

Guía rápida para estudiar el color de un vidrio

Teresa Palomar Sanz

Resumen— El color de un vidrio está determinado por la presencia de determinados elementos químicos, su estado de oxidación y su concentración, por ello es necesario aplicar técnicas ópticas como la espectrofotometría visible o técnicas nucleares como la espectroscopía de rayos X cercana al borde de absorción (XANES) que permitan cuantificar el estado de oxidación de los metales. La microscopía electrónica de transmisión es muy útil cuando se quieren caracterizar los cromóforos en forma de nanocoloides o microcristales, y la espectroscopía Raman para caracterizar opacificantes.

Palabras Claves— Vidrio, color, UV/VIS, XANES, espectroscopía Raman, TEM.

1. INTRODUCCIÓN

El color del vidrio es el resultado de su interacción con la radiación luminosa que incide sobre él. Si un haz de luz blanca atraviesa el vidrio sin pérdidas, el vidrio será incoloro, pero si absorbe determinadas longitudes de onda, el vidrio mostrará la coloración resultante de las zonas no absorbidas [1].

La estructura básica de un vidrio, formada por óxidos formadores, fundentes y estabilizantes, es incolora por lo que es preciso incorporar determinados compuestos químicos para producir la coloración. Los compuestos incorporados al vidrio que aportan color pero mantienen la transparencia del vidrio se denominan cromóforos, mientras que los compuestos que aportan color y vuelven al vidrio opaco se denominan opacificantes.

La gran problemática del estudio de la coloración es la presencia de varios cromóforos y/u opacificantes en un mismo vidrio para conseguir tonalidades intermedias, incluso un mismo elemento puede presentar dos valencias diferentes en la masa vítrea modificando el color final del vidrio. Por ello, este trabajo trata de recoger las técnicas más comunes para el estudio del color de los vidrios.

2. CROMÓFOROS

Existen tres tipos de cromóforos en función de su tamaño y su interacción con la luz (Tabla 1).

Los cromóforos más habituales son los colorantes iónicos formados principalmente por cationes de elementos de transición disueltos en la estructura del vidrio. Estos elementos tienen su penúltima capa de valencia *d* incompleta, por lo que los saltos de los electrones entre los diferentes niveles de excitación se producen fácilmente y la

energía absorbida y liberada en estos saltos cae en el intervalo visible del espectro electromagnético [1]. La coloración resultante de los vidrios será la resultante de las zonas no absorbidas por los cromóforos.

El segundo grupo de cromóforos más habituales son los que se encuentran en estado coloidal o microcristalino formados por agrupamientos de átomos metálicos o moléculas (Tabla 1). En este grupo hay que destacar los vidrios rubí de oro y de cobre, formados por partículas coloidales de dichos metales cuyo diámetro varía entre 20 y 50 nm. En este tipo de cromóforos, la coloración se produce por la absorción de determinadas longitudes de onda por parte de los coloides y, predominantemente, por la dispersión de la luz inducida por las partículas coloidales. Por tanto, el color va a depender del tamaño de los agregados coloidales, cuanto mayor sea el tamaño de éstos, mayor será el desplazamiento de la banda de absorción hacia longitudes de onda mayores induciendo un color castaño en el vidrio. El proceso de producción de un vidrio rubí comprende tres etapas: la disolución iónica del agente colorante en el vidrio, su reducción a un estado de valencia inferior o al estado elemental y su precipitación y agregación coloidal. Un vidrio histórico muy conocido y estudiado que presenta este tipo de cromóforos es el Vaso de Licurgo (British Museum, Londres, Reino Unido), el cual cambia de color si la fuente de iluminación es interna o externa. En este caso, el observador percibe la transmisión o absorción-reflexión de la luz inducida por los nanocoloides de oro y plata [2].

El último grupo de cromóforos lo constituyen los vidrios que deben su coloración a la presencia de cristales de tamaño apreciable en el interior de la estructura del vidrio. Estos cristales van a dispersar la luz induciendo el color al vidrio. En este caso, los cristales se forman por el enfriamiento lento de la masa vítrea.

A lo largo de la historia, se han ido descubriendo e incorporando nuevos cromóforos lo que ha ido ampliando la gama cromática del vidrio [3].

3. OPACIFICANTES

Hay que tener en cuenta que no todos los vidrios son transparentes, existen vidrios opacos utilizados principalmente en servicios de mesa, objetos de decoración y

TABLA 1
CLASIFICACIÓN DE CROMÓFOROS DE ACUERDO CON SU TAMAÑO [1]

Grado de división	Estado	Magnitud	Ejemplos
Iónica o molecular	Disolución	1 nm	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺ , Cu ²⁺ , V ⁵⁺ ...
Coloidal o microcristalina	Dispersión coloidal o microcristalina	1 nm - 100 nm	Cu ₂ O, Ag ⁰ , Au ⁰ ...
Grosera	Dispersión cristalina	> 100 nm	Cu ⁰ , Cr ₂ O ₃

teselas de mosaicos. En estos vidrios, determinados compuestos químicos forman cristales de gran tamaño que reflejan la luz. Estos compuestos se denominan opacificantes.

Los opacificantes más habituales en los vidrios más antiguos son los antimoniatos de calcio o plomo [4]. Posteriormente, junto con los antimoniatos, se comenzaron a utilizar las sales de estaño o titanio [5].

4. TÉCNICAS ANALÍTICAS

El color de un vidrio es consecuencia de la absorción y/o dispersión de la radiación visible por parte de los iones y partículas metálicas, y va a depender del estado de oxidación y de la concentración de dichos elementos. Las técnicas más idóneas para el análisis de una propiedad óptica como es el color son las técnicas ópticas como la espectrofotometría visible, o las técnicas espectroscópicas que permitan cuantificar el estado de oxidación de los elementos químicos como la espectroscopía de rayos X cercana al borde de absorción. La microscopía electrónica de transmisión es muy útil cuando se quieren caracterizar los cromóforos en forma de nanocoloides o microcristales, y la espectroscopía Raman para caracterizar los opacificantes.

Tratar de analizar la coloración de un vidrio únicamente mediante el análisis de su composición química puede inducir errores ya que la presencia de diferentes cromóforos varía la coloración de la pieza pudiendo, incluso, contrarrestar su color [6]. Además, la existencia elementos químicos como el hierro o el manganeso, que pueden presentar diferentes estados de oxidación, puede variar la coloración del vidrio sin alterar su composición química.

4.1. Espectrofotometría visible

La espectrofotometría visible permite obtener espectros de transmitancia o reflectancia característicos de cada cromóforo. Además, con esta técnica no sólo se va a detectar el cromóforo principal, también se pueden detectar las contribuciones de especies menos intensas cromáticamente pero que afectan a la coloración final del vidrio (Fig. 1).

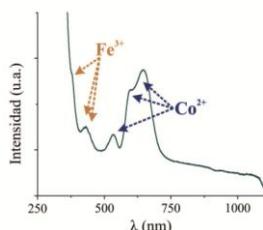


Fig. 1. Espectro de espectrofotometría visible de un vidrio verdoso que muestra las bandas de absorción de los iones Fe³⁺ y Co²⁺.

La técnica más adecuada para determinar los cromóforos de un vidrio es la espectrofotometría de transmisión. En ella, un haz de luz visible se hace atravesar una lámina de vidrio, mientras que un haz gemelo que no lo atraviesa

actúa como haz de referencia. La intensidad luminosa para cada longitud de onda se compara con la intensidad del haz de referencia, permitiendo conocer la luz absorbida por el cromóforo del vidrio.

La técnica es destructiva, ya que para la obtención de un espectro óptimo es necesario preparar una lámina de aproximadamente 1 mm de espesor y pulido óptico a espejo por ambas caras. Según la ley de Lambert-Beer, la absorbancia de la muestra es proporcional al espesor atravesado por el haz de luz. Por ello, para minimizar errores, es necesario que todas las láminas tengan las caras paralelas y el mismo espesor.

Cuando los vidrios, ya sea por su relevancia histórica, fragilidad, espesor o curvatura, no permiten la preparación de la muestra se puede aplicar la espectrofotometría de reflexión. En ella, el haz de luz incide sobre la muestra y se recoge la luz reflejada gracias a una esfera integradora. Con esta técnica la señal es más débil y de menor resolución que la que se obtiene por absorción.

4.2. Espectroscopía de rayos X cercana al borde de absorción (XANES)

Las técnicas nucleares de absorción de rayos X (XAS) son técnicas no destructivas, selectivas a cada elemento y sensibles a bajas concentraciones. En particular, la espectroscopía de rayos X cercana al borde de absorción (XANES) ofrece información estructural específica sobre cada elemento como el estado de oxidación, la simetría, el número de coordinación, las distancias interatómicas o los parámetros de desorden en la primera esfera de coordinación.

La desventaja de esta técnica es que requiere una instalación nuclear avanzada y los espectros son complicados de analizar (Fig. 2), además es necesario analizar la contribución individual de cada elemento no teniendo certeza de la posible presencia de cromóforos secundarios.

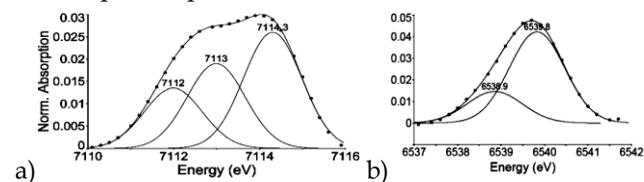


Fig. 2. Espectros de las bandas de XANES del a) hierro y b) manganeso. Imágenes extraídas de la referencia [7].

4.3. Microscopía electrónica de transmisión

La concentración de cromóforos en un vidrio es tan baja y éstos se encuentran disueltos en la matriz vítrea que no se pueden observar mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Pero si los cromóforos se encuentran en estado coloidal o cristalino se pueden observar mediante la microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Fig. 3).

La técnica no requiere mucha muestra, pero la preparación es destructiva ya que es necesario preparar una réplica de carbón de la superficie de fractura fresca atacada previamente con ácido fluorhídrico.

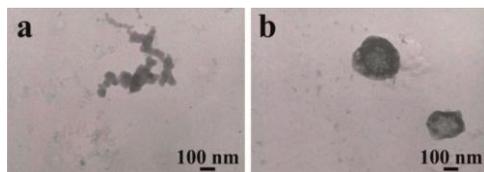


Fig. 3. Imágenes de TEM de coloides de Ag^0 . Imágenes extraídas de la referencia [8].

4.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva que permite identificar la naturaleza mineralógica de las fases cristalinas que conforman los opacificantes del vidrio, siempre que éstos contengan enlaces covalentes [9].

A pesar de ser una técnica no destructiva, para la óptima caracterización de los opacificantes es preciso embutir una pequeña muestra del vidrio y pulirlo hasta obtener una superficie especular. La caracterización de los opacificantes es sencilla con una base de datos adecuada, ya que cada compuesto tiene una "huella" característica que permite su identificación (Fig. 4).

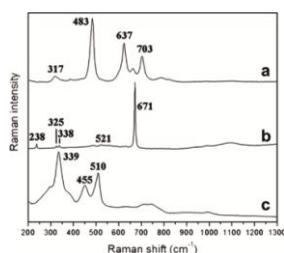


Fig. 4. Espectros Raman de los opacificantes a) $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, b) CaSb_2O_6 , y c) $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. Imagen extraída de la referencia [4].

La aplicación de difracción de rayos X para la caracterización de los opacificantes es complicada debido a que éstos son demasiado pequeños y están embudidos en una matriz amorfa que induce una gran banda en el espectro que oculta las fases cristalinas minoritarias.

4. CONCLUSIONES

El estudio del color en los vidrios es más complicado de lo que puede parecer en un principio. El hecho de que existan tres tipos de cromóforos diferentes, que un mismo vidrio pueda presentar varios cromóforos, o que éstos puedan encontrarse en dos estados de oxidación diferentes en una misma matriz puede afectar al color final del objeto. Además, hay que tener en cuenta que también existen opacificantes que pueden alterar la transparencia y algunos, incluso, aportar cierta coloración amarillenta al vidrio. Por ello, no existe una metodología única para la caracterización general del color.

La técnica más idónea para cuantificar los cromóforos es la espectroscopía visible, pero es una técnica destructiva que conlleva preparación de muestra. Las técnicas nucleares como XANES permiten conocer el estado de oxidación de los elementos metálicos, aunque no es una técnica de fácil acceso e interpretación. Los agregados atómicos, moleculares y cristalinos se pueden observar y cuantificar mediante microscopía electrónica de transmisión pero requiere una compleja preparación de muestra.

En cuanto a los opacificantes, la técnica más habitual que se aplica para determinar las especies es la espectroscopía Raman que permite conocer los óxidos y sales que inducen la opacificación del vidrio.

REFERENCIAS

- [1] J.M. Fernández Navarro, *El vidrio*. 3ª ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2003.
- [2] D.J. Barber, I.C. Freestone, "An investigation of the origin of the colour of the Lycurgus Cup by analytical transmission electron microscopy", *Archaeometry*, vol. 32, nº 1, pp. 33-45, 1990, doi: 10.1111/j.1475-4754.1990.tb01079.x.
- [3] F. Agua, J. Peña-Poza, J.F. Conde *et al.*, "Análisis óptico de los cromóforos de las vidrieras y su evolución cronológica", *Estudio y Conservación del Patrimonio Cultural. Actas*, España: pp. 98-101, 2015.
- [4] P. Ricciardi, P. Colomban, A. Tournié *et al.*, "A non-invasive study of Roman Age mosaic glass tesserae by means of Raman spectroscopy", *Journal of Archaeological Science*, vol. 36, nº 11, pp. 2551-2559, 2009, doi: 10.1016/j.jas.2009.07.008.
- [5] V.S. Muralha, S. Canaveira, J. Mirão *et al.*, "Baroque glass mosaics from the Capela de São João Baptista (Chapel of Saint John the Baptist, Lisbon): unveiling the glassmaking records", *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 46, nº 5, pp. 483-492, 2015, doi: 10.1002/jrs.4669.
- [6] T. Palomar Sanz, J. Peña-Poza, J.F. Conde Moreno, "Cuentas de vidrio prerromanas y arqueometría: una valoración de los trabajos realizados en la Península Ibérica", *Zephyrus*, vol. 64, pp. 53-62, 2010.
- [7] R. Arletti, S. Quartieri, I.C. Freestone, "A XANES study of chromophores in archaeological glass", *Applied Physics A*, vol. 111, pp. 99-108, 2013, doi: 10.1007/s00339-012-7341-4.
- [8] T. Palomar, F. Agua, M. García Heras, M.A. Villegas, "Chemical degradation and chromophores of 18th century window glasses", *Glass Technology - European Journal of Glass Science and Technology Part A*, vol. 52, nº 5, pp. 145-153, 2011.
- [9] P. Colomban, "Raman spectrometry, a unique tool to analyze and classify ancient ceramics and glasses", *Applied Physics A*, vol. 79, nº 2, pp. 167-170, 2004, doi: 10.1007/s00339-004-2512-6.



Teresa Palomar Sanz, doctora en Química por la Universidad Autónoma de Madrid (2013). Ha trabajado en diversos institutos y centros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Actualmente se encuentra cursando el Máster de Diagnóstico del Estado de Conservación del Patrimonio Histórico en la Universidad Pablo de Olavide de Sevilla.