformaciones en la red cristalina [99].

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (11)$$

Donde:

- τ : Tamaño promedio de la cristalita (en dirección perpendicular a los planos cristalográficos difractantes).
- K : Factor de forma de Scherrer (típicamente entre 0,89 y 1,0, dependiendo de la geometría del cristalito). Un valor común es $K \approx 0,9$.
- λ : Longitud de onda de la radiación incidente (por ejemplo, $\text{Cu K}\alpha$: $\lambda \approx 1,5406 \text{ \AA}$).
- β : Ancho a media altura (FWHM) del pico de difracción, corregido por el ensanchamiento instrumental (en radianes).
- θ : Ángulo de Bragg (la mitad del ángulo 2θ donde aparece el pico).

1.9. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica analítica no destructiva, ya que utiliza un método físico para obtener información sobre la estructura molecular y las propiedades de los materiales, basándose en la información sobre el potencial de pares de interacciones entre átomos en las frecuencias vibracionales del sistema.

El campo eléctrico de la radiación incidente interactúa con los átomos cargados de la molécula. Cuando la energía de la radiación es lo suficientemente pequeña y es comparable a la energía de las vibraciones mecánicas fundamentales de la molécula, se absorbe un cuanto de luz y surge un cuanto de vibración en el sistema (Figura 11). Ejemplos más complejos que las moléculas diatómicas, como los sistemas de átomos vibrantes, suelen tener un conjunto de vibraciones fundamentales diferentes y, en este caso, se puede observar un espectro de absorción infrarrojo que consta de varias bandas de absorción [6].

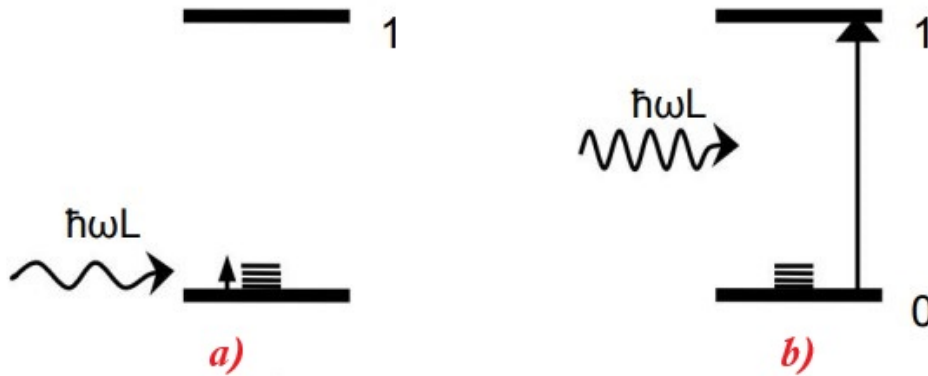


Figura 11: a) Aparición de un espectro de absorción en vibraciones, b) Transiciones electrónicas [6]

El efecto Raman proviene de la interacción de un haz de luz monocromático que incide sobre un material cristalino o amorfo; con esta interacción pueden ocurrir dos tipos de procesos físicos que se observan en la Figura 12.

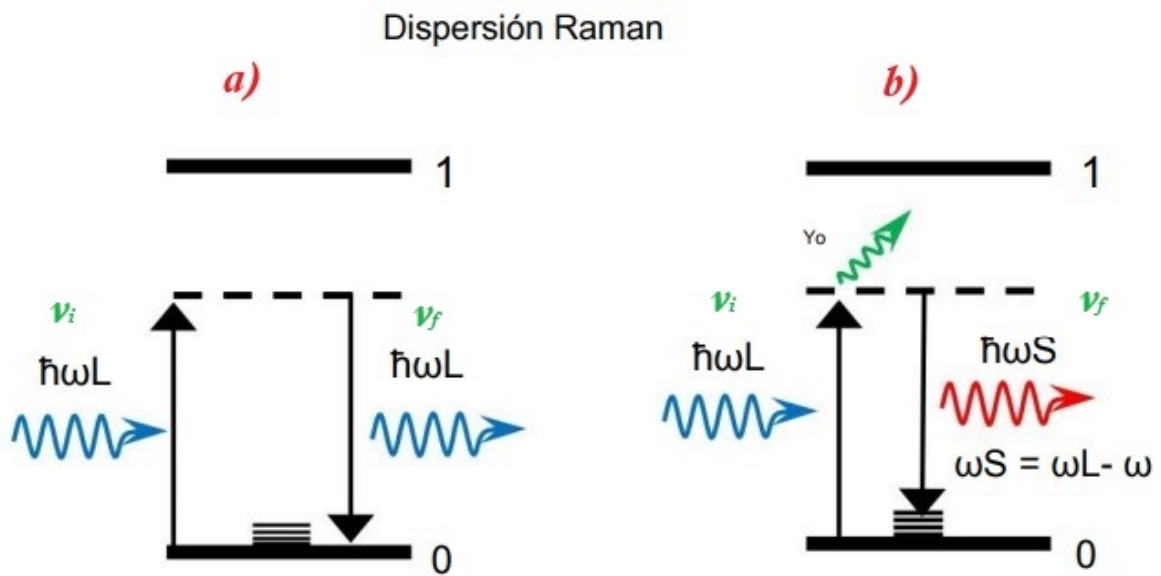


Figura 12: Diagrama de la apariencia de la dispersión elástica de Rayleigh (a) e inelástica de Raman. (b) La vibración mecánica emitida (fonón) está marcada en verde $\hbar\omega$. [6]

El primer proceso es la dispersión Rayleigh, también llamada dispersión elástica, que se observa en la Figura 12a), donde la frecuencia del haz incidente (ν_i) tiene el mismo valor después de interactuar con el material cristalino. Sin embargo, cuando una pequeña parte del haz incidente es dispersada de forma inelástica, puede ocurrir que la frecuencia inicial (ν_i) reciba la participación vibracional colectiva (fonones) de la red cristalina (ν_f) causando un cambio en la frecuencia del haz incidente.

La frecuencia vibracional colectiva de la red cristalina (ν_f) es característica de cada compuesto, porque existe una relación directa con los enlaces y las masas de los iones, y su distribución espacial en la estructura cristalina.

En la dispersión inelástica que se observa en la Figura 12b) pueden estar involucrados dos procesos, cuando la frecuencia del haz incidente (ν_i) disminuye por la dispersión, es decir, pierde energía en la interacción inelástica ($\nu_i - \nu_f$), recibe el nombre de Stokes. También se puede encontrar el caso contrario, cuando la dispersión del haz tiene una frecuencia mayor ($\nu_i + \nu_f$), es decir, cuando la vibración colectiva de la red aporta energía a la interacción, este proceso se denomina anti-Stokes [34].

1.10. Espectroscopía ultravioleta - visible (UV-Vis)

La espectroscopia UV-VIS es uno de los métodos más antiguos de la espectroscopia molecular. La formulación definitiva de la ley de Bouguer-Lambert-Beer en 1852 sentó las bases para la evaluación cuantitativa de la absorción [78].

La espectroscopia ultravioleta-visible es una técnica analítica utilizada para medir la absorción de luz en las regiones ultravioleta y visible del espectro electromagnético. Esta técnica se basa en la absorción de luz por parte de las moléculas, lo que provoca la excitación de electrones desde el estado fundamental hasta un estado excitado, por lo que se puede calcular el band gap.

El equipo que se utiliza es un espectrofotómetro UV-VIS, el cual consiste en una fuente de luz (lámpara de deuterio para luz UV y halógeno para visible), rejillas, discos rotatorios, apertura, espejos, celdas de muestra, una referencia y un detector. Básicamente, dos fuentes de luz se enfocan en una rejilla de difracción, que divide la luz en su longitud de onda componente, como lo hace un prisma. La apertura lo que hace es controlar la intensidad de luz incidente en un disco rotante que se divide en tres secciones: una transparente, una reflejante y una negra; por lo que, cuando la luz incide en el disco (véase Figura 13),

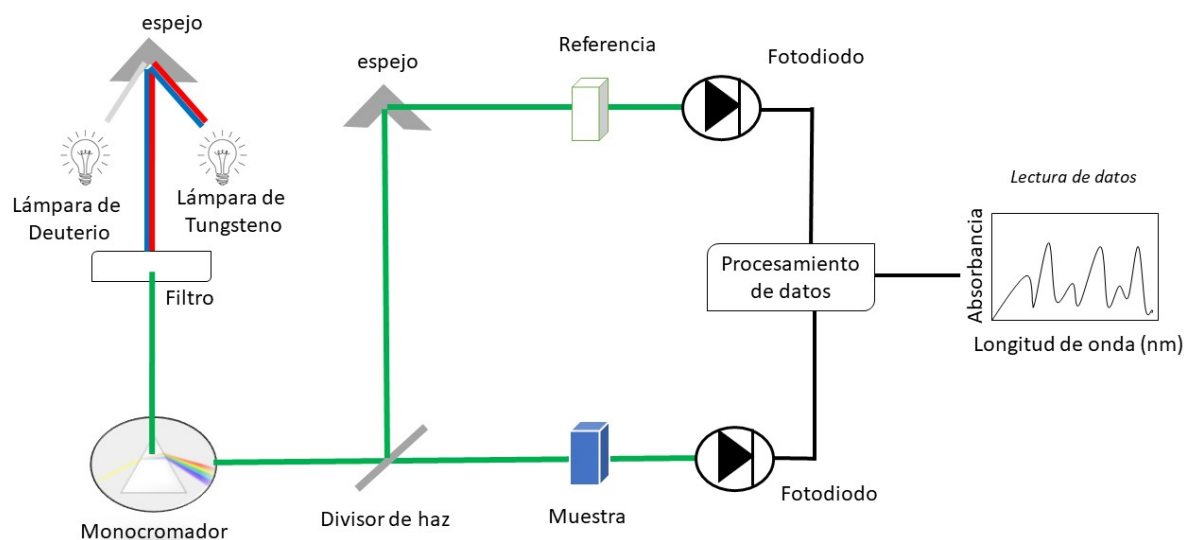


Figura 13: Esquema de espectrofotómetro UV-Visible [43]

El espectrómetro UV-Vis utiliza un sistema de discos rotatorios para dirigir el haz de

luz y obtener mediciones precisas de absorción en diferentes condiciones. La luz interactúa con el primer disco rotatorio, que determina el camino que seguirá el haz en el sistema. Según la sección del disco sobre la que incida la luz, pueden ocurrir tres situaciones principales:

En el primer caso, si la luz pasa a través de la sección transparente del primer disco, continúa su trayectoria directa hacia la celda que contiene la muestra. Posteriormente, el haz es reflejado por un espejo hacia un segundo disco rotatorio. Si este disco está orientado de modo que el haz incida sobre su sección reflectante, la luz será redirigida al detector. Esta configuración permite medir la luz transmitida por la muestra y obtener información sobre sus propiedades de absorción.

En el segundo caso, cuando el haz de luz incide sobre la sección reflectante del primer disco, este lo desvía hacia un espejo que lo redirige hacia la celda de referencia. Esta celda contiene disolvente puro (en el caso de muestras líquidas) o un sustrato (en el caso de películas). Después de atravesar la celda de referencia, la luz llega al segundo disco rotatorio. Si el segundo disco está alineado con su sección transparente, el haz pasa directamente al detector. Este camino proporciona un valor de referencia que sirve para comparar la absorbancia de la muestra.

El tercer caso ocurre si la luz incide sobre la sección negra del primer disco, bloqueando completamente su paso. Durante este tiempo, no se permite la transmisión de luz a través del sistema, lo que permite al espectrómetro medir la señal base generada en ausencia de luz (ruido). Una vez que el disco rota, se permite que el haz pase consecutivamente por las celdas de referencia y muestra, reanudando las mediciones.

Finalmente, el detector convierte el haz de luz en una señal eléctrica cuya intensidad es proporcional a la luz recibida. Comparando las intensidades de luz medidas a través de la muestra y la referencia, el espectrómetro calcula la absorbancia. Este diseño con discos rotatorios y celdas diferenciadas garantiza una medición precisa, considerando la absorción del material estudiado y eliminando posibles interferencias.

1.11. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

La espectroscopía vibracional abarca diversas técnicas analíticas, entre las cuales las más importantes son la espectroscopía de infrarrojo medio (IR), la espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR) y la espectroscopía Raman. Estas técnicas permiten estudiar las vibraciones moleculares características, las cuales son fundamentales para elucidar la estructura química de los materiales. Su aplicación es sumamente versátil, ya que pueden emplearse desde pruebas simples de identificación hasta análisis completos, tanto cualitativos como cuantitativos. Además, son capaces de analizar muestras en diversos estados físicos (gases, líquidos, sólidos, polvos, fibras, superficies, etc.) y en un amplio rango de temperaturas, ya sea en cantidades macroscópicas o microscópicas [14].

La espectroscopía IR se basa en la interacción entre la radiación infrarroja y las vibraciones moleculares. Cuando una molécula absorbe radiación en el rango del infrarrojo medio, ocurren transiciones entre sus niveles de energía vibracional. Esta absorción solo es posible si hay un cambio en el momento dipolar de la molécula durante la vibración, lo que se conoce como la regla de selección del IR. El resultado es un espectro que muestra bandas de absorción características, las cuales pueden asociarse a grupos funcionales específicos dentro de la molécula.

En un espectrómetro de transformada de Fourier (FT-IR), la radiación infrarroja proveniente de una fuente es dirigida hacia un interferómetro de Michelson, el cual consta de

tres componentes principales: el divisor de haz, el espejo fijo y el espejo móvil, como se observa en la Figura 14.

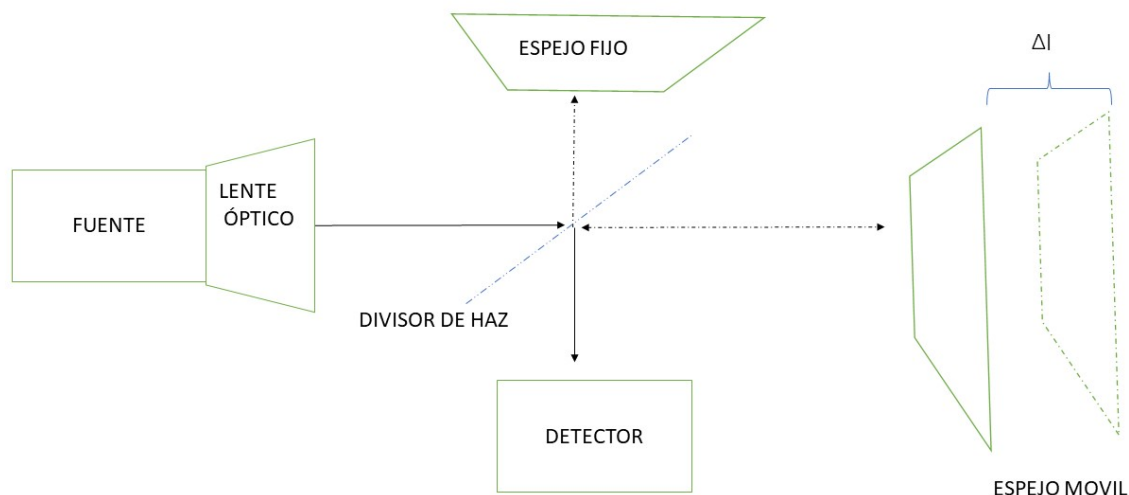


Figura 14: Esquema de un interferómetro de Michelson [77]

El divisor de haz divide la luz incidente en dos haces de igual intensidad, mientras que el espejo fijo refleja uno de los haces sin modificar su trayectoria y, por último, el espejo móvil modifica la longitud del camino óptico del segundo haz al desplazarse.

Al recombinarse los haces reflejados, se produce un patrón de interferencia llamado interferograma, el cual depende de la retardación óptica ($\delta = 2\Delta l$, donde Δl es la distancia recorrida por el espejo móvil). Si la fuente es monocromática, el interferograma será una onda sinusoidal simple, pero en fuentes policromáticas (como las usadas en FT-IR), el interferograma resulta de la superposición de todas las longitudes de onda presentes.

La clave del sistema FT-IR radica en que, cuando la retardación óptica es cero (espejo móvil en la misma posición que el fijo), todas las longitudes de onda interfieren constructivamente, generando un pico central intenso en el interferograma. Posteriormente, una computadora aplica la transformada de Fourier para convertir este interferograma en un espectro de absorción en función de la frecuencia.

1.12. Espectroscopia Luminiscente

1.12.1. Espectros de excitación

El espectro de excitación de fotoluminiscencia es una técnica donde se obtienen espectros que nos permiten observar información acerca de los estados electrónicos excitados permitidos, además de identificar cuál nos favorece y seleccionar un conjunto de longitudes de onda de excitación óptimas para establecer los espectros de emisión. La forma en cómo se obtiene el gráfico es mediante una cuantificación de la intensidad luminiscente de una muestra en una longitud de onda fija [39].

1.12.2. Espectros de emisión

El espectro de emisión de fotoluminiscencia es una técnica que nos otorga información acerca de la recombinación electrónica de los estados excitados al estado base, por medio de la emisión radiativa, permitiéndonos identificar las longitudes de onda con mayor intensidad de emisión y así poder encontrar además una caracterización de color. La forma en que se obtiene el espectro es manteniendo una longitud de onda de excitación fija y se realiza una cuantificación de la intensidad luminiscente de la muestra en un intervalo de longitudes de onda [39].

1.12.3. Colorimetría

Como ya se mencionó anteriormente, el color es una percepción del ojo humano, esto ocurre a partir de las células fotorreceptoras en las retinas de nuestros ojos. Para poder lograr esta percepción, el ojo necesita intensidades de luz relativamente altas, además de que el ojo percibe el color mediante la recombinación de tres señales (rojo, verde y azul), es decir, a partir de la combinación de estas tres tonalidades, el ojo humano percibe un solo color. La teoría de Young-Helmholtz [69] explica la percepción de la tonalidad de los objetos como combinación de los colores primarios rojo, verde y azul (RGB). En consecuencia, la Comisión Internacional para la Iluminación (Commission Internationale de l'Eclairage) establece un protocolo denominado CIE 1931 para caracterizar las tonalidades a partir de los espectros de emisión en función de los colores primarios RGB.

1.12.4. Coordenadas de color

Es un espacio del color donde se puede expresar el color usando algún tipo de notación, como números o coordenadas. La Comisión Internacional de l'Eclairage (CIE) [90], una organización sin fines de lucro, considerada como la autoridad de la ciencia de luz y color, ha definido espacios de color, incluyendo CIE XYZ, CIE Lab, CIE LCh, para comunicar y expresar el color de un objeto. Estos sistemas permiten a los usuarios evaluar los atributos del color, identificar inconsistencias, y expresar a otros en forma precisa sus descubrimientos en términos numéricos. La carta de cromaticidad del espacio CIE 1931 que se muestra en la Figura 15 representa todas las cromaticidades visibles para una persona promedio y esta región se conoce como la gama de la visión humana.

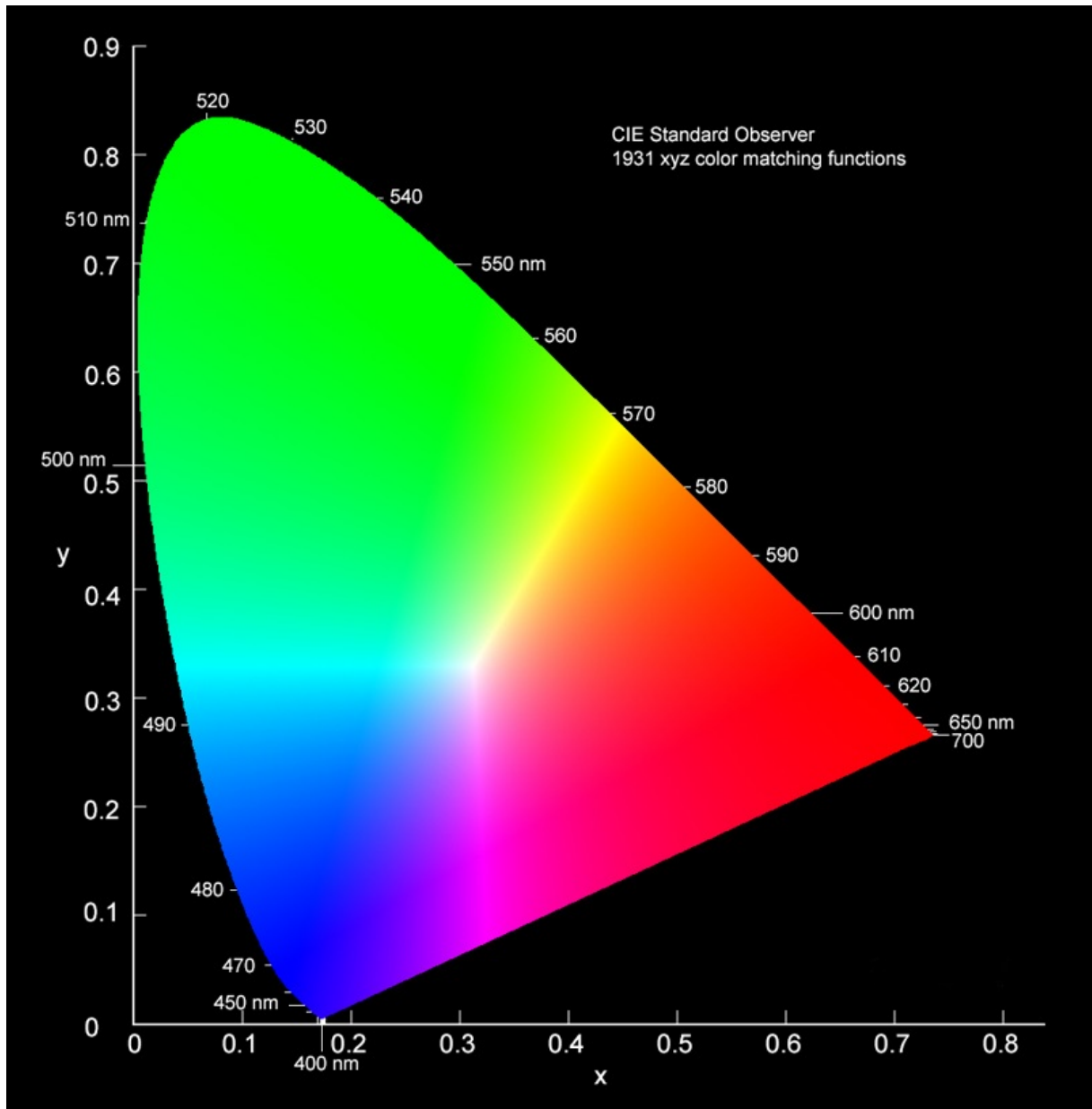


Figura 15: Diagrama de cromaticidad CIE (CIE stands for Commission Internationale de l'Eclairage)

[72]

La gama de todas las cromaticidades visibles en la carta CIE tiene forma de una herradura de caballo o forma de lengua, los colores menos saturados aparecen en el interior del esquema, con el blanco hacia el centro. La cromaticidad de una fuente de luz es especificada con las coordenadas de cromaticidad x y y , las cuales se calculan con las ecuaciones 12 y 13.

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (12)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (13)$$

Donde X , Y y Z son los valores de triestímulo, es decir, la cantidad de los tres colores primarios necesarios para reproducir el estímulo dado.

$$X = \int_{450nm}^{720nm} I(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda \quad (14)$$

$$Y = \int_{450nm}^{720nm} I(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda \quad (15)$$

$$Z = \int_{450nm}^{720nm} I(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda \quad (16)$$

Donde $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$ son las funciones de triestímulo, que en el sistema CIE 1931 son las curvas de sensibilidad espectral de las células encargadas de la percepción de color en el ojo humano, $I(\lambda)$ es el espectro de emisión de la fuente de luz analizada [92].

1.13. Propiedades de las Pinturas

A finales del siglo XIX la finalidad de una pintura o barniz tenía un papel protector limitado, el cual consistía en mejorar las características ópticas de la superficie pictórica, haciéndola más brillante y aumentando la saturación de color [86].

Un barniz ideal debe ser incoloro, transparente, removible con el tiempo y debe tener las propiedades mecánicas de resistencia y flexibilidad para poderlo incorporar en cualquier superficie, sin afectar el material. Una pintura líquida, considerada desde un punto de vista fisicoquímico, es un sistema disperso. Está constituida generalmente por sólidos finamente particulados y dispersados en un medio fluido denominado vehículo. Este último está basado en una sustancia filmógena o aglutinante, también llamada formadora de película o ligante, dispuesta en un solvente o mezcla solvente al cual se le incorporan aditivos y eventualmente plastificantes[37].

Los barnices para pinturas son generalmente a base de solventes orgánicos, y las formulaciones se realizan solubilizando la resina en una mezcla de solventes de baja polaridad con el mayor factor de dispersión (f_d), relacionado con el porcentaje de fuerzas de dispersión según lo define el concepto de solubilidad de Teas, para reducir cualquier interacción con el aglutinante u otros materiales pictóricos. En el caso de las pinturas a base de solvente orgánico, el vehículo es una solución líquida (dispersión molecular del material polimérico) que rodea las partículas del pigmento dispersado en la pintura; durante el secado, el sistema se hace más viscoso y el ligante fluye alrededor de las partículas durante casi toda esta etapa; se observa una significativa contracción volumétrica de la película [84, 9].

El barniz es la capa más expuesta que se encuentra en contacto con los agentes externos, los materiales utilizados comúnmente como barnices de pintura (normalmente resinas naturales) pueden alterarse a nivel molecular debido principalmente a la degradación fotooxidativa, lo que produce pérdida de transparencia y cambio de solubilidad. Por este motivo, los barnices se van sustituyendo con el tiempo y a lo largo de los años se han realizado investigaciones para encontrar productos más estables [74].

1.13.1. Rendimiento

El método para medir el rendimiento de una pintura se mide en función de la cantidad de superficie que puede cubrir una cantidad específica de producto, generalmente se expresa en metros cuadrados por litro (m^2/L). La obtención de este parámetro depende de las propiedades de la pintura, la textura de la superficie, el método de aplicación y las

condiciones de aplicación. En la ecuación 17 se muestra la fórmula básica que se utiliza para calcular el rendimiento teórico de una pintura.

$$\text{rendimiento teórico} = \frac{\text{Cantidad de pintura (L ó galón)}}{\text{Área cubierta (m}^2\text{)}} \quad (17)$$

Para tener mediciones más reales, existen otros factores externos que también deben ser tomados en cuenta. Estos factores son los siguientes:

- Porosidad de la superficie: Superficies rugosas o porosas absorben más pintura.
- Método de aplicación: Brochas, rodillos o pistolas tienen diferentes eficiencias.
- Cantidad de capas: Más capas reducen el rendimiento efectivo por capa.
- Viscosidad de la pintura: Mientras mas viscosa, la pintura es mas espesa y fluye menos y mientras menos viscosa fluye mejor y se extiende con mayor facilidad.

El rendimiento real no es lo mismo que el rendimiento teórico, y para calcularlo se debe aplicar la pintura en cantidades medidas, cubrir la superficie de manera uniforme, medir el área cubierta de forma efectiva y la ecuación 18 que se muestra a continuación [36, 27].

$$\text{rendimiento real (m}^2\text{/L)} = \frac{\text{Área cubierta (m}^2\text{)}}{\text{Volumen utilizado (L)}} \quad (18)$$

1.13.2. Viscosidad

La viscosidad en la pintura es una propiedad clave para garantizar que una pintura cumpla su función, proporcionando una cobertura uniforme, un buen acabado y facilidad de aplicación. Cuando se tiene la viscosidad adecuada, se mejora la calidad y el rendimiento de la pintura. La viscosidad es la medida de resistencia de un líquido al movimiento del fluido; esta propiedad determina qué tan espesa o líquida es una pintura. Existen dos tipos de viscosidad, que son la dinámica y la cinemática. La dinámica, también llamada viscosidad absoluta, es la resistencia interna entre las moléculas de un fluido en movimiento y determina las fuerzas que lo mueven y deforman [20].

Isaac Newton observó el comportamiento de los líquidos al situarlos entre dos placas paralelas, la placa base se queda estática, mientras que la superior se mantenía en un movimiento constante de un centímetro por segundo. De esta manera, se llega a la ley de Newton de la viscosidad representada en la siguiente fórmula [68]:

$$F_t = \mu \left(\frac{s \cdot V}{y} \right) \quad (19)$$

F_t es la fuerza tangencial, μ es la viscosidad dinámica, s es la superficie, V es la velocidad de una placa respecto a otra y y es el espesor de la lámina líquida. La viscosidad cinemática relaciona la viscosidad dinámica con la densidad del líquido, teniendo el valor de la viscosidad dinámica se puede calcular la viscosidad cinemática en un fluido con la ecuación 20:

$$v = \frac{\mu}{\rho} \quad (20)$$

Donde v es la viscosidad cinemática, μ es la viscosidad dinámica y ρ es la densidad. Es importante tomar en cuenta que ambas viscosidades dependen de la naturaleza del líquido y de la temperatura. Mientras mayor es la temperatura de un líquido, menos viscoso es este, ya que la cohesión de las moléculas se vuelve más débil. Los factores que influyen en la viscosidad de una pintura son:

- La temperatura: a mayor temperatura, menor viscosidad.
- La composición: depende de las proporciones de resinas, pigmentos, solventes y aditivos.
- La tixotropía: algunas pinturas son tixotrópicas, es decir, su viscosidad disminuye al agitarse y vuelve a aumentar cuando está en reposo.

También se puede calcular la viscosidad de un líquido por métodos caseros, como es el método de la bola que cae, o también conocido como la Ley de Stokes, la cual consiste en observar la velocidad con la que una esfera (como una canica) cae dentro del líquido. Para este experimento simplemente se necesita un recipiente cilíndrico transparente, una canica o balón, un cronómetro y una regla o cinta métrica. Una vez con el material en mano se debe llenar el recipiente cilíndrico con el líquido al que se le desea medir la viscosidad, se debe medir una distancia vertical conocida (ejemplo: 10 cm), posteriormente, se deja caer la canica o el balón y se toma el tiempo en el que tarda en recorrer la distancia, por último se deben colocar los datos recolectados en la ecuación 21, es importante mencionar que esta ecuación solo se utiliza en flujos laminares (flujo ordenado y suave).

$$\eta = \frac{2r^2(\rho_s - \rho_l)g}{9v} \quad (21)$$

los valores a los que se refiere cada símbolo se mencionan a continuación junto con sus unidades:

$$\begin{aligned} \eta &= \text{viscosidad (Pa}\cdot\text{s)} \\ r &= \text{radio de la esfera (m)} \\ \rho_s &= \text{densidad de la esfera (kg/m}^3\text{)} \\ \rho_l &= \text{densidad del líquido (kg/m}^3\text{)} \\ g &= \text{gravedad (9.81 m/s}^2\text{)} \\ v &= \text{velocidad de caída (m/s)} \end{aligned}$$

Otros métodos son los de aproximación, como es el caso de la ley de Hagen-Poiseuille modificada, la cual utiliza la densidad de la pintura y toma de referencia un valor de viscosidad típica, para calcular una viscosidad aproximada; este modelo se expresa en la ecuación 24:

$$t \approx \frac{V}{\left(\frac{\pi d^4 \rho g h}{128 \eta L}\right)} \quad (22)$$

Donde:

- t : Tiempo de vaciado (s).

- V : Volumen del líquido ($1\text{ L} = 0,001\text{ m}^3$).
- d : Diámetro del orificio ($1\text{ cm} = 0,01\text{ m}$).
- ρ : Densidad del líquido (kg m^{-3}).
- g : Aceleración gravitacional ($9,81\text{ m s}^{-2}$).
- h : Altura inicial del líquido
- η : Viscosidad dinámica (Pa s).
- L : Longitud del “tubo”

1.13.3. Adherencia

La adherencia de una pintura es su capacidad para fijarse firmemente a una superficie sin desprenderse o desgastarse fácilmente. Es una propiedad crucial para garantizar la durabilidad y el rendimiento del recubrimiento; esta propiedad puede ser tanto para la capacidad de adherirse al sustrato (adhesión del sustrato) como la capacidad de adherencia a múltiples capas en el sustrato (adhesión entre capas).

Cuando estemos midiendo las propiedades de adhesión de un sustrato, se pueden clasificar en dos tipos: la adhesión mecánica y la adhesión química.

La adhesión mecánica se produce por el recubrimiento que se adhiere al perfil de araño del lijado de la superficie, es decir, los perfiles de lijado más profundos y más grandes aumentarán la adhesión del revestimiento, mientras que los perfiles menos profundos y las superficies más lisas impedirán que el revestimiento se adhiera lo suficiente.

La adhesión química se refiere a la capacidad del recubrimiento para adherirse en la superficie, y esto depende del tipo de enlaces que se forman entre la pintura y la superficie del sustrato, los cuales pueden ser enlaces tipo Van der Waals, puentes de hidrógeno, etc.

Es importante tener en cuenta que existen factores externos y factores internos que pueden afectar la buena adherencia de una pintura.

Principales propiedades y factores relacionados con la adherencia

- Fuerza de unión: La pintura debe formar una película continua que se adhiera al sustrato (superficie base), ya sea por interacción mecánica (anclaje físico) o química (enlace químico).
- Compatibilidad con el sustrato: La pintura debe ser compatible con el material base, ya sea metal, madera, plástico, concreto, o vidrio, para asegurar un buen agarre.
- Resistencia a la delaminación: Una buena adherencia implica que la pintura no se desprenderá fácilmente incluso bajo condiciones adversas como humedad, cambios de temperatura o estrés mecánico.

Principales factores externos que pueden afectar para una buena adherencia

- Preparación de la superficie del sustrato: Es fundamental limpiar y preparar correctamente la superficie antes de aplicar la pintura. Esto incluye la eliminación de grasa, polvo, óxido y otros contaminantes. Técnicas como el lijado, chorro de arena o el uso de imprimaciones mejoran la rugosidad y promueven el anclaje mecánico.

- Composición de la pintura: Existen materiales que tienen incluida la capacidad de adherencia, como son las resinas y aditivos utilizados. Por ejemplo, pinturas epóxicas suelen tener una excelente adherencia a metales.
- Condiciones ambientales que se tienen al utilizar la pintura: Factores como la temperatura, la humedad y el tiempo de secado pueden influir en la calidad del enlace entre la pintura y la superficie.
- Técnica de aplicación: Es la forma en que se aplica la pintura (brocha, rodillo, pistola) afecta la uniformidad de la película y su adherencia[36].

A continuación se mencionan tres procedimientos para evaluar la resistencia del recubrimiento a la separación del sustrato y proporcionar diferentes análisis de adhesión de la película, los cuales son la prueba de trama cruzada, la prueba de adherencia al rayado y la prueba de extracción.

- Método de prueba de adherencia al rayado: Utiliza una viga de equilibrio ponderada con un lápiz o bucle redondeado unido a la viga. Los paneles con la película de acabado seco se empujan por debajo del palpador y la viga se carga con cantidades cada vez mayores de peso hasta que el acabado se suelta del sustrato. En este ensayo de adherencia el evaluador utiliza el peso en kilogramos necesario para eliminar la película, para asignar un valor a las propiedades adhesivas del revestimiento. Este procedimiento sigue el método de prueba estándar americano (ASTM) - D2197, D2248, D2454, 5178, dependiendo del recubrimiento y del sustrato que se vaya a probar. Los métodos de prueba completos de adherencia al rayado se pueden encontrar en el sitio web de la ASTM, www.astm.org [4].
- Método de corte de trama cruzada: Es el método de adherencia mas utilizado en la industria de la madera, esta prueba que mide las propiedades de adhesión de un recubrimiento es rápida y sencilla de realizar con un kit de prueba de cortador de trama cruzada de bajo costo. Se corta un patrón de celosía en la película de acabado hasta el sustrato, usando un cortador de trama cruzada. El área de prueba se cepilla en diagonal cinco veces en cada dirección para eliminar cualquier partícula suelta del acabado de la película.
- El método de extracción utiliza un comprobador de tracción hidráulica para medir el esfuerzo de tracción en libras por pulgada cuadrada (psi) necesario para desprender el revestimiento en una dirección perpendicular al sustrato. Para realizar esta prueba se utiliza un equipo que siga la norma ASTM D4541 para realizar esta prueba. Una sufridera de metal se fija perpendicularmente a la superficie de la película de revestimiento seca mediante un adhesivo CA (cianoacrilato o "superglue") o el adhesivo suministrado por el fabricante. Cuando el adhesivo está curado, la sufridera se engancha al equipo hidráulico de extracción con presión hidráulica aplicada y se aumenta gradualmente hasta que la sufridera retira el recubrimiento del sustrato. Un medidor en el probador muestra la cantidad de presión (psi) requerida para separar el recubrimiento del sustrato.

una vez realizadas las pruebas, la adherencia de la pintura se puede clasificar en alguno de los seis diagramas de grados de arranque de la película, las cuales se muestran en la Figura 16, donde la clase 5B de la ASTM ilustra que no hay desprendimiento de la película,

lo que representa el nivel más alto de adhesión. Las clases 1B y 0B de la ASTM ilustran entre el 35 y el 65 por ciento de la película eliminada, lo que representa la adhesión más pobre. La clase 2B-4B representa diferentes grados de adherencia entre las clases 1B y 5B. Como se puede observar, se termina haciendo una comparación visual, por lo que naturalmente a veces algunos resultados pueden llegar a ser subjetivos y no definitivos, con un valor numérico asociado a esta prueba.

6 GRADOS DE ARRANQUE DE UNA PELÍCULA

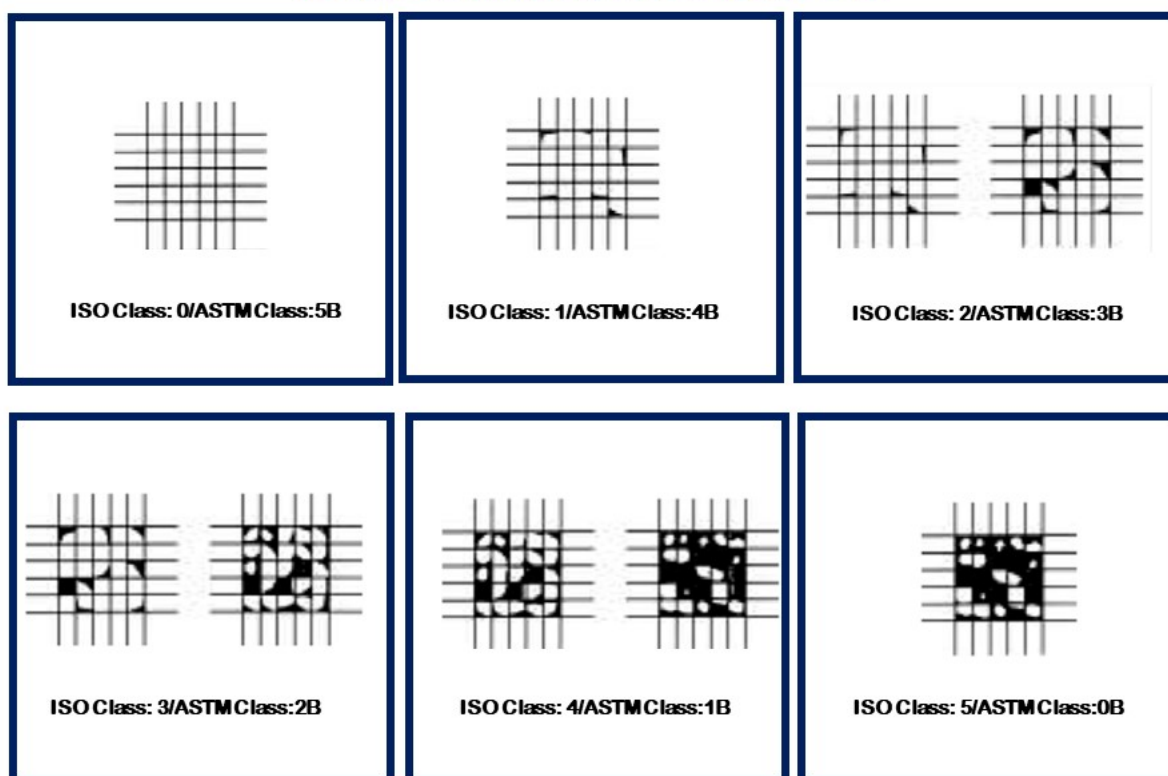


Figura 16: Grados de arranque de la Norma ASTM

2. Capítulo 2: Parte Experimental

2.1. Reactivos y Equipos de Laboratorio

Los reactivos principales que se utilizan para la formación de polvos mediante rocío pirolítico se detallan en la Tabla 3, la cual incluye las características de cada uno: nombre, fórmula química, peso molecular, marca y grado de pureza.

Nombre	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Marca	Pureza (%)
Wolframato de sodio dihidratado	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	329.86	Sigma Aldrich	99
Cloruro de Calcio hexahidratado	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	219.8	—	98
Cloruro de europio hexahidratado	$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	366.41	Sigma Aldrich	99.9
Agua desionizada	H_2O	18.02	Opain	—
Alcohol etílico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.068	AZ	96

Tabla 3: Descripción de los reactivos utilizados para la fabricación de polvos $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$

Para el proceso de síntesis se emplean los siguientes instrumentos de laboratorio: una báscula analítica para el pesaje, una parrilla de calentamiento, un sonificador para el lavado de muestras, una mufla para los tratamientos térmicos, un molino de bolas para la molienda y un extractor de humos para eliminar gases. Las especificaciones técnicas de cada equipo se detallan en la Tabla 4.

Tabla 4: Descripción de los instrumentos de laboratorio utilizados en la fabricación de polvos $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$

Equipo	Marca	Modelo
Báscula	U.S. SOLID	USS-DBS
Parrilla	Equipar	PC-420
Sonificador ultrasónico	BRANSON	
Centrífuga	Velab	PRO-COMBO 211076
Mufla	SEV	MF-2
Molino	Prendo	MBP-100



Figura 17: Fotografías de los instrumentos de laboratorio utilizados en la fabricación de polvos $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$

2.2. Síntesis por Roció Pirolítico

La síntesis por rocío pirolítico constituye un método económico que requiere únicamente: (1) un horno tubular, (2) dos o más nebulizadores, (3) un compresor de aire y (4) un sistema de recolección de muestras. Para la obtención de polvos de $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ mediante esta técnica, se emplean: dos soluciones acuosas de los precursores $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 0.1 M y para el dopaje se utiliza $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en cantidades correspondientes a 0.5 %, 1 %, 1.5 %, 3 %, 4.5 %, 6 %, 10 % y 15 %.

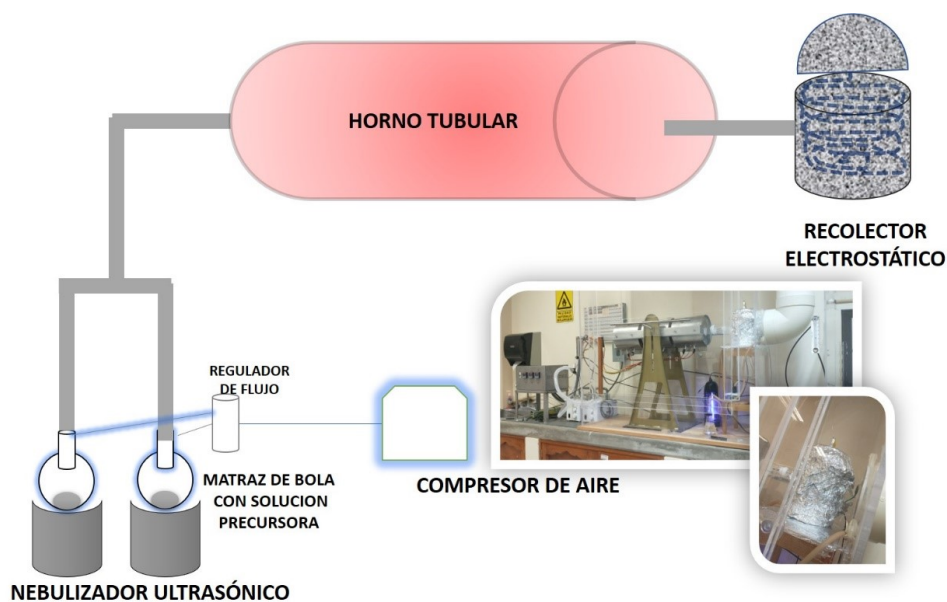


Figura 18: Esquema del proceso de síntesis para la formación de polvo de $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ por el método de Roció Pirolítico

En la Figura 18 se muestra el proceso de rocío pirolítico que se utiliza para la síntesis de $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ que a continuación se desarrolla por pasos:

1. Se preparan 20 ml de soluciones de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 20 ml de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 0.1 M en matraces de bola de 25 ml de capacidad.
2. Se realiza un proceso de nebulización mediante dos nebulizadores ultrasónicos (2.4 MHz).
3. Después de la nebulización ultrasónica se colocan los matraces en cada uno de los tubos que corresponde y la solución se traslada en forma de gota (1-10 μm) mediante un compresor de aire con un flujo de 1.5 lts/min durante 4 horas aproximadamente.
4. Las soluciones en forma de aerosol se desplazan por diferentes tubos de plástico hasta llegar al horno tubular donde ocurre el primer contacto entre los precursores, los cuales se desplazan en forma de aerosol y durante el contacto inicial con el horno, los precursores experimentan un rápido incremento térmico que induce el inicio del proceso pirolítico. Este cambio brusco de temperatura activa las reacciones termoquímicas características de la pirólisis y los compuestos orgánicos comienzan su descomposición. El horno tiene un diámetro de 1.5 metros, y se encuentra a una temperatura de 1000°C.
5. Finalmente, para la recolección se utiliza un capacitor electrostático que se encuentra a 200°C y un voltaje de 12kV, se utiliza esa temperatura para evitar que se condense el aire en el interior.

2.3. Proceso de Funcionalización de $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ con TTA (2-Thenoyltrifluoroacetone) para la formación de un material híbrido

El proceso de funcionalización permite incorporar cadenas poliméricas orgánicas a la matriz inorgánica del fósforo, generando así un material híbrido orgánico-inorgánico. Estos sistemas presentan un efecto luminiscente característico denominado “efecto antena”, donde ocurre una transferencia energética eficiente entre los ligandos orgánicos y los iones lantánidos.

Los materiales requeridos para la funcionalización se especifican en la Tabla 5. A continuación, se detalla el protocolo experimental paso a paso:

1. Se pesó 0.1g de $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ dopado con TR (material previamente sintetizado).
2. El polvo se diluyó en 10 ml de etanol y se sometió a un proceso de pulverización ultrasónica por 30 min.
3. Se preparó una solución con NaOH (hidróxido de sodio) y TTA (2-Thenoyltrifluoroacetone) en una proporción de 2:1 (NaOH:TTA) y se llevó a agitación por 60 min a 100 °C hasta que se observa un polvo blanco.
4. Inicialmente, se colocan las dos soluciones ($\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ y NaOH:TTA) en un matraz de bola y se someten a recirculación con etanol a 100 °C durante 60 min.
5. Seguidamente, se elimina el solvente mediante evaporación controlada.
6. Se lava una vez con DMF y dos veces con etanol.
7. La solución funcionalizada se somete a un proceso de secado para la obtención de polvos.

Nombre	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Marca	Pureza (%)
Hidróxido de sodio	NaOH	40	Química Mercurio	97
2- Thenoyltrifluoroacetone	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_2\text{S}$	222.8	Sigma Aldrich	99
Dimetilformamida	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	73.09	Sigma Aldrich	99.8

Tabla 5: Descripción de los reactivos utilizados en el proceso de funcionalización de los polvos $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$

2.4. Metodología para la Formación de Pinturas

El proceso de fabricación de pinturas es un sistema coloidal complejo que involucra la mezcla controlada de diversos componentes funcionales, cada uno con propiedades específicas, como son los pigmentos (proporcionan color), aglutinantes (forman la película continua), disolventes (ajustan la viscosidad) y aditivos (modifican algunas propiedades). Todos estos componentes conforman un barniz o también llamado pintura.

Los reactivos que se utilizan para la formación de pinturas se muestran en la Tabla 6.

Nombre	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Marca	Pureza (%)
Tolueno	C_7H_8	92.14	Química Mercurio	99.5
Acetato de butilo	$C_6H_{12}O_2$	116.16	Karal	99.5
Metil isobutil cetona	$C_6H_{12}O$	100.2	Química Mercurio	99
Acetona	C_3H_6O	58.08	JALMEK	99.5
Xilol	C_8H_{10}	106.17	Química Mercurio	98.5

Tabla 6: Descripción de los reactivos utilizados en la formación de pinturas

En este estudio se desarrollan tres formulaciones diferentes de pintura mediante la variación de componentes reactivos, generando sistemas con propiedades diferenciadas, como se explican a continuación:

2.4.1. Pasos para la formación de pintura para el modelo I

1. Se pesan 0.5g de fósforo y se colocan en un vaso de precipitado.
2. En el vaso de precipitado se coloca en una parrilla y se le coloca un agitador dentro.
3. Posteriormente se colocan 3 ml de acetona y 0.1 ml de tolueno y se someten a una agitación lenta por 10 min, donde el acetona actúa como solvente primario y el tolueno actúa como disolvente orgánico, el cual mejora la solubilidad de los componentes orgánicos.
4. Se colocan 2 gr de unicel (poliestireno obtenido de vasos de unicel reciclados) el cual actúa como aglutinante para la formación de la matriz polimérica de la pintura y tiene un tiempo de disolución que puede tardar de entre 15 a 20 min.
5. Ya que esté todo bien mezclado, se agregan 2 ml de acetato de butilo y 2 ml de metil isobutil cetona, se mezclan hasta que se observe una mezcla homogénea. El acetato es un disolvente que retarda el proceso de secado de la pintura y el metil isobutil cetona mejora la velocidad de evaporación de la pintura.
6. Por último, las pinturas se vierten en un recipiente de vidrio con un cierre hermético con tapa de rosca.

2.4.2. Pasos para la formación de pintura para el modelo II

1. Se pesan 0.5g del fósforo y se colocan en un vaso de precipitado.
2. En el vaso de precipitado se coloca una parrilla y se le coloca un agitador dentro.
3. Posteriormente se colocan 10 ml de acetona y 0.1 ml de tolueno y se someten a una agitación lenta por 10 min, recordemos que el acetona actúa como solvente primario y el tolueno como disolvente orgánico,
4. Se colocan 2 gr de acrílico (polímero de metil metacrilato), el cual actúa como aglutinante para formar la matriz polimérica. como el acrílico se tomó de una placa reciclable, la disolución en la solución tarda más que el modelo I, con un tiempo aproximado de 1 hora.

5. Ya que esté todo bien mezclado, se agregan 2 ml de acetato de butilo y 2 ml de metil isobutil cetona, se mezclan hasta que se observe una mezcla homogénea, donde el acetato retarda el proceso de evaporación y el metil isobutil cetona controla la velocidad de secado.
6. Por último, las pinturas se vierten en un frasco de vidrio bien cerrado.

2.4.3. Pasos para la formación de pintura para el modelo III

1. Se pesan 0.5g del fósforo y se colocan en un vaso de precipitado.
2. En el vaso de precipitado se coloca una parrilla y se le coloca un agitador dentro.
3. Posteriormente se colocan 10 ml de xilol, el cual actúa como solvente aromático ideal para disolver el aglutinante y se someten a una agitación lenta por 20 min.
4. Se colocan 2 gr de unicel (poliestireno) que actúa como aglutinante, el cual se disuelve fácilmente en presencia del xilol en un tiempo de 30 a 40 min.
5. Por último, las pinturas se vierten en un frasco de vidrio bien cerrado.

Para el modelo I y el modelo II se utilizan los mismos solventes, pero diferente aglutinante y para el modelo III se utiliza el mismo aglutinante que el modelo I, pero diferentes solventes, como se muestra en las Figuras 19, 20, 21.

MODELO I		
	CLASIFICACIÓN	CARACTERÍSTICAS
TOLUENO	DISOLVENTE PRIMARIO	Disolvente orgánico fuerte (hidrocarburo aromático)
ACETONA	DISOLVENTE	Disolvente polar de rápida evaporación
ACETATO DE BUTILO	DISOLVENTE	Disolvente de evaporación media
METIL ISOBUTIL CETONA	DISOLVENTE	Disolvente cetónico (controla el tiempo de secado)
POLIESTIRENO (UNICEL)	AGLUTINANTE	Resina termoplástica (forma la matriz polimérica)
POLVOS LUMINISCENTES	PIGMENTO	Partículas sólidas insolubles

Figura 19: Clasificación de los reactivos utilizados en el Modelo I de pintura

La Figura 19, muestra en una tabla la clasificación de los reactivos para el modelo I, donde el tolueno actúa como solvente principal, ya que es el componente clave para la formación de la pintura y la acetona, el acetato de butilo y metil isobutil cetona también se utilizan como disolventes, pero secundarios, es decir, se utilizan como componentes auxiliares que complementan al disolvente primario. Como aglutinante se utiliza el poliestireno, el cual se obtiene de vasos de unicel reciclados.

En la Figura 20, se observa la clasificación de los reactivos del modelo II de pintura, donde el tolueno también actúa como solvente principal, y la diferencia con el modelo I es el aglutinante que se utiliza, que en este caso es el acrílico reciclado.

MODELO II		
	CLASIFICACIÓN	CARACTERÍSTICAS
TOLUENO	DISOLVENTE PRIMARIO	Disolvente orgánico fuerte (hidrocarburo aromático)
ACETONA	DISOLVENTE	Disolvente polar de rápida evaporación
ACETATO DE BUTILO	DISOLVENTE	Disolvente de evaporación media
METIL ISOBUTIL CETONA	DISOLVENTE	Disolvente cetónico (controla el tiempo de secado)
ACRÍLICO	AGLUTINANTE	Resina acrílica (polímero que forma la matriz)
POLVOS LUMINISCENTES	PIGMENTO	Partículas sólidas insolubles

Figura 20: Clasificación de los reactivos utilizados en el Modelo II de pintura

La Figura 21, solo se utiliza el xilol como único disolvente, que por ende es el disolvente principal, y como aglutinante se utiliza el poliestireno que se obtiene de vasos de unicel reciclados.

MODELO III		
	CLASIFICACIÓN	CARACTERÍSTICAS
XIOL (XILENO)	DISOLVENTE PRIMARIO	Disolvente orgánico fuerte (hidrocarburo aromático)
POLIESTIRENO (UNICEL)	AGLUTINANTE	Resina termoplástica (forma la matriz polimérica)
POLVOS LUMINISCENTES	PIGMENTO	Partículas sólidas insolubles

Figura 21: Clasificación de los reactivos utilizados en el Modelo III de pintura

3. Capítulo 3: Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan y se discuten tres aspectos principales. Primero, se caracterizan los polvos de $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ sintetizados por rocío pirolítico. Posteriormente, se muestran los resultados de los tres modelos de pinturas que se fabricaron y la incorporación de los polvos de $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ en los tres modelos de barniz. Finalmente, se muestran los efectos de los tres modelos de barniz al incorporar 4 fósforos comerciales (se muestran en la tabla 7) y 3 fósforos fabricados en el laboratorio por el grupo de trabajo (se muestran en la tabla 8).

Tabla 7: Fósforos Fluorescentes Comerciales

Color	Nombre	Marca
Rosa aurora	ZQ 11	Fósforos Z/ZQ
Cohete rojo	zQ 13	Fósforos Z/ZQ
Señal verde	zQ 18	Fósforos Z/ZQ
Verde	SrAl_2O_4	

Tabla 8: Fósforos del Grupo de Trabajo

Color	Nombre	Fórmula
Dorado	CsVO_3	Vanadato de cesio
Amarillo	$\text{Gd}_2\text{O}_3:0.25\text{Tb}^{+3}$	Óxido de gadolinio dopado con terbio
Verde	$\text{CaWO}_4:0.5\text{Tb}^{+3}$	Wolframato de calcio dopado con terbio

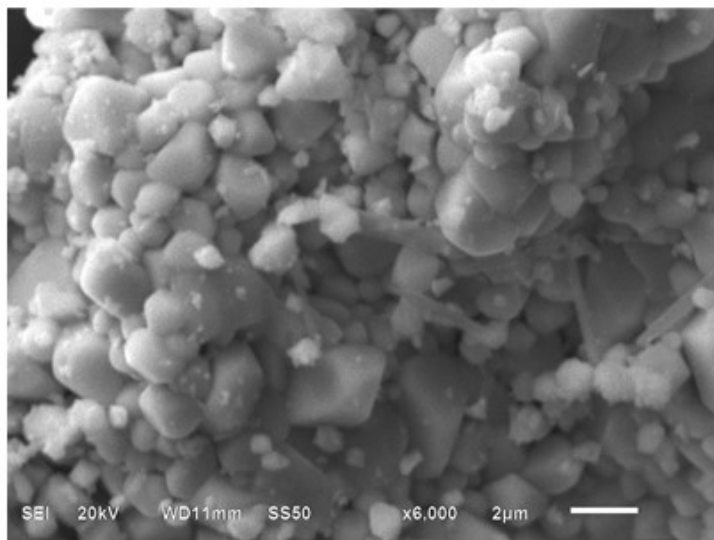
3.1. Caracterización de los polvos de $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$

3.1.1. Espectroscopia electrónica de barrido

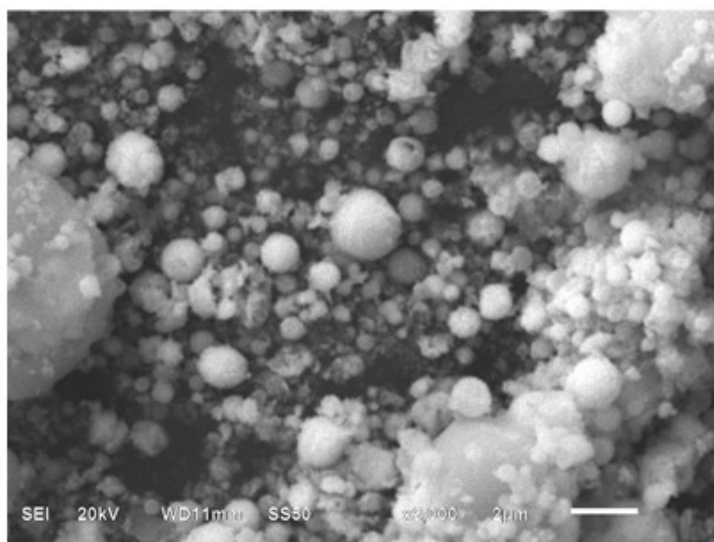
Utilizando la técnica de rocío pirolítico para la formación de polvos es común encontrar morfologías esféricas y porosas [41], esto depende de una variedad de factores, como la forma de la gota de aerosol, la velocidad con la que se desplaza, los procesos térmicos en la reacción pirolítica y el tamaño de la gota.

Como era de esperarse, la morfología que se obtiene en la formación de $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ por rocío pirolítico es de forma esférica, como se observa en la Figura 22, la cual muestra tres imágenes SEM, todas ellas medidas utilizando 20 kV como voltaje de aceleración y un aumento de 6kX. La muestra de CaWO_4 no dopada que se observa en la Figura 22a), presenta partículas cuya forma varía entre cuasi-esferas y cubos, mientras que el fósforo $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ dopada al 6 % (Figura 22b), se pueden notar partículas aglomeradas con forma cuasi-esférica y un radio promedio de 300 ± 30 nm (Figura 23)). En el caso de la muestra funcionalizada que se observa en la Figura 22c), se conserva la forma cuasi-esférica con una diferencia sutil; en este caso, cada partícula está rodeada por una capa extra compuesta de especies TTA, por lo que las partículas parecen esponjosas, lo que es evidencia de un proceso de funcionalización con TTA exitoso.

a)



b)



c)

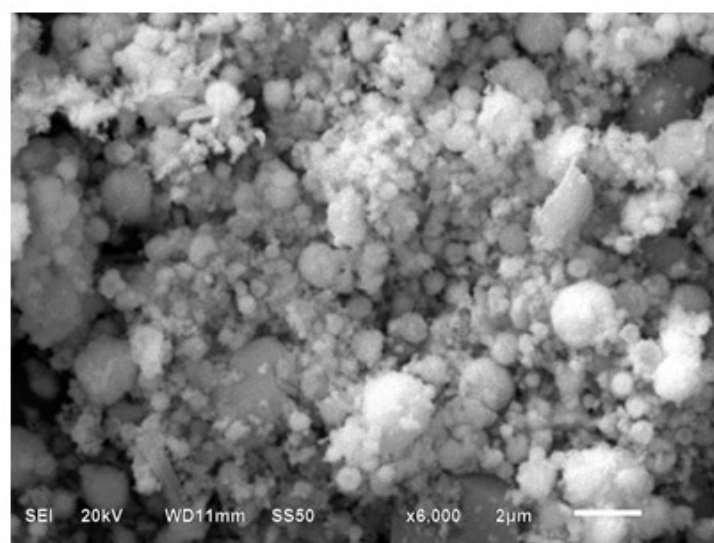


Figura 22: Imágenes SEM de (a) Matriz CaWO_4 , (b) $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ y (c) $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ funcionalizado con TTA con 20 kV de voltaje y un aumento de 6kX.

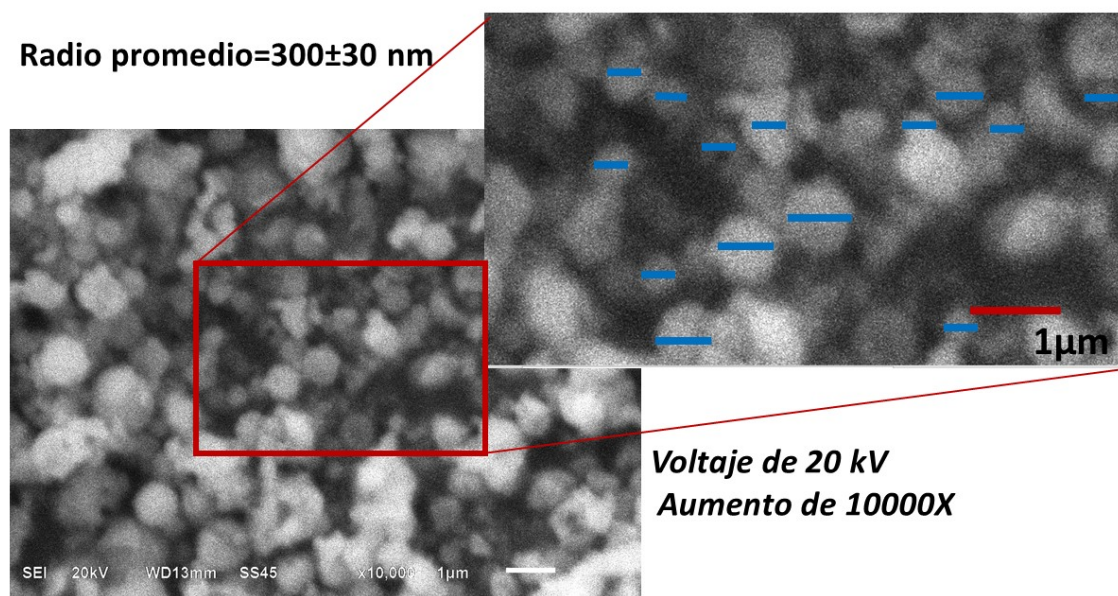


Figura 23: Imágenes SEM de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ y con 20 kV de voltaje y un aumento de 10kX.

3.1.2. Difracción de Rayos X

Los productos esperados en la reacción química de doble reemplazo son $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ y NaCl . Es importante recordar que los reactivos Na_2WO_4 y CaCl_2 son solubles en agua y, cuando ocurre la reacción, obtenemos como producto $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ y NaCl , donde $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ es insoluble y NaCl es soluble. Por lo tanto, el $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ rápidamente es precipitado, mientras que el NaCl aún está disuelto y se desplaza dentro del vapor de agua (solvente). En los patrones de difracción se observan una mezcla de picos de NaCl y $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$. Para reducir la presencia de NaCl , una serie de lavados podría ser útil. Sin embargo, estos no se llevaron a cabo porque el fósforo basado en CaWO_4 podría absorber humedad en este proceso y disminuir la intensidad de emisión de luminiscencia del material, como en otros informes [113].

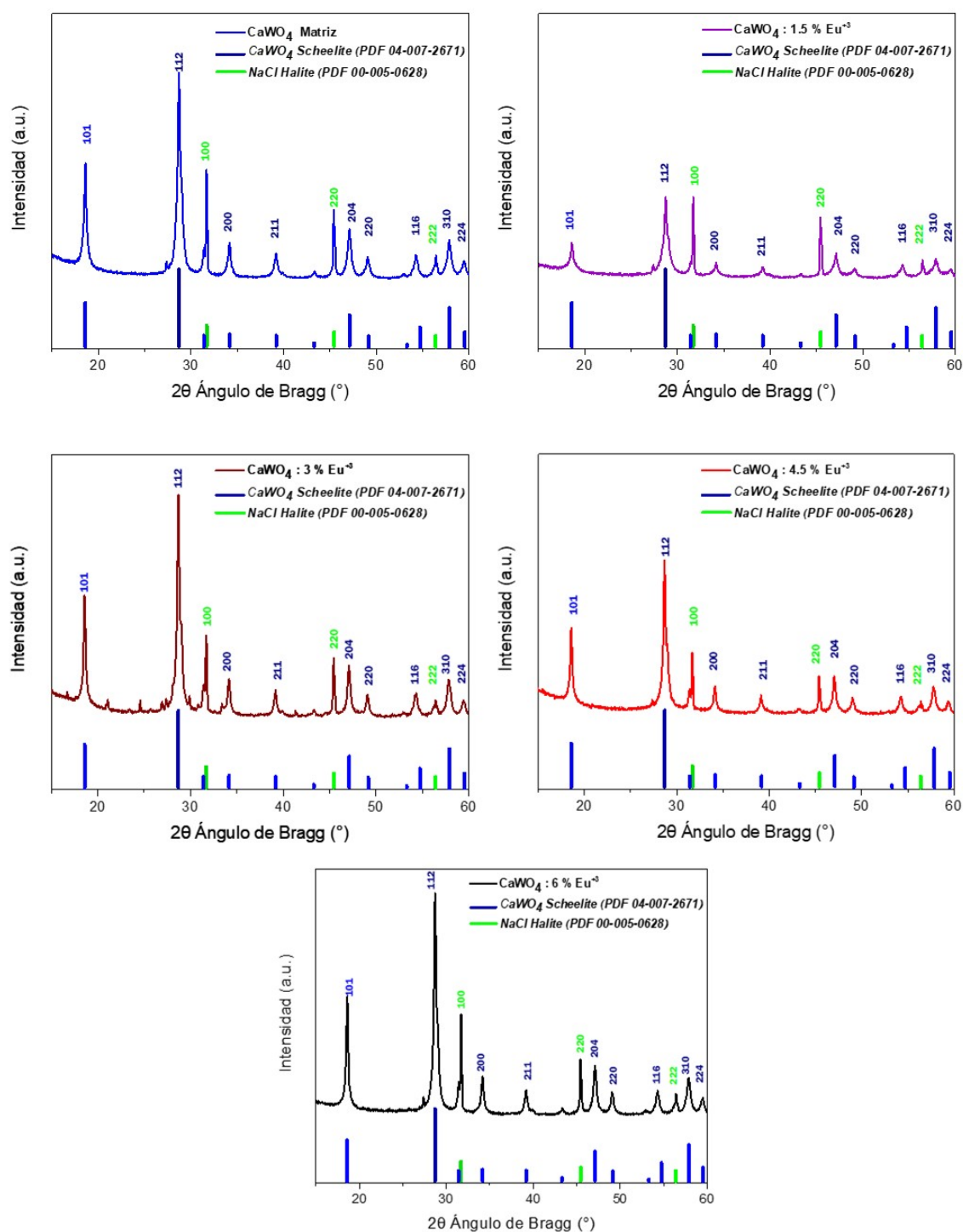


Figura 24: Patrones de difracción de rayos X de $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ por rocío Pirolítico dopadas con 1.5 %, 3 %, 4.5 %, 6 % de Eu^{+3}

En la figura 24 se muestran los patrones de difracción de CaWO_4 dopado con Eu^{+3} al 1.5 %, 3 %, 4.5 % y 6 %, donde se observan reflexiones centradas en valores de 2θ (Ángulo de Bragg) de 18.6, 28.7, 34.2, 39.2, 47.1, 49.1, 54.3, 58 y 59.4 que corresponden a los planos de difracción de la scheelita CaWO_4 , 101, 112, 200, 211, 204, 220, 116, 310 y 224. Asimismo, se observan reflexiones centradas en 31.7, 45.5 y 56.5 debido a los planos de

difracción 100, 220 y 222 de la halita NaCl. La reflexión más intensa está relacionada con el plano 112 de la scheelita CaWO_4 , cuya estructura cristalina es tetragonal con parámetros de red $a, b = 5,2429 \text{ \AA}$ y $c = 11,3737 \text{ \AA}$. La presencia de scheelita CaWO_4 es realmente dominante sobre la halita NaCl, lo cual está de acuerdo con el desplazamiento de NaCl mencionado anteriormente.

Al observar más de cerca los espectros de rayos X de la figura 24, se realizó un análisis de todas las reflexiones y se encontró que no existe ningún corrimiento hacia la derecha o la izquierda. Esto nos indica que los iones de Eu^{+3} no están modificando la estructura cristalina de la scheelita CaWO_4 (matriz) por lo que la estructura se preserva, esto se observa con mayor detenimiento en la Figura 25, donde se muestra el espectro mas intenso ubicado en el valores de 2θ (Ángulo de Bragg) de 28.69, que corresponden al plano 112 de difracción de la scheelita CaWO_4 .

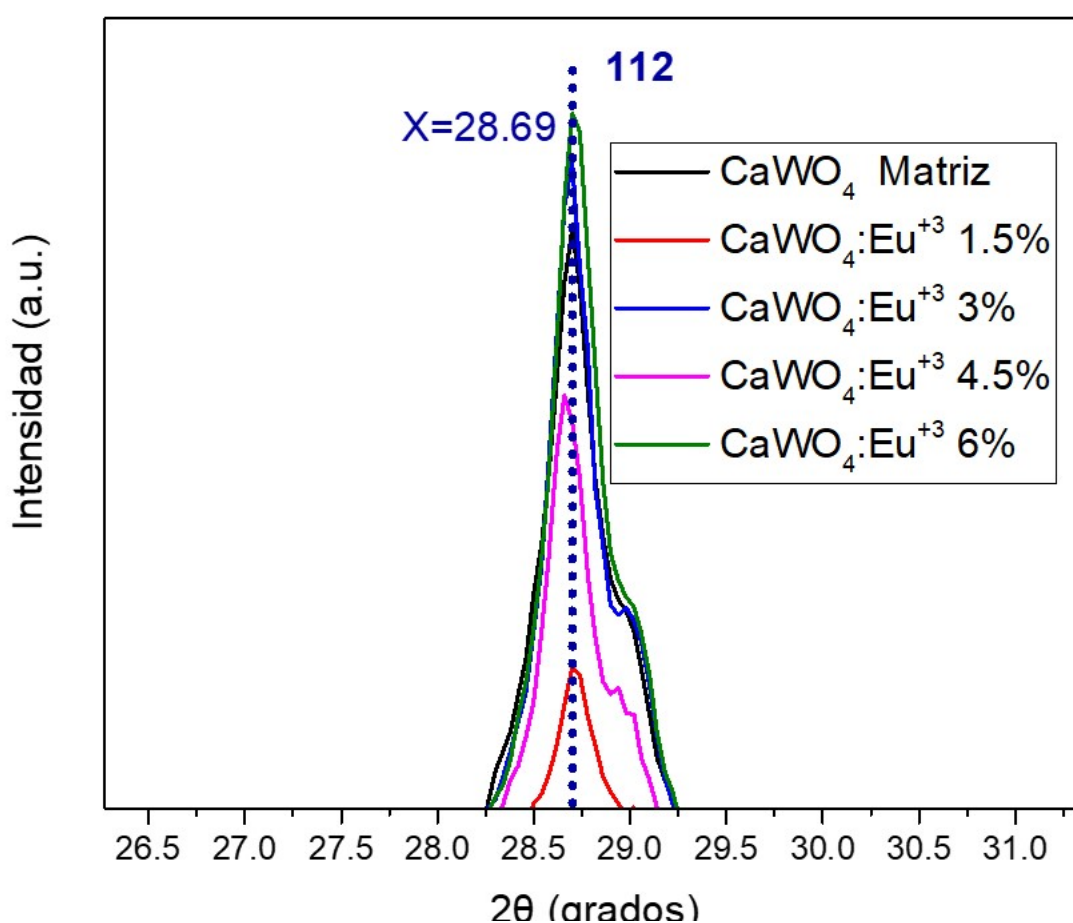


Figura 25: Espectros de difracción de rayos X de $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ por Rocio Pirolitico de 1.5 %, 3 %, 4.5 % y 6 % con ZOOM.

En el caso de las muestras dopadas y funcionalizadas con Eu^{+3} , los difractogramas son similares a los presentados en la Figura 26, es decir, no aparecen otros picos debido a la presencia de iones Eu^{+3} o TTA. La Figura 26, muestra los espectros de difracción de rayos X (XRD) del CaWO_4 sin dopar (línea negra) y dopado con Europio al 6 % (línea roja). En estas figuras se observan picos bien definidos y de alta intensidad, que corresponden a la presencia tanto de CaWO_4 tipo scheelita como de NaCl, donde sus patrones de difracción se encuentran mostrados con las líneas azules y verdes, respectivamente, y sus cartas de

difracción son PDF 04-007-2671 (CaWO_4 tipo scheelita) y PDF 00-005-0628 (NaCl tipo halita).

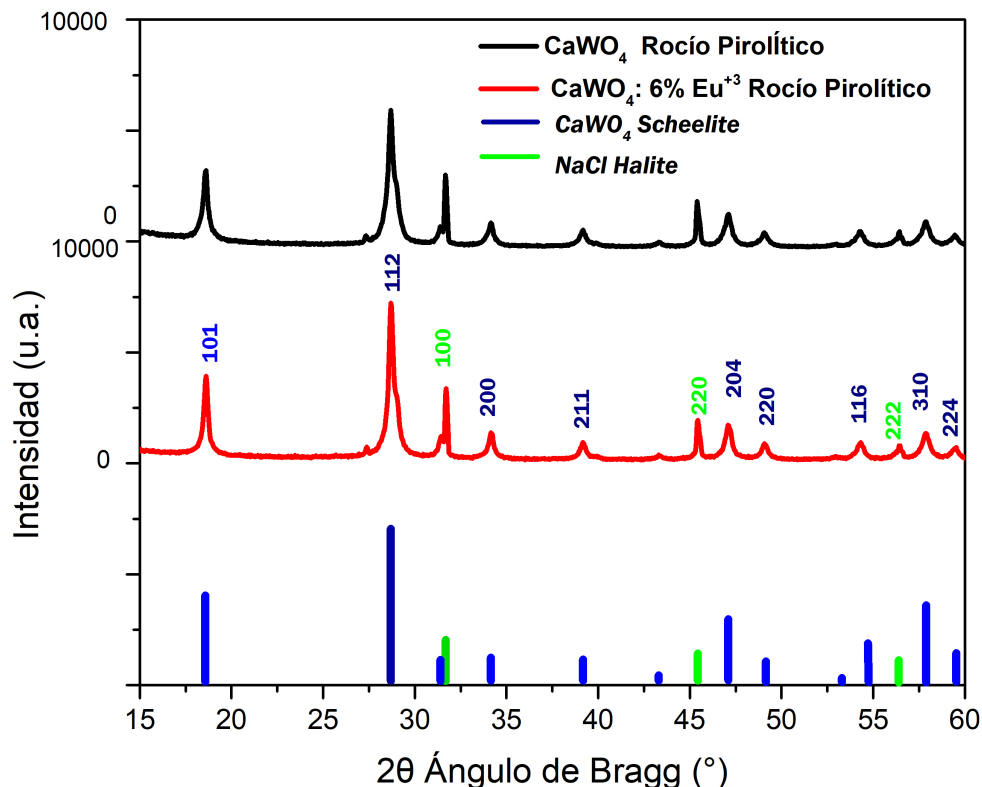


Figura 26: Esquema de la Ley de Bragg

El tamaño promedio de los cristalitas se calculó a partir de los picos de difracción 101, 112 y 204 utilizando la fórmula de Scherrer, que se muestra en la ecuación 11 [99]. Según esta fórmula, el tamaño promedio de los cristalitas se estimó en 14 ± 3 , para CaWO_4 , 17 ± 3 nm para $\text{CaWO}_4:1.5\% \text{Eu}^{+3}$, 20 ± 3 nm para $\text{CaWO}_4:3\% \text{Eu}^{+3}$, 22 ± 3 nm para $\text{CaWO}_4:4.5\% \text{Eu}^{+3}$ y 24 ± 3 nm para $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$, como se muestra en la Tabla 9; este valor es paralelo a informes anteriores sobre este tungstato [96, 79], confirmando al mismo tiempo la posibilidad de lograr nanocompuestos a partir de la técnica de pirólisis por aerosol.

Síntesis	Material	Tamaño promedio de cristalitas (nm)
Rocío pirolítico	CaWO_4	14 ± 3
Rocío pirolítico	$\text{CaWO}_4:1.5\% \text{Eu}^{+3}$	17 ± 3
Rocío pirolítico	$\text{CaWO}_4:3\% \text{Eu}^{+3}$	20 ± 3
Rocío pirolítico	$\text{CaWO}_4:4.5\% \text{Eu}^{+3}$	22 ± 3
Rocío pirolítico	$\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$	24 ± 3

Tabla 9: Tamaño promedio de cristalitas

Ademas, podemos notar un crecimiento constante del cristallito de CaWO_4 que no esta

dopado, al cristalito dopado con $\% \text{Eu}^{+3}$ a distintas concentraciones, que va desde 14 ± 3 para el CaWO_4 hasta 24 ± 3 para $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$.

El incremento en el tamaño de cristalita observado mediante difracción de rayos X (DRX) al aumentar la concentración de iones de europio (Eu^{3+}) en la matriz de CaWO_4 sugiere la incorporación intersticial de los iones dopantes en regiones amorfas entre dominios cristalinos. Este comportamiento se evidencia por:

- El engrosamiento de los picos de difracción, calculado mediante la ecuación de Scherrer, que indica un aumento en el tamaño de cristalita (τ) sin un desplazamiento angular significativo (2θ) en las reflexiones principales de la fase cristalina.
- La ausencia de distorsión reticular detectable en los picos de la fase cristalina, lo que descarta una deformación significativa de la red hospedadora.
- La presencia de deformación intersticial entre fases, atribuible a la acumulación de Eu^{3+} en regiones desordenadas o límites de grano, introduciendo tensiones locales sin alterar la estructura cristalina principal.

3.1.3. Espectroscopia Raman

La estructura de scheelita CaWO_4 ha sido investigada en estudios anteriores de espectros Raman [33]. Las frecuencias de fonones observadas en el presente texto se han asignado de acuerdo con los modos de fonones esperados para la simetría cristalina y los tetraedros WO_4 . La Figura 27 muestra el espectro Raman de una muestra de CaWO_4 no dopada. Las vibraciones ν_1 (A_g) como una banda fuerte se observan a 912 cm^{-1} , mientras que las vibraciones ν_2 (A_g) se observan a 332 cm^{-1} acompañadas de una débil ν_2 (B_g) a 399 cm^{-1} . La vibración ν_3 (B_g) de CaWO_4 se encuentra alrededor de 834 cm^{-1} y la ν_3 (E_g) se encuentra a 797 cm^{-1} . Las bandas a 196 y 210 cm^{-1} podrían asignarse al modo de traslación de $\nu(\text{Ca-O})$ y al grupo $[\text{WO}_4]^{-2}$ en CaWO_4 respectivamente [88]. Además, las bandas a 115 y 83 cm^{-1} corresponden al movimiento libre E_g (ejes x, y y z) y a la flexión simétrica B_g (O-Ca-O) respectivamente en los grupos deltahedros Ca-O [94]. Las muestras de CaWO_4 dopadas con Eu^{+3} y funcionalizadas no presentan bandas adicionales.

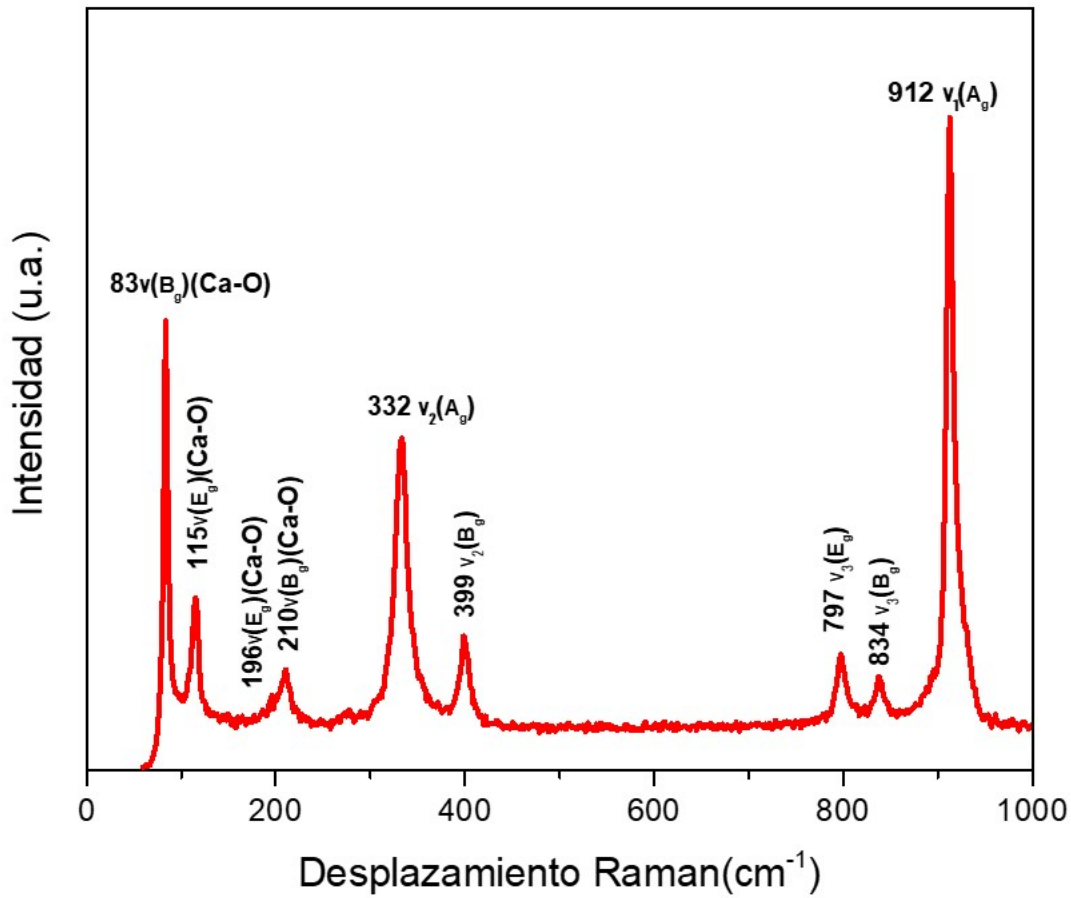


Figura 27: Espectro Raman de una muestra de CaWO_4 no dopado

3.1.4. Reflectancia Difusa

Las Figuras 28, 29, 30 muestran los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de CaWO_4 no dopado (figura 28), CaWO_4 dopado al 6 % de Eu^{3+} (figura 29) y CaWO_4 funcionalizado con TTA y dopado al 6 % de Eu^{3+} (figura 30), en todos los espectros se muestra su banda prohibida óptica estimada. CaWO_4 se caracteriza por transiciones electrónicas directas bien definidas con un perfil de absorción cuasi-vertical típico de materiales cristalinos semiconductores [110]. En el presente trabajo, los valores de la banda prohibida de energía obtenidos son de 4.49 eV para muestras no dopadas y de 4.44 eV para la muestra dopadas con Eu^{3+} y de 4.45 eV para la muestra dopada con Eu^{3+} y funcionalizada con TTA, utilizando la metodología de Kubelka-Munk [110]. Según informes anteriores [94, 110, 98], CaWO_4 comúnmente presenta diferentes valores de banda prohibida óptica que varían de 4.0 a 5.89 eV, todos atribuidos a una banda prohibida óptica directa, lo que sugiere que los valores de la banda prohibida mencionados anteriormente son aceptables para muestras no dopadas. En el caso de las muestras dopadas con Eu^{3+} y funcionalizadas con TTA, los valores de la banda prohibida sugieren que tanto Eu^{3+} como TTA no afectan seriamente la transparencia, absorción ni reflectancia del material anfitrión CaWO_4 . La banda prohibida obtenida permite que CaWO_4 acepte lantánidos cuya emisión de luz energética sea inferior a 3.5 eV y abarque desde todo el visible hasta la región cercana al infrarrojo en el espectro electromagnético.

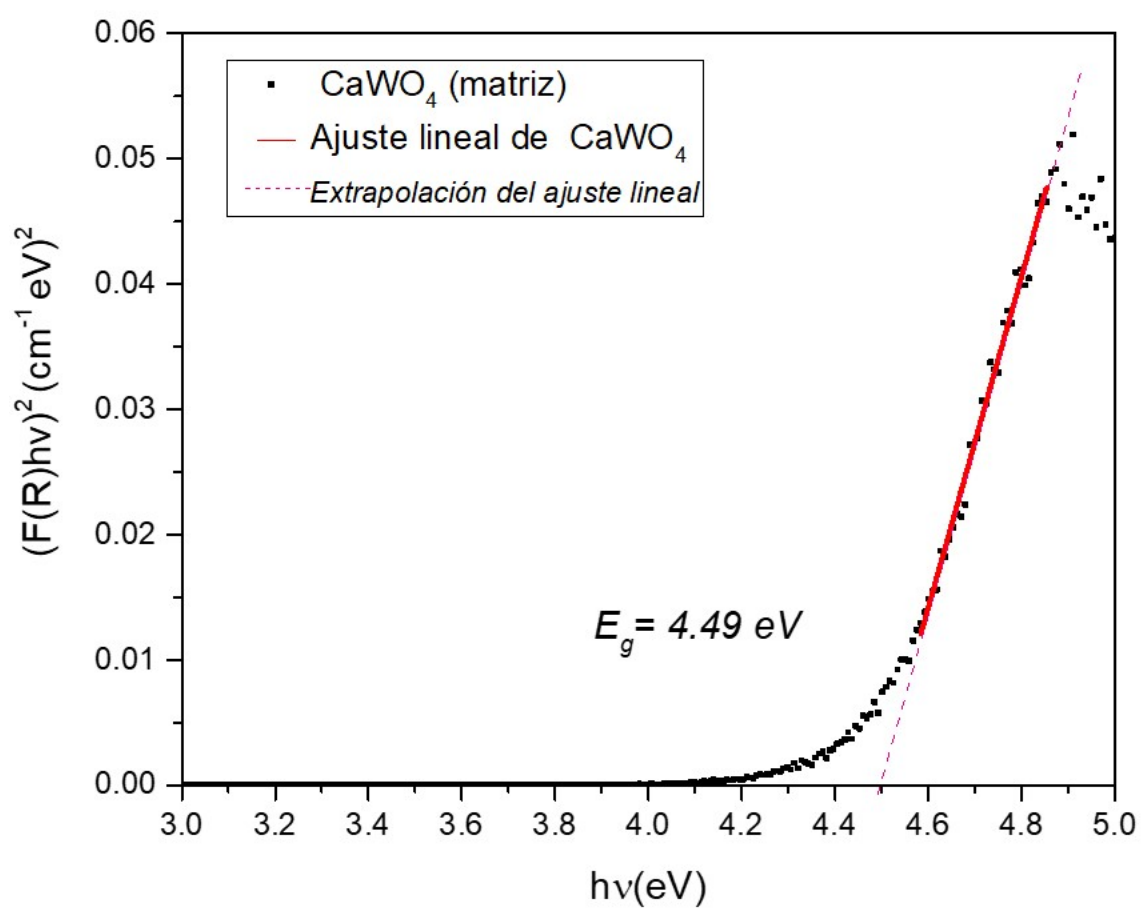


Figura 28: Espectro UV-vis de matriz CaWO_4 no dopado

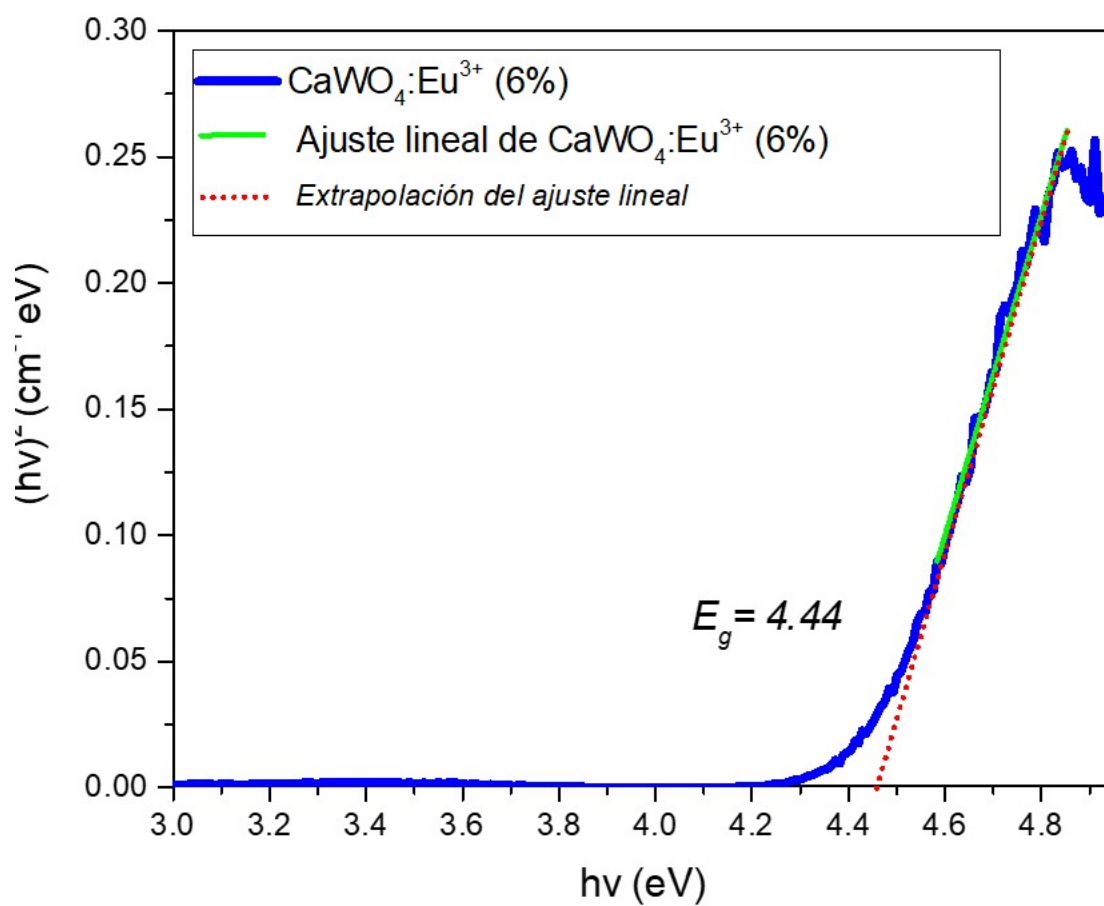


Figura 29: Espectros UV-vis de CaWO_4 dopado con 6 % de Eu^{+3}

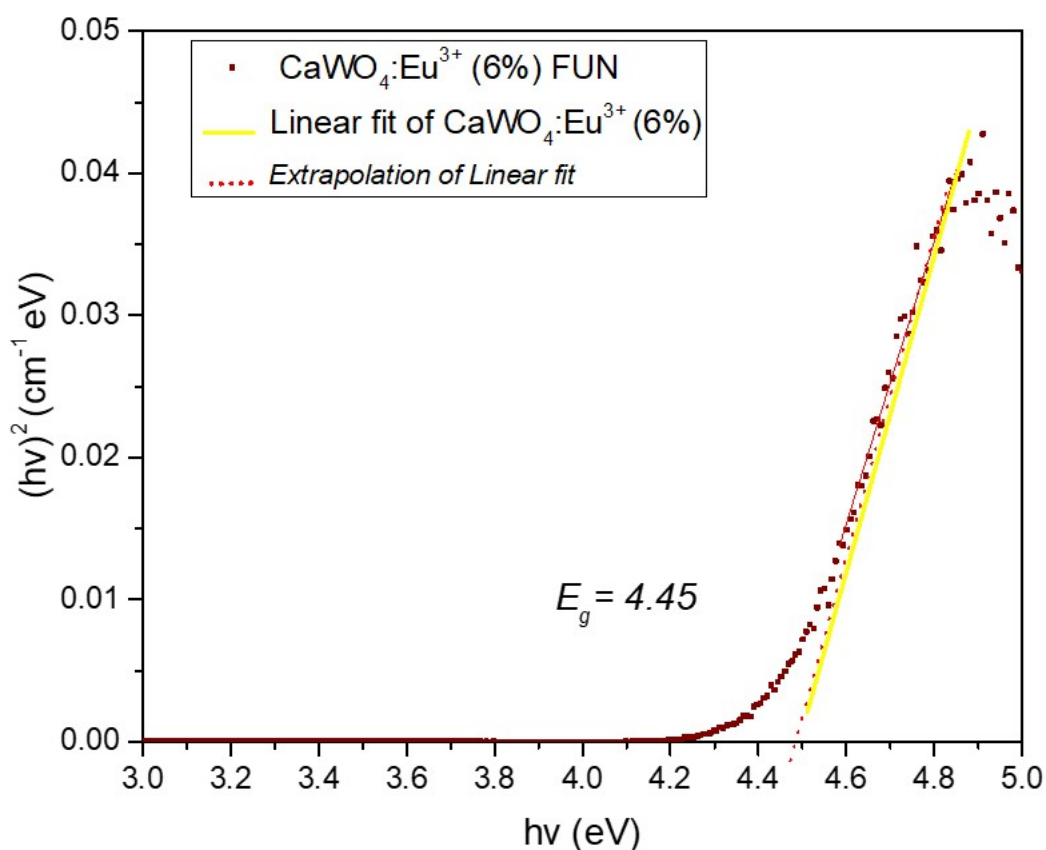


Figura 30: Espectros UV-vis de CaWO₄ funcionalizado con TTA y dopado con 6 at. % de Eu³⁺

3.1.5. Espectros de Luminiscencia

Como ya se mencionó en el capítulo 2, la matriz CaWO₄ cuenta con emisión propia al ser excitada con longitudes de onda de 240 nm, emitiendo en longitudes de onda que corresponden al color azul (400 nm-455 nm), esto se atribuye a las transiciones de electrones dentro de los complejos WO₄²⁻ no perturbados.

En la Figura 31 se muestra el espectro de excitación y el espectro de emisión (línea roja y negra, respectivamente), de la matriz CaWO₄. Se observa que el espectro de excitación muestra un pico en 240 nm cuando se hace un barrido con una longitud de onda de emisión en 440 nm y el espectro de emisión muestra una transición centrada en 440 nm, que corresponde al borde de absorción. Resulta en la transición WO₄²⁻:¹A₁ a ¹T₂.

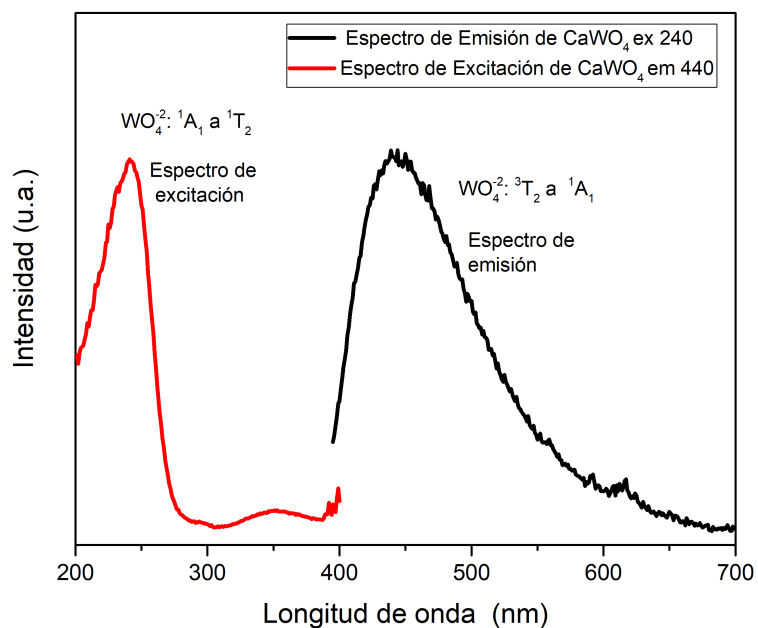


Figura 31: Espectro de emisión y de excitación de $CaWO_4$ (matriz), sintetizados por rocío pirolítico.

La figura 32 muestra el Diagrama CIE (Commission Internationale de l'Éclairage), este diagrama define con precisión las coordenadas (x,y) donde se encuentra ubicada la emisión cuando el $CaWO_4$ es excitado con una longitud de onda de 240 nm, donde se observa un color azul brillante a simple vista, con coordenadas CIE de $x=0.1682$ y $y=0.1306$.

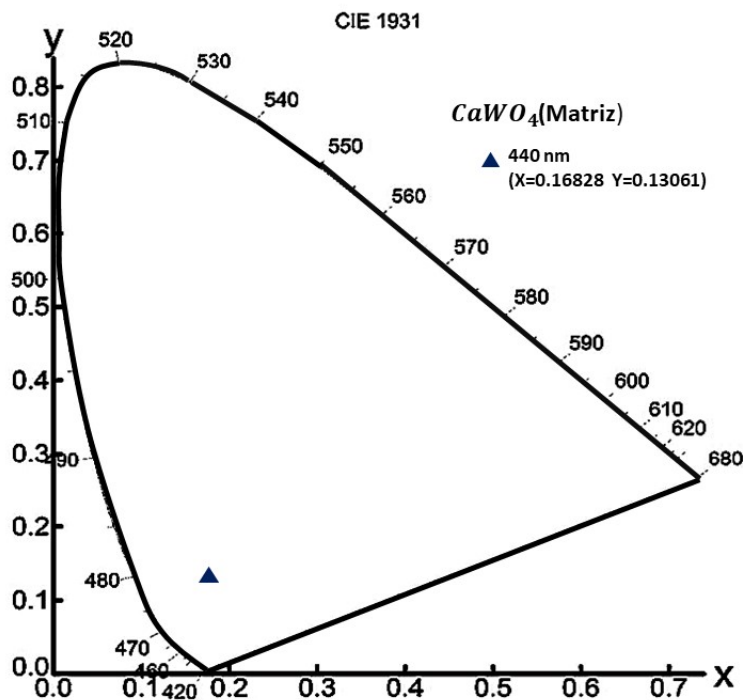


Figura 32: Diagrama CIE de CaWO_4 (matriz), sintetizados por rocío pirolítico.

Recordemos que, además de emitir luz, esta matriz actúa como buen anfitrión de una variedad de iones de tierras raras. En el caso del ion Eu^{+3} , su espectro de luminiscencia produce radiación roja y consta de diferentes transiciones, que ocurren desde el estado excitado degenerado simple ($^5\text{D}_0$) hasta los diferentes subniveles dentro de cuatro estados terminales ($^7\text{F}_J$) (donde J va de 1 a 4)[97].

La transferencia de energía entre el material huésped y el dopante ocurre de la siguiente forma: las unidades estructurales WO_4^{2-} absorben luz en el rango UV a través de la transferencia de carga de O^{2-} a W^{+6} y la energía absorbida se transfiere a iones de Eu^{+3} que posteriormente experimentan transiciones f-f y producen picos de emisión agudos en el rango de emisión de 600 nm a 615 nm.

Las concentraciones de dopaje de Eu^{3+} que se utilizan son de 0.5, 1, 1.5, 3, 4.5, 6, y 10 % mol.

Cuando ocurre este proceso de dopaje, los espectros de emisión y excitación cambian, como se esperaba ahora se observan transiciones que corresponden al ion Eu^{+3} , los cuales se pueden observar en la figura 33. El espectro de excitación (línea negra) fue obtenido activando la banda de emisión de 615 nm, donde se pueden observar picos asociados a los complejos de WO_4^{2-} y picos que demuestran la presencia de iones Eu^{+3} . El primer pico de izquierda a derecha está asociado a la transición WO_4^{2-} ($^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2$) de la matriz, el cual va desde 241 nm hasta 252 nm, y el resto de los picos que se encuentran ubicados en 319, 362, 382, 395, 465 y 535 nm corresponden a las bandas $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_4$, $^5\text{G}_{4,5,6}$, $^5\text{L}_6$, $^5\text{D}_2$ y $^5\text{D}_1$ de las transiciones de niveles de energía intraelectrónicas de iones de Eu^{+3} respectivamente.

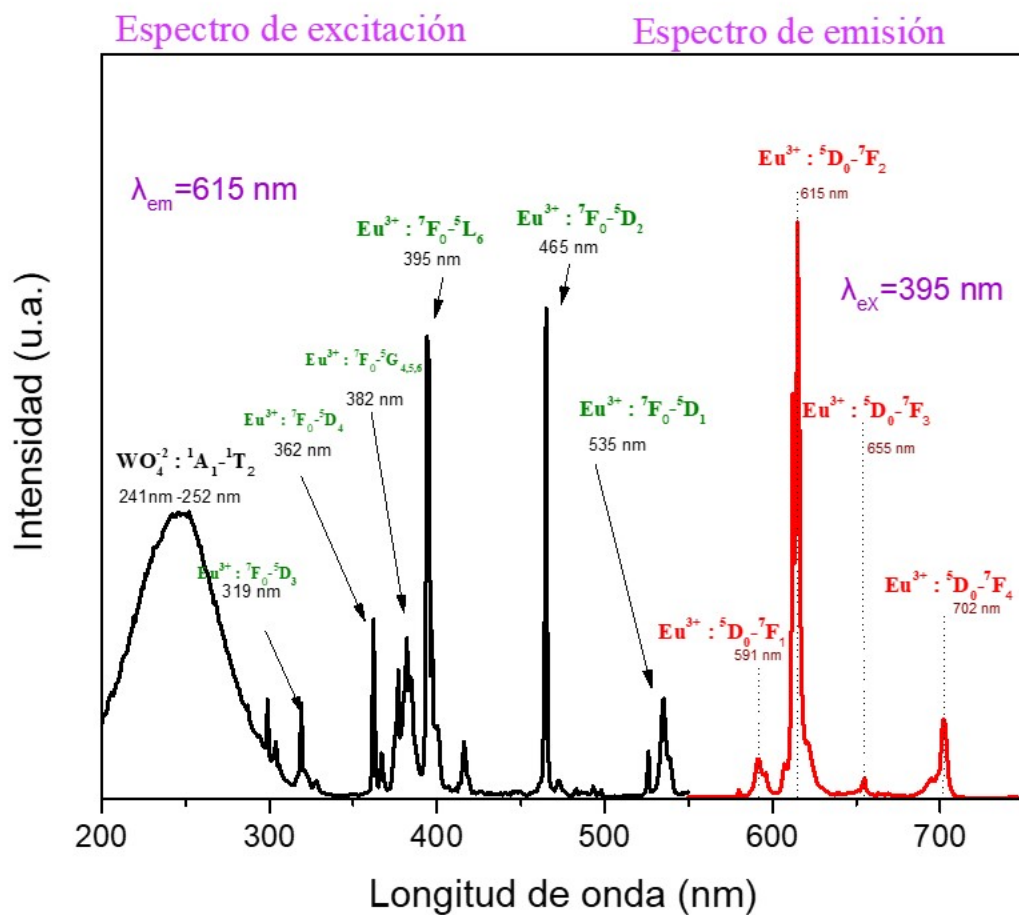


Figura 33: Medidas de fotoluminiscencia de $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$, espectros de excitación (línea negra) y emisión (línea roja).

En el espectro de excitación de la Figura 33 se observa un aumento en el rango de excitación que va desde 200 nm hasta 310 nm, que a diferencia del espectro de la matriz que se muestra en la Figura 31, el rango que corresponde a la excitación de las transiciones $\text{WO}_4^{2-}:^1\text{A}_1$ a $^1\text{T}_2$ va desde 200 nm hasta 280 nm.

En la Figura 34a) se muestra el espectro de excitación de la matriz CaWO_4 (línea roja) y el espectro de excitación de $\text{CaWO}_4:6\%\text{Eu}^{+3}$ (línea negra), donde se observa claramente el aumento en el rango de excitación, este cambio suele corresponder a la transferencia de carga de los ligandos oxígenos (O^{2-}) y el europio (Eu^{+3}), Este proceso se conoce como LMCT (Ligand-to-Metal Charge Transfer) y es común en compuestos con Eu^{+3} coordinado con oxígeno. En la Figura 34b) se observa de forma más detallada la banda que corresponde a las transiciones $\text{WO}_4^{2-}:^1\text{A}_1$ a $^1\text{T}_2$ de la matriz (línea roja) y la banda que corresponde a la transferencia de carga entre $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{+3}$ (línea verde), que se obtienen mediante una convolución gaussiana del espectro de excitación de $\text{CaWO}_4:6\%\text{Eu}^{+3}$. Los picos que se encuentran en 299 nm y 304 nm también se atribuyen a la transferencia de carga entre $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{+3}$.

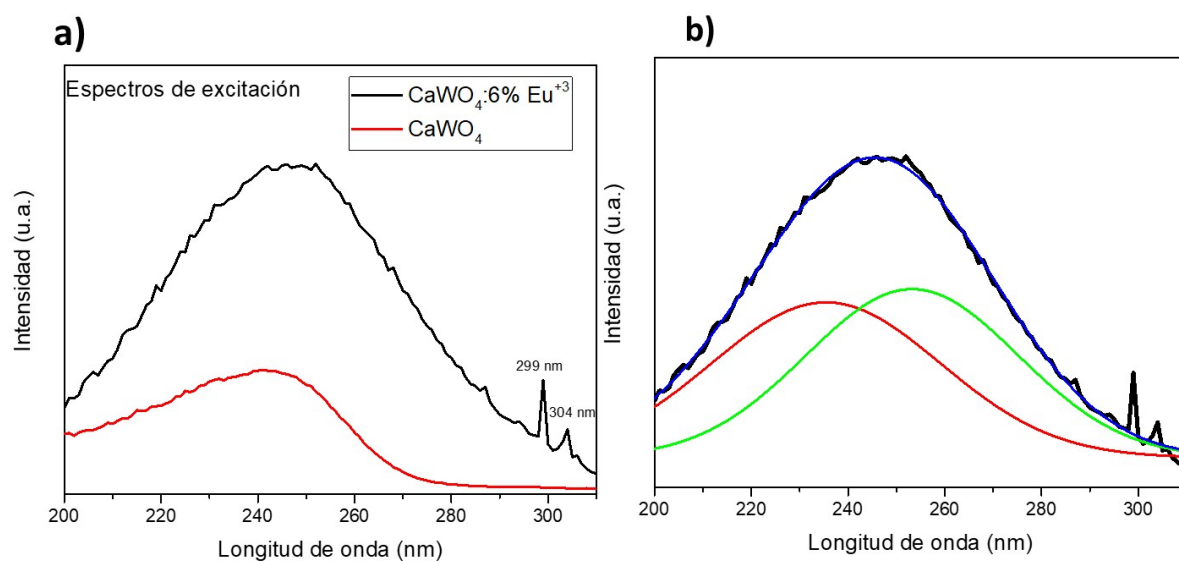


Figura 34: a) Espectros de excitación de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ (línea negra) y espectros de excitación de la matriz CaWO_4 (línea roja), b) Convolución del espectro de excitación $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$

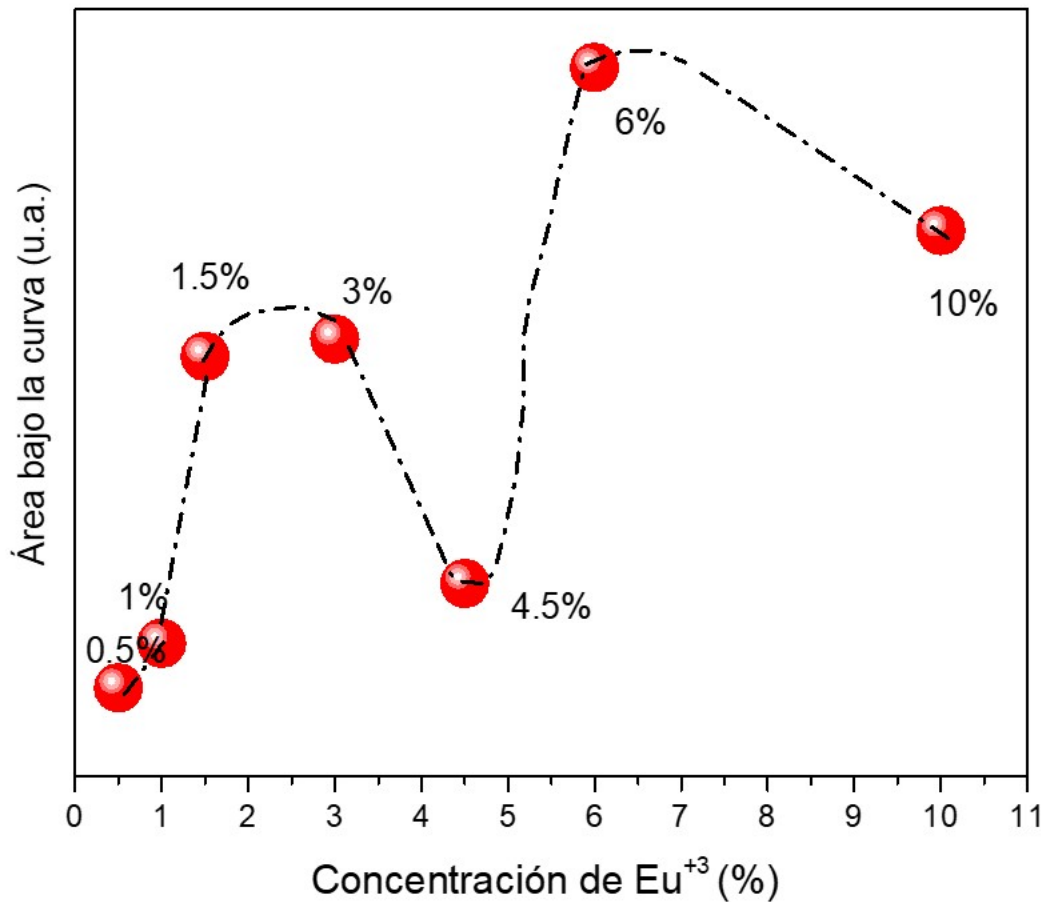


Figura 35: Intensidad del área bajo la curva de PL en función del contenido de concentración de Eu^{+3}

Al obtener los espectros de emisión en las diferentes concentraciones, se realizó un análisis del área bajo la curva de la transición más intensa, que se encuentra en 615 nm de todos los espectros, por lo que el área que se tomó en cuenta fue desde 600 nm hasta 630 nm, y se observó que la emisión con mayor área bajo la curva, es decir, la más intensa, está asociada con la concentración de dopaje del 6 %, como se observa en la figura 35. Conforme va aumentando la concentración de Eu^{+3} , la emisión de PL va aumentando, donde después de llegar a una concentración del 6 % de Eu^{+3} , se observa una caída; esto se puede deber a que a concentraciones más altas de dopaje, la distancia media entre los iones dopantes es mucho más corta, provocando que estos iones puedan interactuar mediante un proceso eléctrico multipolar que conduce a la migración de energía y a un aumento de la probabilidad de la recombinación no radiativa; por lo tanto, se produce una reducción en la intensidad. Este comportamiento es similar independientemente del valor de la longitud de onda de excitación utilizado. Además, un mecanismo de transferencia de energía por resonancia entre un par de iones Eu^{+3} puede clasificarse en dos tipos: interacción por intercambio e interacción multipolar. La eficacia de ambas interacciones depende de la distancia entre los iones; esta distancia crítica puede calcularse utilizando la fórmula sugerida por Blasse [18], la cual depende en gran medida de la distancia entre iones, como se muestra en la ecuación 23:

$$R_c = 2 \left[\frac{3V}{4\pi\chi_c N} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (23)$$

Donde R_c es la distancia crítica, V es el volumen de la celda unitaria, χ_c es la concentración crítica y N es el número de cationes del anfitrión en la celda unitaria. Para los fosforos de $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$, se tiene que $V = 312,111 \text{ \AA}^3$ y $N = 4$, respectivamente. En este contexto, para $\chi_c = 0,03$, $0,045$ y $0,06$, los valores de R_c se pueden calcular como $17.06 \text{ \AA}$, $14.90 \text{ \AA}$ y $13.54 \text{ \AA}$, respectivamente. Se observa una reducción de R_c en función de los valores de χ_c , debido a que el anfitrión sufre una saturación de iones Eu^{+3} , lo que acorta las distancias entre los iones.

De acuerdo con reportes previos [114, 109], los valores de R_c iguales o menores a $5 \text{ \AA}$ están relacionados con transferencia de energía no radiativa por interacción de intercambio, mientras que la interacción eléctrica multipolar ocurre a valores de R_c superiores, como sucede en el presente trabajo.

A partir de este análisis, es importante destacar dos ideas: por un lado, la transferencia de energía no radiativa preferente entre iones Eu^{+3} es de tipo interacción eléctrica multipolar, en particular **dipolo/dipolo**. Esto se puede encontrar en la literatura mediante modelos teóricos basados en la teoría de Dexter [109, 8], para fósforos de $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$, utilizando valores de R_c similares a los obtenidos en este trabajo.

Además, los valores de R_c calculados teóricamente para concentraciones de 3 y 4.5 % atómico sugieren que la intensidad luminiscente debería ser mayor para 4.5 % en comparación con 3 % . Sin embargo, la figura 35 muestra una tendencia ligeramente diferente. Este fenómeno puede atribuirse a las variaciones sutiles en las condiciones experimentales, tales como diferencias en el tiempo de tratamiento térmico, métodos de síntesis o absorción de humedad. No obstante, como se mencionó anteriormente, la mayor intensidad se alcanza a una concentración de 6 % , superando significativamente a otras concentraciones de Eu^{+3} .

En el espectro de excitación, se puede observar que varias longitudes de onda activan la emisión del Eu^{+3} en distintos grados, destacando los valores de 240, 350, 395 y 465 nm. Se puede deducir que se puede activar simultáneamente a la matriz y al ion Eu^{+3} con longitudes de onda desde 240 y 350 nm, mientras que las longitudes de onda de 395 y 465 nm activan principalmente la luminiscencia del Eu^{+3} . Por lo tanto, las excitaciones a 241 nm y 350 nm producirán una emisión combinada azul-roja, mientras que las de 395 y 465 nm generarán una emisión roja pura por causa de las emisiones de los iones Eu^{+3} .

Este comportamiento se observa claramente en los diagramas CIE 1931, que se muestran en las figuras 36,37, 38 y 39. Al analizar los espectros de excitación (para muestras dopadas y no dopadas con Eu^{+3}), es evidente que el diagrama CIE 1931 obtenido bajo excitación a 241 nm que se muestra en la figura 36, es adecuado para activar tanto la transición $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ del CaWO_4 como los niveles $^7F_0 \rightarrow ^5D_j$ del Eu^{+3} , logrando simultáneamente emisiones azul y roja, provenientes de las transiciones intrínsecas del WO_4^{2-} : $^3T_2 \rightarrow ^1A_1$ y del Eu^{+3} : $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, respectivamente. La emisión de luz de $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ se observa que inicia en la región azul y se desplaza hacia el rojo, en función de la concentración de Eu^{+3} . Cuando se utiliza una excitación en 350 nm (figura 37), se observa un comportamiento similar, sin embargo, se logra distinguir que se conserva un poco más en el rango del azul aun teniendo un aumento en la concentración, esto se puede deber a diferentes factores, como el no excitar con una longitud de onda específica que promueva la transición $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ del WO_4^{2-} o los niveles $^7F_0 \rightarrow ^5D_j$ del Eu^{+3} , provocando baja activación en las transiciones de la matriz y del ion Eu^{+3} .

$^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ del CaWO_4 , como los niveles $^7F_0 \rightarrow ^5D_j$ del Eu^{+3} , logrando simultáneamente emisiones azul y roja, provenientes de las transiciones intrínsecas del WO_4^{2-} : $^3T_2 \rightarrow ^1A_1$ y del Eu^{+3} $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, respectivamente. La emisión de luz de $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ se observa que inicia en la región azul y se desplaza hacia el rojo, en función de la concentración de Eu^{+3} . Cuando se utiliza una excitación en 350 nm (figura 37), se observa un comportamiento similar; sin embargo, se logra distinguir que se conserva un poco más en el rango del azul, aun teniendo un aumento en la concentración. Esto se puede deber a diferentes factores, como el no excitar con una longitud de onda específica que promueva la transición $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ del WO_4^{2-} o los niveles $^7F_0 \rightarrow ^5D_j$ del Eu^{+3} , provocando baja activación en las transiciones de la matriz y del ion Eu^{+3} .

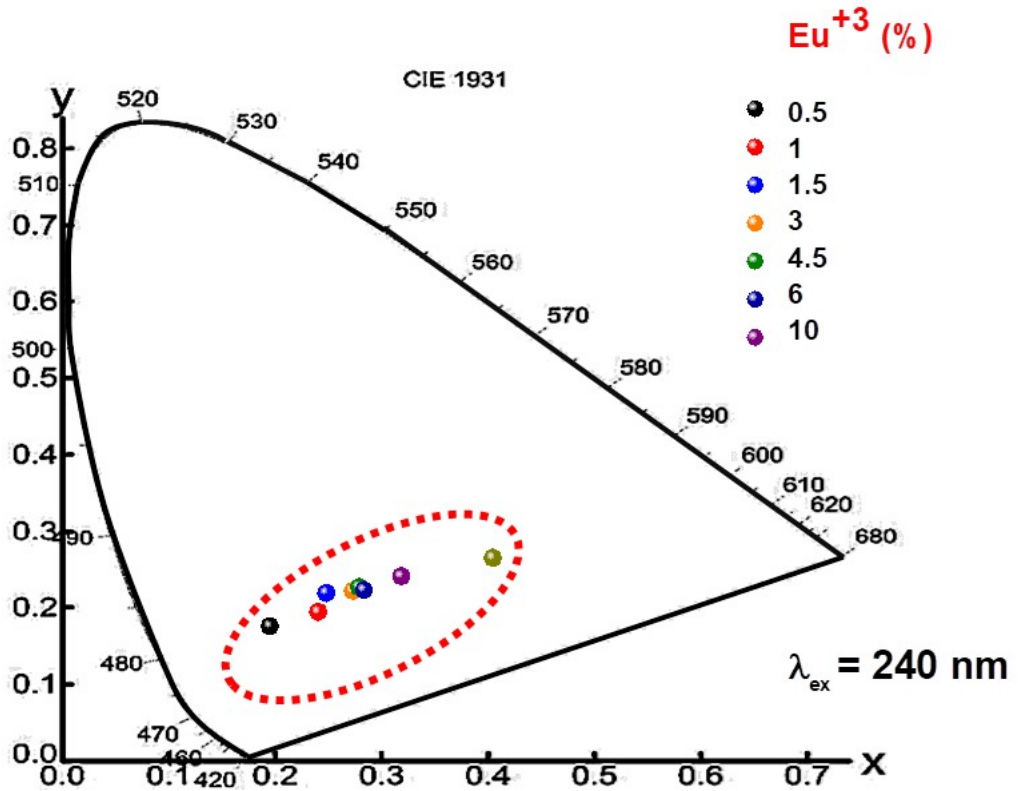


Figura 36: Diagrama CIE de $\text{CaWO}_4:\text{xEu}^{+3}$, sintetizados por rocío pirolítico, donde $x=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5, 6, 10\%$, obtenido del espectros de emisión centrado en $\lambda_{\text{ex}} = 240 \text{ nm}$.

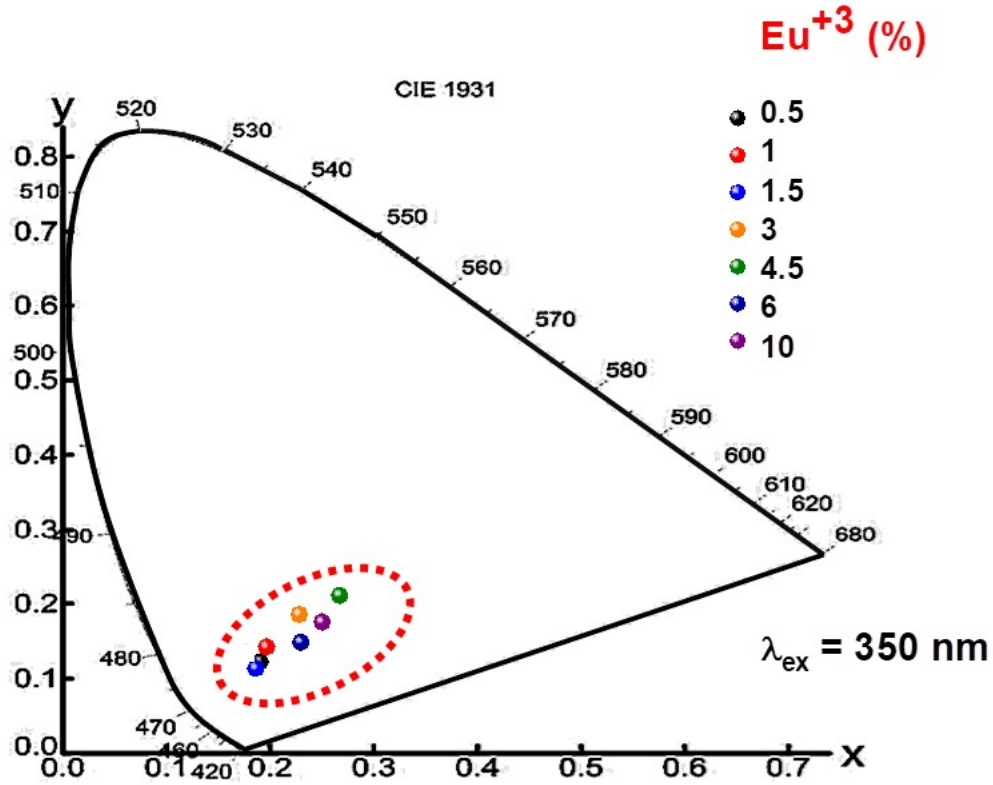


Figura 37: Diagrama CIE de $\text{CaWO}_4:\text{xEu}^{3+}$, sintetizados por rocío pirolítico, donde $x=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5, 6, 10\%$, obtenido del espectros de emisión centrado en $\lambda_{ex}=350 \text{ nm}$

Por otro lado, bajo excitación a 395 y 465 nm (Figuras 38 y 39), los niveles ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_j$ del Eu^{3+} se activan eficazmente, mientras que la transición ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ del WO_4^{2-} no se activa, ya que los valores de energía involucrados en estos procesos (aproximadamente 3.1 eV y 2.7 eV, respectivamente) son demasiado bajos para ser absorbidos por los complejos WO_4^{2-} no perturbados. Por lo tanto, la emisión roja domina en estos procesos.

Entre los valores de excitación de 395 y 465 nm, el primero se encuentra en la región violeta del espectro electromagnético, mientras que 465 nm está en la zona azul. El primero implica un valor de energía mayor que el segundo, lo cual podría ser útil para implementaciones fotocatalíticas [107], mientras que 465 nm puede utilizarse en aplicaciones de iluminación o pantallas [46].

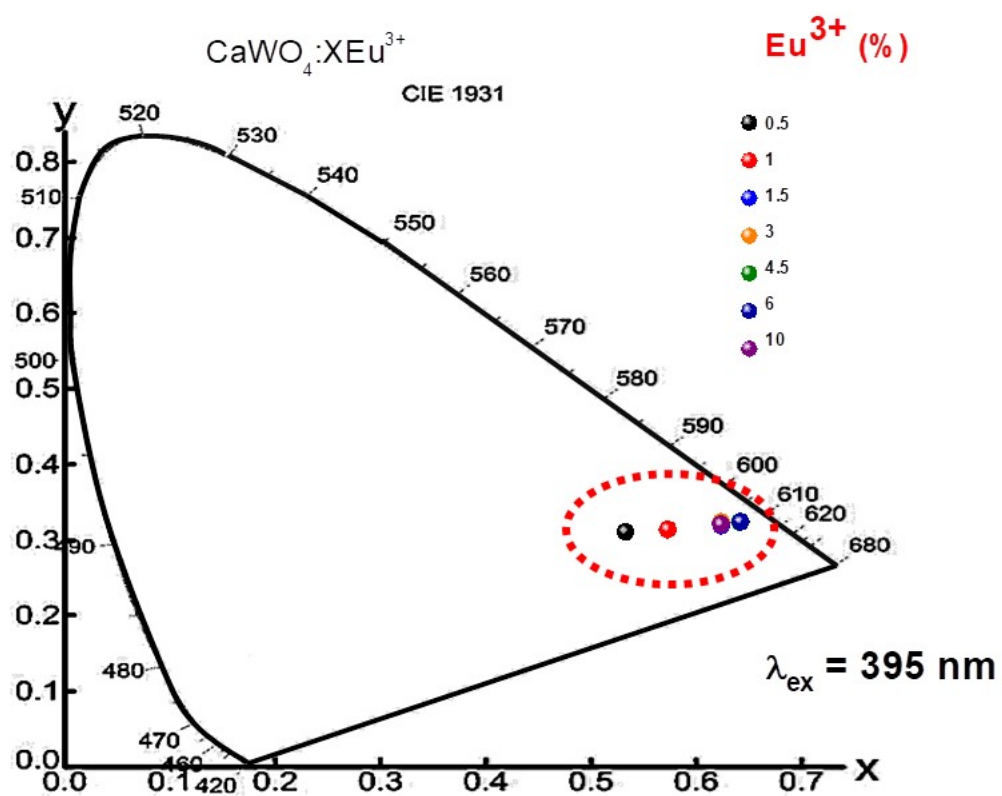


Figura 38: Diagrama CIE de CaWO₄:xEu³⁺, sintetizados por rocío pirolítico, donde x=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5, 6, 10 %, obtenido del espectros de emisión centrado en λ_{ex}=395 nm

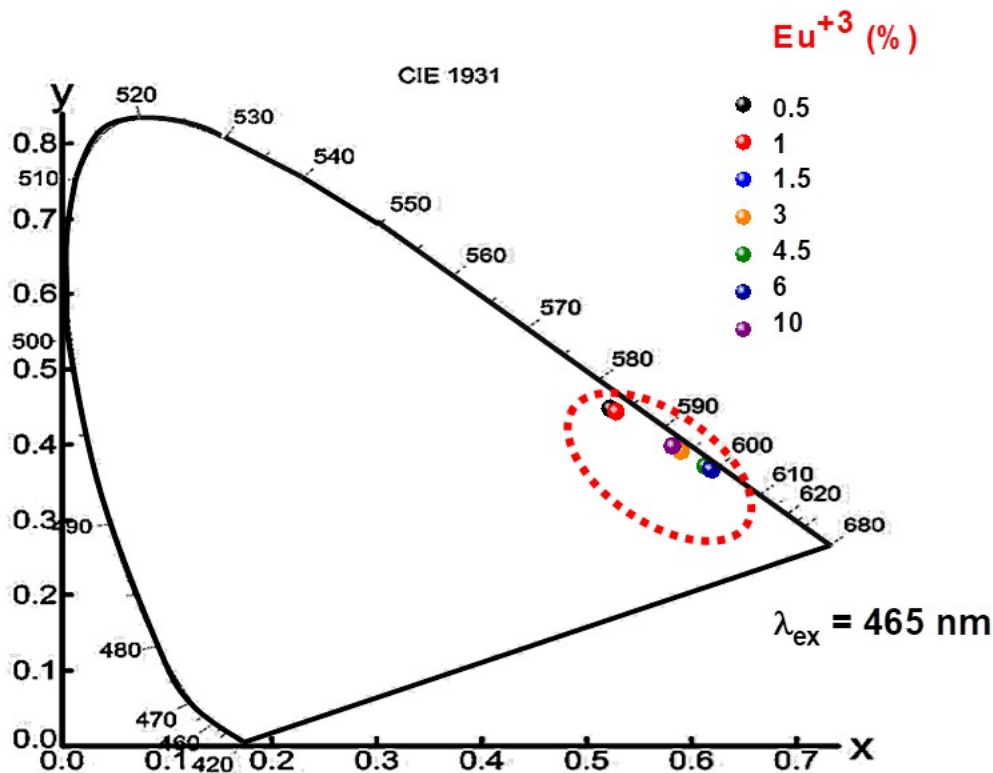


Figura 39: Diagrama CIE de $\text{CaWO}_4:\text{xEu}^{+3}$, sintetizados por rocío pirolítico, donde $x=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5, 6, 10\%$, obtenido del espectros de emisión centrado en $\lambda_{ex}=465\text{ nm}$

3.1.6. Luminiscencia en material híbrido de $\text{CaWO}_4:\text{xEu}^{+3}$ con un proceso de funcionalización con TTA (2- Thenoyltrifluo- roacetone)

La funcionalización de fósforos inorgánicos representa una estrategia clave para obtener materiales híbridos con propiedades luminiscentes mejoradas. Este proceso consiste en la incorporación controlada de componentes orgánicos a la matriz inorgánica mediante enlaces de coordinación, generando un sistema sinérgico que combina las ventajas de ambas familias de materiales.

En el campo de los materiales luminiscentes, este proceso adquiere especial relevancia al permitir el denominado efecto antena. Este fenómeno se manifiesta como un aumento cuantificable en la intensidad de emisión lumínica cuando se compara el fósforo antes y después del proceso de funcionalización.

Un material funcionalizado puede adquirir nuevas características, como una buena integración en entornos orgánicos (mejor adherencia en polímeros) [53], mejor resistencia a la humedad y posibles usos en aplicaciones biológicas.

Este proceso de funcionalización es muy utilizado en el área de la luminiscencia para lograr el efecto antena; el cual, consiste en lograr un aumento en la intensidad de emisión de luz al comparar el mismo fósforo antes y después del proceso de funcionalización.

Este proceso de funcionalización se realizó en las concentraciones de 0.5 %, 1 %, 1.5 %, 3 %, 4.5 %, 6 % y 10 %; se observó que en todos los casos se observó un aumento en la

intensidad de emisión, es decir, se reporta el efecto antena en los fósforos $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$.

Por ejemplo, la figura 40 muestra los espectros de excitación y emisión de la muestra de $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ dopadas al 6 % no funcionalizada y funcionalizada, se puede observar una mejoría notable de aproximadamente 3 veces entre las muestras no funcionalizadas y funcionalizadas; sin embargo, esta mejoría no se comporta de la misma forma en todas las concentraciones.

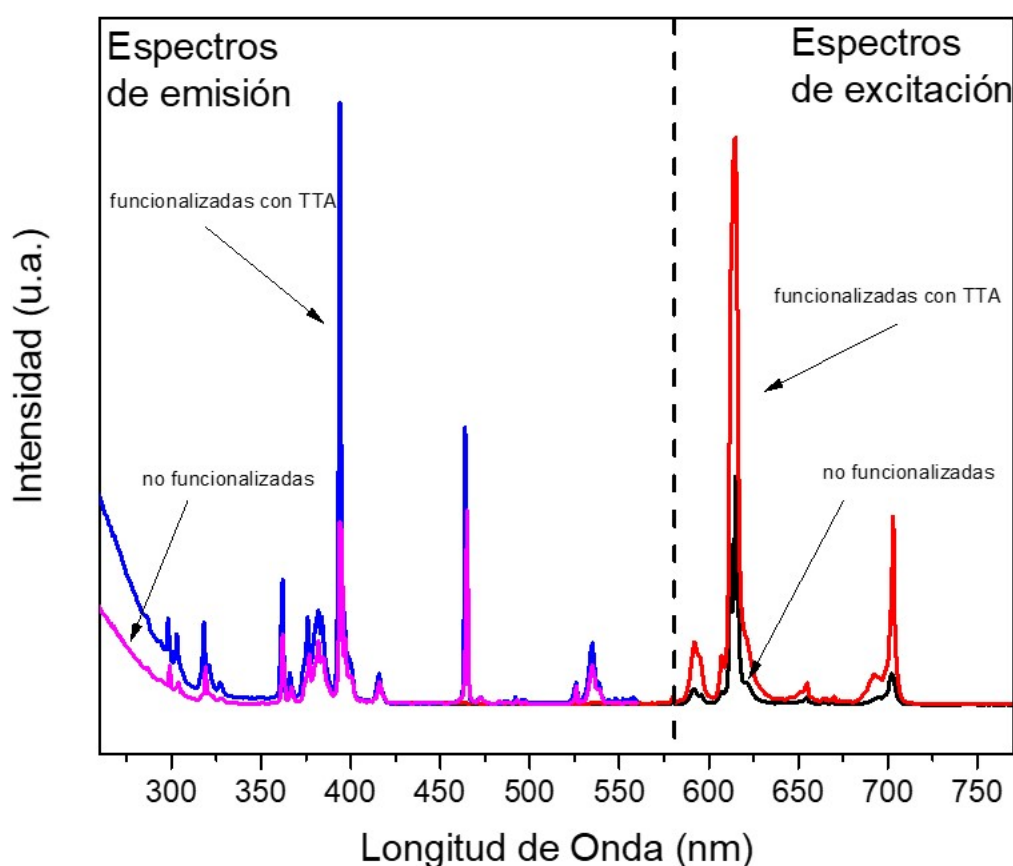


Figura 40: Espectros de excitación y emisión de muestras de $\text{CaWO}_4:6\%\text{Eu}^{+3}$ funcionalizadas con TTA

En la figura 41 se muestra una gráfica de barras donde se muestran las intensidades de emisión obtenidas a partir del área bajo la curva de los espectros de emisión excitados con una longitud de onda de 395 nm de las diferentes concentraciones, en un rango de 600 a 630 nm, donde se encuentra la transición ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_2$, que corresponde a la más intensa registrada del ion Eu^{+3} . En esta gráfica se puede observar que los porcentajes con mayor eficiencia en el efecto antena son los de 1 %, 6 % y 10 %, siendo la muestra sintetizada con 1 % de Eu^{+3} la más eficiente, ya que el proceso de funcionalización con TTA produce una mejora de aproximadamente 9 veces en comparación con las muestras no funcionalizadas.

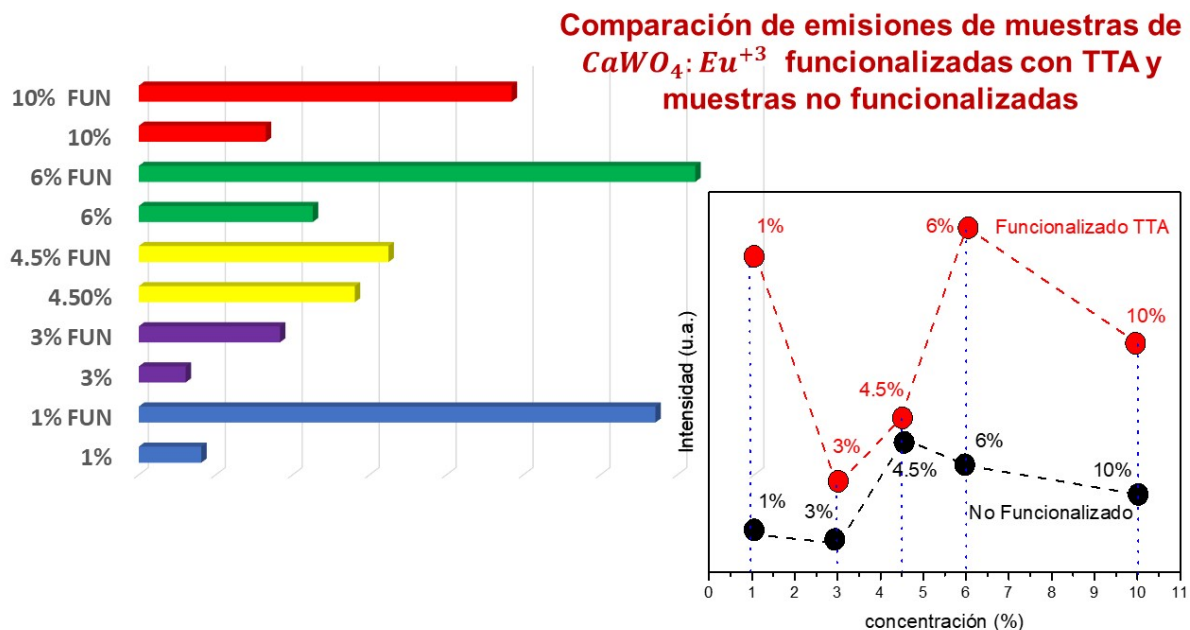


Figura 41: Mejora de PL como producto del proceso de funcionalización

Por otro lado, la mejora en la intensidad debido al proceso de funcionalización comúnmente obedece a un proceso de transferencia de energía desde las especies TTA hacia los iones Eu^{+3} ; sin embargo, en este caso, la transferencia de energía también podría involucrar complejos WO_4^{2-} no perturbados.

La Figura 42 presenta un esquema de la transferencia de energía, donde se observa que el Eu^{+3} tiene muchas posibilidades de ser excitado desde el estado fundamental $^7\text{F}_0$ hacia diferentes niveles excitados.

El primer mecanismo es producido por el propio Eu^{+3} , que puede absorber energía en distintas longitudes de onda; en la imagen, cuatro de ellas se ilustran con flechas moradas. Todas estas transiciones, ya sea por relajación no radiativa o conversión interna, descienden al nivel excitado $^5\text{D}_0$, desde donde ocurren cuatro posibles emisiones radiativas las cuales son $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, siendo la principal $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ que se encuentra con mayor intensidad en los espectros de emisión, encontrada en 615 nm, que produce la característica emisión roja Eu^{+3} .

El segundo mecanismo proviene del WO_4^{2-} : desde el estado fundamental $^1\text{A}_1$ hacia la transición $^1\text{T}_2$ centrada en 241 nm, seguida por una doble relajación hacia los niveles $^1\text{T}_1$ y $^3\text{T}_2$, y algunos procesos de transferencia de energía desde estos niveles hacia los niveles $^5\text{F}_J + ^5\text{I}_J$ y $^5\text{D}_4$, $^5\text{L}_6$ y $^5\text{D}_3$ del Eu^{+3} , respectivamente. Luego, por relajación no radiativa, descienden al nivel excitado $^5\text{D}_0$, produciendo emisiones $\text{Eu}^{+3}: ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J = 1, 2, 3, 4$.

Un tercer mecanismo es proporcionado por las especies TTA. En este caso, la radiación de excitación es absorbida por el TTA desde el estado fundamental S_0 hacia los estados excitados S_1 y S_2 , dependiendo de la longitud de onda de excitación empleada. El estado excitado S_2 y los niveles $^1\text{T}_1$ y $^1\text{T}_2$ del WO_4^{2-} están en proximidad energética, lo que permite una transferencia de energía por resonancia desde S_2 hacia $^1\text{T}_1$ y $^1\text{T}_2$ (o viceversa) bajo excitación UV a 240 nm, promoviendo el segundo mecanismo descrito anteriormente.

Sin embargo, el estado excitado S_2 puede seguir una vía de conversión interna y descender al estado excitado S_1 , donde, por un lado, es posible la transferencia de energía de S_1 hacia $^5\text{D}_3$ y $^5\text{D}_2$, o por otro lado, una relajación no radiativa hacia el estado excitado

T_1 , desde donde es probable otra transferencia de energía hacia el estado excitado 5D_2 del Eu^{+3} . El diagrama de energía del TTA marca dos emisiones radiativas desde $S_1 \rightarrow S_0$ y desde $T_1 \rightarrow S_0$, como se mencionó en informes previos [93]; sin embargo, en este caso, ambas no están presentes en los espectros de emisión del $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ funcionalizado con TTA. Esto podría deberse a que los procesos de transferencia de energía entre TTA y Eu^{+3} son altamente eficientes (la mejora entre muestras no funcionalizadas y funcionalizadas lo demuestran), o quizás la energía por resonancia entre TTA y WO_4^{2-} también es fuerte; a esto se suman las constantes pérdidas de energía debidas a procesos de relajación no radiativa (NRR) y conversión interna (IC).

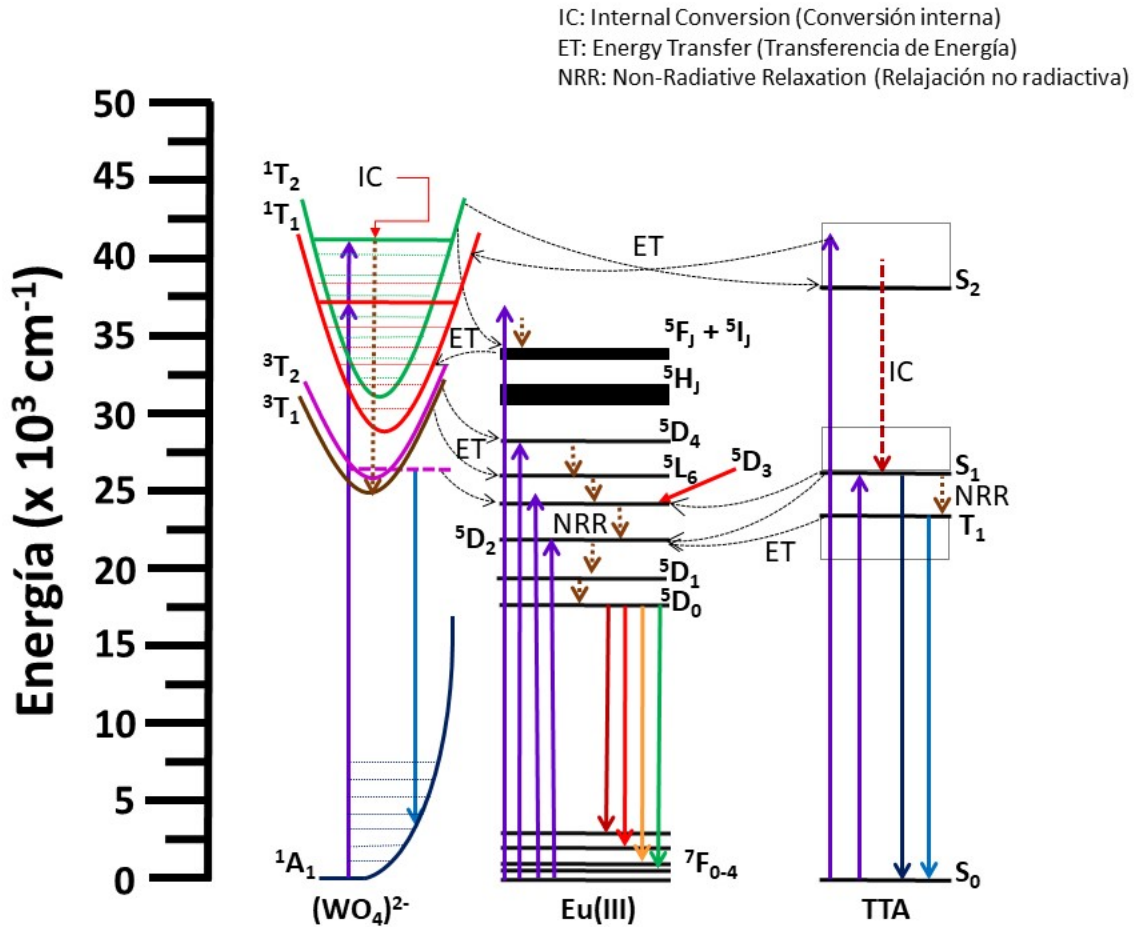


Figura 42: Modelo de transferencia de energía entre los iones Eu^{+3} , WO_4^{2-} y TTA. El diagrama de energía del WO_4^{2-} se obtuvo de los espectros de emisión y excitación de la Figura 33.

El diagrama de energía del TTA y Eu^{+3} se adquirieron en [93]

3.2. Propiedades físicas de los modelos de Pintura I, II y III

En este apartado se muestran las propiedades físicas de los tres modelos de pintura en superficies variadas que son cerámica, vidrio, madera, plástico y tela (mezclilla).

Cada material presenta propiedades únicas que influyen en la adherencia, tiempos de secado, durabilidad, rendimiento y apariencia final de la pintura. Por ejemplo, la cerámica es una superficie lisa y no porosa, lo que permite que la pintura se adhiera de manera uniforme; el vidrio, por su parte, es aún más liso y no absorbente, lo que puede dificultar

la adhesión de la pintura, pero una vez adherido puede contar con alta resistencia al agua. Estas diferencias permiten estudiar cómo se comporta la pintura polimérica en condiciones de, evaluando su versatilidad y adaptabilidad.

Por otro lado, la madera es un material poroso y orgánico que absorbe la pintura de manera distinta, lo que puede afectar su secado y textura final. A diferencia de la cerámica o el vidrio, la madera puede requerir capas adicionales para lograr una cobertura óptima. El plástico, aunque también liso, varía en su composición química, lo que influye en la adhesión de la pintura; algunos plásticos necesitan un tratamiento previo para evitar que la pintura se pele. Finalmente, la tela de mezclilla es un material flexible y texturizado, lo que plantea desafíos distintos, como la resistencia al lavado y la flexibilidad de la pintura.

3.2.1. Rendimiento

Recordemos que el rendimiento es la cantidad de pintura que se utiliza para recubrir una determinada superficie, en la Tabla 11 se muestra el rendimiento en m^2/l en las 5 diferentes superficies, ya mencionadas. Se puede notar que el modelo de barniz con mayor rendimiento en todas las superficies es el modelo III, con un rendimiento máximo de $12.1 \text{ m}^2/\text{l}$ en la madera y un rendimiento mas bajo en $6.175 \text{ m}^2/\text{l}$. El modelo con menor rendimiento es el modelo I, en el que se puede observar su mejor rendimiento en la madera con $8.233 \text{ m}^2/\text{l}$ y el menor rendimiento es en la superficie de la tela con $4.106 \text{ m}^2/\text{l}$.

	CERÁMICA	VIDRIO	MADERA	PLÁSTICO	TELA
MODELO I	6.512	4.940	8.233	5.721	4.106
MODELO II	5.269	3.952	6.233	4.610	3.293
MODELO III	9.760	7.410	12.110	8.645	6.175

Tabla 10: Rendimiento en m^2/l de los tres modelos de pintura aplicado sobre distintas superficies

Para realizar una comparación con las pinturas que se encuentran en el mercado, se tomaron como referencia tres modelos comerciales diferentes, que se observan en la Tabla

	pintura comercial I	Pintura Comercial II	Pintura Comercial III
Rendimiento	6	8	7

Tabla 11: Rendimiento en m^2/l de de pintura comerciales.
[25, 13, 80]

3.2.2. Densidad

La densidad es la propiedad física que relaciona la masa de un material por unidad de volumen, generalmente expresada en kilogramos por metro cúbico (kg/m^3) o gramos por centímetro cúbico (g/cm^3). Es una propiedad física que depende de la composición; en el caso de las pinturas, dependerá de las proporciones de fósforos, aglutinantes, solventes y aditivos.

Para calcular la densidad de los tres modelos de barniz se vertió el barniz en sustratos de vidrio, marca LAUKA, los cuales miden $26 \text{ mm} \times 76 \text{ mm}$ y se pesaba el recipiente que contiene el barniz antes y después de que se pintaba el sustrato y se tomó en cuenta el área del sustrato con una suposición de un diámetro de la película de 0.1 mm .

Este proceso se realizó tres veces para cada pintura, como se observa en la tabla 12, donde se tienen los pesos y el promedio de los mismos.

Tabla 12: Resultados experimentales de masa para diferentes modelos

Modelo	Prueba 1 (g)	Prueba 2 (g)	Prueba 3 (g)	Promedio (g)
MODELO I	0,286	0,293	0,314	0,298
MODELO II	0,389	0,412	0,446	0,416
MODELO III	0,312	0,372	0,353	0,346

Una vez obtenido el promedio, se calculó la densidad experimental para los modelos de pintura I, II y III, como se muestra en la tabla 13, la densidad que se obtuvo para el modelo I es de 1510.99 Kg/m³, para el modelo II es de 2109.13 Kg/m³ y para el modelo III es de 1754.65 Kg/m³.

Tabla 13: Densidades obtenidas para los modelos I, II y III

Modelo	Peso Promedio (kg)	Volumen (m ³)	Densidad (Kg/m ³)
MODELO I	$2,9 \times 10^{-4}$	$1,97 \times 10^{-7}$	1510
MODELO II	$4,1 \times 10^{-4}$	$1,97 \times 10^{-7}$	2109
MODELO III	$3,4 \times 10^{-4}$	$1,97 \times 10^{-7}$	1754

Para la densidad también se revisaron referencias de las pinturas comerciales I,II y III, que se observan en la Tabla 14, donde se puede notar que las densidades de las pinturas comerciales se encuentran entre 1250 Kg/m³ y 1800 Kg/m³ y las pinturas de los modelos I, II y III se encuentran entre 1100 Kg/m³ y 1500 Kg/m³, que corresponden al rango de las pinturas comerciales.

Tabla 14: Tabla comparativa de densidades de pinturas comerciales [25, 13, 80]

Modelo	Tipo de Pintura	Densidad (Kg/m ³)
Pintura comercial I	Pintura acrílica	1450–1800
Pintura comercial II	Pintura acrílica	1160–1400
Pintura comercial III	Pintura acrílica	1250–1470

3.2.3. Viscosidad

La viscosidad es una propiedad física de los líquidos y gases que se encarga de medir la resistencia al flujo del mismo. En el caso de las pinturas, la viscosidad es clave para saber si se tendrá una fácil aplicación en el sustrato, si se podrá controlar el escurrimiento y el espesor de la película; de esto depende una aplicación eficiente y un buen rendimiento.

Sustancia	Viscosidad (cP)	Flujo
Agua	0.89	Muy fluida
Aceite de mesa	65–100	10 veces más viscoso que el agua
Miel	2000–10000	1000 veces más viscoso que el agua

Tabla 15: Viscosidades reportadas del agua, el aceite y la miel [106]

Para calcular la viscosidad de los tres modelos de barniz se optó por estimar los tiempos de vaciado de cada modelo de pintura, a partir de la ley de Hagen-Poiseuille modificada [75], la cual toma en cuenta las densidades del líquido (tabla 13) y permite aproximar el tiempo de vaciado; este modelo se expresa en la ecuación 24:

$$t \approx \frac{V}{\left(\frac{\pi d^4 \rho g h}{128 \eta L}\right)} \quad (24)$$

Donde:

- t : Tiempo de vaciado (s).
- V : Volumen del líquido (1 L = 0,001 m³).
- d : Diámetro del orificio (1 cm = 0,01 m).
- ρ : Densidad del líquido (kg m⁻³).
- g : Aceleración gravitacional (9,81 m s⁻²).
- h : Altura inicial del líquido (asumamos 20 cm = 0,2 m para 1 L en un recipiente cilíndrico).
- η : Viscosidad dinámica (Pa s).
- L : Longitud del “tubo” (asumimos orificio delgado, $L \approx 0,01$ m).

Utilizando la ecuación 24, se sustituyen los valores de densidad de cada modelo de la tabla y se obtienen los resultados de tiempos de vaciado y de las viscosidades que se muestran en la tabla 16 y se toma como dato de la viscosidad un valor típico para las pinturas acrílicas, el cual es de 1500 cP. Al sustituir los datos, obtenemos la tabla 17 que nos muestra los tiempos obtenidos para cada modelo y las viscosidades obtenidas al comparar los tiempos y

Modelo	Tiempo (min)	Densidad (kg/m ³)	Viscosidad (Pa·s)
I	3.44	1510	1.51
II	2.46	2109	2.11
III	2.96	1754	1.75

Tabla 16: Datos de tiempo, densidad y viscosidad por modelo

Fluido	Viscosidad (Pa·s)	Viscosidad (cP)	Densidad (kg/m ³)	Tiempo Vaciado 1L
Agua	0.001	1	1000	2 seg
Aceite comestible	0.09-0.1	90-100	920	1.5 min
Modelo I	1.51	1510	1510.9	3.44 min
Modelo II	2.11	2110	2109.1	2.46 min
Modelo III	1.75	1750	1754.6	2.96 min
P. acrílica	1.2-1.5	1200-1500	1200-1400	~3 min
Miel	2-10	2000-10000	1400	5-6 horas

Tabla 17: Comparación de viscosidades conocidas con las obtenidas de los modelos I, II y III

En la Tabla 18 se observan las viscosidades en Pa·s reportadas de los tres modelos de pinturas comerciales y se puede observar que se encuentran en viscosidades muy parecidas a los modelos de pintura I, II y III.

Tabla 18: Tabla comparativa de viscosidades de pinturas comerciales [25, 13, 80]

Marca	Tipo de Pintura	Viscosidad (Pa·s)
Pintura comercial I	Pintura Acrílica	1.7
Pintura comercial II	Pintura Acrílica	1.5
Pintura comercial III	Pintura Acrílica	2.1

3.2.4. Adherencia

La adherencia es la capacidad que tiene la pintura de mantenerse unida a determinadas superficies; en este punto se encontró que los modelos de pinturas en los que trabajamos se adhieren en la mayoría de las 5 superficies seleccionadas, las cuales son cerámica, vidrio, madera, plástico y tela.

En la tabla 19 se muestran 5 superficies en las que colocho la pintura, y a primera vista, después del secado se observó que existe adherencia de los modelos II y III en las 5 superficies, sin embargo, el modelo I solo se adhiere a la cerámica y la madera. Al momento de aplicarse la pintura, se puede observar que el modelo I se desprende por completo, formando como una tela de plástico o grumos al momento del secado.

	CERÁMICA	VIDRIO	MADERA	PLÁSTICO	TELA
MODELO I	SI	NO	SI	NO	NO
MODELO II	SI	SI	SI	SI	SI
MODELO III	SI	SI	SI	SI	SI

Tabla 19: Adherencia a simple vista de los tres modelos de pintura aplicado sobre distintas superficies

Recordemos que la adhesión puede ser **adhesión del sustrato** la cual es la capacidad del recubrimiento para adherirse al sustrato, o bien, **adhesión entre capas**, que no es más que la capacidad de adhesión entre múltiples capas en el sistema.

En este trabajo solo se muestran resultados de la adhesión del sustrato, los cuales se obtienen a partir del método corte de trama cruzada, donde se le hacen cortes paralelos y perpendiculares a la pintura seca de aproximadamente 2 mm formando una forma de reja y posteriormente se coloca una cinta adhesiva sobre la parte de la pintura que tenía los cortes, se presiona bien, se retira rápidamente y se observa cuánta pintura se desprende de la superficie.

La tabla 20 muestra la adherencia que se tiene para los modelos de pintura I, II y III en las diferentes superficies, basándose en los grados de arranque de la Norma ASTM que se muestran en la figura 16, donde recordemos que la clase 5B de la ASTM ilustra que no hay desprendimiento de la película, la clase 4B y 3B representan un desprendimiento de entre el 10 % al 20 %, las clases 2B-4B representan diferentes grados de adherencia entre las clases 1B y 5B y las clases 1B y 0B de la ASTM ilustran entre el 35 % y el 65 % por ciento de la película eliminada, lo que representa la adhesión más pobre.

Modelo	Cerámica	Vidrio	Madera	Plástico	Tela
I	4B	*	4B	*	*
II	4B	5B	4B	4B	5B
III	5B	5B	4B	4B	5B

Tabla 20: Evaluación de adhesión de los modelos de pintura sobre las diferentes superficies

En la tabla 20 indica que las pinturas de modelo II y III tienen una muy buena adherencia a las 5 superficies y se observa que no existe una buena adhesión en cuanto al modelo de pintura I.

3.3. Incorporación de diferentes fósforos comerciales y fósforos fabricados en el laboratorio

En este apartado se analiza el comportamiento de los fósforos luminiscentes al ser incorporados en los modelos de pintura I, II y III; estos materiales luminiscentes se pueden dividir en tres secciones. Los primeros fósforos en incorporarse son **CaWO₄:6 %Eu⁺** y **CaWO₄:6 %Eu⁺ funcionalizado** con TTA (2-trifluoroacetona), los cuales se caracterizaron en este trabajo. Posteriormente se incorporan los fósforos proporcionados por el grupo de trabajo de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la BUAP, los cuales son el vanadato de cesio (**CsVO₃**), el óxido de gadolinio dopado con terbio al 0.25 % (**Gd₂O₃:0.25 %Tb⁺**) y un último fósforo que es el wolframato de calcio dopado con terbio al 1 % (**CaWO₄:1 %Tb⁺**).

Por último se muestran los resultados de la incorporación de fósforos comerciales orgánicos e inorgánicos a los modelos de pintura I, II y III, los cuales son el aluminato de estroncio (**SrAlO₄**), este fósforo se puede adquirir fácilmente y es fabricado por la empresa de POLIFORMAS PLASTICAS S.A de C.V., también se incorporan tres fósforos fluorescentes orgánicos fabricados por la compañía DayGLO, que es una de las compañías con mayor fabricación de fósforos fluorescentes de luz diurna, donde se tomaron tres fósforos que llevan por nombre **ZQ 11** que corresponde al color Rojo Aurora, **ZQ 13** que corresponde al color Cohete Rojo y **ZQ 18** que nos da una señal Verde.

Para saber la cantidad de fósforo que se tiene que incorporar en las pinturas, se utilizó la relación de proporción en peso, o también conocida como la relación que se tiene entre el volumen y el fósforo (PVP) al momento de la formación de una pintura [66], el cual nos dice que en una pintura a base de solventes se debe colocar entre el 10 % y el 20 % del

fósforo para pinturas opacas y con mucha intensidad de color y para pinturas transparentes se pueden utilizar entre el 3 % y el 10 % en gramos con respecto a los solventes, ya que al utilizar más fósforo la pintura se puede volver quebradiza, pierde adherencia y puede ser difícil de aplicar.

Como nuestras pinturas se desea que sean transparentes o semitransparentes, se utilizaron 0.5 gramos de fósforo, que corresponden a un 6.03 % de fósforo en el modelo de pintura I, 3.62 % de fósforo en el modelo de pintura II y de 4.46 % de fósforo en el modelo de pintura III.

En la figura 43 se muestran las fotografías de las pinturas elaboradas con el fósforo de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$, cuando están adheridas en la superficie de cerámica, vidrio y madera.

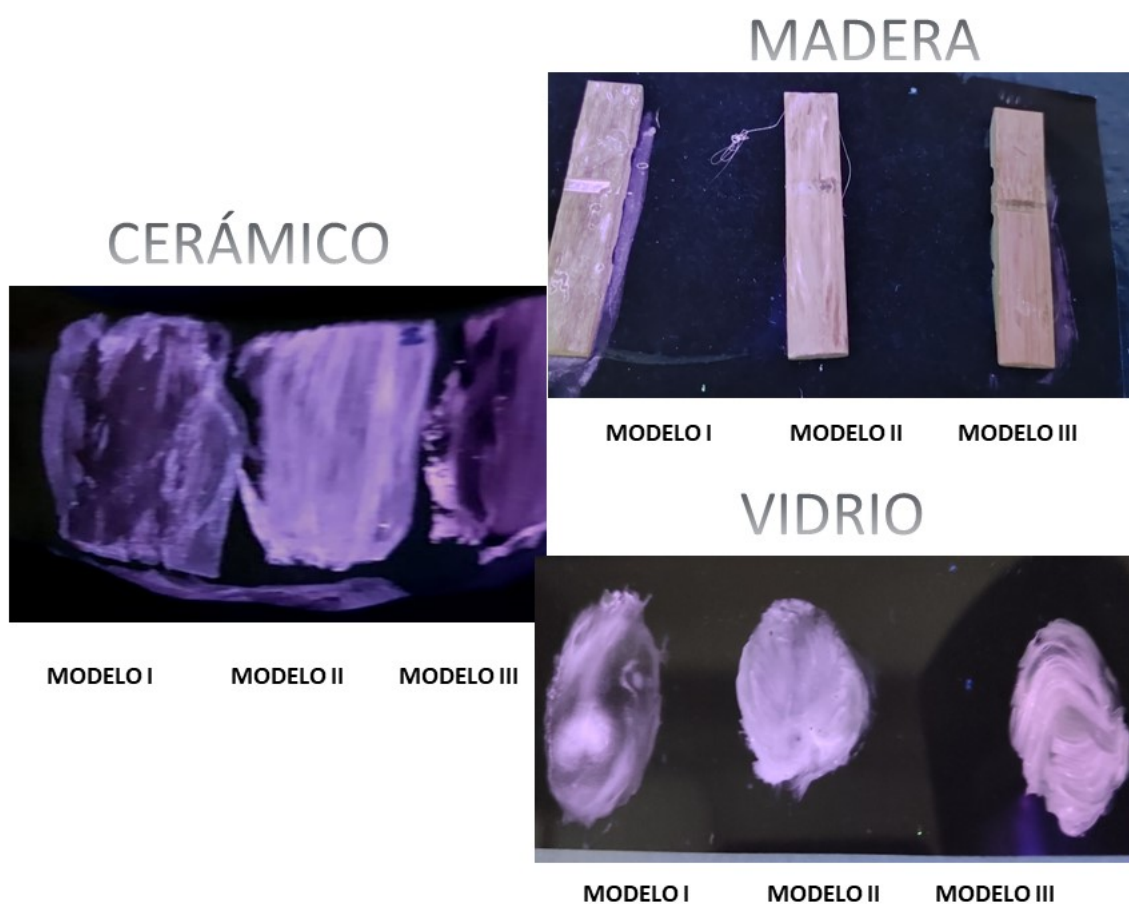
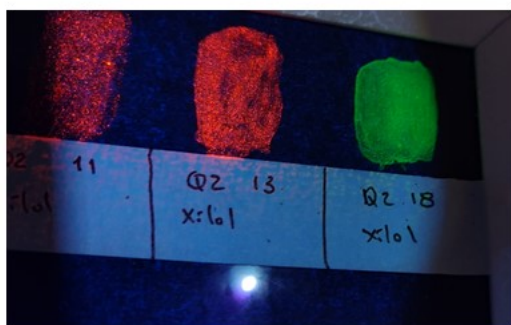


Figura 43: Incorporación de las pinturas de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ de los tres modelos de pintura en las diferentes superficies

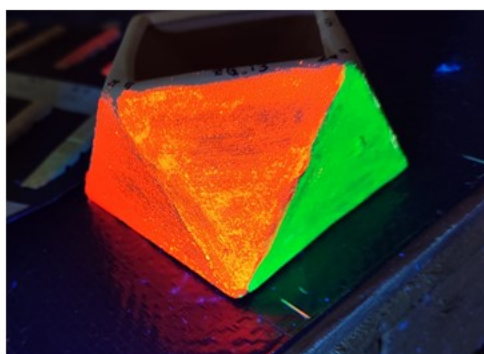
También se muestran unas fotografías de los fósforos orgánicos comerciales ZQ 11, ZQ 13 y ZQ 18 adheridos a superficies de vidrio, cerámica, plástico y madera.



VIDRIO



PLASTICO



CERÁMICO



MADERA

Figura 44: Incorporación de las pinturas comerciales (QZ 11, QZ13 y QZ18) en superficies de vidrio, cerámica, plástico y madera.

3.3.1. Comparación de los fósforos de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ y $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ funcionalizado con TTA cuando ya están incorporados a los modelos de pintura I, II y III.

Recordemos que ya se realizó un análisis respecto a los fósforos de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ y $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ funcionalizado, donde se observa un aumento en la luminiscencia debido al efecto antena. Sin embargo, en esta sección se analizan las diferencias en el comportamiento de los fósforos, antes de incorporarse en la pintura, una vez incorporado en la pintura y cuando se aplican en una superficie.

En la Figura 45 se observan las características físicas de los fósforos $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ y $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ funcionalizado, antes de incorporarse a las pinturas, una vez incorporados a la pintura y su comportamiento al ser colocados en la superficie de un sustrato, el cual es un sustrato de vidrio marca LAUKA con 76 mm de largo y 26 mm de ancho. En la figura 45 se puede destacar que las propiedades del fósforo funcionalizado sí tienen mejoría con respecto al fósforo que no está funcionalizado, ya que al incorporarlo en la pintura se observa un aumento significativo en el tiempo de sedimentación, una mejor distribución y una disminución en el tiempo de redistribución.

Por otro lado el modelo de pintura I parece no tener una buena distribución al momento de la incorporación de los fósforos, ya que presentan formaciones de agregados irreversibles, es decir, se forman cúmulos del fósforo que presentan dificultad de redisolución. Por lo

que no se pudo incorporar de forma exitosa en el sustrato.

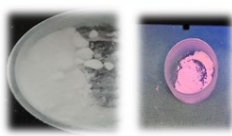
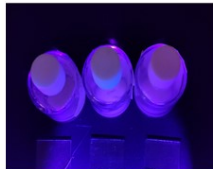
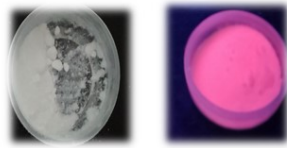
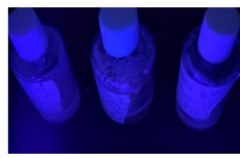
		Wolframato de calcio dopado con Europio al 6%		CaWO ₄ : 6% Eu ⁺³																						
	Polvo	Polvo blanco de textura fina obtenido mediante la síntesis de rocío pirolítico, se observa una emisión en 615 nm que corresponde al color rojo cuando es excitación con 395 nm																								
	Pintura	<table><thead><tr><th></th><th>Homogeneidad</th><th>Fases</th><th>Tiempo de sedimentación</th><th>Tiempo de redispersión</th></tr></thead><tbody><tr><td>Modelo I</td><td>Formación de cúmulos irreversibles</td><td>2</td><td>33±3 min</td><td>-----</td></tr><tr><td>Modelo II</td><td>Distribución uniforme</td><td>2</td><td>30±3 min</td><td>10 min</td></tr><tr><td>Modelo III</td><td>Distribución uniforme</td><td>2</td><td>28±3 min</td><td>3 min</td></tr></tbody></table>						Homogeneidad	Fases	Tiempo de sedimentación	Tiempo de redispersión	Modelo I	Formación de cúmulos irreversibles	2	33±3 min	-----	Modelo II	Distribución uniforme	2	30±3 min	10 min	Modelo III	Distribución uniforme	2	28±3 min	3 min
	Homogeneidad	Fases	Tiempo de sedimentación	Tiempo de redispersión																						
Modelo I	Formación de cúmulos irreversibles	2	33±3 min	-----																						
Modelo II	Distribución uniforme	2	30±3 min	10 min																						
Modelo III	Distribución uniforme	2	28±3 min	3 min																						
	En sustrato	<table><thead><tr><th></th><th>Homogeneidad</th><th>Adherencia</th><th>Tiempo de secado</th></tr></thead><tbody><tr><td>Modelo I</td><td>Formación de cúmulos irreversibles</td><td>NO</td><td>20±3 min</td></tr><tr><td>Modelo II</td><td>Distribución uniforme</td><td>SI</td><td>7±3 min</td></tr><tr><td>Modelo III</td><td>Distribución uniforme</td><td>SI</td><td>14±3 min</td></tr></tbody></table>						Homogeneidad	Adherencia	Tiempo de secado	Modelo I	Formación de cúmulos irreversibles	NO	20±3 min	Modelo II	Distribución uniforme	SI	7±3 min	Modelo III	Distribución uniforme	SI	14±3 min				
	Homogeneidad	Adherencia	Tiempo de secado																							
Modelo I	Formación de cúmulos irreversibles	NO	20±3 min																							
Modelo II	Distribución uniforme	SI	7±3 min																							
Modelo III	Distribución uniforme	SI	14±3 min																							
		Wolframato de calcio dopado con Europio al 6% funcionalizado TTA		CaWO ₄ : 6% Eu ⁺³ Funcionalizado TTA																						
	Polvo	Polvo blanco de textura porosa obtenido mediante la síntesis de rocío pirolítico, se observa una emisión en 615 nm que corresponde al color rojo cuando es excitación con 395 nm																								
	Pintura	<table><thead><tr><th></th><th>Homogeneidad</th><th>Fases</th><th>Tiempo de sedimentación</th><th>Tiempo de redispersión</th></tr></thead><tbody><tr><td>Modelo I</td><td>Formación de cúmulos irreversibles</td><td>2</td><td>43±3 min</td><td>-----</td></tr><tr><td>Modelo II</td><td>Distribución muy uniforme</td><td>2</td><td>48±3 min</td><td>8 min</td></tr><tr><td>Modelo III</td><td>Distribución muy uniforme</td><td>2</td><td>45±3 min</td><td>2 min</td></tr></tbody></table>						Homogeneidad	Fases	Tiempo de sedimentación	Tiempo de redispersión	Modelo I	Formación de cúmulos irreversibles	2	43±3 min	-----	Modelo II	Distribución muy uniforme	2	48±3 min	8 min	Modelo III	Distribución muy uniforme	2	45±3 min	2 min
	Homogeneidad	Fases	Tiempo de sedimentación	Tiempo de redispersión																						
Modelo I	Formación de cúmulos irreversibles	2	43±3 min	-----																						
Modelo II	Distribución muy uniforme	2	48±3 min	8 min																						
Modelo III	Distribución muy uniforme	2	45±3 min	2 min																						
	En sustrato	<table><thead><tr><th></th><th>Homogeneidad</th><th>Adherencia</th><th>Tiempo de secado</th></tr></thead><tbody><tr><td>Modelo I</td><td>Formación de cúmulos irreversibles</td><td>NO</td><td>22±3 min</td></tr><tr><td>Modelo II</td><td>Distribución muy uniforme</td><td>SI</td><td>10±3 min</td></tr><tr><td>Modelo III</td><td>Distribución muy uniforme</td><td>SI</td><td>17±3 min</td></tr></tbody></table>						Homogeneidad	Adherencia	Tiempo de secado	Modelo I	Formación de cúmulos irreversibles	NO	22±3 min	Modelo II	Distribución muy uniforme	SI	10±3 min	Modelo III	Distribución muy uniforme	SI	17±3 min				
	Homogeneidad	Adherencia	Tiempo de secado																							
Modelo I	Formación de cúmulos irreversibles	NO	22±3 min																							
Modelo II	Distribución muy uniforme	SI	10±3 min																							
Modelo III	Distribución muy uniforme	SI	17±3 min																							

Figura 45: características del fósforo de $\text{CaWO}_4: 6\% \text{Eu}^{+3}$ y $\text{CaWO}_4: 6\% \text{Eu}^{+3}$ funcionalizado en forma de polvo, incorporado en las pinturas y aplicación de las pinturas en sustratos de vidrio

Al no poder incorporarse el modelo de pintura I, no se pudieron realizar las mediciones de emisión y excitación para este modelo. Sin embargo, para los modelos de pintura II y III sí se miden los espectros de excitación y emisión de los fósforos al estar incorporados en la pintura.

La Figura 46 muestra una comparación de los espectros de excitación y emisión del fósforo $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ antes y después de ser incorporado a las pinturas.

La Figura 46a), muestra los espectros de excitación y emisión de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ que están incorporados en los modelos de pintura II y III, en los espectros de excitación se observa un pico máximo de intensidad a 241 nm, que corresponde a la excitación de transición de WO_4^{2-} , que pertenece a la matriz del fósforo, en el espectro de emisión se distingue la transición más intensa se encuentra en 616 nm que corresponde a la transición 5D_0 a 7F_2 del ion Eu^{+3} la Figura 46b) muestra los espectros de excitación y emisión del fósforo $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$, donde se observa que el material fósforo se puede excitar desde 241 hasta 251 nm, y esta excitación corresponde a la de la matriz (CaWO_4), y también se puede excitar al ion Eu^{3+} en 319, 362, 382, 395, 465 y 535 nm.

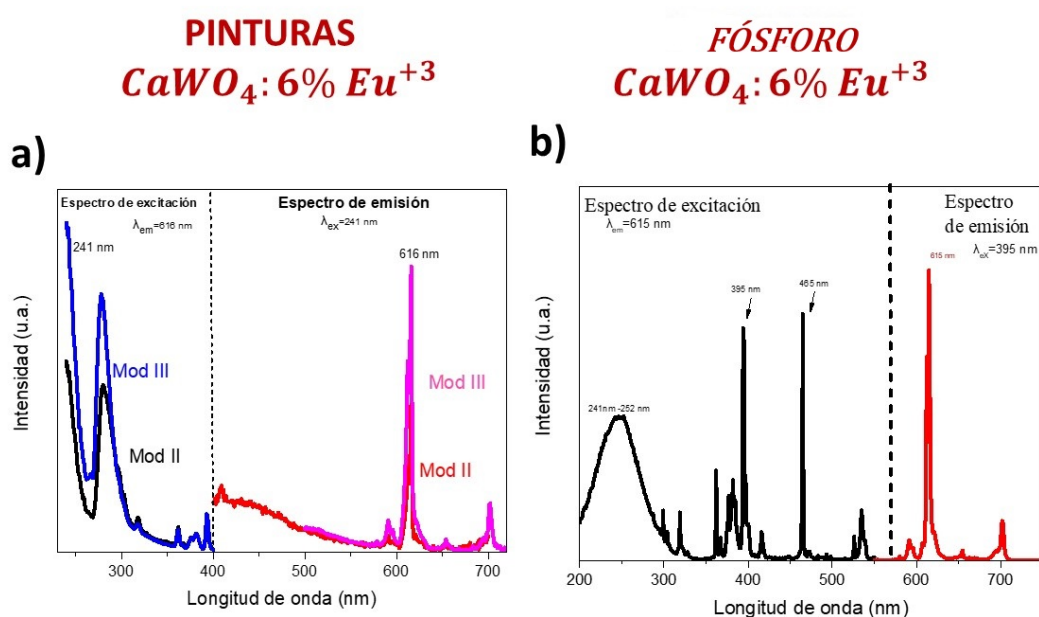


Figura 46: Imágenes de a) Espectros de emisión y excitación de los modelos de pintura II y III de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ (Wolframato de calcio dopado con europio) y los espectros de excitación y emisión de los fósforos $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$

En la Figura 48b) se muestran los espectros de emisión y excitación del fósforo $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ funcionalizado, donde se observa que emite en 615 nm al ser excitado con longitudes de onda de 241 nm, al igual que en el $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ sin funcionalizar, esta longitud de onda corresponde a la excitación de la matriz. que posteriormente le transfiere la energía al ion Eu^{+3} para lograr una emisión en 615 nm.

COMPARACIÓN DE PINTURAS y FÓSFORO $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$

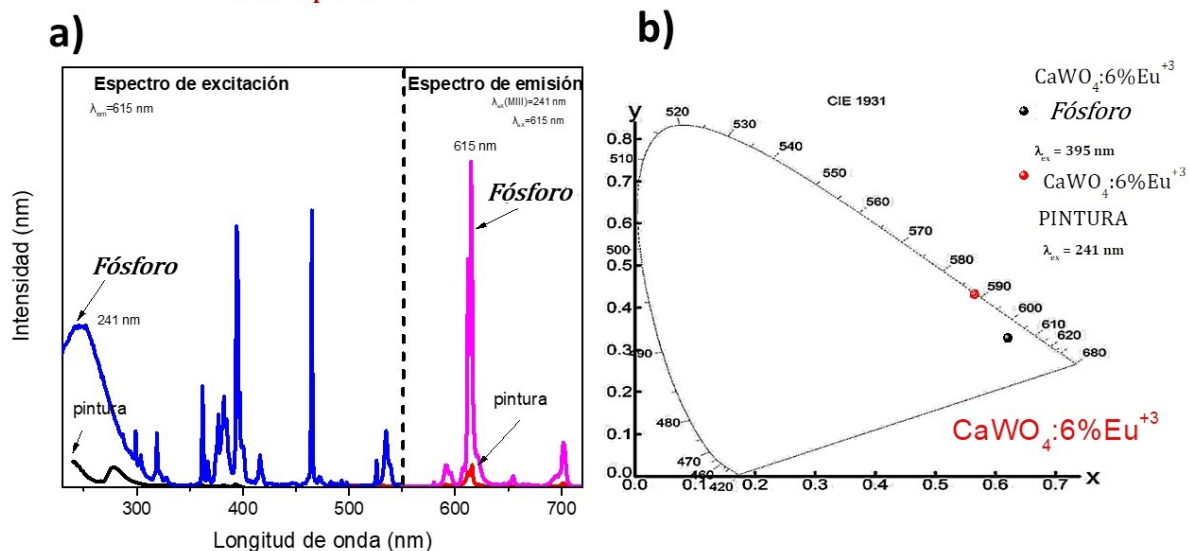


Figura 47: a) Espectros de emisión y excitación del modelo de pintura III de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ en comparación con los del fósforo, b) Diagrama CIE del fósforo y la pintura de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$

Tomando en cuenta que no se pudieron medir los espectros de excitación y emisión de los tres modelos de pintura y que hasta el momento el modelo de pintura III es el modelo que ha mostrado ser el modelo con mejores características, se toma en cuenta este modelo para la comparación del espectros de excitación y emisión con el fósforo de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ en polvo y en pintura y su localización en el diagrama CIE 1931.

En la figura 47 a) se comparan los espectros de excitación y emisión del modelo III de pintura y el fósforo $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$, en donde se puede observar que las transiciones de la pintura corresponden a las transiciones que se encuentran en el fósforo de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$; la diferencia es que el fósforo se puede excitar en todas las longitudes de onda que corresponden a la matriz y al ion Eu^{+3} , las cuales son 241 nm, 319 nm, 362 nm, 382 nm, 395 nm, 465 nm y 538 nm, y cuando el fósforo ya se encuentra incorporado en la pintura se debe tomar en cuenta que existe una interferencia con respecto a la emisión fluorescente de los polímeros que se encuentran en la pintura, la cual se observa en un rango de excitación de 300 nm a 400 nm, por lo que las longitudes de onda de excitación más adecuadas para la pintura deben de encontrarse en menos de 300 nm o arriba de 400 nm. Por lo que las longitudes de onda mas adecuadas son la de 241 nm, con la que se excita a la matriz, o la de 465 nm que corresponde a la excitación del Eu^{+3} , en estos espectros se midió con una excitación de 241 nm y se logra observar la emisión del ion Eu^{3+} en 616 nm.

La Figura 47 b) muestra un diagrama CIE 1931 del fósforo en polvo de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ y del modelo III de pintura de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$. El fósforo se observa en un tono rojo-anaranjado, con coordenadas $X=0.623$ y $Y=0.329$; en la pintura se observa un desplazamiento hacia el verde con coordenadas $X=0.566$ y $Y=0.432$, logrando una tonalidad en el rojo.

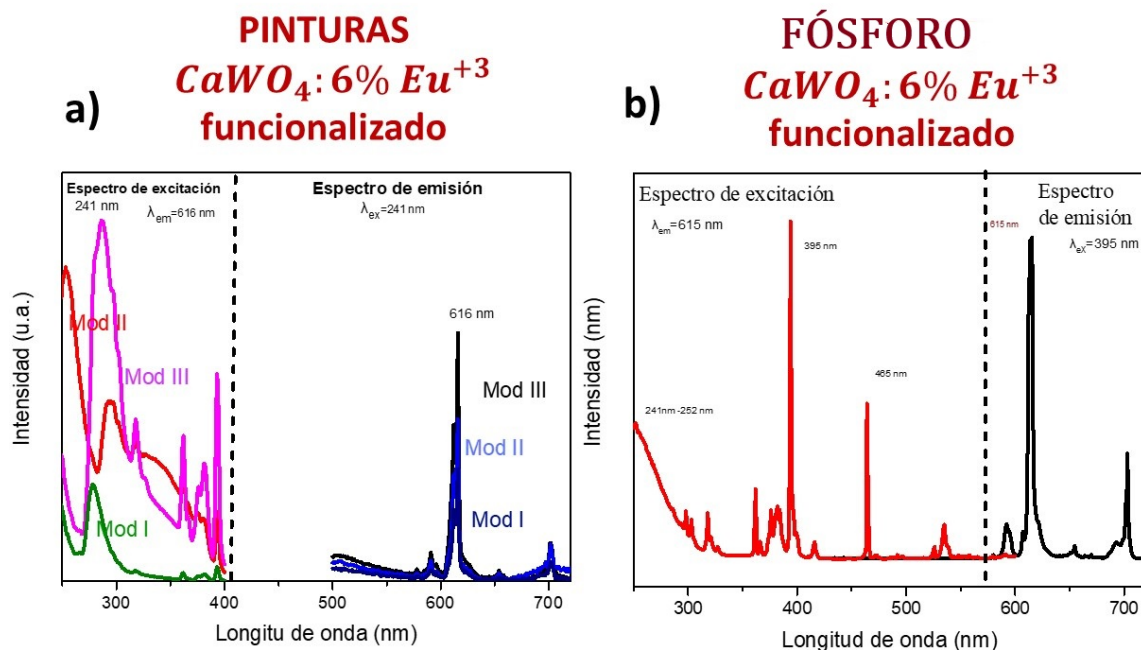


Figura 48: Imágenes de a) Espectros de emisión y excitación de los modelos de pintura I,II y III de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ (Wolframato de calcio dopado con europio) funcionalizado y los espectros de excitación y emisión de los fósforos $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ funcionalizado

En la Figura 49 a) se comparan los espectros de excitación y emisión del modelo III de pintura y el fósforo $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ funcionalizado, en donde se puede observar que las transiciones de la pintura corresponden a las transiciones que se encuentran en el fósforo en polvo de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ funcionalizado y al igual que en el no funcionalizado, la longitud de onda de excitación más adecuada para evitar interferencias del polímero en la pintura es de 241 nm, la cual nos permite observar una emisión en 616 nm.

La Figura 49 b) muestra un diagrama CIE 1931 del fósforo en polvo de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ funcionalizado y cuando el fósforo ya se encuentra incorporado en el modelo III de la pintura, se observa que el fósforo en polvo emite en una tonalidad de rojo intenso, con coordenadas $X=0.641$ y $Y=0.329$ y para la pintura se observa un poco de desplazamiento hacia el verde con coordenadas $X=0.579$ y $Y=0.419$, logrando una tonalidad roja.

COMPARACIÓN DE PINTURAS y FÓSFORO

**$\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$
funcionalizado**

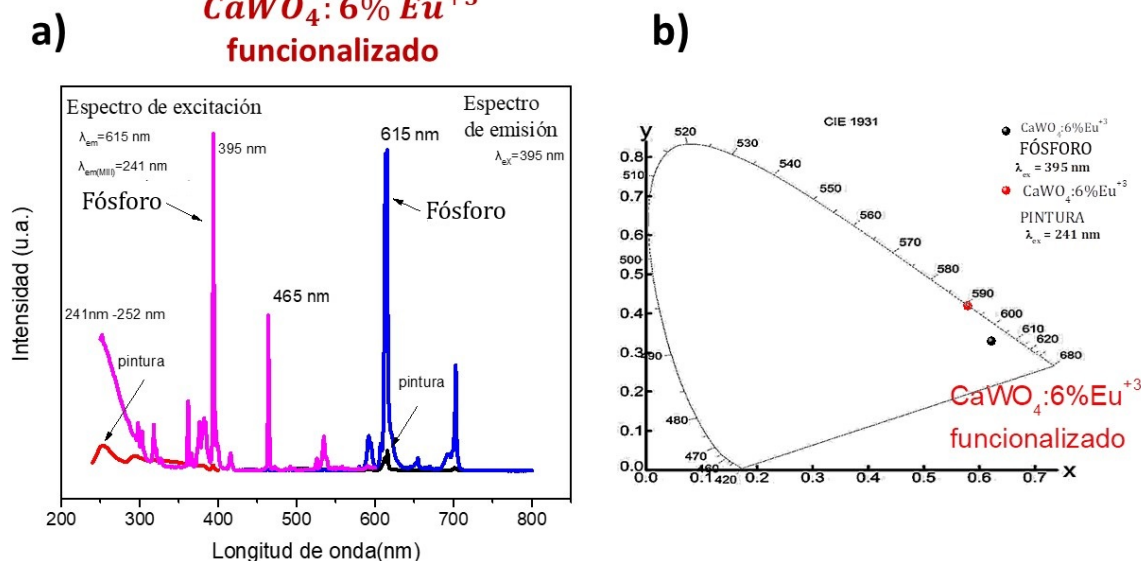


Figura 49: a) Espectros de emisión y excitación del modelo de pintura III de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ funcionalizado en comparación con los del fósforo, b) Diagrama CIE del fósforo y la pintura de $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ funcionalizado

3.3.2. Fósforos de $\text{CaWO}_4:1\% \text{Tb}^{+3}$ incorporados a los modelos de pintura I, II y III

■ Características físicas del fósforo $\text{CaWO}_4:1\% \text{Tb}^{+3}$ (50a):

El fósforo de $\text{CaWO}_4:1\% \text{Tb}^{+3}$ es un polvo blanco de aspecto fino que se excita en una longitud de onda de 250 nm, que corresponde a la excitación del ion Tb^{+3} , y emite en 545 nm, que corresponde a la emisión del ion Tb^{+3} en la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ y pertenece al rango del verde.

■ Estabilidad coloidal en pinturas (50b):

Cuando el fósforo de $\text{CaWO}_4:1\% \text{Tb}^{+3}$ es incorporado en los modelos de pintura II y III, se observa una incorporación homogénea, cosa que no ocurre en el modelo I, ya que se observa la formación de una masa densa y altamente viscosa de material plástico, lo que dificulta su correcta dispersión sobre el sustrato, por lo que este modelo no logró una adecuada adherencia al vidrio, lo que impidió la obtención de los espectros de excitación y emisión del fósforo en dicha formulación. El tiempo de sedimentación es de 30 ± 3 min para el modelo I, 37 ± 3 min para el modelo II y 35 ± 3 min para el modelo III y el tiempo de redispersión es de 8 min para el modelo II y de 3 min para el modelo III.

■ Aplicación en recubrimientos (50C):

Al incorporar los tres modelos de pinturas con $\text{CaWO}_4:1\% \text{Tb}^{+3}$ en el sustrato de vidrio, se observa que al igual que en los casos anteriores, el modelo I forma una masa densa y altamente viscosa que dificulta su correcta dispersión sobre el sustrato, a diferencia de los modelos II y III que se observan homogéneos.

Al momento de incorporar las pinturas en la superficie se obtuvieron tiempos de secado de 22 ± 3 min para el modelo I y 8 ± 3 min para el modelo II y 10 ± 3 min para el modelo III.



Figura 50: Imágenes del a) Fósforo $\text{CaWO}_4: 1\% \text{Tb}^{+3}$ (Wolframato de calcio dopado con terbio), b) Pintura elaborada con el fósforo $\text{CaWO}_4: 1\% \text{Tb}^{+3}$ y c) Aplicación de las pinturas $\text{CaWO}_4: 1\% \text{Tb}^{+3}$ en sustratos de vidrio

La Figura 51a) presenta los espectros de excitación (panel izquierdo) correspondientes a las pinturas II y III, donde se observa un pico de intensidad a 241 nm, este valor de excitación es característico de las transiciones de la matriz. En el panel derecho de la misma figura, los espectros de emisión de las pinturas II y III exhiben una banda de emisión intensa centrada en 545 nm, perteneciente a las transiciones electrónicas $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ del ion Tb^{+3} .

Por otro lado, la Figura 51b) muestra los espectros de excitación y emisión del fósforo $\text{CaWO}_4: 1\% \text{Tb}^{+3}$, en este sistema se confirma que la banda de emisión en 545 nm bajo excitación de 250 nm que se observa en las pinturas corresponde a las transiciones de centros luminiscentes del ion Tb^{+3} presente en el fósforo $\text{CaWO}_4: 1\% \text{Tb}^{+3}$.

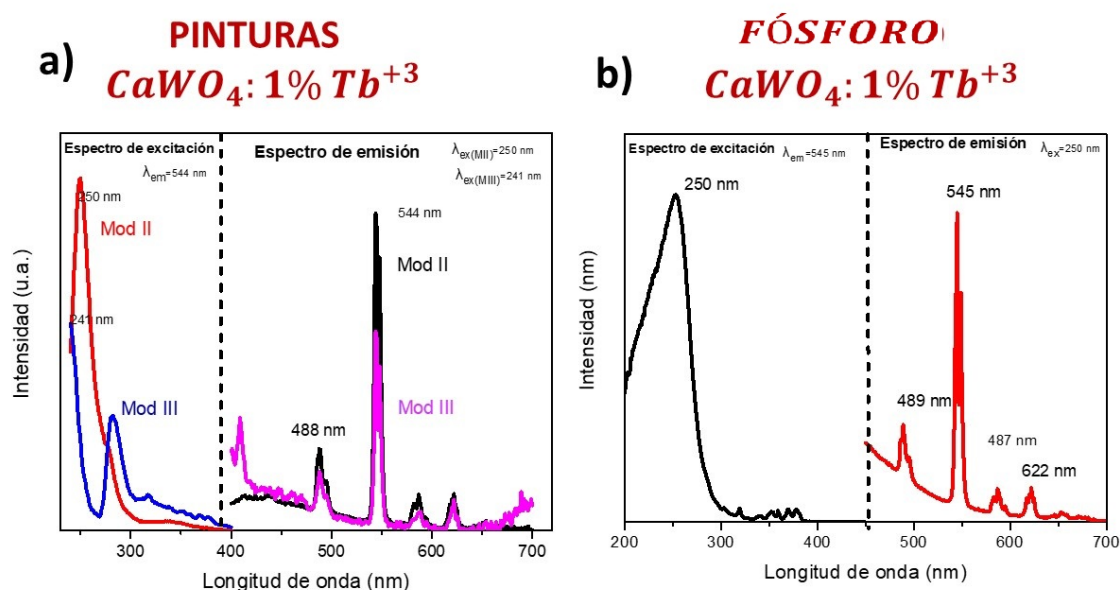


Figura 51: Imágenes de a) Espectros de emisión y excitación de los modelos de pintura I,II y III de $\text{CaWO}_4:1\% \text{Tb}^{+3}$ (Wolframato de calcio dopado con terbio) y los espectros de excitación y emisión de los fósforos $\text{CaWO}_4:1\% \text{Tb}^{+3}$

En la figura 52a) se realiza una comparación entre los espectros de excitación y emisión del modelo III de pintura y el fósforo $\text{CaWO}_4:1\% \text{Tb}^{+3}$, donde se observa que las transiciones espectrales presentes en la pintura coinciden con las del fósforo, con una emisión en 545 nm al excitar con una longitud de onda de 250 nm, lo que indica que el comportamiento óptico del fósforo se conserva tras su incorporación en la matriz de pintura.

Cabe destacar que los tres fosforos estudiados hasta ahora, donde la matriz es CaWO_4 ($\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$, $\text{CaWO}_4:6\% \text{Eu}^{+3}$ funcionalizado y $\text{CaWO}_4:1\% \text{Tb}^{3+}$), se excitan en una con una longitud de onda de 241 nm (correspondiente a la transición de los complejos WO_4^{2-} , que pertenecen a la matriz) al ser incorporados en las pinturas, esto con la finalidad de que no se observen interferencias de las matrices poliméricas de las pinturas en la emisión.

Por su parte, la Figura 52b) muestra el diagrama de cromaticidad CIE 1931, comparando las coordenadas cromáticas del fósforo en polvo y del fósforo incorporado en el modelo III de pintura. El fósforo $\text{CaWO}_4:1\% \text{Tb}^{+3}$ emite en la región del verde azulado, con coordenadas $X = 0.23214$ y $Y = 0.295$ y en la pintura se encuentra en la misma región con coordenadas $X = 0.24$ y $Y = 0.357$, también en color verde.

COMPARACIÓN DE PINTURAS Y FÓSFORO

$\text{CaWO}_4:1\% \text{Tb}^{+3}$

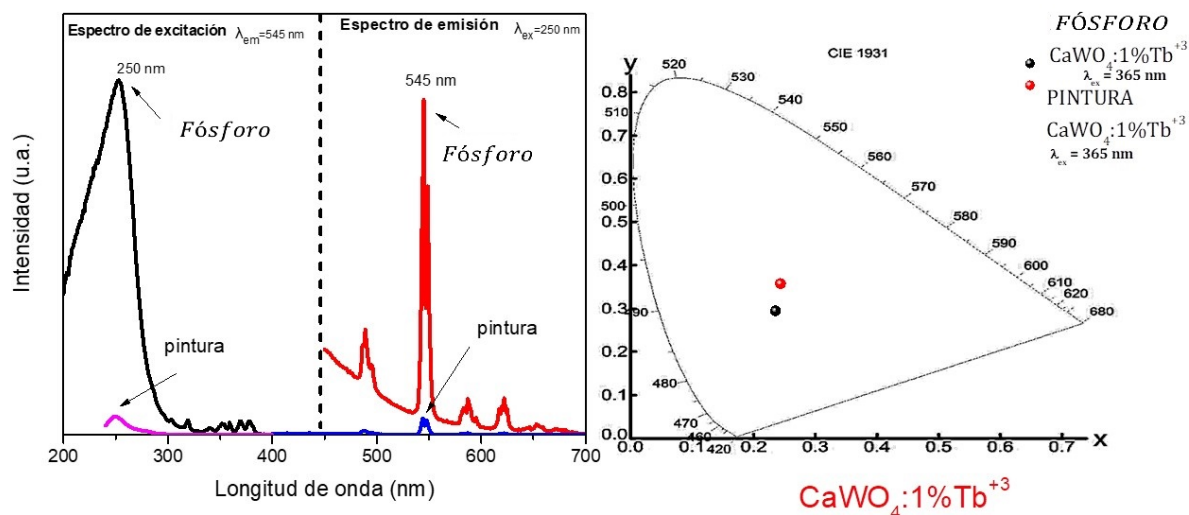


Figura 52: a) Espectros de emisión y excitación del modelo de pintura III de $\text{CaWO}_4:1\% \text{Tb}^{+3}$ en comparación con los del fósforo, b) Diagrama CIE del fósforo y la pintura de $\text{CaWO}_4:1\% \text{Tb}^{+3}$

3.3.3. Fósforos de CsVO_3 incorporados a los modelos de pintura I, II y III

El Vanadato de Cesio es uno de los fósforos que se obtiene en el laboratorio por el método de Evaporación. En la Figura 53 se observan imágenes de cómo se ve el fósforo en polvo (53a), cuando ya se encuentra incorporado en la pintura (53b), y cuando se coloca en la superficie de los sustratos de vidrio (53c).

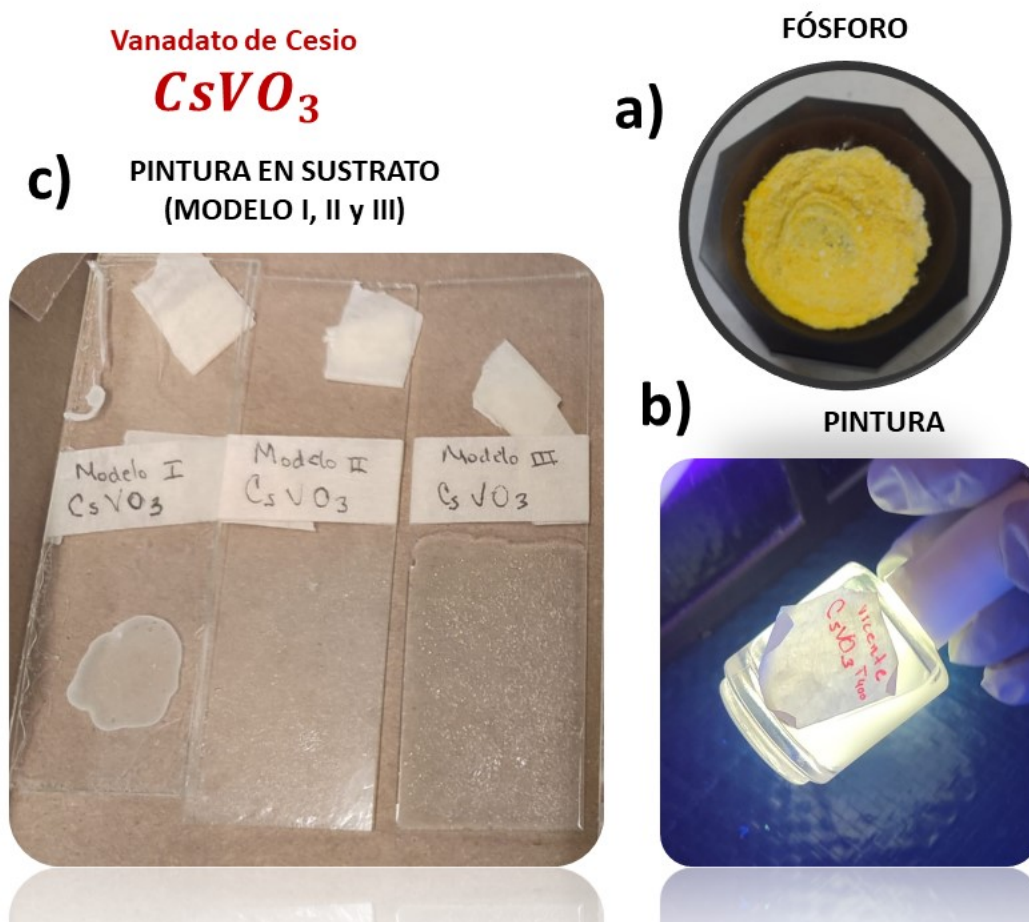


Figura 53: Imágenes del a) Fósforo $CsVO_3$ (Vanadato de cesio), b) Pintura elaborada con el fósforo $CsVO_3$ y c) Aplicación de las pinturas $CsVO_3$ en sustratos de vidrio

- **Características físicas del fósforo (53a):** El fósforo de $CsVO_3$ es un polvo fino de color amarillento, el cual muestra una emisión en 535 nm, al ser excitado con una longitud de onda de 365 nm.
- **Estabilidad coloidal en pinturas (53b):**
Se observa una distribución homogénea y estable, las partículas del fósforo $CsVO_3$ se comportan estables al incorporarse en los modelos de pintura II y III. Con respecto al modelo I, se observa la formación clúster y de hilos polimericos al momento de querer adherirlo en un sustrato.
En cuando al tiempo de sedimentación es de 21 ± 3 min para el modelo I y 9 ± 3 min para el modelo II , 11 ± 3 min para el modelo III y y el tiempo de redisperción es de 7 min para el modelo II y de 4 min para el modelo III.
- **Aplicación en recubrimientos (53c):**
Los modelos de pintura II y III muestran un recubrimiento uniforme, a diferencia del modelo I, el cual no se distribuye de manera homogénea, ni tampoco se adhiere de forma optima al sustrato.
Con respecto a la adhesión, es favorable para el modelo II y III , a diferencia del modelo I, que cuenta con presencia de cúmulos que afectan uniformemente a la película y no permiten su adherencia.

Una vez incorporadas las pinturas en la superficie de los sustratos se obtuvieron tiempos de secado de 20 ± 3 min para el modelo I y 9 ± 3 min para el modelo II y 11 ± 3 min para el modelo III.

A diferencia de los fósforos anteriores, el fósforo CsVO_3 sí se midió al ser incorporado en los modelos de pintura I, II y III.

En la Figura 54a) se muestran los espectros de emisión y excitación de los tres modelos de pintura, donde se observa una emisión en 526 nm, con una excitación de 354 nm para el modelo I de pintura, una excitación de 349 nm para el modelo II y una excitación de 365 nm para el modelo III. Por otro lado, la Figura 54b) muestra el espectro de excitación y emisión del fósforo CsVO_3 , el cual muestra que la emisión del fósforo ocurre en 535 nm al ser excitado con una longitud de onda de 365 nm.

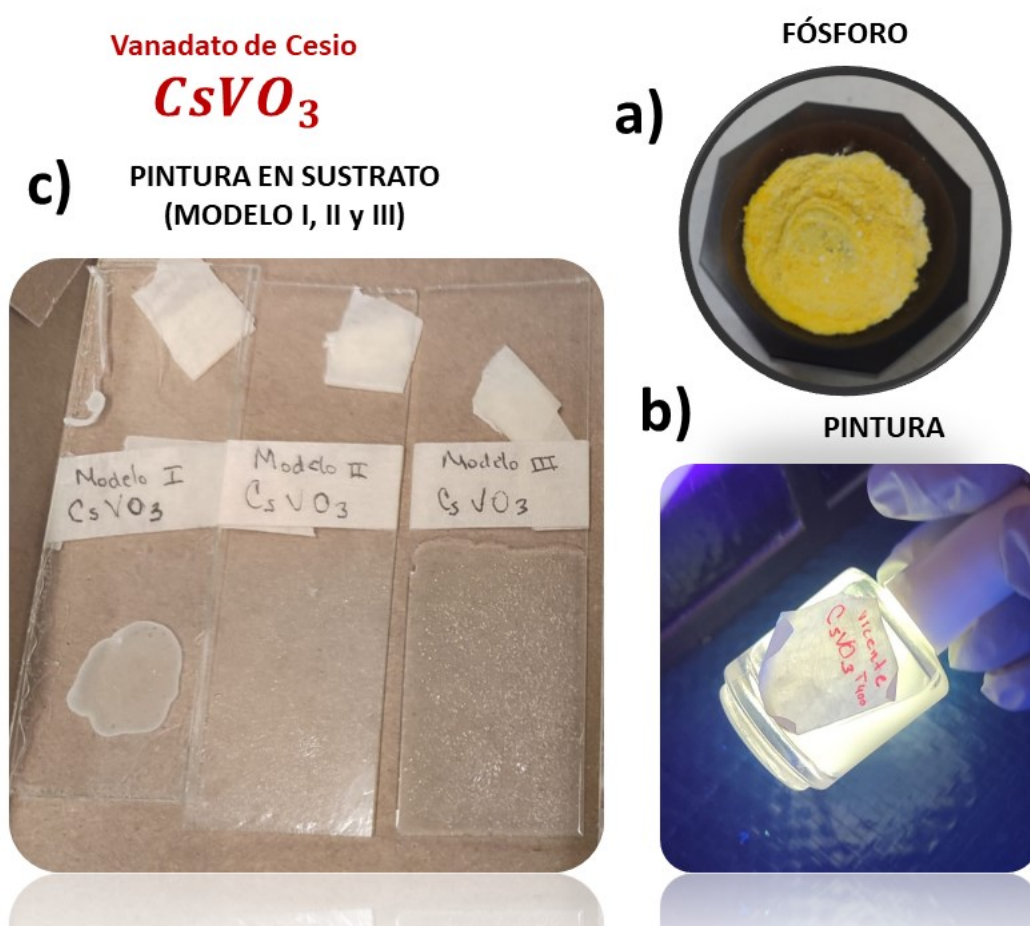


Figura 54: Imágenes de a) Espectros de emisión y excitación de los modelos de pintura I,II y III de CsVO_3 (Vanadato de cesio) y los espectros de excitación y emisión de los fósforos CsVO_3

En la Figura 54a) se muestra la comparación de los espectros de emisión y excitación del modelo de pintura III y el polvo del fósforo CsVO_3 ,

se observa que el fósforo CsVO_3 tiene una emisión en 535 nm al ser excitado con una longitud de onda de 365 nm. y cuando se encuentra incorporado en el modelo de pintura III tiene una emisión en 531 nm al ser excitado con una longitud de onda de 342 nm.

y el tiempo de redispersión es de 7 min para el modelo II y de 4 min para el modelo III.

■ **Aplicación en recubrimientos (53c):**

Los modelos de pintura II y III muestran un recubrimiento uniforme, a diferencia del modelo I, el cual no se distribuye de manera homogénea, ni tampoco se adhiere de forma optima al sustrato. El tiempo de secado de las pinturas al momento de incorporarlas en la superficie de los sustratos es de 22 ± 3 min para el modelo I y 9 ± 3 min para el modelo II y 11 ± 3 min para el modelo III.

Óxido de Gadolinio dopado con terbio al 0.25%

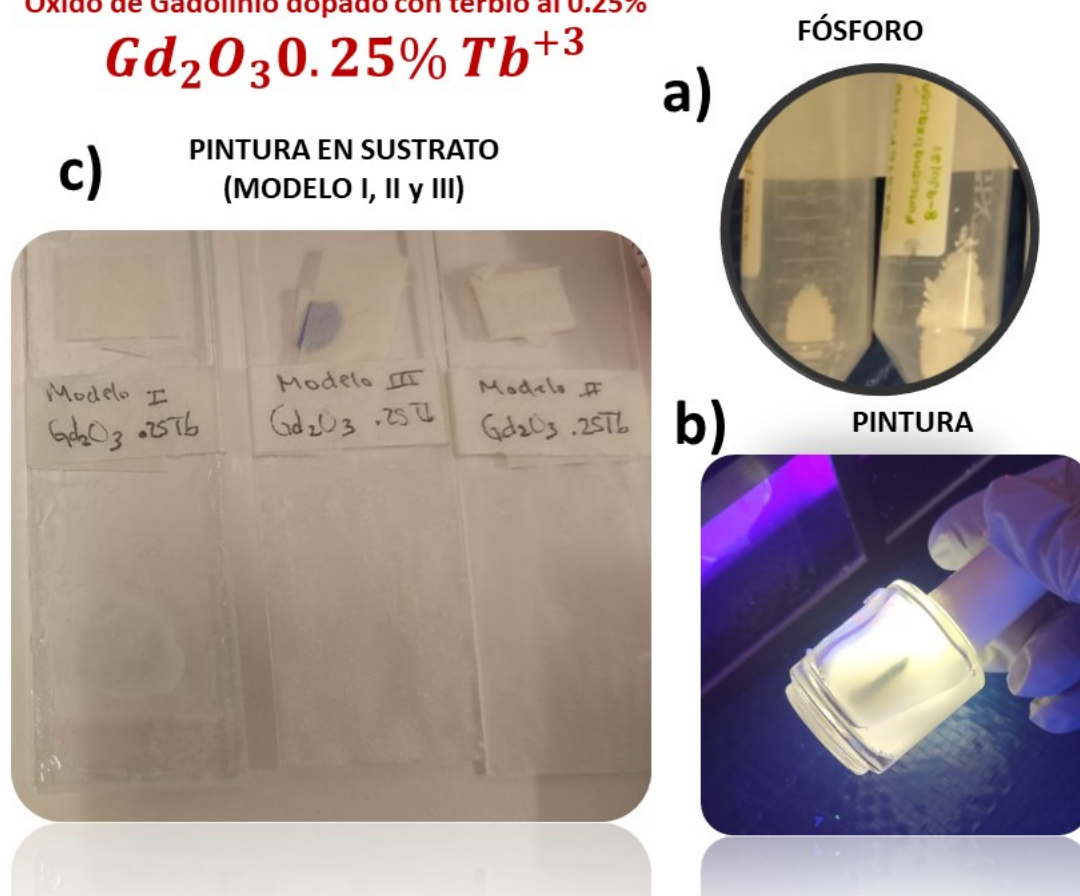


Figura 56: Imágenes del a) Fósforo $\text{Gd}_2\text{O}_3:0.25\% \text{Tb}^{+3}$ (Óxido de Gadolinio dopado con terbio), b) Pintura elaborada con el fósforo $\text{Gd}_2\text{O}_3:0.25\% \text{Tb}^{+3}$ y c) Aplicación de las pinturas $\text{Gd}_2\text{O}_3:0.25\% \text{Tb}^{+3}$ en sustratos de vidrio

La comparación entre los modelos de pintura I, II y III se muestra en la Figura 57a), donde se observa que el pico mas intenso de emisión se encuentra en 543 nm al ser excitado con una longitud de onda de 313 nm.

Por otro lado, la Figura 57b), muestra los espectros de excitación y de emisión del fósforo $\text{Gd}_2\text{O}_3:0.25\% \text{Tb}^{+3}$, donde se observa que el espectro de excitación nos indica que la longitud de onda de excitación se encuentra entre 310 y 313 nm; por otro lado, el espectro de emisión nos muestra que tiene una emisión en la longitud de onda de 543 nm.

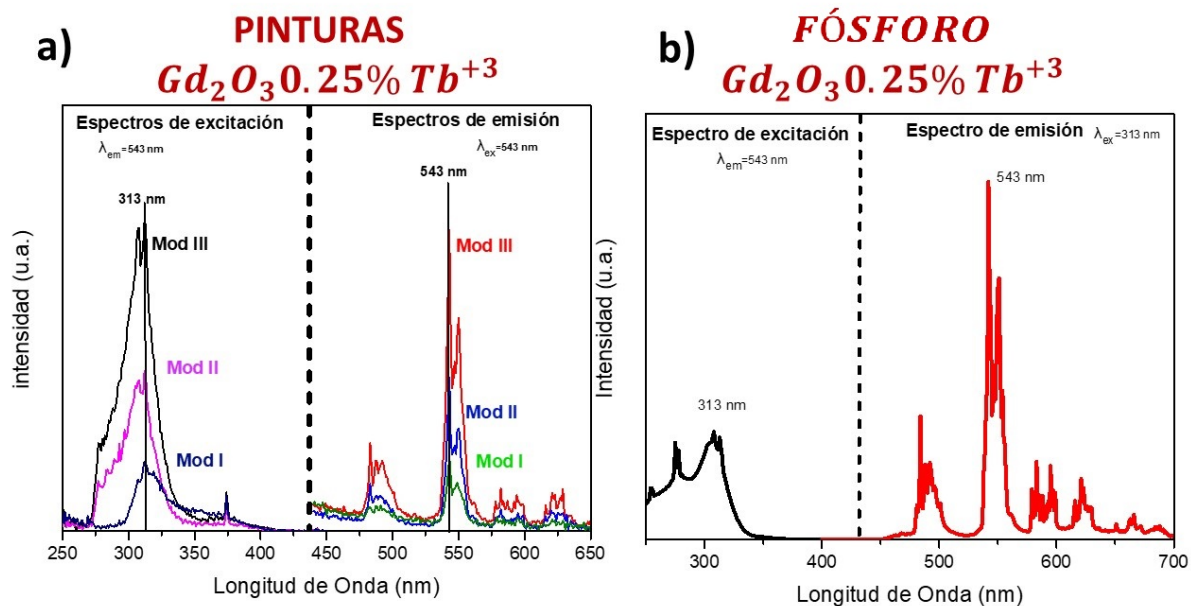


Figura 57: Imágenes de a) Espectros de emisión y excitación de los modelos de pintura I,II y III de $Gd_2O_3:0.25\% Tb^{+3}$ (Oxido de Gadolinio dopado con terbio) y los espectros de excitación y emisión de los fósforos $Gd_2O_3:0.25\% Tb^{+3}$

En la Figura 57a) se observa la comparación de los espectros de excitación y emisión del fósforo de $Gd_2O_3:0.25\% Tb^{+3}$ en polvo y la pintura en el modelo III con el fósforo de $Gd_2O_3:0.25\% Tb^{+3}$ incorporado, donde se puede observar que los picos corresponden a la longitud de onda de excitación en 313 nm y a la longitud de onda de emisión en 543 nm, tanto para la pintura como para el fósforo en polvo.

En la Figura 57b) muestra el diagrama de cromaticidad CIE 1931, comparando las coordenadas cromáticas del fósforo en polvo de $Gd_2O_3:0.25\% Tb^{+3}$ y del fósforo incorporado en el modelo III de pintura. El diagrama CIE muestra que el fósforo en polvo se encuentra en la región del verde con coordenadas $X=0.342$ y $Y=0.579$; para el fósforo incorporado en el modelo de pintura III se encuentra en la región del verde-azulada con coordenadas $X=0.272$ y $Y=0.417$.

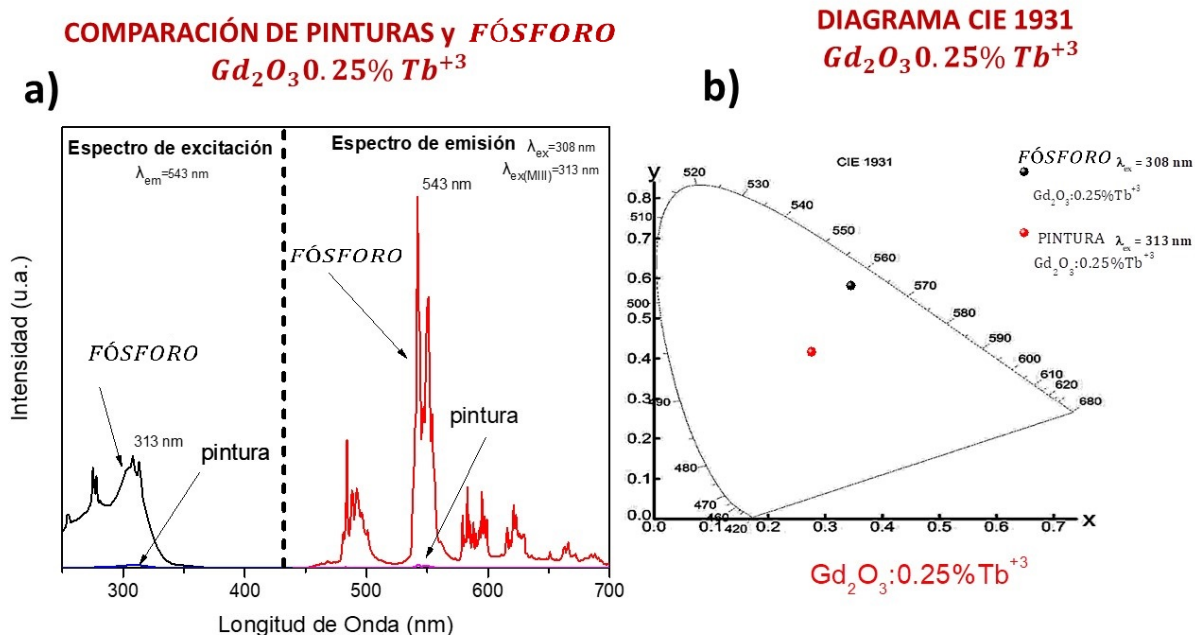


Figura 58: a) Espectros de emisión y excitación del modelo de pintura III de $Gd_2O_3:0.25\% Tb^{+3}$ en comparación con los del fósforo, b) Diagrama CIE del fósforo y la pintura de $Gd_2O_3:0.25\% Tb^{+3}$

3.3.5. Fósforo comercial de $SrAl_2O_4$ incorporados a los modelos de pintura I, II y III

El aluminato de estroncio ($SrAl_2O_4$) es un material ampliamente utilizado por su alta eficiencia y su larga persistencia de emisión, actualmente es utilizado en forma de pintura para la señalización de rutas de evacuación y salidas de emergencia [71].

En la Figura 59 se observan imágenes de cómo se ve el fósforo en polvo de $SrAl_2O_4$ 59a), cuando ya se encuentra incorporado en la pintura 59b), y cuando se incorpora en los sustratos de vidrio 59c).

- **Características físicas del fósforo (59a):** El fósforo $SrAl_2O_4$ se observa un polvo fino color amarillento, el cual muestra una emisión en 527 nm, al ser excitado con una longitud de onda de 365 nm.

■ **Estabilidad coloidal en pinturas (59b):**

Se observa una distribución homogénea y estable, las partículas del fósforo $SrAl_2O_4$ se comportan estables al incorporarse en los modelos de pintura II y III. Con respecto al modelo I, se observa la formación clúster y de hilos polimericos al momento de querer adherirlo en un sustrato. El tiempo sedimentación es de 19 ± 3 min para el modelo I, 9 ± 3 min para el modelo II, 12 ± 3 min para el modelo III y el tiempo de redispersión es de 6 min para el modelo II y de 5 min para el modelo III.

■ **Aplicación en recubrimientos (59c):**

Los modelos de pintura II y III muestran un recubrimiento uniforme, a diferencia del modelo I, el cual no se distribuye de manera homogénea, ni tampoco se adhiere de forma optima al sustrato.

Con respecto a la adhesión el modelo II y III muestran una buena adhesión a diferencia del modelo I, que cuenta con presencia de cúmulos que afectan uniformemente a la película y no permiten su adherencia. El tiempo de secado de las pinturas al momento de incorporarlas en la superficie de los sustratos es de 25 ± 3 min para el modelo I y 12 ± 3 min para el modelo II y 15 ± 3 min para el modelo III.

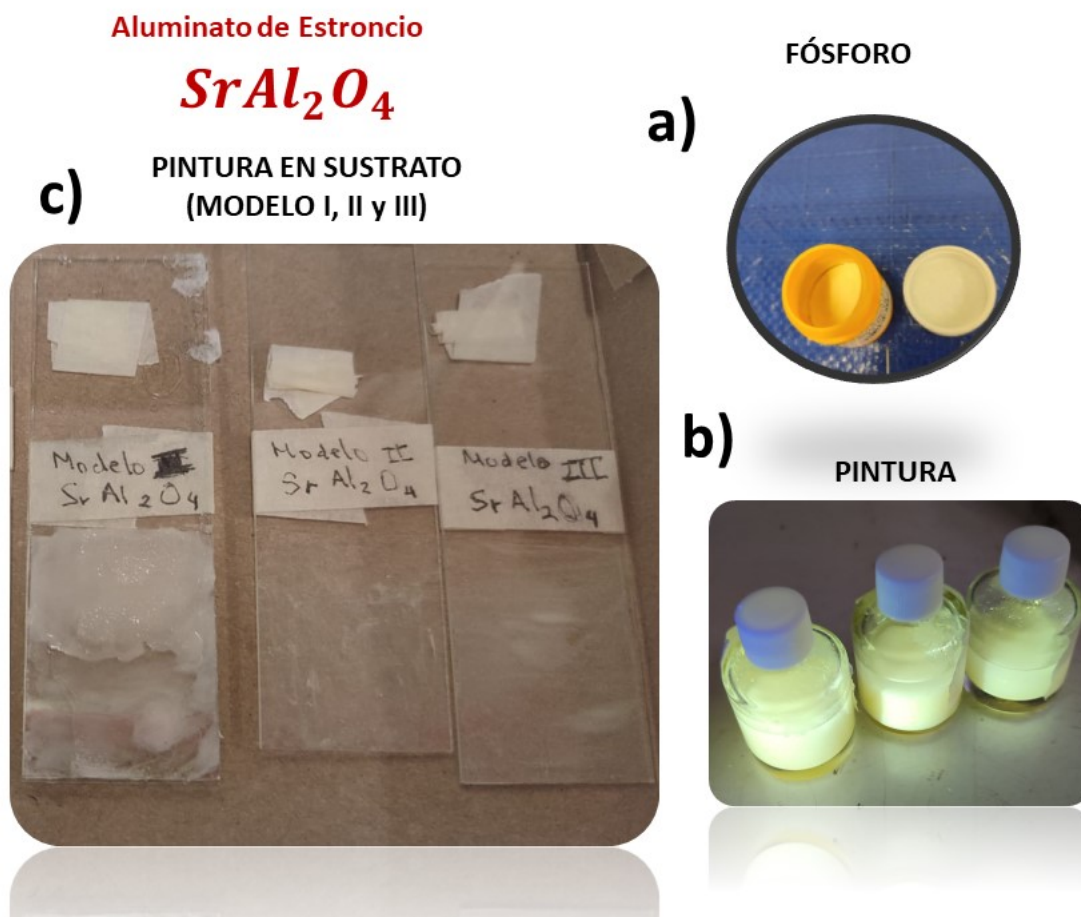


Figura 59: Imágenes del a) Fósforo $SrAl_2O_4$ (Aluminato de estroncio), b) Pintura elaborada con el fósforo $SrAl_2O_4$ y c) Aplicación de las pinturas $SrAl_2O_4$ en sustratos de vidrio

En la Figura 60a se observan los espectros de excitación y emisión de los tres modelos de pintura y se muestra cómo corresponden al fósforo que se encuentra en la Figura 60b, ya que en los tres modelos de pintura se observa que al excitar con una longitud de onda de 342 nm, se obtiene una emisión en 531 nm, y para el fósforo en polvo de $SrAl_2O_4$ se observa una emisión en 537 nm al excitar en una longitud de onda de 365 nm.

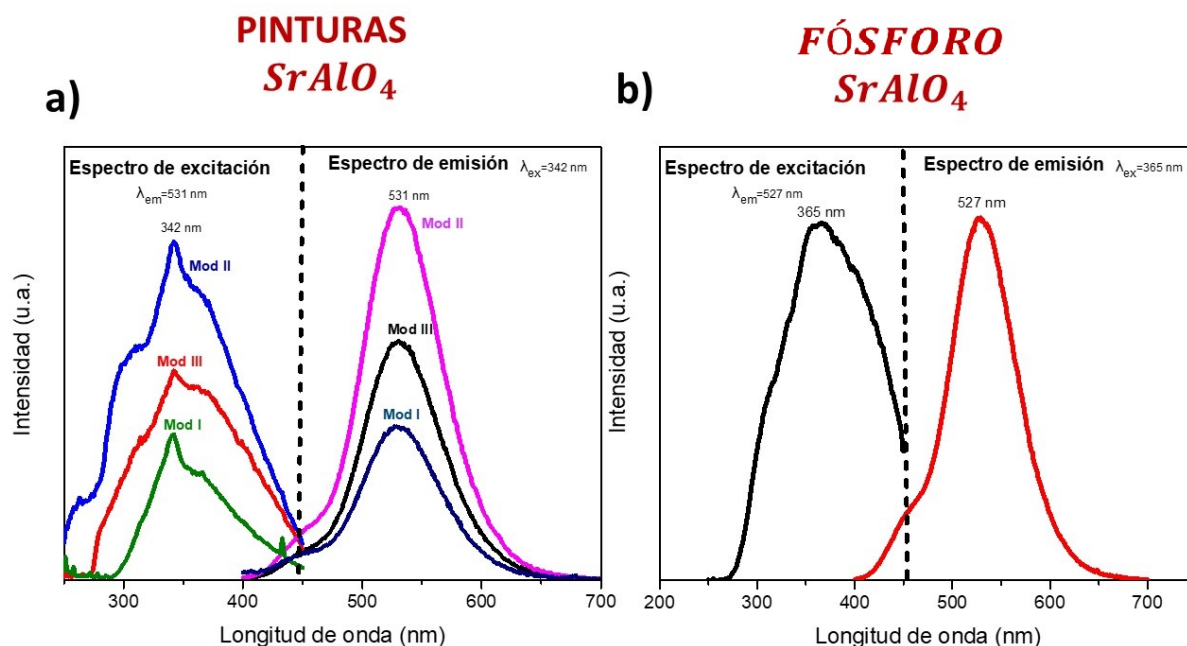


Figura 60: Imágenes de a) Espectros de emisión y excitación de los modelos de pintura I,II y III de SrAl_2O_4 (Aluminato de estroncio) y los espectros de excitación y emisión de los fósforos SrAl_2O_4

En la Figura 61a se muestra la comparación de los espectros de emisión y excitación tanto del fósforo, como de la pintura y se puede observar que ambos espectros coinciden con la longitud de onda tanto de emisión, como excitación, donde con una excitación de 365 nm para el fósforo se tiene una emisión de 527 nm, y en el caso de la pintura, con una excitación de 342 nm se tiene una emisión de 531 nm. En la Figura 61b se muestra un diagrama CIE donde se observan las coordenadas del fósforo en $X=0.257$ y $Y=0.538$ y para la pintura de $X=0.267$ y $Y=0.538$.

COMPARACIÓN DE PINTURAS Y FÓSFORO SrAlO_4

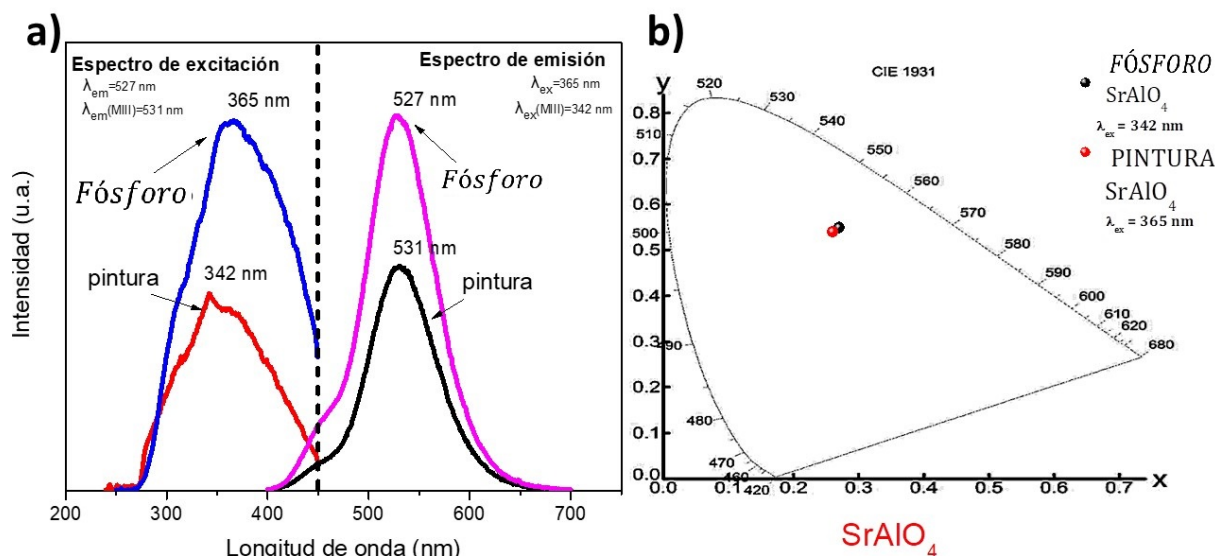


Figura 61: a) Espectros de emisión y excitación del modelo de pintura III de SrAl_2O_4 en comparación con los del fósforo, b) Diagrama CIE del fósforo y la pintura de SrAl_2O_4

3.3.6. Fósforos de comerciales ZQ 11, 13 Y 18 incorporados a los modelos de pintura I, II y III

Los fósforos fluorescentes en polvo de la serie Z / ZQ vienen en una gama de colores llamativos, vivaces y vibrantes. Se usan en aplicaciones con diferentes resinas plásticas basadas en olefinas de baja plate out. Algunos conceptos y ganancias asociados con la utilización de colores fluorescentes en los productos son: alto impacto a primera vista, retención del mensaje por más tiempo, reconocimiento de marca, mayor preferencia de productos frente a los demás y conceptos como limpieza y frescura, bien capitalizados en los empaques de detergentes en polvo e inclusive coloreando el producto interior como los líquidos para el piso y los lava-lozas; este fósforo es elaborado por la empresa de químicoplásticos de Grupo Almatia, la cual se dedica a la venta de plásticos, pinturas y recubrimientos.

Pigmentos fluorescentes Z/QZ 11,13 y 18

c) PINTURA EN SUSTRATO
(MODELO III)



FÓSFOROS

a)



b)

PINTURAS
(MODELO III)



Figura 62: Imágenes de los a) Fósforos comerciales ZQ 11, ZQ 13, ZQ 18, b) Pinturas elaborada con los fósforos ZQ y c) Aplicación de las pinturas ZQ en sustratos de vidrio

- **Características físicas del fósforo (62a):** Los fósforos QZ son polvos finos (bastante volátiles), donde el ZQ 11 corresponde al color Rojo Aurora, ZQ 13 corresponde al color Cohete Rojo y ZQ 18 nos da una señal Verde.
- **Estabilidad coloidal en pinturas (62b):** Al incorporar los fósforos orgánicos ZQ 11, ZQ 13 y ZQ 18, en los modelos de pintura I, II y III, el único modelo de pintura donde se observa una incorporación homogénea, es el modelo III. En los modelos I y II, se forman plastas y el material oracional se aglomera como platinista dentro de los solventes. El tiempo de sedimentación del modelo de pintura III es de 30 ± 3 min para los tres fósforos (ZQ 11, ZQ 13 y ZQ 18) y el de redispersión es de 2 min, también para los tres fósforos orgánicos

▪ Aplicación en recubrimientos (62c):

Al aplicarse la pintura del modelo III, de los tres fósforos orgánicos en la superficie del sustrato se observa un recubrimiento uniforme, con una distribución homogénea para los tres fósforos orgánicos (ZQ 11, ZQ 13 y ZQ 18).

El tiempo de secado de los tres fósforos incorporados al modelo de pintura III, es de 15 ± 3 min.

El fósforo orgánico QZ 11 muestra un comportamiento fotoluminiscente característico cuando se analiza en estado puro (Figura 63a). Al ser excitado a 573 nm, presenta

una emisión máxima en 609 nm, lo que corresponde a una tonalidad rojo-anaranjada en el espectro visible. Este perfil espectral es típico de fósforos orgánicos con estructuras conjugadas que permiten transiciones electrónicas en este rango energético.

Al incorporar el fósforo QZ 11 en la matriz del modelo de pintura III, se observa un cambio significativo en sus propiedades de emisión (Figura 63b). Bajo excitación a 530 nm, el sistema ahora emite a 697 nm, mostrando un marcado desplazamiento hacia la región roja del espectro. Este corrimiento batocrómico de aproximadamente 88 nm sugiere una importante modificación del entorno electrónico del fósforo dentro de la formulación de pintura.

El análisis en el diagrama CIE 1931 (Figura 64) revela diferencias notables en las coordenadas cromáticas. El fósforo puro se ubica en (0.664, 0.371), dentro de la zona rojo-anaranjada intensa, mientras que en la pintura las coordenadas cambian a (0.599, 0.40), desplazándose hacia una tonalidad roja con mayor componente amarilla. Esta variación indica una reducción en la pureza colorimétrica y posibles interacciones físico-químicas entre el fósforo y los componentes de la matriz polimérica.

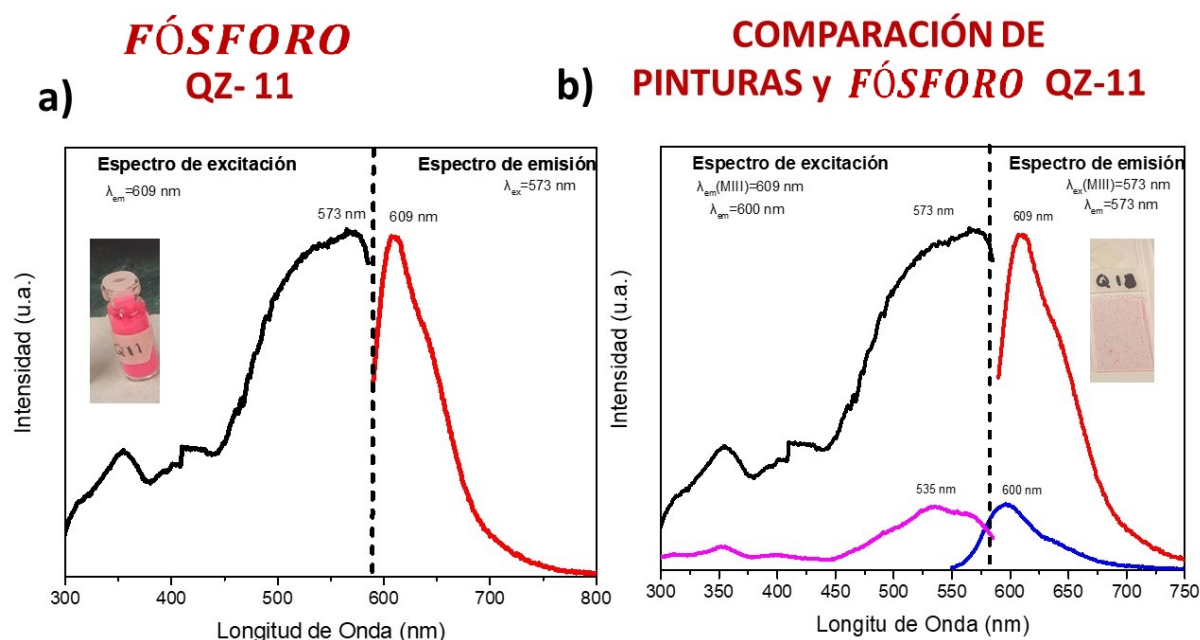


Figura 63: Imágenes de a) Espectros de emisión y excitación de en el modelo de pintura del fósforo comercial ZQ-11 y los espectros de excitación y emisión de los fósforos comercial ZQ-11

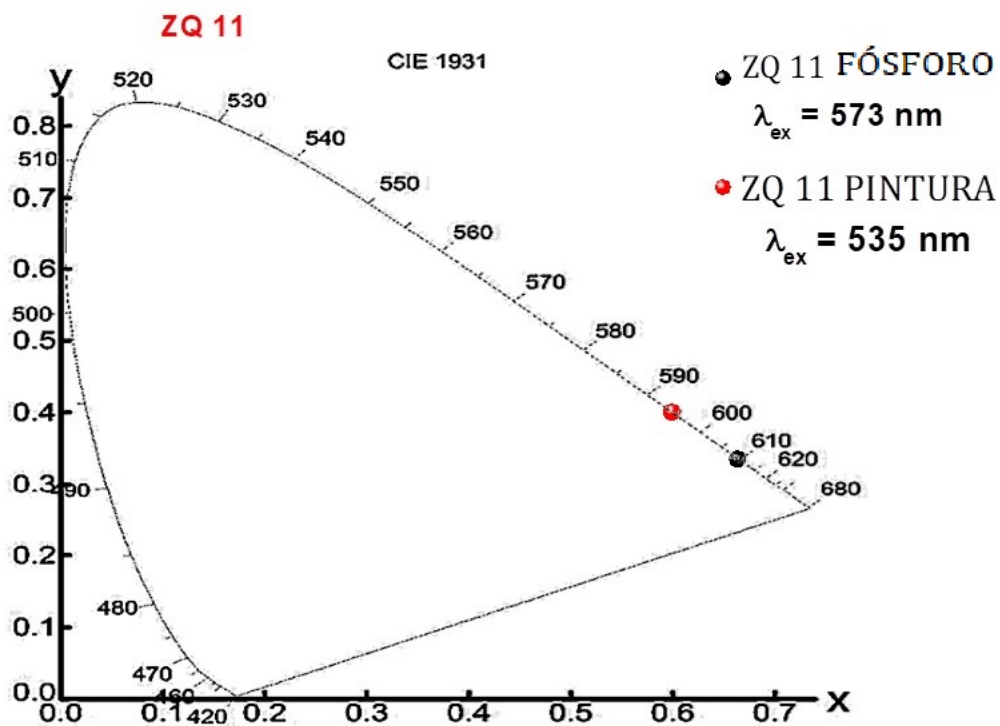


Figura 64: Diagrama CIE del fósforo y la pintura de ZQ-11

El fósforo orgánico QZ 13 presenta un espectro característico de excitación y emisión (Figura 65a), donde al ser excitado a 530 nm, emite luz en 600 nm. Cuando este fósforo se incorpora al modelo de pintura III, se observa un ligero desplazamiento en su emisión: bajo la misma excitación (530 nm), la pintura emite en 597 nm (Figura 63b).

En el diagrama CIE 1931 (Figura 66), estas emisiones se ubican en la región naranja-rojiza, con coordenadas específicas:

Fósforo QZ 13 puro: $x=0.640$, $y=0.359$ (naranja intenso con tonalidad rojiza).

Pintura III con QZ 13: $x=0.628$, $y=0.371$ (naranja cálido, ligeramente más amarillento que el fósforo puro).

Esta diferencia en coordenadas refleja un pequeño cambio de tonalidad debido a la interacción del fósforo con la matriz de la pintura, manteniendo su esencia en el rango naranja-rojizo. Ambos puntos caen cerca del borde espectral del diagrama CIE, lo que indica alta saturación de color.

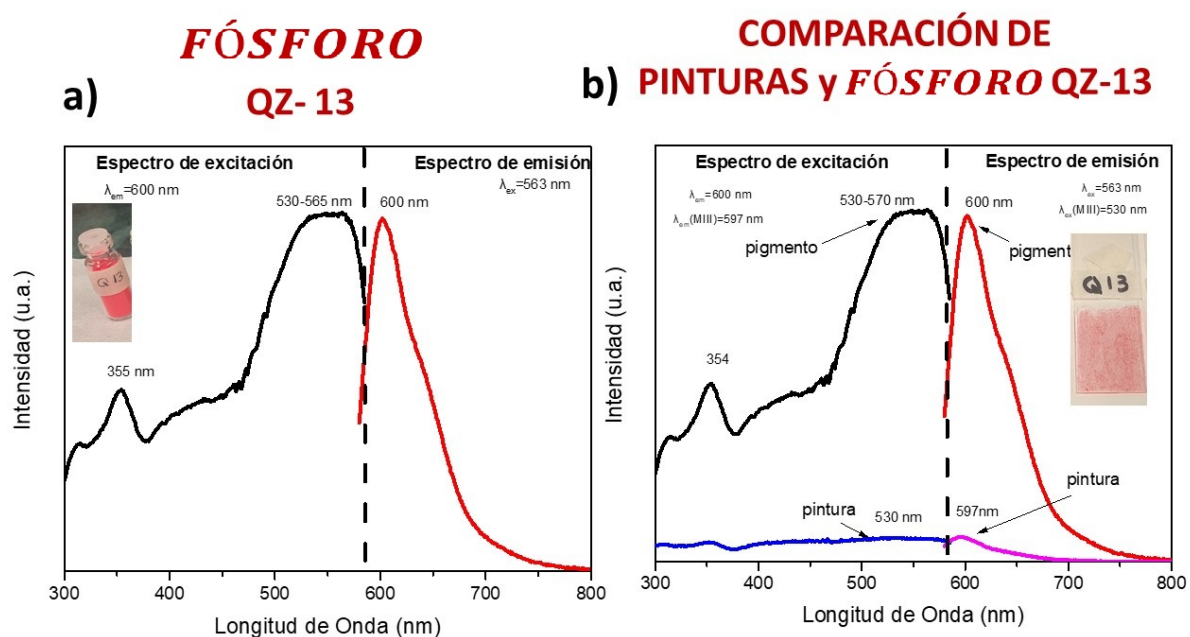


Figura 65: Imágenes de a) Espectros de emisión y excitación de en el modelo de pintura del fósforo comercial ZQ-13 y los espectros de excitación y emisión de los fósforos comercial ZQ-13

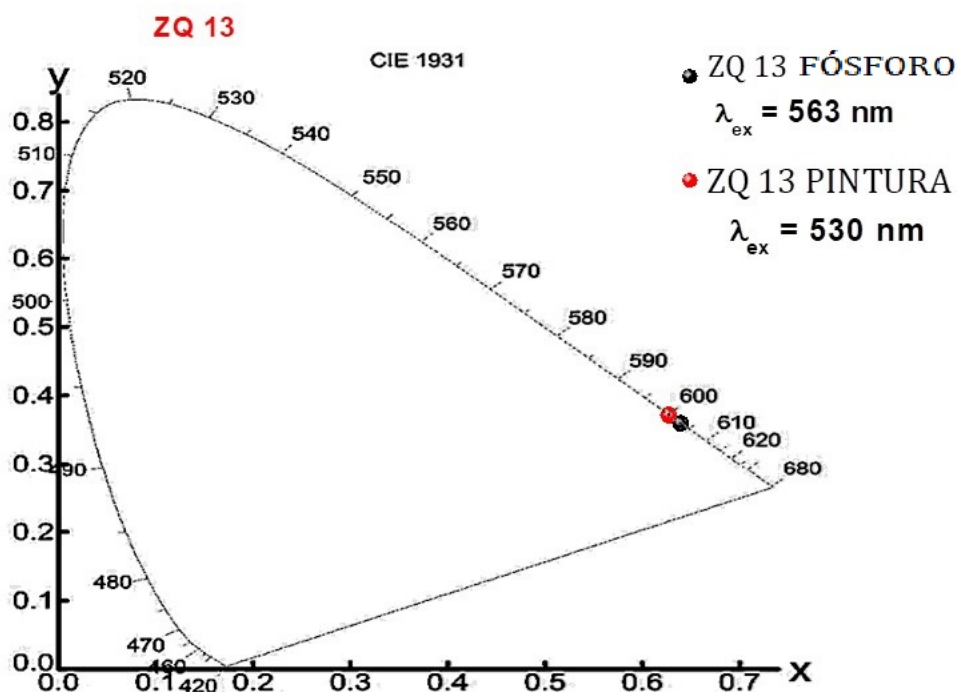


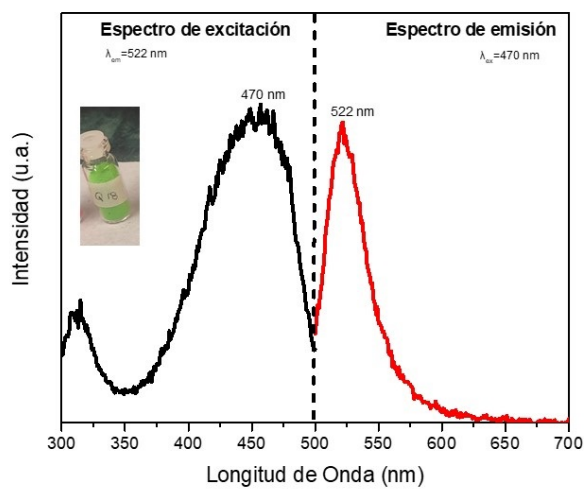
Figura 66: Diagrama CIE del fósforo y la pintura de ZQ-13

El fósforo orgánico QZ 18 presenta un comportamiento fotoluminiscente característico cuando se excita a 470 nm, emitiendo luz en la región de 522 nm en su estado puro, tal como se observa en los espectros de la Figura 67a. Sin embargo, al ser incorporado en la matriz del modelo de pintura III, se produce un ligero desplazamiento en su emisión hacia 518 nm bajo las mismas condiciones de excitación (Figura 67b), lo que indica una moderada interacción entre el fósforo y los componentes de la pintura.

En el diagrama de cromaticidad CIE 1931 (Figura 68), este cambio se traduce en coordenadas específicas: el fósforo puro se ubica en $x=0.218$, $y=0.699$, correspondiendo a un verde menta brillante, mientras que en la formulación de pintura las coordenadas cambian a $x=0.217$, $y=0.77$, desplazándose hacia un verde esmeralda claro. Esta variación, aunque sutil, refleja cómo el medio afecta las propiedades ópticas del fósforo, modificando levemente su tonalidad pero manteniendo su esencia en la gama de verdes.

El análisis de estas coordenadas revela que ambos puntos se sitúan cerca del borde espectral del diagrama, lo que confirma la alta pureza y saturación del color. La diferencia en los valores de y (0.699 vs 0.77) indica un cambio perceptible hacia tonos más verdes puros en la formulación de pintura, posiblemente debido a efectos de dispersión o modificaciones en el entorno químico del fósforo. Estos resultados demuestran la estabilidad relativa del QZ 18 en sistemas matriciales, haciendo viable su uso en aplicaciones donde se requiere consistencia cromática.

**a) FÓSFORO
QZ-18**



**b) COMPARACIÓN DE
PINTURAS y FÓSFORO QZ-18**

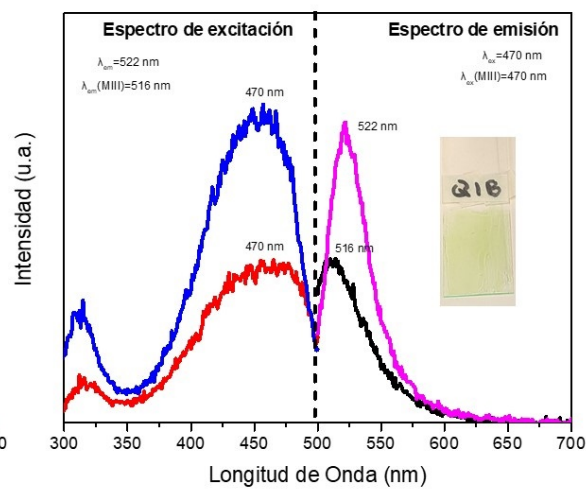


Figura 67: Imágenes de a) Espectros de emisión y excitación de en el modelo de pintura del fósforo comercial ZQ-18 y los espectros de excitación y emisión de los fósforos comercial ZQ-18

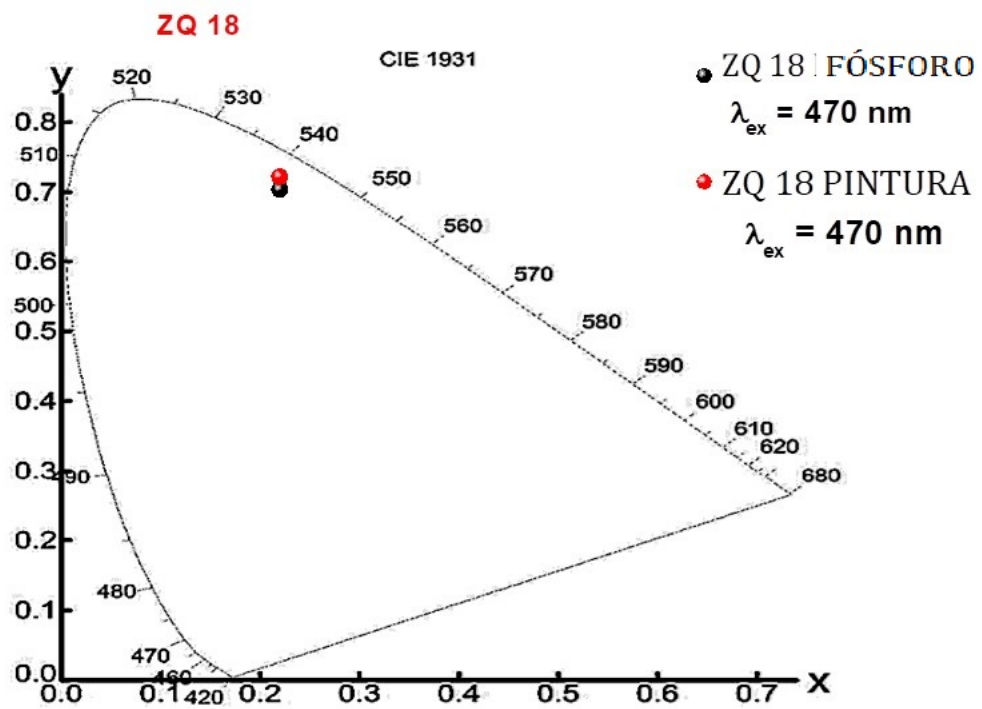


Figura 68: Diagrama CIE del fósforo y la pintura de ZQ-18

4. Capítulo 4: Conclusiones

Este apartado se puede dividir en tres partes: primero, las conclusiones obtenidas en la síntesis y caracterización del fósforo $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{+3}$ sin funcionalizar y funcionalizado con TTA; posteriormente, el desempeño de los modelos de pintura I,II y III; y por último, el comportamiento de los diferentes fósforos utilizados como pigmento en las matrices poliméricas de los modelos de pintura I,II y III.

Síntesis y caracterización del fósforo $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{+3}$ sin funcionalizar y funcionalizado con TTA.

Los fósforos de $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{+3}$ fueron sintetizados exitosamente mediante la técnica de rocío pirólitico, el cual es un polvo con forma cuasi-esférica. Estos polvos fueron funcionalizados de manera efectiva utilizando el ligando 2-thenoiltrifluoroacetona (TTA), logrando producir dos efectos importantes: por un lado, un notable aumento en la luminiscencia debido a la transferencia de energía desde el TTA hacia los iones Eu^{+3} ; y por otro lado, la incorporación de especies orgánicas a las partículas inorgánicas de $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{+3}$, logrando así un material híbrido que permita una mejor incorporación en las pinturas.

El material $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{+3}$ puede activarse bajo diversas longitudes de onda de excitación, desde el ultravioleta hasta regiones del espectro electromagnético visible; se puede excitar la matriz (CaWO_4) generando una emisión en el rango del azul por causa de las transiciones WO_4^{-2} ($^1\text{A}_1\text{-}^1\text{T}_2$) la cual va desde 241 nm hasta 252 nm. Sin embargo, al estar dopada con el ion Eu^{+3} , esta emisión ya no se logra distinguir y se observa solo la emisión en el rango del rojo, atribuida a las transiciones electrónicas del estado $^5\text{D}_0$ a los estados $^7\text{F}_j$ ($j = 1, 4$) del ion Eu^{+3} , siendo la emisión más intensa la correspondiente a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, ubicada en los 615 nm.

El comportamiento del fósforo de $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{+3}$ es particular al mostrar varias longitudes de excitación, siendo las más intensas en 395 nm y en 465 nm. Esto nos permite tener un rango amplio de aplicaciones, ya que se puede incorporar a diferentes materiales que tengan emisión en alguna longitud de onda determinada (pinturas poliméricas, vidrio, resina, madera, etc.) y se puede excitar el fósforo en un rango que nos permita ver solo la emisión del fósforo.

Desempeño de los modelos de pintura I, II y III

El modelo III de pintura es el más eficiente con respecto a los modelos I y II, con un mayor rendimiento, adherencia (compatible con todas las superficies probadas) y una buena estabilidad coloidal.

Modelo I mostró limitaciones críticas, como formación de grumos y pobre adherencia, especialmente con pigmentos inorgánicos.

Las diferencias en viscosidad y densidad entre los modelos II y III tienen influencia en su aplicación y tiempo de secado. Recordemos que el modelo II muestra una densidad de 2109 Kg/m³ y el modelo III de 1754 Kg/m³

Comportamiento de los diferentes fósforos utilizados como pigmento en las matrices poliméricas de los modelos de pintura I,II y III

Al incorporar los fósforos inorgánicos en los modelos de pinturas I, II y III se mantuvieron sus propiedades luminiscentes, aunque con ligeros desplazamientos espectrales. En cuanto a los pigmentos orgánicos comerciales, se observan corrimientos espectrales más pronunciados, que indican interacciones complejas con la matriz polimérica. La estabilidad coloidal en el modelo de pintura III, incluso con pigmentos orgánicos volátiles. Se observaron desplazamientos en las coordenadas cromáticas que se atribuyen a la interacción pigmento-matriz.

En conclusión general, los materiales híbridos funcionalizados son ideales para recubrimientos luminiscentes en exteriores, como decoración y señalética, gracias a su alta eficiencia y pureza cromática, además de que el modelo III es el más versátil para integrar tanto pigmentos inorgánicos como orgánicos, con excelente adherencia en superficies diversas.

Trabajo a futuro

1. Estudiar si existe el mismo o mayor impacto en el afecto antena al funcionalizar el fósforo $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{+3}$ con otros ligandos orgánicos.
2. Trabajar con otros dopajes (como Tb^{+3} , Ce^{+3} , Er^{+3}) en la matriz de CaWO_4 , para obtener aumentar la gama de colores que se puedan incorporar a las pinturas.
3. Reformular los modelos de pintura I y II, para mejorar las propiedades de las pinturas.
4. Evaluar la estabilidad de las pinturas a largo plazo bajo condiciones ambientales reales.

Referencias

- [1] AA Annenkov, MV Korzhik y P Lecoq. “Lead tungstate scintillation material”. En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 490.1-2 (2002), págs. 30-50.
- [2] Anees A Ansari, MR Muthumareeswaran y Ruichan Lv. “Coordination chemistry of the host matrices with dopant luminescent Ln^{3+} ion and their impact on luminescent properties”. En: *Coordination chemistry reviews* 466 (2022), pág. 214584.
- [3] NW Ashcroft. “Mermin ND (1976) Solid State Physics”. En: *Philadelphia, PA: Saunders College* (1976).
- [4] ASTM International. *ASTM International*. 2025. URL: <https://www.astm.org>.
- [5] Mélanie Auffan et al. “Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective”. En: *Nature nanotechnology* 4.10 (2009), págs. 634-641.
- [6] Kolesov BA. *An introduction to Raman spectroscopy/Boris A. Kolesov*.
- [7] Eunsoo Baek, Ho Jung Choo y Seung Hwan Mark Lee. “Using warmth as the visual design of a store: Intimacy, relational needs, and approach intentions”. En: *Journal of Business Research* 88 (2018), págs. 91-101.
- [8] Shaojie Bai et al. “Enhanced quantum efficiency and thermal stability in CaWO_4 : Eu^{3+} phosphor based on structural modification induced by co-doping Al^{3+} ”. En: *Journal of Luminescence* 225 (2020), pág. 117351.
- [9] Lambert Baij et al. “A review of solvent action on oil paint”. En: *Heritage Science* 8.1 (2020), pág. 43.
- [10] Gesa Beck et al. “An approach for transparent and electrically conducting coatings: A transparent plastic varnish with nanoparticulate magnetic additives”. En: *Thin Solid Films* 595 (2015), págs. 96-107.
- [11] WH Beck. *Glow: Animals with Their Own Night-Lights*. HarperCollins, 2015.
- [12] D Bellon et al. “Effect of expanded polystyrene waste in the creation of water-proofing paint”. En: *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 1386. 1. IOP Publishing. 2019, pág. 012075.
- [13] Berel. *Berel - Pinturas y Recubrimientos*. <https://berel.com/>. Consultado el 06/07/2025. 2024. URL: <https://berel.com/>.
- [14] Catherine Berthomieu y Rainer Hienerwadel. “Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy”. En: *Photosynthesis research* 101 (2009), págs. 157-170.
- [15] Ana de Bettencourt-Dias. *Luminescence of lanthanide ions in coordination compounds and nanomaterials*. John Wiley & Sons, 2014.
- [16] Terefe Tafese Bezuneh et al. “Synthesis and design of terbium-activated CaWO_4 nanocrystals for fluorescence sensing of alkaline phosphatase and bioimaging applications”. En: *Materials Chemistry Frontiers* (2025).
- [17] Koen Binnemans. “Interpretation of europium (III) spectra”. En: *Coordination Chemistry Reviews* 295 (2015), págs. 1-45.
- [18] GPRL Blasse. “Energy transfer in oxidic phosphors”. En: *Physics Letters A* 28.6 (1968), págs. 444-445.

- [19] Ilaria Borgia et al. “Luminescence from pigments and resins for oil paintings induced by laser excitation”. En: *Applied surface science* 127 (1998), págs. 95-100.
- [20] Jordi Calvo Carbonell. *Pinturas y recubrimientos.: Introduccion a su tecnología*. Ediciones Díaz de Santos, 2011.
- [21] LS Cavalcante et al. “Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO₄ crystals”. En: *CrystEngComm* 14.3 (2012), págs. 853-868.
- [22] Enrico Cavalli, Philippe Boutinaud y Marek Grinberg. “Luminescence dynamics in CaWO₄: Pr³⁺ powders and single crystals”. En: *Journal of Luminescence* 169 (2016), págs. 450-453.
- [23] Enrico Cavalli, Philippe Boutinaud y Marek Grinberg. “Luminescence dynamics in CaWO₄: Pr³⁺ powders and single crystals”. En: *Journal of Luminescence* 169 (2016), págs. 450-453.
- [24] Fergus M Clydesdale y EM Ahmed. “Colorimetry—methodology and applications”. En: *Critical Reviews in Food Science & Nutrition* 10.3 (1978), págs. 243-301.
- [25] Comex. *Comex - Pinturas y Recubrimientos*. <https://www.comex.com.mx/>. Consultado el 06/07/2025. 2024. URL: <https://www.comex.com.mx/>.
- [26] MCF Cunha et al. “Europium complexes with organic ligands containing oxygen as donor atom: Calculation of crystal-field and scalar strength parameters for C_{3v}, D₃ and D_{3d} symmetries”. En: *Coordination chemistry reviews* 119 (1992), págs. 1-28.
- [27] Salvador De las Heras Jimenez. *Mecánica de fluidos en ingeniería*. Universitat Politècnica de Catalunya. Iniciativa Digital Politècnica, 2012.
- [28] Zhiqiang Ding et al. “Luminescent property of CaWO₄: Eu³⁺ nanophosphors prepared by molten salt synthesis”. En: *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* 52.5 (2022), págs. 647-652.
- [29] Eileen M Dutton. *Asphalt coatings and mastics for roofing and waterproofing*. Marcel Dekker, New York, 1997.
- [30] Charles Lock Eastlake. *Materials for a history of oil painting*. Longman, 1847.
- [31] Andy Edgar. “Luminescent materials”. En: *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* (2017), págs. 1-1.
- [32] IS Elashmawi. “Effect of addition of calcium tungstate (CaWO₄) nanoparticles on the structural, optical, and dielectric properties in Cs/PVA nanocomposite films”. En: *Ceramics International* 51.5 (2025), págs. 6557-6566.
- [33] Daniel Errandonea, Maddury Somayazulu y Daniel Häusermann. “Phase transitions and amorphization of CaWO₄ at high pressure”. En: *physica status solidi (b)* 235.1 (2003), págs. 162-169.
- [34] John R Ferraro. *Introductory raman spectroscopy*. Elsevier, 2003.
- [35] Marta Gajadhur y Maria Regulska. “Mechanical and light resistance of flexographic conductive ink films intended for printed electronics”. En: *Dyes and Pigments* 178 (2020), pág. 108381.
- [36] Carlos Alberto Giudice y Andrea Marisa Pereyra. “Tecnología de pinturas y recubrimientos: Componentes, formulación, manufactura y control de calidad”. En: (2009).

- [37] Michael von der Goltz et al. "Varnishing as part of the conservation treatment of easel paintings". En: *Conservation of Easel Paintings*. Routledge, 2020, págs. 654-676.
- [38] Lourdes Gracia et al. "Presence of excited electronic state in CaWO₄ crystals provoked by a tetrahedral distortion: An experimental and theoretical investigation". En: *Journal of Applied Physics* 110.4 (2011).
- [39] George G Guilbault. "General aspects of luminescence spectroscopy". En: *Practical Fluorescence, Second Edition*. CRC Press, 2020, págs. 1-40.
- [40] Owaen Guppy. "The study of polymeric and solid-state luminescent materials". Tesis doct. Cardiff University, 2021.
- [41] Sebahattin Gürmen, Srećko Stopić y Bernd Friedrich. "Synthesis of nanosized spherical cobalt powder by ultrasonic spray pyrolysis". En: *Materials Research Bulletin* 41.10 (2006), págs. 1882-1890.
- [42] AM Gurvich et al. "On the nature of optically active centres in selfactivated luminophors of the CaWO₄ type". En: *Journal of Luminescence* 15.2 (1977), págs. 187-199.
- [43] Angelica Gutiérrez Franco, ANGELICA GUTIERREZ FRANCO et al. "Síntesis de micro y nanofósforos y su incorporación en matrices poliméricas: una propuesta sustentable". En: (2022).
- [44] Markus P Hehlen, Mikhail G Brik y Karl W Krämer. "50th anniversary of the Judd–Ofelt theory: An experimentalist's view of the formalism and its application". En: *Journal of Luminescence* 136 (2013), págs. 221-239.
- [45] Philip Hofmann. *Solid state physics: an introduction*. John Wiley & Sons, 2022.
- [46] Xiaoyong Huang et al. "Molybdenum-doping-induced photoluminescence enhancement in Eu³⁺-activated CaWO₄ red-emitting phosphors for white light-emitting diodes". En: *Dyes and Pigments* 143 (2017), págs. 86-94.
- [47] William Hume-Rothery, RE Smallman y Colin William Haworth. "The structure of metals and alloys". En: (*No Title*) (1943).
- [48] Carolyn L Kane. "Synthetic fluorescents: Day-Glo from novelty to norm". En: *Journal of Design History* 27.3 (2014), págs. 256-277.
- [49] Hee Sang Kang et al. "Eu-doped barium strontium silicate phosphor particles prepared from spray solution containing NH₄Cl flux by spray pyrolysis". En: *Materials Science and Engineering: B* 121.1-2 (2005), págs. 81-85.
- [50] Puneet Kaur et al. "Structural and optical characterization of Eu and Dy doped CaWO₄ nanoparticles for white light emission". En: *Journal of Alloys and Compounds* 834 (2020), págs. 154804.
- [51] Puneet Kaur et al. "Structural and optical characterization of Eu and Dy doped CaWO₄ nanoparticles for white light emission". En: *Journal of Alloys and Compounds* 834 (2020), págs. 154804.
- [52] Puneet Kaur et al. "Structural and optical characterization of Eu and Dy doped CaWO₄ nanoparticles for white light emission". En: *Journal of Alloys and Compounds* 834 (2020), págs. 154804.
- [53] Soumaya Khlifi et al. "Poly (dimethylsiloxane) functionalized with complementary organic and inorganic emitters for the design of white emissive waveguides". En: *Journal of Materials Chemistry C* 9.22 (2021), págs. 7094-7102.

- [54] Charles Kittel. "Introduction to solid state physics Eighth edition". En: (2021).
- [55] Charles Kittel y Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018.
- [56] R Klockenkämper, A Von Bohlen y Luc Moens. "Analysis of pigments and inks on oil paintings and historical manuscripts using total reflection x-ray fluorescence spectrometry". En: *X-Ray Spectrometry: An International Journal* 29.1 (2000), págs. 119-129.
- [57] VN Kolobanov et al. "Optical and luminescent properties of anisotropic tungstate crystals". En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 486.1-2 (2002), págs. 496-503.
- [58] Sanket S Korde y Pankaj A Nagpure. "Synthesis and Optical Insights into Dy³⁺ Activated Scheelite Phosphor for Enhanced Anti-Counterfeiting Solutions". En: *Available at SSRN 5113142* ().
- [59] FA Kröger y JE Hellingman. "The blue luminescence of zinc sulfide". En: *Journal of the Electrochemical Society* 93.5 (1948), pág. 156.
- [60] Dhananjay Kumar et al. "Structural and photoluminescence properties of thermally stable Eu³⁺ activated CaWO₄ nanophosphor via Li⁺ incorporation". En: *Journal of Luminescence* 203 (2018), págs. 507-514.
- [61] Humboldt W Leverenz y Frank Urbach. "Introduction to the Luminescence of Solids". En: *Physics Today* 3.9 (1950), págs. 32-33.
- [62] Humboldt W Leverenz y Frank Urbach. "Introduction to the Luminescence of Solids". En: *Physics Today* 3.9 (1950), págs. 32-33.
- [63] Ya-Juan Li y Bing Yan. "Lanthanide (Eu³⁺, Tb³⁺)/ β -diketone modified mesoporous SBA-15/organic polymer hybrids: chemically bonded construction, physical characterization, and photophysical properties". En: *Inorganic chemistry* 48.17 (2009), págs. 8276-8285.
- [64] Ya-Juan Li, Bing Yan y Ying Li. "Luminescent lanthanide (Eu³⁺, Tb³⁺) ternary mesoporous hybrids with functionalized β -diketones (TTA, DBM) covalently linking SBA-15 and 2, 2'-bipyridine (bpy)". En: *Microporous and mesoporous materials* 131.1-3 (2010), págs. 82-88.
- [65] Xiaoguang Liu et al. "Chemical bond properties and charge transfer bands of O²⁻—Eu³⁺, O²⁻—Mo⁶⁺ and O²⁻—W⁶⁺ in Eu³⁺-doped garnet hosts Ln₃M₅O₁₂ and ABO₄ molybdate and tungstate phosphors". En: *Dalton Transactions* 43.23 (2014), págs. 8814-8825.
- [66] Alastair Marrion. *The chemistry and physics of coatings*. Royal Society of Chemistry, 2004.
- [67] Naresh Marturi. "Vision and visual servoing for nanomanipulation and nanocharacterization in scanning electron microscope." Tesis doct. Université de Franche-Comté, 2013.
- [68] Jan Mewis y Norman J. Wagner. *Colloidal Suspension Rheology*. Cambridge Series in Chemical Engineering. Cambridge University Press, 2011.
- [69] EC Millington. "History of the Young-Helmholtz theory of colour vision". En: *Annals of Science* 5.2 (1942), págs. 167-176.

- [70] L Nadaraia et al. "Preparation of Tungstate nanopowders by Sol-Gel method". En: *IEEE Transactions on Nuclear Science* 57.3 (2010), págs. 1370-1376.
- [71] Patrick Damson Nsimama. "Characterization of SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} nano thin films prepared by pulsed laser deposition". Tesis doct. University of the Free State, 2010.
- [72] Claudio Oleari. "Colorimetry in optical coating". En: *Advances in Optical Thin Films II*. Vol. 5963. SPIE. 2005, págs. 27-41.
- [73] E Olivas-Rodríguez et al. "Fabrication and characterization of a complex lighting system formed by a luminescent polymeric rod". En: *Optical Materials* 114 (2021), pág. 110930.
- [74] Mareike Opena y Elisabeth Jagers. "Extended Abstract Effects of Solvents on the Physical Properties of Polymeric Films". En: *New Insights into the Cleaning of Paintings: Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference, Universidad Politecnica de Valencia and Museum Conservation Institute*. Smithsonian Institution. 2013.
- [75] Rogelio Ospina Duque. "Sistema de tratamiento, recirculación y filtración de agua para estanque de pruebas laboratorio de simulación, modelamiento y prototipos Parque I". En: (2018).
- [76] R Paikaray et al. "Exploration of crystal structure, and luminescence behaviors of Terbium-activated CaWO_4 phosphor". En: *Journal of Molecular Structure* 1290 (2023), pág. 135902.
- [77] Andrés Alvarez Pérez, Blanca Villar Martín y Carmen Oraá Vicente. "Interferómetro de Michelson-Morley". En: ().
- [78] Heinz-Helmut Perkampus. *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [79] Anukorn Phuruangrat, Titipun Thongtem y Somchai Thongtem. "Synthesis, characterisation and photoluminescence of nanocrystalline calcium tungstate". En: *Journal of Experimental Nanoscience* 5.3 (2010), págs. 263-270.
- [80] Pintumex. *Pintumex - Pinturas y Recubrimientos*. <https://pintumex.com.mx/>. Consultado el 06/07/2025. 2024. URL: <https://pintumex.com.mx/>.
- [81] The Materials Project. "Materials Data on CaWO_4 by Materials Project". En: (jul. de 2020). DOI: [10.17188/1194435](https://doi.org/10.17188/1194435).
- [82] D Przybylska et al. "Anti-counterfeiting system based on luminescent varnish enriched by NIR-excited nanoparticles for paper security". En: *Scientific Reports* 12.1 (2022), pág. 19388.
- [83] Mohsin Qureshi y KG Varshney. "Preparation and properties of stannic tungstate". En: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 30.11 (1968), págs. 3081-3090.
- [84] E Rene De La Rie y Christopher W McGlinchey. "New synthetic resins for picture varnishes". En: *Studies in Conservation* 35.sup1 (1990), págs. 168-173.
- [85] Marcos V dos S Rezende et al. "The effect of the host composition on the lifetime decay properties of barium/strontium aluminates compounds". En: *Journal of Applied Physics* 115.10 (2014).

- [86] De la Rie y E René. “Stability and function of coatings used in conservation”. En: *Polymers in conservation: proceedings of an international conference organized by Manchester Polytechnic and Manchester Museum, Manchester, 17-19 July 1991*. 1992, págs. 62-81.
- [87] Emil Roduner. “Size matters: why nanomaterials are different”. En: *Chemical society reviews* 35.7 (2006), págs. 583-592.
- [88] Jeong Ho Ryu et al. “Synthesis of CaWO₄ nanocolloidal suspension via pulsed laser ablation and its optical properties”. En: *Applied Physics A* 88 (2007), págs. 731-736.
- [89] Anderson AG Santiago et al. “Effect of temperature on ultrasonic spray pyrolysis method in zinc tungstate: The relationship between structural and optical properties”. En: *Materials Chemistry and Physics* 258 (2021), pág. 123991.
- [90] János Schanda. “Colour rendering of light sources”. En: *Colorimetry: Understanding the CIE System*, New York: John Wiley and Sons, Inc (2007), págs. 207-215.
- [91] Janos Schanda. “CIE colorimetry”. En: *Colorimetry: Understanding the CIE system* 3 (2007), págs. 25-78.
- [92] E Fred Schubert. *Light-emitting diodes (2018)*. E. Fred Schubert, 2018.
- [93] Praveen Kumar Shahi et al. “Revelation of the technological versatility of the Eu (TTA) 3Phen complex by demonstrating energy harvesting, ultraviolet light detection, temperature sensing, and laser applications”. En: *ACS applied materials & interfaces* 7.33 (2015), págs. 18231-18239.
- [94] K Gayatri Sharma et al. “Effects of annealing on luminescence of CaWO₄: Eu³⁺ nanoparticles and its thermoluminescence study”. En: *Journal of alloys and compounds* 556 (2013), págs. 94-101.
- [95] Daisuke Shindo y Tetsuo Oikawa. *Analytical electron microscopy for materials science*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [96] Ali Sobhani-Nasab y Masoud Sadeghi. “Preparation and characterization of calcium tungstate nanoparticles with the aid of amino acids and investigation its photocatalytic application”. En: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27 (2016), págs. 7933-7938.
- [97] Jose Solé, Luisa Bausa y Daniel Jaque. *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. John Wiley & Sons, 2005.
- [98] Conroy Sun et al. “Facile synthesis of amine-functionalized Eu³⁺-doped La (OH)₃ nanophosphors for bioimaging”. En: *Nanoscale Res Lett* 6 (2011), págs. 1-7.
- [99] Cecilia Tortajada. *Water Quality Policy and Management in Asia*. Routledge, 2013.
- [100] Avesh Kumar Tyagi y Raghumani S Ningthoujam. *Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials*. Springer, 2021.
- [101] Henggang Wang et al. “Hydrogen peroxide assisted synthesis of highly luminescent sulfur quantum dots”. En: *Angewandte Chemie* 131.21 (2019), págs. 7114-7118.
- [102] Jing-Jing Wang et al. “Highly luminescent copper iodide cluster based inks with photoluminescence quantum efficiency exceeding 98 %”. En: *Journal of the American Chemical Society* 142.8 (2020), págs. 3686-3690.

- [103] Lian-Hui Wang et al. "Synthesis and luminescence properties of novel Eu-containing copolymers consisting of Eu (III)- acrylate- β -diketonate complex monomers and methyl methacrylate". En: *Chemistry of materials* 12.8 (2000), págs. 2212-2218.
- [104] Wenxin Wang et al. "Patterning of red, green, and blue luminescent films based on CaWO₄: Eu³⁺, CaWO₄: Tb³⁺, and CaWO₄ phosphors via microcontact printing route". En: *ACS Applied Materials & Interfaces* 3.10 (2011), págs. 3921-3928.
- [105] John S Werner, Baingio Pinna y Lothar Spillmann. "Illusory color & the brain". En: *Scientific American* 296.3 (2007), págs. 90-95.
- [106] Frank M White. *Mecânica dos fluidos*. McGraw Hill Brasil, 1988.
- [107] Haoyi Wu et al. "Surface activation of calcium tungstate by europium doping for improving photocatalytic performance: Towards lanthanide site photocatalysis". En: *Chemical Engineering Journal* 432 (2022), pág. 134339.
- [108] Bin Xiao y Moritz Schmidt. "Incorporation of europium (III) into scheelite-related host matrixes ABO₄ (A= Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺; B= W⁶⁺, Mo⁶⁺): Role of A and B sites on the dopant site distribution and photoluminescence". En: *Inorganic Chemistry* 56.24 (2017), págs. 14948-14959.
- [109] Wei Xie et al. "Doping Eu ³⁺/Sm ³⁺ into CaWO ₄: Tm ³⁺, Dy ³⁺ phosphors and their luminescence properties, tunable color and energy transfer". En: *RSC Advances* 6.31 (2016), págs. 26239-26246.
- [110] Bing Yan y Ying Li. "Luminescent ternary inorganic-organic mesoporous hybrids Eu (TTASi-SBA-15) phen: covalent linkage in TTA directly functionalized SBA-15". En: *Dalton Transactions* 39.6 (2010), págs. 1480-1487.
- [111] Xi Yan et al. "Recent advances on host-guest material systems toward organic room temperature phosphorescence". En: *Small* 18.1 (2022), pág. 2104073.
- [112] Yuguo Yang, Xuping Wang y Bing Liu. "Synthesis of CaWO ₄ and CaWO ₄: Eu microspheres by precipitation". En: *Nano* 9.01 (2014), pág. 1450008.
- [113] Qin Zhang et al. "Effect of temperature and moisture on the luminescence properties of silicone filled with YAG phosphor". En: *Journal of Semiconductors* 32.1 (2011), pág. 012002.
- [114] Qing Zhang, Qingyu Meng y Wenjun Sun. "The concentration dependence of luminescent properties for Eu³⁺ doped CaWO₄ micron spherical phosphors". En: *Optical Materials* 35.5 (2013), págs. 915-922.
- [115] YH Zhou y J Lin. "Luminescent properties of YVO₄: Dy³⁺ phosphors prepared by spray pyrolysis". En: *Journal of alloys and compounds* 408 (2006), págs. 856-859.