



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**“CONTROL Y ANALISIS QUIMICO EN LA PRODUCCION
DE COLORANTES CERAMICOS”.**



EXAMEN DE TITULACION
FAC. DE QUIMICA

TRABAJO MONOGRAFICO

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
URBANO ROSAS IDA



MEXICO, D. F.

1983



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

C O N T E N I D O

Pág.

CAPITULO I.

Introducción. 1

CAPITULO II.

Generalidades. 2

A).- Cerámica. 2

1).- Materias primas plásticas. 5

2).- Materias primas plásticas no arcillosas. 9

3).- Materias primas no plásticas. 12

4).- Materias primas auxiliares. 17

5).- Procesos de fabricación. 18

a).- Extrusión. 21

b).- Formación de pastas plásticas blandas. 23

c).- Prensado en seco. 24

d).- Fundición de slip. 26

6).- Usos. 28

B).- Colorantes cerámicos. 32

a).- Propiedades físicas. 36

b).- Efectos de la matriz. 37

c).- Tamaño de partícula. 38

d).- Fabricación y procesamiento. 38

e).- Aspectos económicos. 64

	Pág.
CAPITULO III.	
Técnicas de análisis.	66
Generalidades.	66
3.1).- Análisis de materiales con alto contenido de sílica y aluminosilicatos.	70
3.2).- Determinación directa de alúmina en materiales silicatados.	85
3.3).- Análisis de magnesitas y dolomitas.	90
3.4).- Análisis de materiales que contienen -- cromo.	105
3.5).- Análisis de circon y de materiales refractarios conteniendo circon.	120
3.6).- Determinación de álcalis.	130
A).- Procedimiento para la determinación de álcalis en materiales con alto contenido de sílica, aluminosilicatos, materiales con aluminio, frituras de bórax, frituras de bisilicatos de plomo y vidrios. (y una extensión que incluye materiales con alto contenido de litio).	132
B).- Procedimiento para la determinación de álcalis en magnesitas, dolomitas y materiales conteniendo circon, -- cromo.	139
3.7).- Determinación de sulfatos en materiales silicatados.	142

	Pág.
CAPITULO IV.	
Datos, Resultados, Gráficas, etc.	146
CAPITULO V.	
Conclusiones.	178
CAPITULO VI.	
Bibliografía.	179

CAPITULO I.

I N T R O D U C C I O N

Una gran parte de la industria cerámica produce objetos cuya apariencia y, por consiguiente, el color, es importante. Para el ceramista una de las cosas más importantes es el aspecto.

En cerámica las fuentes principales de color son compuestos inorgánicos.

En la preparación de colorantes cerámicos la finalidad es producir un material uniforme y reproducible en una forma químicamente inerte que ni se descomponga por sí mismo, ni reaccione con las pastas y vidriados que ha de cubrir, ni se disuelva en ellos.

La finalidad del presente trabajo es señalar los controles y análisis que se deben ejercer sobre los colorantes cerámicos para que cumplan estos requisitos.

CAPITULO II.

GENERALIDADES

A).- CERAMICA

La palabra cerámica proviene del Griego "Keramos" que significa "El Alfarero".

Se denominan cerámicos a los productos fabricados a partir de materiales inorgánicos que primeramente se muelen y posteriormente se endurecen por el calor.

La cerámica comprende todos los productos o materiales de Ingeniería que hay en la química inorgánica, excepto los metales y sus aleaciones, y generalmente sirven en los procesos a altas temperaturas. Los materiales cerámicos están compuestos normalmente por especies aniónicas y catiónicas. La principal diferencia entre la cerámica y otros materiales es la naturaleza de sus enlaces químicos. Aunque no hay límites distintos entre cerámica y metales o materiales de polímeros, es instructivo comprarlos en términos de servicios requeridos para el diseño Ingenieril. Como material, la cerámica es mejor aislante térmico y eléctrico que los metales, y es más estable químicamente que éstos en el medio ambiente.

Los metales tienen un valor de tensión y compresión comparable, mientras que en la cerámica normalmente es más fuerte la compresión que la tensión.

La cerámica exhibe rigidez, dureza y temperatura más estable que los polímeros, no obstante, la polimerización ocurre en cerámica, especialmente en los anteojos.

La cerámica moderna abarca una amplia variedad de materiales y una serie de productos de cristales sencillos y materiales densos policristalinos, que por su enlace con los cristales agrega una espuma aislante a las sustancias vídrias. El intervalo de características microestructurales permite la considerable versatilidad que se observa en la fabricación de productos industriales.

Uno de los datos estadísticos disponibles, es el valor de rendimiento de esta industria, en términos del valor de productos embarcados durante 1975, es aproximadamente de 25.5 billones de dólares. Aunque varios de estos productos no tienen un gran valor en dólares comparados con muchas otras mercancías industriales, son no obstante vital para la economía industrial. Dos ejemplos notables son los refractarios necesarios para la reducción de minerales en la industria metalúrgica y abrasiva, lo cual permite la gran cantidad de producción de partes para maquinaria.

Aunque data de los años de 1930, la tecnología cerámica primeramente fue utilizada como una aplicación en la química de los silicatos a altas temperaturas. Aunque los

materiales cerámicos continúen siendo baratos, el deseo de sacar un mayor provecho de ellos, particularmente esos que tienen aprovechamiento en la industria eléctrica, electrónica, magnética y más recientemente, piroeléctrica y laser cuyas propiedades se han incrementado constantemente en los últimos 10 a 20 años.

La urgencia de desarrollar materiales para la producción de energía, conversión y aparatos de almacenaje ha estimulado la evolución de electrolitos sólidos para baterías, generadores refractarios magnetohidrodinámicos y un dispositivo de gasificación de carbón, cerámica de fuerte densidad para una alta eficiencia en partes para turbinas, y unos nuevos lentes para el sol.

En esta nueva cerámica se ha dado gran importancia a los sistemas de oxidación; no obstante se han hecho progresos considerables en la síntesis y empleos de boruros, carburos, nitruros y silices.

El desarrollo, purificación y utilización de materiales a menudo requiere la evolución de nuevas técnicas. Precipitación de partícula, extrusión, compresión en seco, fundición de partícula, extrusión, compresión en seco, fundición slip, son técnicas importantes en la industria cerámica, pero éstas tienen que ser ayudadas por un secado en frío, evaporación térmica o ebullición, y una depositación

de vapor químico para producir materiales muy puros, películas delgadas o formas complejas respectivamente.

En cerámica es frecuente usar los términos de sólidos iónicos, de ligaduras iónicas, En realidad las ligaduras varían en función del poder de polarización de los cationes y la polarizabilidad de los aniones y son casi totalmente iónico en Cs F y covalente en SiC. En la capa de los silicatos, como las arcillas, las fuerzas de Vander Waals también enlaza las capas adyacentes. Cuando estos materiales son sujetos a procesos de calentamiento, resultan cambios piroquímicos en la formación de nuevos cristales dispersados en una matriz vidriosa, teniendo sus propios enlaces iónicos-covalentes.

La fabricación de la cerámica es ahora altamente mecanizada, ya que las mayorías de las Industrias están completamente automatizadas, teniendo los procesos controlados por computadora.

MATERIAS PRIMAS.

A 1).- MATERIAS PRIMAS PLASTICAS.

En los tiempos primitivos y tempranos de esta Industria, las únicas materias primas para alfarería fueron las arcillas plásticas naturales. En la cerámica moderna mu--

chas otras materias primas juegan un papel importante, pero el de la arcilla es todavía un papel principal.

El término "Arcilla" se aplica a aquellos depósitos - térreos naturales que poseen la singular propiedad de la plasticidad. Esta plasticidad es tan fácilmente detectada, y todavía tan difícil de definir.

Existen arcillas en depósitos de naturaleza muy variable en muchas partes del mundo. No existen dos depósitos - que tengan exactamente la misma arcilla y frecuentemente - muestras distintas de arcilla del mismo depósito diferentes entre sí.

La arcilla es una roca secundaria, es decir se ha formado por envejecimiento de otras rocas.

CAOLIN.

El nombre es una corrupción del chino "Kaoliang" que significa "Cima Alta", designación local del área donde se encontró una tierra de porcelana blanca.

Los caolines son arcillas de calcinación blanca, generalmente de baja plasticidad, y alta refractariedad (cono 34 a 35) (1750-1770°C).

Recién extraídos son más bien silíceos, solo después-

del lavado la composición química de la arcilla se aproxima a la de la caolinita. Se han propuesto muchas teorías acerca de la conversión del feldespato en caolín las 3 más satisfactorias son:

1.- La teoría de la emanación ígnea.

Según esta teoría los agentes activos son gases ígneos que se originan en el centro de la tierra y que contienen vapores de agua sobrecalentado, compuesta de B, y de F, -- CO_2 , etc.

2.- La teoría del envejecimiento en la superficie.

Esta caolinización es debida a la acción del agua cargada de dióxido de carbono que se filtra en sentido descendente, es necesariamente de profundidad limitada y existe una degradación desde la base de la roca hasta el producto totalmente envejecido.

3.- La teoría del pantano o del agua enfangada.

El hecho de que muchos de los depósitos de caolín están próximos a capas de lignito apunta el hecho de que las aguas procedentes de pantanos que contienen sales amoniacales y ácidos orgánicos pueden haber sido agentes activos de caolinización.

ARCILLAS GRASAS. (Ball Clays)

Según estas arcillas refractarias plásticas sedimenta

rias de color oscuro en estado no calcinado debido a impurezas orgánicas, pero blancas o de tono crema tras la calcinación con tal que no se vitrifiquen por completo. Su nombre se deriva del método de minería Inglés consistente en cortar la arcilla en forma de cubos o bolas.

Las arcillas grasas se utilizan en materiales blancos (loza, porcelana, etc.) para hacer la pasta más plástica y moldeable.

ARCILLAS REFRACTARIAS.

El término de arcillas refractarias se debería aplicar solo a las arcillas y pizarras refractarias que aparecen en masas duras que en su estado natural no absorben agua hasta hacerse plásticas, pero que adquieren esta propiedad una vez molidos finamente.

Desafortunadamente el término de arcilla refractaria se ha utilizado para abarcar todos los tipos de arcilla depositados en pantanos o cuencas de carbón, es decir asociados con formaciones hulleras, sin prestar atención a su fusibilidad o comportamiento en la cocción.

Las arcillas refractarias se utilizan principalmente para materiales refractarios, por ejemplo, ladrillos refractarios, revestimiento de hornos, tuberías y toda clase de material sanitario y ciertas clases de baldosas.

BENTONITA.

Esta arcilla se deriva de cenizas volcánicas. Se encuentra ampliamente distribuida, existiendo capas que van desde unos cuantos centímetros hasta 3 metros de espesor.

El principal mineral de arcilla de la bentonita es la montmorillonita. Esta hace que la arcilla absorba agua con facilidad y se hinche hasta 4 ó 5 veces su volumen en seco. Es extremadamente plástica, tiene bajo punto de fusión y da un producto coloreado. El empleo principal de la bentonita es como plastificante.

ARCILLAS DE LADRILLOS.

Grandes depósitos de arcilla se han convertido en una mezcla tal de varios minerales que pueden cocerse para dar pastas coloreadas a una temperatura relativamente baja. No es posible su completa vitrificación para obtener un gres, obteniéndose un producto poroso.

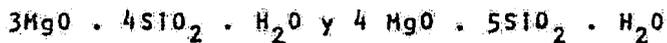
A 2).- MATERIAS PRIMAS PLASTICAS NO ARCILLOSAS.

Existen otros dos minerales con estructuras afines a los de los minerales de arcilla, los cuales son un tanto plásticos. Se trata de los silicatos de magnesio hidratados talco y esteatita, y del silicato de aluminio pirofilita.

Sus estructuras son laminares, conduciendo a la exposición en hojas y pueden ser moldeadas por presión en estado húmedo, particularmente si están finamente molidos; - la inclusión de estas sustancias en una pasta cerámica no rebaja tanto la plasticidad de la arcilla como lo hace la adición de un ingrediente verdaderamente no plástico.

TALCO Y ESTEATITA.

El talco y la esteatita son formas diferentes de silicato de magnesio hidratado el cual tiene una composición - que varía entre los límites:



31.8% 63.5% 4.9% 33.5% 62.7% 3.8%

Asociada con impurezas que introducen alúmina, hierro, cal, álcalis y más agua.

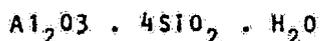
Talco y esteatita son rocas secundarias formadas por diversas interacciones del agua junto con sales magnéticas sobre las rocas primarias. Si bien existe un gran número de depósitos, las fuentes aprovechables de un producto puro no son probablemente tan abundantes como las de arcilla.

El mineral es de color que varía entre el blanco y verde claro, extremadamente blando (# 1 en la escala de mohs) y tiene un tacto grasiento. En los casos en que el

mineral es laminado y muy blando se denomina talco; las variedades de impurezas se conocen como piedra de jabón. Las variedades más sólidas y relativamente puras se conocen como esteatita.

PIROFILITA.

La pirofilita se confunde frecuentemente con el talco debido a la notable semejanza de sus propiedades físicas. Es, sin embargo, un silicato de aluminio hidratado;



y, por ende, más afín químicamente a los minerales de arcilla. Su estructura es similar a la estructura ideal de la montmorillonita, es perfectamente cristalina y de aquí que no absorba iones ni agua. La impureza principal en la pirofilita es el cuarzo. Este hace que el material sea abrasivo, a pesar de la blandura de la pirofilita en sí misma.

Como las densidades relativas son casi idénticas no puede hacerse uso de la separación por sedimentación. Puede conseguirse una cierta purificación por molienda diferencial y flotación con aire. Las mejores perspectivas son las ofrecidas por los métodos de flotación con espuma mediante los cuales se produce una pirofilita de 97% de pureza en operaciones de prueba a partir de un producto crudo que contenía el 56% .

A 3).- LAS MATERIAS PRIMAS NO PLÁSTICAS.

Existen varias materias primas no plásticas principales y numerosas secundarias, utilizadas en la industria cerámica. Utilizadas en las pastas de arcilla reducen la plasticidad y con ella el tiempo de secado y la contracción durante el mismo; aumenta la resistencia en fresco y algunas veces también la resistencia tras la cocción; modifica el intervalo y la temperatura de envejecimiento, y las propiedades del producto cocido. Los 3 materiales más importantes para la industria cerámica fina, sílice, feldespato y cenizas de huesos se estudian a continuación.

SILICE.

Después del oxígeno, el silicio es el elemento más abundante en la corteza terrestre. Aparece en forma de su óxido, bien libre o combinado con óxidos metálicos formando silicatos. La sílice es abundante y se encuentra entre los más puros de los minerales que existen en estado natural. La sílice cristaliza en formas diferentes a distintas temperaturas pero como los cambios son lentos las formas inestables existen naturalmente junto con la forma estable, mucho más común, que es el cuarzo.

CUARZO.

Cristales de cuarzo aparecen en las rocas primarias,-

granito, neíss, etc., a veces por sí mismo como filones individuales y frecuentemente como granos esparcidos entre los otros minerales presentes. El cuarzo es apenas afectado por la interperie y las vetas pueden permanecer intactas; el cuarzo incluido en una roca que se envejece y se desintegra, llega a ser arrastrado con ella.

Arenisca, Ganister, Cuarcita, Arena.- El cuarzo sedimentario lo constituye las areniscas, cuarcitas, ganisters, arenas, etc. La forma de los granos de arena en la arena libre o en las rocas de areniscas y cuarcitas depende de la cantidad de erosión que han sufrido y de cualquier otra materia que pueda haberlas recubierto.

En las areniscas los granos de arena pueden mantenerse unidos cementados por sílice, cal, arcilla, óxido de hierro, etc., y su utilidad para diferentes propósitos depende de las impurezas así introducidas; el ganister es una arenisca de grano fino que contiene algo de arcilla; la cuarcita es una arenisca metamórfica mezclada con sílice en el cual la deposición de sílice secundaria cementa los granos de cuarzo manteniéndolos unidos tan fuertemente que la fractura puede ocurrir a través de los granos.

PEDERNAL.- Estos consisten en cuarzo criptocristalino con una pequeña cantidad de agua y materia carbonosa.

DIATOMITA.- La sílice amorfa es el constituyente químico principal de la tierra de diatomeas, llamada también sílice diatomacea, diatomita y kieslgühr, la cual está formada por esqueletos de diatomeas. El mineral tiene una alta porosidad, lo que le confiere una conductividad térmica muy baja. Se utiliza para pastas de aislamiento especiales.

FELDESPATO.

El feldespato es el fundente más importante utilizado en las pastas y vidriados cerámicos. El término feldespato cubre un cierto número de silicatos de aluminio alcalinos o alcalinoterreos. Es un mineral ígneo, uno de los más comunes en las rocas primarias, en las que aparece principalmente mezclado con cuarzo y a menudo con mica.

Los feldespatos naturales son usualmente una mezcla en proporciones variables de los silicatos de aluminio, de sodio, potasio, calcio, litio y ocasionalmente bario y cesio.

Es digno de mención que la relación de óxido básico, a alumina, a sílice tiende a ser 1: 1: 6 para los metales alcalinos y 1: 1: 2 para los alcalinoterreos.

Para las pastas cerámicas los espatos potásicos son los de más importancia; los espatos sódicos, de menor punto de fusión, hayan mayor empleo en los vidriados y los es

patos de litio están actualmente adquiriendo importancia - debido a su mayor acción fundente.

PIEDRA DE CORNWALL.- En Gran Bretaña la piedra corwall se utiliza corrientemente allí donde otros países emplean el feldespato. Es una roca feldespática potásica y sódica -- parcialmente caolinizada que contiene feldespato, cuarzo, caolín, mica y una pequeña cantidad de espato flúor. Se conocen cuatro variedades principales en cuanto al grado de caolinización del feldespato;

1.- Púrpura dura. (la clase más valiosa, con un alto contenido de feldespato. El color púrpura se debe al espato - flúor.

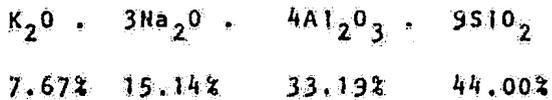
2.- Púrpura blanda.

3.- Blanca seca; el espato flúor está aquí prácticamente ausente.

4.- Piedra de ante; está contaminada por hierro.

SIENITA NEFELINA.- Un mineral utilizado en lugar del feldespato (especialmente en los E.E.U.U. y Canadá) en ciertas pastas es la sienita nefelina. Se trata de una roca ígnea que se asemeja al granito pero que no contiene cuarzo libre, siendo sus principales constituyentes nefelina microclina (feldespato potásico) y albita (feldespato sódico).

La nefelina es un mineral relativamente raro de fórmula y composición:



POMEZ O CENIZA VOLCANICA.- El pómez ha encontrado uso recientemente para reemplazar al feldespato en pastas y vidriados, si bien su elevado contenido de hierro lo hace inadecuado para pastas blancas y para vidriados transparentes o blancos.

PERLITA.- Un vidrio volcánico silíceo que ha encontrado recientemente cierto número de aplicaciones se denomina perlita. Por calentamiento rápido da lugar a un producto distendido. Es también un fundente y puede reemplazar al feldespato en los casos en que el color no reviste importancia.

CENIZA DE HUESOS, APATITA Y FOSFATO TRICALCICO.

El empleo de ceniza de huesos como constituyente principal en una pasta cerámica da lugar al material especial conocido como porcelana de huesos.

La ceniza de huesos se obtiene a partir de huesos completamente calcinados, finamente molidos. Para producir porcelana de huesos blanca, debe de partirse de huesos con

bajo contenido de hierro, siendo el ganado vacuno los más adecuados; los huesos de caballo y cerdo tienen mayor cantidad de hierro lo cual da lugar a un material amarillento. La función de la ceniza de huesos en la porcelana es compleja y no se ha explicado con claridad.

Una cierta parte de ella (aproximadamente un tercio) parece que actúa como fundente, pero no antes del cono 18, en tanto que el resto actúa como refractario.

A 4).- MATERIAS PRIMAS AUXILIARES.

Existen un cierto número de materias que no forman parte de los productos cerámicos acabados, pero parte de ellos son vitales para la preparación de los materiales. La más importante es el agua; están comprendidas aquí las sales solubles en agua que modifican la interacción de los coloides de arcilla con el agua; y también los aglomerantes orgánicos que contribuyen al moldeo y al mantenimiento de las partículas del material crudo unidas, así como los productos químicos que colaboran en el secado. Otros materiales auxiliares importantes utilizados en las factorías cerámicas son la escayola para moldes de piezas prensadas o moldeadas a partir de arcilla plástica, o colada de barbotina.

La escayola (plaster o yeso de París) es esencialmen-

te sulfato cálcico semihidratado, $\text{Ca SO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$. Se obtiene a partir del mineral yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, el cual se encuentra bastante extendido.

La escayola se utiliza en la Industria cerámica para 3 fines relacionados entre sí:

- 1.- Construcción de moldes. Esto requiere una escayola uniforme, densa que pueda tallarse fácilmente.
- 2.- Fabricación de moldes para prensado y torneado de formas en arcilla plástica.
- 3.- Fabricación de moldes para materiales moldeados con barbotina.

A 5).- PROCESOS DE FABRICACION.

La preparación de las materias primas y la operación de fabricación son afectadas por la distribución y tamaño de las partículas, la forma de cada fase presente, la cantidad, localización, tamaño y distribución de poros en la loza calentada. Todos éstos son factores importantes en la determinación de las propiedades de la cerámica.

En su fabricación generalmente se imparten formas permanentes y tamaño y fuerza provisional a la loza cerámica. El tamaño es después alterado por contracción, y la dureza generalmente aumenta marcadamente durante el secado y calentamiento.

Los métodos de fabricación usados en la producción de cerámica puede dividirse en 2 grandes categorías: deformación plástica y fundición.

La extrusión, la compresión en seco, y todos los métodos de fabricación con calor están comprendidos en la primera categoría, todo tipo de fundición y fusión bajo la segunda.

PREPARACION DEL MATERIAL.- El tamaño de las partículas y la medida distribución de las materias primas en la cerámica, anterior al calentamiento son particularmente importantes. La velocidad de difusión y la relativamente baja duración de calentamiento de la cerámica; por consiguiente el tiempo de acabado en el cual la difusión debe ocurrir por reacción entre las materias primas será minimizado. Esto se logra por el uso de partículas pequeñas y un buen mezclado de los ingredientes.

Un reparto de tamaño de partículas es preferible a un solo tamaño. Esto asegura una porosidad mínima en la loza y minimiza la contracción requerida para eliminar la porosidad durante el secado y calentamiento.

Las materias primas son generalmente quebradas por técnicas convencionales para obtener una distribución de tamaño de partículas óptimas. Cuando es usada más de una

materia prima, es necesario proteger los ingredientes y -- mezclar cada tamaño de fracciones deseada.

Un contacto más íntimo entre los ingredientes se lleva a cabo mezclándolos en agua en un blunger (mezclador);- este método es comunmente usado en la industria cerámica.- Un blunger es un tanque cilíndrico con una flecha de rotación vertical sobre la cual se han montado aletas horizontales. La mezcla homogénea de agua y materiales sólidos -- producido por un blunger es llamado un slip. El slip es almacenado en agitadores en el cual subsiste un movimiento y con eso se previene el asentamiento de los sólidos. Se -- usan filtros de presión o filtros de tambor para quitar el agua antes de que se forme una pasta suave. Si el agua es quitada totalmente tal que el material resultante pueda -- ser comprimido en seco, puede usarse un secador en spray.- Un mezclado en seco ayuda a conservar energía, ya que éste no tiene que emplearse en quitar el agua añadida.

Las mezclas de los ingredientes son pasados después -- a través de un separador magnético para remover las contaminaciones de fierro las cuales tienen un efecto determinante sobre el color de muchas cerámicas.

PROCESOS DE FABRICACION.- Los procesos de fabricación en frío, que son llevados fuera de un ambiente de temperatura,

son predominantes en la industria cerámica. No obstante, el uso de procesos por el cual parte de la cerámica son formadas a elevadas temperaturas, se está incrementando. Tales procesos tienen la ventaja de que la loza cerámica es muy densa en su tamaño final. Esta es una gran ventaja ya que la loza formada en frío debe hacerse de un tamaño adecuado para que dé el tamaño deseado después de la contracción durante el secado y calentamiento. La contracción resulta principalmente del incremento de la densidad que ocurre cuando la porosidad es eliminada de la loza.

El control preciso de la contracción es difícil y esto incrementa el peligro de obtener una loza rota.

a).- EXTRUSION.- El proceso de extrusión para la fabricación de cerámicas es ampliamente usado en la industria de productos estructurales de arcilla y es usado en menor extensión en la porcelana y en la industria refractaria.

La principal ventaja de este método es la rápida y económica formación de loza densa. La extrusión puede usarse para loza de cualquier forma que tenga un eje normal o una sección transversal fija.

Este método es usado para producir masas duras, por ejemplo, materiales que contengan cantidades significativas

de arcilla y un 12 - 20 % de agua. Sin embargo, los materiales completamente no plásticos pueden utilizarse con la adición de plastificantes adecuados, tales como goma, almidones, alcoholes vinílicos, ceras y emulsiones de cera. -- Los plastificantes son eliminados de la loza a temperaturas relativamente bajas durante el secado o calentamiento y no afecta las propiedades de la cerámica.

La extrusión usualmente comprende 3 etapas: pugging (amasado), dealring (aireación) y el troquelado final de extrusión (masa plástica consistente).

En una máquina de extrusión el material seco es continuamente alimentado en una artesa, rociada con agua y cortada y amasada (pugged) por cuchillos rotatorios haciendo una masa plástica homogénea. Las aletas son ajustadas para mover el material lentamente a la salida de la cámara pugging. La masa plástica es forzada por un barreno a un desmenuzador de troquel y al interior de la cámara dealring, en el cual se mantiene un vacío. El cambio de aire de los materiales mejora las características de extrusión y permite la formación de una loza más densa. El barreno después forza al material plástico terminado a un troquel teniendo la configuración transversal deseada, y el material es automáticamente cortada en pedazos de longitud apropiada.

b).- FORMACION DE PASTAS PLASTICAS BLANDAS.- Todos los materiales ordinariamente formados por procesos de plásticos suaves contienen porcentajes significativos de arcilla - plástica y un 20 - 30 % de agua. Consecuentemente, los materiales pueden formarse con presiones muy bajas. Jiggering (proceso de moldear un artículo sobre un molde de escayola convexo) el más común proceso de fabricación de plástico suave, es usado principalmente en la industria para hacer la porcelana química, vajillas y aisladores eléctricos. Formas con simetría circular de sección transversal son formadas por esta técnica. En jiggering, los materiales son mezclados y aireados y una columna de mezclado es cortada en lingotes. Un lingote de material es colocado sobre un molde de yeso con el contorno superficial interno o externo de la loza. El lingote es deformado con el contacto de la superficie interna, porque una superficie de la loza es formada por el molde de yeso. Las restantes superficies son formadas por el contacto de la arcilla. Después de la formación la arcilla es secada y separada del molde de yeso.

La loza puede ser formada por compresión de la masa plástica del material en una prensa hidráulica entre 2 moldes patrones relativamente densos. La alta presión del aire es forzada a través de los poros de los moldes para separar la loza comprimida de los moldes.

Las ventajas de este proceso es la rapidez de formación y el bajo costo de los moldes.

Otro método de pastas plásticas blandas es el moldeado a mano. Una pieza de cerámica horneada es echada dentro de un molde y el exceso de arcilla es cortado a ras del molde. Este proceso es empleado principalmente en la hechura especial de formas refractarias especiales. El relleno es una modificación de la técnica de moldeado a mano.

Las formas son construídas gradualmente por colación sucesiva de capas del material en un molde y apisonando cada capa con herramienta neumática.

El relleno es usado para fabricar formas intrincadas, y loza que es grande para fabricarse por otros métodos.

Las láminas delgadas de cerámica son algunas veces -- formadas por compresión de la pasta plástica blanda de los materiales entre 2 rollos.

c).- PRENSADO EN SECO.- El prensado en seco es usado extensivamente en la loza blanca, refractarios, y en industrias abrasivas y en la producción de cermets (compuesto por la unión de cerámica-metal). Este método de fabricación es usado cuando la mayoría de las partes hechas son relativamente simples. Las partes no deben de tener malos-

cortes, deben ser justamente uniformes en espesor, y su longitud normalmente no debe exceder a 2 veces su diámetro. Solo cuando se va hacer un gran número de partes es justificado en el gasto de fabricación la necesidad de troquear y taladrar.

El material a ser prensado en seco puede ser seco o puede tener hasta un 12% de agua. En cualquiera de los casos es generalmente en forma de gránulos tal como esos, obtenidos por rociado en seco u otro proceso de granulación.

La cantidad deseada de material es colocada en la cavidad del troquel con un golpeteo bajo parcialmente insertado en el troquel y los gránulos suben fácilmente llenando uniformemente la cavidad del troquel.

Si el material contiene pequeñas cantidades de material no plástico, se añade un ligamento para dar a éste bastante plasticidad que permita el flujo en el troquel cuando se aplica la presión a los golpeadores. En todo caso 1 ó 2% de cera, almidón, acrilato o materiales similares son mezclados tan uniformemente como sea posible con las materias primas. El ligamento también reduce la fricción con las paredes del troquel durante la compresión y ayuda a limpiar la escoria formada por el troquel. Las modernas presiones de carga en los troqueles, aplican la presión, y expulsan la parte formada por el troquel rápido y automáticamente.

En la compresión en seco, la fuerza es aplicada de direcciones opuestas, por la fricción de la pared del troquel y el desigual llenado de éste, la distribución de presión por todas partes da artículos de formas diversas.

Varios métodos han sido desarrollados para eliminar este problema. Por ejemplo, en compresión en seco isostática la formación de presión es uniforme en todas direcciones. Esto es logrado por la colocación del material granulado en un molde de goma y sumergirlo en un líquido bajo una alta presión.

La vibración ha tenido también uso para vencer el problema de densidad no uniforme y permitir la formación de productos con una longitud de diámetro 100 veces mayor. La vibración, usada en este proceso en lugar de presión causa partículas no plásticas en movimiento en configuración de paquete cerrado.

La formación de impactos es similar a la formación de vibraciones excepto que la fuerza es más grande. La formación de vibraciones e impactos han tenido uso principalmente en materiales cerámicos combustibles para reactores nucleares.

d).- FUNDICION DEL SLIP.- En la fundición de slip, (suspensión de arcilla y otras partículas sólidas en agua) un

slip es vaciado dentro del molde de yeso de París. La superficie interior del molde conforma la superficie exterior de la loza deseada.

Como el yeso absorbe agua del slip, las partículas sólidas son depositadas sobre la superficie del molde. El proceso puede continuarse hasta un llenado conveniente de las paredes como en la fundición de un sólido, o el slip puede drenarse del molde cuando las paredes alcancen el espesor deseado, como en una fundición con drene.

Los slips son preparados por fundición por varios caminos. Las materias primas son trituradas en un molino de bolas en agua. Un defloculante como 0.02% de silicato de sodio, es añadido para mantener las partículas sólidas en suspensión en el agua. De otra manera, las partículas se asentarán, formando un espesor en las paredes del fondo del molde. El molde está hecho de 2 ó más partes para facilitar el movimiento de la loza.

La ventaja principal de la fundición de slip (slip casting) es que permite la formación de moldeados complejos. Esto es ampliamente usado en la industria de la loza blanca, para hacer loza pesada sanitaria, objetos artísticos y vajillas que no se adaptan al método de fabricación Jiggering.

El método de fundición slip es usado en menor escala en la industria refractaria para hacer crisoles y otros moldes especiales.

Otra ventaja de este método es que los moldes son relativamente baratos y pueden volver a usarse. En algunos casos, piezas de loza son moldeadas separadamente y unidas después, usando slip como adhesivo, por ejemplo, asas de vasos y tazas. Una capa de esmalte es aplicado al material por rociado o sumersión antes de que la loza sea secada y calentada. El material de esmalte se derrite durante el calentamiento para formar una capa vidriosa la cual dá dureza, limpieza y apariencia a la loza cerámica.

Técnicas especiales por slip casting pueden ser usadas para materiales sin plasticidad, tal como los óxidos refractarios y los carburos.

A 6).- USOS.- La cerámica difiere de otros materiales ingenieriles (metales plásticos, productos de madera, textiles) en un número de propiedades individuales, pero quizá la diferencia más importante para diseñar o usos potenciales de la loza cerámica es la particularidad de cada pieza cerámica.

La cerámica no es fácilmente formada o trabajada después del calentamiento (excepto por una buena molienda que

muy costosa) consecuentemente debe usarse tal como está.

Excepto para algunas formas simples como azulejo, varillas y tubos de medidas limitadas, la cerámica no se hace fácilmente, ni tampoco se hacen los cortes adecuados -- por gente inexperta.

Todas las propiedades útiles (Incluyendo la forma, tamaño, etc.) deben proporcionarse por anticipado (empezando por las etapas primarias del procesamiento de la cerámica) y no tardíamente.

La integridad estructural de cada pieza debe conservarse, a través de una gran variedad de factores térmicos y de tensiones mecánicas expuestas durante el procesamiento hasta que esté instalada finalmente y en servicio en un medio ambiente apropiado. Si una cerámica fallara mal como resultado de varias causas (fracturas por impacto, choque térmicos, averías dieléctricas, abrasión, fundición, escoria de corrosión, etc.) ésta probablemente no se repararía, y usualmente debe ser reemplazada. Avances significativos han sido hechos en conocimientos fundamentales y control tecnológico de las propiedades de la cerámica, y su utilización en muchas nuevas demandas de aplicaciones altamente técnicas. La industria, en general, y la técnica electrónica de la cerámica, en particular, han ideado un control técnico de producción de pastas en cuerpos de -

forma compleja, teniendo esmerado control eléctrico, magnético, y de las propiedades mecánicas manteniendo una tolerancia en las dimensiones, las cuales son bastante buenas como para permitir con relativa facilidad la unión con - - otros componentes.

La cerámica puede ser controlada en cuanto a sus condiciones de calentamiento dentro de un rango $\pm 1\%$ (no menos que ± 0.005 in) de una dimensión dada. Por precisión en la molienda después del calentamiento las tolerancias - pueden ser de un ± 0.001 in.

Mucha cerámica es producida en volumen, como artículos estandar; ladrillos refractarios, crisoles, muflas, tubos caloríficos, aisladores, tubos de protección (termo- - par), capacitores dieléctricos, sellos, etc., son rutinariamente fabricados en una variedad de composiciones y tamaños. Es generalmente rápido y barato fabricar artículos comunes siempre que sea posible. Cuando la fabricación de artículos comunes no es conveniente se fabrican artículos con las especificaciones de la clientela.

La fabricación de la cerámica tiene el apoyo de la experiencia de ingenieros y diseñadores que son los que califican el trabajo según el potencial de consumidores sobre los detalles de diseño de la loza cerámica. Para optimizar

y minimizar el costo de un artículo dado, es necesario la cooperación entre el consumidor y el productor de cerámica.

Todos esos factores hacen de la cerámica una clase de material con menos inconvenientes de trabajo que otros materiales de construcción. Sin embargo, diseñadores e ingenieros originalmente gustaron a trabajar con otros materiales más fáciles, hasta un nuevo giro a la cerámica, porque muchas de sus propiedades útiles son únicas y enteramente indispensables en 20 siglos de tecnología.

B).- COLORANTES CERAMICOS.

Aunque los colorantes cerámicos han sido usados por muchos siglos, no fue sino hasta cerca del año 1800 en que comenzó a desarrollarse la química de los colorantes cerámicos.

Los colorantes cerámicos pueden dividirse en 2 grandes grupos; los colorantes usados en conjugación con los productos basados en arcilla tal como las vajillas, el azulejo, loza para sanitarios, etc., o colorantes usados en la fabricación de vidrios.

Muchos productos basados en la arcilla son cubiertos con un esmalte, el cual es frecuentemente más vídrroso en su naturaleza; éste obviamente es solo una capa envolvente. Además se debe también considerar la coloración del esmalte de la porcelana el cual es esencialmente vídrroso en capas finamente enlazadas a un metal tal como el acero, fierro, cobre o aluminio. Se pueden identificar aplicaciones variadas para colorantes en la fabricación de productos cerámicos.

Esas aplicaciones incluyen: cuerpos cerámicos; decoración bajo vídrado; esmaltes coloreados; decoración sobre vídrado; esmaltes de porcelanas; lentes coloreados; y vidrios esmaltados (capas inorgánicas, usualmente pigmentadas, aplicadas encima del fundido de un vidrio).

Aunque algún elemento o elementos pueden usarse para desarrollar un color dado en diferentes tipos de productos, muchos sistemas colorantes diferentes son usados en la industria cerámica. Además la fabricación de colorantes cerámicos, son añadidos en cantidades controladas, muchos productos a base de arcilla son hechos de materiales naturales que desarrollen un color característico durante el calentamiento.

Los efectos de los colores pueden ser controlados por ajustamiento de la temperatura de calentamiento, por selección apropiada de la atmósfera del horno, por adición de aditivos y por una molienda fina.

COLORES PARA VIDRIOS.- En la fabricación de vidrios, donde la sílice es el mayor ingrediente, la presencia del hierro como impureza da una coloración determinada bajo condiciones normales. Ya que esta coloración es generalmente indeseable, se usan decolorizadores como componentes del vidrio horneado.

Si el hierro puede oxidarse a través del uso de aditivos como el As_2O_3 , Ce_2O_2 , MnO_2 , el efecto del colorante es considerablemente disminuido a través de un medio químico. Alternativamente, el efecto del hierro puede ser negativo por la adición de ingredientes que producen por ellos mismos colores complementarios en el vidrio.

Los materiales como el selenio, óxido de cobalto, óxido de neodimio y el dióxido de manganeso son usados para estas decoloraciones físicas; la adición de uno de estos materiales produce un oscurecimiento leve pero esta coloración del vidrio es más aceptable.

En lentes claros el color es producido principalmente por elementos de transición, solos o en combinación. En efecto, en los vidrios, a menudo una composición de silicatos, actúa, como un solvente de los iones de la solución coloreada, lo cual produce un color característico de los elementos incluidos. Por ejemplo, la adición de Fe_2O_3 a un vidrio (está presente como una impureza) favorece la presencia de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} ; un exceso de iones Fe^{2+} en combinación con el oxígeno resulta un color azul puro, y el Fe^{3+} en combinación con el oxígeno causa un tinte café - amarillo. Mezclas de los iones produce colores intermedios.

El color también puede ser producido por el desarrollo de una suspensión coloidal en una matriz de vidrio. Los metales como el cobre (o posiblemente el Cu_2O), oro y plata, y pigmentos materiales tales como sulfoselenuro de cadmio son conocidos por producir colores fuertes y son usados comercialmente con este fin. En sistemas de esta naturaleza se emplean procesos térmicos. El vidrio es fun

dido, formado y enfriado bajo condiciones controladas como es el caso de todos los productos de vidrio. Este es seguido por un recalentamiento a una temperatura donde los núcleos de los elementos o compuestos son formados; entonces la temperatura es ajustada para permitir que esos núcleos aumenten a un tamaño óptimo para el desarrollo de un color particular. La nucleación y el tratamiento de aumento es conocido como striking.

Vidrios transparentes u opacos, pueden producirse por la precipitación de una fase cristalina durante el enfriamiento de un vidrio; por separación de una fase inmiscible vídriosa o por la precipitación de una fase cristalina de los vidrios durante un calentamiento secundario similar al proceso striking mencionado anteriormente.

En cualquier caso, la fase separada, teniendo un índice diferente de refracción que la matriz vídriosa, crea la opacidad deseada. Las grandes diferencias en los índices de refracción será el grado de opacidad.

Los sistemas de vidrios opacos a menudo contienen fluoruros o fosfatos y desarrollan un color característico de blanco - lechoso en el producto resultante. El dióxido de titanio es un ingrediente comunmente usado para desarrollar un blanco opaco, condición que resulta de la cristalización parcial.

En sistemas vídriosos usados como revestimiento, la opacidad es producida por medios similares o por la inclusión de materiales inertes tales como TiO_2 , SnO_2 ó $ZrSiO_4$ en la matriz vídriosa.

a).- PROPIEDADES FISICAS.

Efectos de la temperatura.- La temperatura y la atmósfera de calentamiento pueden tener efectos marcados sobre el color. La segunda es más controlable. La temperatura puede ser un factor limitante en la producción de colores.

Estas condiciones incluyen, por consiguiente, que un sistema de colorante dado, en el cual las condiciones de diseño para un sistema de vidrio barnizado calentado a $570^\circ C$, no será necesariamente apropiado para usos en otros cuerpos colorantes. Esta temperatura puede tener, por consiguiente un límite extenso de aplicabilidad en un sistema colorante dado, especialmente cuando es una combinación de Cd, S, Se. Estas limitaciones son particularmente evidentes en vidrios donde combinaciones de esos elementos son usados para producir rojo, anaranjado y matices amarillos, dependiendo de la cantidad presente de cada elemento.

Como era procesado originalmente a $1500^\circ C$ con descomposición de sulfoselenuro de cadmio, el vidrio no mostraba

un color definido. Si algo de material es recalentado a baja temperatura, el sulfoselenuro puede recombinarse para producir colores intensos. La temperatura empleada en la fabricación de productos cerámicos excluye el uso de colorantes orgánicos.

b).- EFECTOS DE LA MATRIZ.

Además de la temperatura, la composición química de la matriz en la cual el color es desarrollado puede tener un mayor efecto sobre el color producido. Esto es verdadero si la matriz es esencialmente vídriosa como falso para existencia cristalina predominante.

La presencia de ciertos óxidos pueden tener efectos deteriorantes sobre algún sistema colorante. Por ejemplo, combinaciones de Cr y Sn para producir una gama de colores desde el rosa hasta el marrón trabajan mejor en vidriados SrO- libre o ZnO- libre teniendo un alto contenido de CaO. Sobre el otro caso, combinaciones de Cr, Fe y Zn, usados para producir ciertos colores cafés, trabajan mejor con vidrios en presencia de Zn.

Así cuando se proyecta usar colorantes cerámicos es aconsejable pensar que no solamente se empleará el sistema colorante, sino también la matriz en la cual será desarrollado.

c).- TAMAÑO DE PARTICULA.- El diámetro promedio de partícula y la distribución del tamaño de partícula de los colorantes cerámicos puede tener un considerable efecto sobre el color de los productos cerámicos.

Generalmente si un colorante es reducido también a un tamaño pequeño, el color resultante será debilitado; el colorante será más rápidamente atacado por la matriz con una probable pérdida total de color.

Aunque es difícil generalizar debido al amplio rango de compuestos utilizados como colorantes cerámicos un diámetro promedio de partícula de $1-7 \mu\text{m}$ es aceptable, aunque algunos colores rojos y grises tienen un diámetro promedio $< 1 \mu\text{m}$. Cuando son disueltos completamente en un vidrio, el tamaño de las partículas pierde importancia.

d).- FABRICACION Y PROCESAMIENTO.

Históricamente, la fabricación de colorantes cerámicos ha producido una gran variedad de composiciones en un orden conveniente según las especificaciones demandadas por los clientes. Por otro lado el consumo preferente de colores pastel, unido con la existencia de colorantes que permiten mezclarse fácilmente para producir tinturas diferentes ha facilitado la producción reduciendo en algo el número de sistemas de pigmentos individuales.

Por combinación de $Zr O_2$ y $Si O_2$ con fuentes de vanadio, praseodimio y fierro, uno puede producir azul, amarillo, y matices rosas respectivamente. Esos compuestos finales pueden ser mezclados para encontrar una graduación continua de color de un miembro a otro.

Un número diferente de designaciones es usado para los colorantes cerámicos en las diferentes ramas de la industria cerámica. Los colorantes pueden ser llamados colores u óxidos esmaltados aunque el compuesto formado pueda ser circonio, antimonio o spinels. Pueden llamarse también tinturas de vidrio, teñido de cuerpos, así como colores sobre vidriado o bajo vidriado o colores de vidrio. Aunque hay una diferencia en nomenclatura, ellos pueden tener una similitud en su composición elemental, acaso con diferentes proporciones de los componentes.

Por causa de sus relaciones inherentes de los colorantes cerámicos es posible utilizar métodos similares de fabricación, aunque son operaciones unitarias individuales, pueden ser variadas, los procesos básicos utilizados son razonablemente uniformes para todos los colorantes. Se ejerce un control cerrado en la selección de materias primas las cuales pueden ser óxidos metálicos o algunas sales apropiadas de los metales, normalmente sustancias inertes (desde el punto de vista de no producir color por ellos --

mismos) como sílice, alúmina, circonio, carbonato de calcio, arcilla, bórax, etc.

Ciertos minerales, como algunos álcalis o aluros de tierras alcalinas, pueden añadirse para fomentar la formación de especies cristalinas deseadas en un tratamiento térmico subsecuente.

Cada colorante cerámico es una entidad separada y sus materias primas y sus proporciones apropiadas son seleccionados con este pensamiento. Dependiendo del colorante apropiado preparado la tolerancia de impureza encontradas puede ser pequeña o relativamente amplia.

Siguiendo con la operación de pesaje, las materias primas son completamente mezcladas. Aunque este mezclado puede realizarse en estado seco, la molienda de bolas húmedo puede usarse para llevar a cabo no solamente un mezclado completo sino también alguna reducción de tamaño. La molienda húmeda, más rápida, permite el uso de soluciones acuosas de algunas sales metálicas. Esas soluciones también sirven para impregnar transportadores tales como las sustancias inertes mencionadas, también que cuando el agua sea eliminada, haya sido alcanzada la máxima homogeneidad. Además de la mezcla que ocurre durante la molienda húmeda, realiza una reducción de tamaño de partícula.

Esta reducción es deseable porque las partículas de diámetro pequeño con su correspondiente gran área de superficie reacciona más rápidamente durante la operación de calcinación. La capacidad de las materias primas en el uso final de los colorantes es desarrollada a través de una temperatura de calcinación alta.

Dependiendo de la composición utilizada, la temperatura usada es de 500 - 1400°C con una atmósfera de oxidación neutra o reducida en el horno. Durante la calcinación las materias volátiles son eliminadas, y el colorante es desarrollado a través de una reacción de sinterización.

Las altas temperaturas son necesarias no solamente para desarrollar los colorantes iniciales sino también para estabilizarse ellos para un uso posterior. Con algunos sistemas colorantes, se debe procurar no sobrecalentar las mezclas, o el efecto final deseado no se llevará a cabo. Además para la temperatura, el tiempo es también un factor que se debe tomar en cuenta.

Es deseable por razones económicas, incluyendo una inquietud de conservación de energía, que la reacción química completa sea en el menor tiempo posible.

La calcinación puede llevarse en el exterior sobre --

unas bases contínuas cuando son empleadas grandes cantidades de colorantes, o las composiciones de los colorantes - pueden ser calentadas individualmente en hornos. El calentamiento es usualmente hecho en un horno de tunel, aunque la baja temperatura de calcinación puede llevarse en el exterior en un horno de tubo rotatorio.

Los recipientes usados para contener los reactantes - pueden ser crisoles refractarios; éstos, pueden usarse - abiertos y expuestos a la atmósfera del horno o pueden estar cubiertos. Los materiales usados para los recipientes deben ser resistentes al calor y no reaccionar con los materiales calcinados existentes. A menudo un juego de recipientes es usado solamente con una familia de colorantes - para prevenir la contaminación de una mezcla con otra.

Debe tenerse cuidado en una carga excesiva en los recipientes refractarios, porque también una carga excesiva puede afectar la densidad encerrada, por consiguiente, la conductividad térmica y el grado de calcinación.

Además se debe prestar atención a la volatilización - de algunos ingredientes, especialmente colorantes fuertes - como Cr_2O_3 , las cuales pueden acumularse sobre las paredes del horno y contaminar otras mezclas calentadas más tarde.

Algunos colores concentrados pueden ser preparados en una forma vidriosa por la completa fundición de la mezcla de las materias primas y enfriandola con aire o en agua para producir fritados. Manualmente cualquier material puede ser confinado a una reducción de tamaño.

La siguiente calcinación del colorante es motivo de molienda para obtener la partícula con su tamaño óptimo. Es usada una variedad de equipo incluyendo molinos de bolas, molinos de martillos, molino de muelas, etc. La reducción de tamaño de partícula puede llevarse en el exterior por vía húmeda o seca.

La molienda húmeda es además usada en casos donde se presentan materiales solubles. Si esta operación no se usa, o si los materiales solubles son lavados en el exterior, puede desarrollarse una variación de colores.

En cualquier caso, la molienda continúa hasta un diámetro promedio de partícula deseada o se alcanza una distribución de tamaño de partícula. Si se utiliza una molienda húmeda, el material usualmente es secado en un recipiente con aire caliente o en un secador de tambor rotatorio. Los materiales secos son triturados y en una mampara se criban los agregados. Finalmente, los colorantes pueden ser mezclados con sus otros colorantes para producir mati-

ces intermedios (la familia $Zr_2O_3 - SiO_2$) o con materiales inertes, tales como la sílice, alúmina, caolín, etc. - para producir diferentes tintes o tonos de algunos matices. El último control utilizado en la fabricación de colorantes cerámicos es en la apariencia final.

Como indicamos anteriormente, los colorantes deben -- ser compatibles con las matrices en la cual serán usadas; - por lo tanto, un colorante dado será evaluado contra un color referido estandar, en una composición de vidrio específica. Una comparación visual puede ser suficiente para algunos casos; es preferible usar algunos tipos de colorímetros o espectrofotómetros para la determinación cuantitativa de los parámetros usados para describir el color producido.

Como podemos notar, las posibilidades de fabricación son muy amplias, pudiéndose así lograr una extensa gama de colores y matices.

Se presentan en la tabla No. 1 en resumen de algunos de los óxidos usados en la fabricación de colorantes cerámicos.

Materiales colorantes y algunas de sus características.

Tabla No. 1

Material (% en el barniz)	se añade como:	Colores en el barniz	Texturas u otros efectos	en la pasta	Algunas características importantes.
Oxido de vanadio V_2O_5 4 a 10%)	Pentoxido de vanadio	Amarillos	Con mucho estaño de una aparien-- cia de pasta sin quemar.	—	Se le usa con estaño pa ra dar un color crema.
Oxido de fierro Fe_2O_3 (1 a 10%)	Hematita ox. de - fierro - rojo y - negro ar- cilles con 8% ó más de Fe.	Café Café roji zo verde	—	Café, Ca- fé rojizo salmon, o cre y ama rillante.	—
Oxido de cobre CuO (2 a 5%)	Carbonato de cobre- $CuCO_3$ óxi- do de co- bre negro	Azules y verdes rojos y negros - cobre me- tal	En reducción y - barnices de Ston- ware se logran - efectos metáli- cos con puntos-- de dif. colores.	—	Aumenta la solubilidad del plomo. Se volatiliza arriba - del cono 8
Oxido de cobalto CoO (0.5 a 1 %)	Carbonato de cobal- to. Ox. de co- balto ne- gro CoO	Azules con Mg = morado.	Arriba del cono 9 combinaciones de Co y Mg dan barnices motea- dos con manchas rojas y rosas.	Azul	Con adición de fierro, manganeso, rutilo ó - níquel el color es mo- dificado.

(Continuación)

Tabla No. 1

Oxido de cromo Cr_2O_3 (2 a 5 %)	Oxido de Cr verde Cr_2O_3 dicromato - de potasio $K_2Cr_2O_7$	Rojo, ameri- llo, rosa, - café y verde	—	Verde	Volátil arriba del cono 6. Muy refrac- tario y no se di- suelve fácilmente en el barniz.
Oxido de manganeso MnO (2 a 6 %)	Carbonato - de Mn $MnCO_3$ bióxido de manganeso	Café azul morado	Con óxido de Co pueden lo- grarse viole- tas.	Pequeños pun- tos caracte- rísticos del Stonware.	En atmósfera reduc- tora provoca la -- aparición de peque- ñas manchas.
Oxido de níquel NiO (0.5 a 3 %)	Ox. de ní- quel verde- NiO Ox. de níquel negro Ni_2O_3	Café y gris	—	—	Colorea no firmes- e inciertos. Se le usa como modifica- dor a otros óxidos.
Rutilo TiO con impurezas (2 a 10 %)	Rutilo	Café y gris	Color motea- do, gris en- barnices con Cu, Fe, Co y Cr. Favorece el desarrollo - de cristales		Incrementa la opa- cidad. Es usado -- para dar texturas.
Ilmenita. TiO_2 con impurezas (1 a 5 %)	Ilmenita	Café y gris	Usado a 80 - mallas provo- ca manchas.	Manchas	Incrementa la opa- cidad. Es usado pa- ra dar texturas.

(Continuación)

Tabla No. 1

Cromato de fierro FeCrO_4 (1 a 3 %)	Cromato de fierro	Café roji- zo y gris			Usado en engobes - para engobes gri- ses y como modifi- cador de otros.
Cadmio y Selenio	Selenio me- tálico y sul- furo de cd.	Rojo amarillos	—	—	Su solubilidad en- los ácidos es alta y difícil de lo- orar el rojo.
Antimonio oro plata bismuto	Antimonio cloruros	Amarillo de nápoles. Rojo, rosa- y morado.	Lustras	—	—

En general los colores que encontramos en las piezas son dados por mezclas de dos o más óxidos obteniéndose así una gama más amplia de colores.

La tabla No. 2 es un ejemplo de las posibilidades de estas mezclas:

Tabla No. 2		Colores en mezcla de dos óxidos.	
Oxido	Oxido	Color	
Hierro	Cobalto	- - - - -	Gris-Azul
	Cobre	- - - - -	Verde Intenso, verde de metálico y negro.
	Manganeso	- - - - -	Café
	Vanadio	- - - - -	Ocre
	Rutilo	- - - - -	Ocre y Café
	Níquel	- - - - -	Café o gris
	Cromo	- - - - -	Verde con tonos negros.
Cobre	Cobalto	- - - - -	Verde-Azul
	Manganeso	- - - - -	Amarillo-Verde
	Vanadio	- - - - -	Amarillo-Verde
	Rutilo	- - - - -	Verde Intenso o con textura.
	Níquel	- - - - -	Verde-Amarillo
	Cromo	- - - - -	Verde
	Vanadio	- - - - -	Gris Café

Níquel	Rutilo	- - - - -	Café
	Cobalto	- - - - -	Azul-Gris
	Cromo	- - - - -	Café
	Vanadio	- - - - -	Mostaza o amarillo grisáceo.
	Rutilo	- - - - -	Azul intenso con - textura o azul-gris
Cobalto	Cromo	- - - - -	Verde-Azul
Rutilo	Vanadio	- - - - -	Amarillo ocre.
	Cromo	- - - - -	Verde Intenso.
Cromo	Vanadio	- - - - -	Verde amarillo.

Por supuesto, si la mezcla es de más de dos óxidos, - las posibilidades son incontables.

En un libro de "Cerámica Fina" Norton divide su estudio por colores y da una buena descripción de los constituyentes para colores comerciales:

1.- Rojos; Rosados y Marrón:

a) de oro. Son estos colorantes dispersiones coloidales de oro metálico en un vidrio. Estables hasta conos 19 ó 20. Muy caros por lo que son usados solo en cerámica artística.

b) Rojos de cobre. De dos tipos, uno de ellos debido a los cristales de óxido cuproso y el otro quizá de cobre

coloidal. Las condiciones de la atmósfera durante la que me exigen un control estricto y son difíciles de lograr -- por lo que son usados poco comercialmente.

c) Rojos de uranio. En vidriados con mucho plomo dá rojos y en cerámica blanca anaranjados. Son muy poco usados.

d) Rojos cadmio-selenio. Son los rojos más brillantes pero poco estables. Parece que el color es debido a una solución sólida de CdS y CdSe que forma partículas coloidales.

e) Rojos de óxido férrico. Son muy usados sobre barniz ya que no son estables a más de 1000°C. Se han obtenido calcinando sulfato ferroso a una serie de temperatura y mezclando el óxido ferroso con un fundente (4 gr. SiO_2 , - Pb_2O_4 , 12 gr. 3 gr. bórax) en 86% de éste y 14% del óxido. Los colores van desde el anaranjado hasta el rojo oscuro. Meirt y Mellor obtienen los siguientes colores a diferentes temperaturas de calcinación:

Temperatura °C	Color
600	Anaranjado
700	Escarlata
800	Rojo violáceo
900	Rojo violáceo oscuro.
1000	Gris

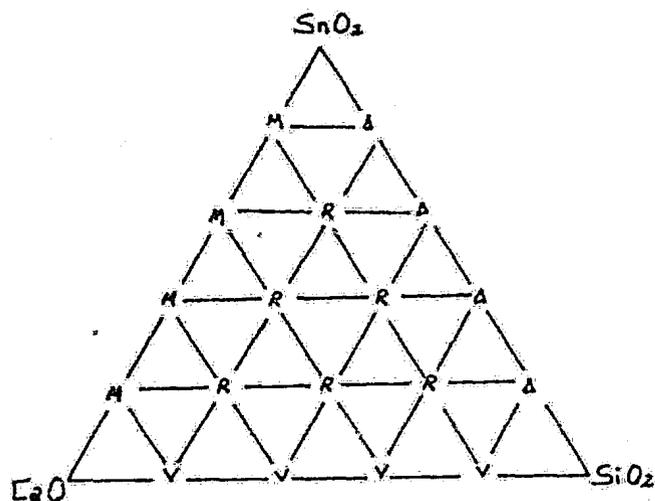
Otros rojos son obtenidos por la calcinación de minerales naturales con composiciones de $ZnO_2 - Fe_2O_3$ y $ZnO_2 - SiO_2 - Fe_2O_3$.

En pastas el óxido férrico sirve para dar rojos pero de tonos poco brillantes. La máxima temperatura no debe superar los 1050 ó 1100°C para que no se forme silicato ferroso obscuro. En el color influye la composición de la pasta, el CaO y HgO no deberán formar más del 1 % del total y el Al_2O_3 no debe superar el triple de las de Fe_2O_3 .

f) Rojos y rosas de cromo-estaño: Es el colorante de cromo-estaño quizá el más utilizado. Se ha comprobado recientemente que son cristales de $CaO - SnO_2 - SiO_2$ con cromo absorbido.

Varios estudios han demostrado en proporciones de estos óxidos se obtienen diferentes colores:

Fig. No. 1



Barnices rojos cromo-estaño.

Barnices cono 10. en todos los casos es agregado 3 % de -- cromato potásico.

M - Marrón R - Rojo V - Verde A - Azul

Se observa que los rojos óptimos se obtenían en barnices de alto contenido de óxido de plomo y cal, ya que los alcalinos en alta proporción tienden a dar tintes violeta. Si el sílice es excesivo la acidez resultante tiende a dar verdes. Esto mismo sucede si la alúmina supera los 0.5 equivalentes. El zinc y el magnesio también alteran los colores.

g) Rojos cromo-aluminio. Estables a temperaturas más altas que los anteriores pero tienden a dar tonos rosados y púrpura. Colores coral se obtienen si son usados gran -- proporción de zinc y alúmina.

h) Colores magnesio-alúmina. Son rosas estables pero -- deben usarse con bajos contenidos de cal y óxido bórico y alto en zinc.

i) Rosas cromo-circonio. Son estables y dan colores -- parecidos a los de cromo-estaño.

j) Rosas cromo-zinc-alúmina. Son colores de uso muy -- extendido en la industria del azulejo y loza sanitaria, -- contienen 5 al 15 % de óxido de cromo, del 10 al 40 % de -- óxido de zinc y alúmina y poca cal.

k) Rosado cobalto. Se calcina CoO con HgO dando lugar a un rosa debido a que el Co^{+2} está en coordinación séxtuple. Además de los anteriores existen algunos otros en base a ZrO_2 , V_2O_5 , $\text{ZrO}_2\text{-AgO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$.

2.- Anaranjados y amarillos.

a) Amarillo de fierro. El Fe^{2+} disuelto es un amarillo pálido, el Fe_2O_3 en pastas con mucha cal dá amarillos y ante. No suele ser muy usado debido a su sensibilidad -- con la atmósfera del horno.

b) Amarillos de antimonio. Es el conocido como amarillo de nápoles a base de antimoniato de plomo. Es de temperatura baja y se añade ZnO y Al_2O_3 para estabilizarlo y poder usarlo a cono 2. Sirve para vidriados de baja temperatura y alto contenido de ZnO y PbO .

c) Amarillo de cadmio. Es CdS que se prepara en seco por fusión del Na_2CO_3 con azufre o por precipitación de -- una sal con H_2S . Se usa como color sobre vidriado por no ser estable arriba de los 850°C . Mezclado con rojos Cd Se , se obtiene una amplia gama de colores.

d) Amarillo de rutilo. Se debe al hierro natural del rutilo dando amarillos claros, tostados y ante, se debe emplear en atmósfera oxidante y a temperaturas bajas.

e) Amarillo plata. Los iones plata se difunden en la estructura de un vidrio y dan el color amarillo debido a la presencia de partículas coloidales de plata. Se usa en vidrio pero poco en cerámica.

f) Amarillo de cromo-titanio-antimonio. Producto de una patente de Harsham chemical Co. con composición:

TiO_2	-	5.75 partes	Cr_2O_3	-	0.2 partes
Sb_2O_3	-	5.00 partes	NaO	-	0.2 partes

Los óxidos se mezclan y se calcinan a temperaturas superiores a los 800°C se muelen y se lavan usándose en un intervalo de 1000 a 1300°C.

g) Amarillos de vanadio. Son éstos los que han sustituido a casi todos los demás siendo estables hasta temperaturas de cono II en casi todos los vidriados, se prepara a base de V-Sn o V-Zr la proporción óxido de vanadio va del 2 al 8 %.

Otros amarillos son logrados con cerio, praseodimio - circonio - praseodimio y praseodimio - cerio.

3.- Verdes.

Searle ha publicado una tabla en donde como se puede ver existen varios tonos de verdes.

Tabla No. 3 Porcentajes de óxidos en colorantes verdes.

Substancias	verde salvia	verde Victoria	verde azulado	verde oliva	verde hoja	verde seger	verde marino
Oxido crómico	16	--	20	24	20	--	35
Oxido de níquel	--	--	--	6			
Oxido de cobalto.	--	--	8	32	10	--	14
Oxido de zinc	--	--	16	15	15	--	21
Blanco de España.	--	20	--	--	--	20	30
Bórax	--	--	24	16	20		
Carbonato potásico Pedernal	49	20	32	7	35	20	
Carbonato sódico hidr.	--	33	--	--	--	2	
Feldespató	8		--				
Bicromato potásico	--	27	--	--	--	36	
Cloruro cálcico.	25	--	--	--	--	12	
Fluorespató	--	--	--	--	--	10	

a) Cromo. En general las condiciones reductoras dan mejores colores y los barnices con zinc no suelen dar buenos resultados. Por adición de CoO se obtienen tonos verdes claros.

b) De cobre. Se utiliza para dar verdes brillantes -

en barnices de plomo y sobre el barniz, no son estables a elevadas temperaturas aunque recientemente se han logrado barnices con Cu-V y Cu-Zr que son estables a mayor temperatura. En barnices alcalinos se obtiene el llamado turquesa.

c) De níquel. Son poco estables y poco brillantes, de ahí que no se utilicen comercialmente hoy en día.

d) De vanadio-circonio-sílice. Son productos estables hasta 1600°C. Con una composición: circonio 71.4 gr, sílice 23.8 gr, metavanadato amónico 4.8 gr, obtenida en 1940 por la Harshaw Chemical Co.

Otros verdes son obtenidos a partir de Co - Cr - VCo - Sn - V y Co - Zr - V aunque en composición poco conocida.

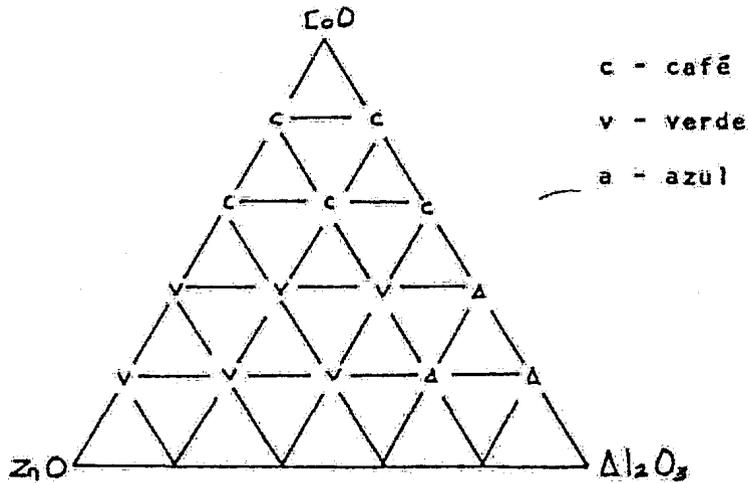
4.- Azules.

a) Azules de cobalto. Tradicionalmente el azul en la cerámica ha sido logrado a través del cobalto, material usado en aleaciones de alta temperatura y herramienta de corte por lo que sería conveniente encontrar un sustituto para la industria cerámica y parece que los azules de vanadio servirán.

Algunos esmaltes son vidriados que toman color azul por el óxido de cobalto disuelto y se usan para colorear pastas y vidrios.

La mayoría de azules cerámicos es obtenida por el sistema: $\text{CoO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. El azul más perfecto contiene - CoO 20 gr. ZnO 20 gr. y Al_2O_3 60 gr. conocido como azul mate o azul thenard.

Fig. No. 2



Azules de Cobalto.

El azul mate no es estable en el barniz sobre él o bajo él porque es atacado por la pasta silicea volviendo el color azul marino dado por el silicato de cobalto, variable con la proporción de CoO y SiO_2 . Algunos de los azules antiguos son más agradables que algunos de los actuales, más chillones porque en aquellos había impurezas en el mineral como manganeso y níquel.

b) Azules de cobre. Normalmente son colores de solu-

ción en barnices de gran acidez. Para un azul puro sin tendencia al verde, el plomo y la alumina deben ser escasos.

c) Azules de vanadio. La composición de éstos es parecida a la de los verdes V - Zr - Si con un pequeño porcentaje de álcali añadido. Algunas fórmulas están dadas en la siguiente tabla:

Tabla No. 4 Colorantes azules de Zr - V - Si

Constituyente	I	II	III	IV	V	VI	VII
NH_4VO_3 , g	10	10	10	10	--	10	10
ZrO_2 , g	125	125	125	125	125	125	.
SiO_2 , g	60	60	60	60	60	60	60
Na F, g	5	--	--	--	5	--	5
KF, g	--	--	6	--	5		
V_2O_5 , g	--	--	--	--	9		170
ZrF_4 , g	--	--	--	--	--	--	
Na_2CO_3 , g	--	--	--	--	--	4	
Temperatura de cocción. °C	750	750	950	750	750	750	750
Color	azul claro						

5.- Cafés.

Estos colores se obtienen con óxidos de fierro, cromo,

alúmina y zinc. Usados en vidriados con mucho zinc hasta como 12 sirven casi para cualquier vidriado pero blanquean en exceso de CaO y MgO. Son bastante estables si se cuecen en atmósfera oxidante. Los tipos más usados son los de $Cr_2O_3 - ZnO - Fe_2O_3 - Al_2O_3$.

Tabla No. 5 Colorantes pardos

Constituyente	Gramos			
	pardo oscuro	pardo rojizo	pardo claro	pardo amarillento
Fe_2O_3	80	80	80	80
Cr_2O_3	76	76	51	76
Al_2O_3	206	--	51	103
ZnO	--	194	24	324

6.- Grises y negros.

Es difícil obtener estos colores puros y casi siempre tienen reflejos de algún otro color.

a) Combinaciones de elementos de transición.

Se obtienen estos colores combinando CoO, Fe_2O_3 y -- Cr_2O_3 con algunas adiciones de MnO_2 y NiO. Como se puede ver en la tabla. Ferro Corp. ha desarrollado negros a partir de $V_2O_3 - Al_2O_3$.

Tabla No. 6 Colorantes negros

Constituyente	Gramos			
	negro	negro pardousco	negro verdoso	negro pardousco
CoO	31	19		
Cr ₂ O ₃	7	18	76	76
Fe ₂ O ₃	36	57	40	80
MnO ₂	12	21		
NiO	13	5		

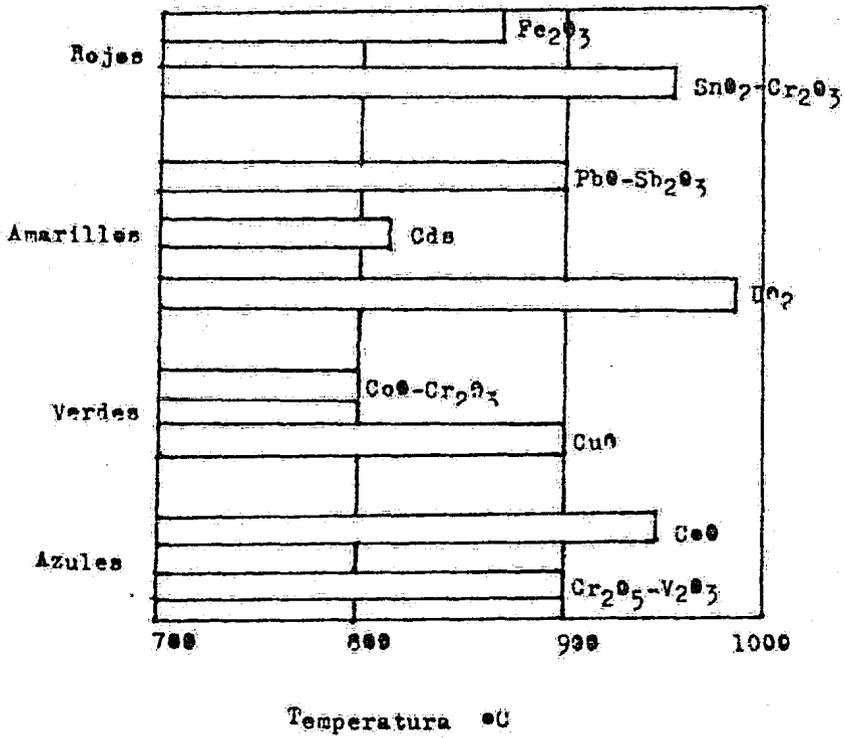
b) De platino. Los más estables negros y grises son obtenidos con este metal probablemente en estado coloidal. Así por ejemplo: con 0.002 de PtO₂ en un barniz de plomo - se obtiene un gris ratón. Por su alto costo son solo empleados en cerámica artística.

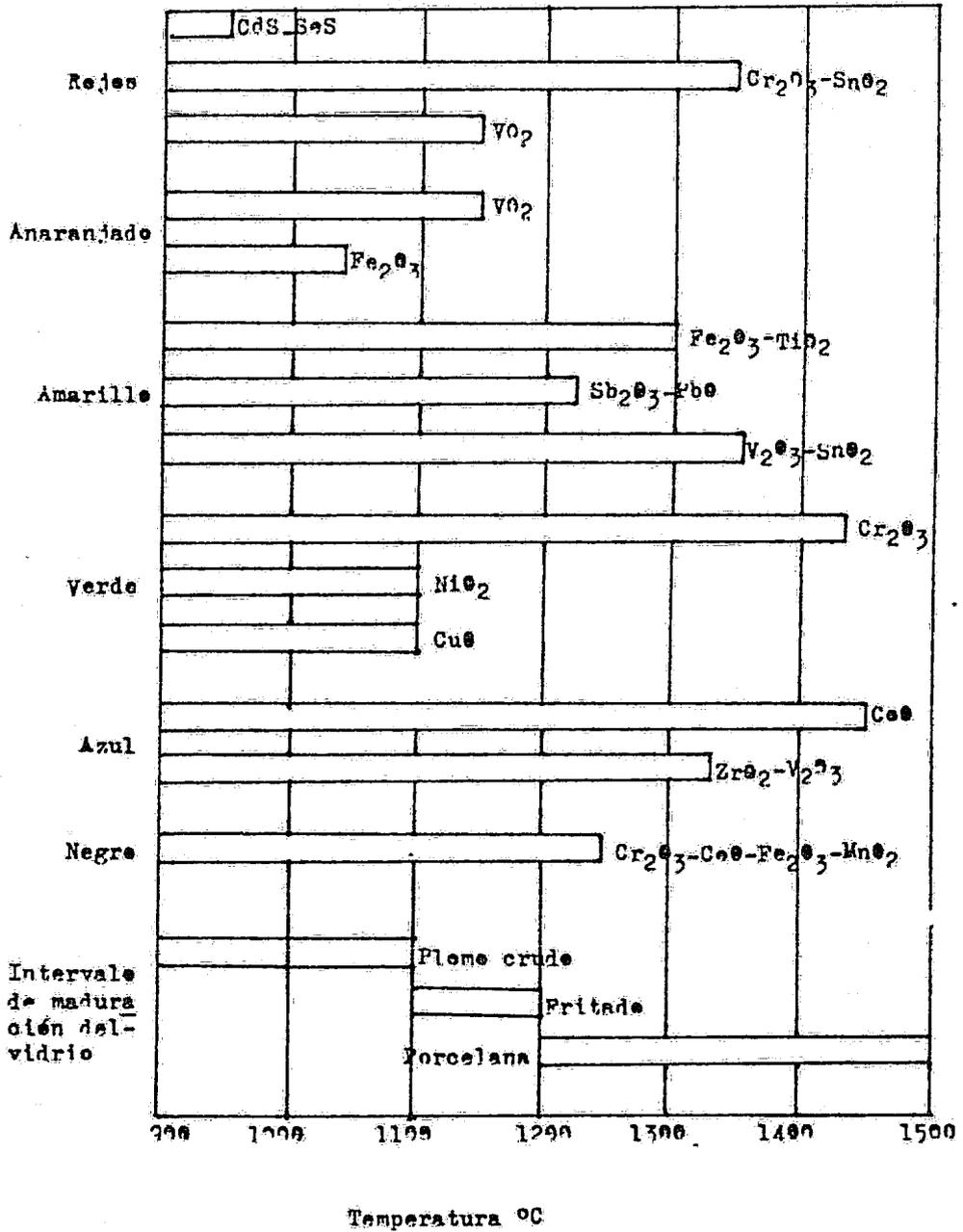
Otros negros pueden ser obtenidos de uranio y grises-azulados son logrados con estaño y antimonio.

A continuación se incluyen gráficas que dan los intervalos de estabilidad de los colores estudiados.

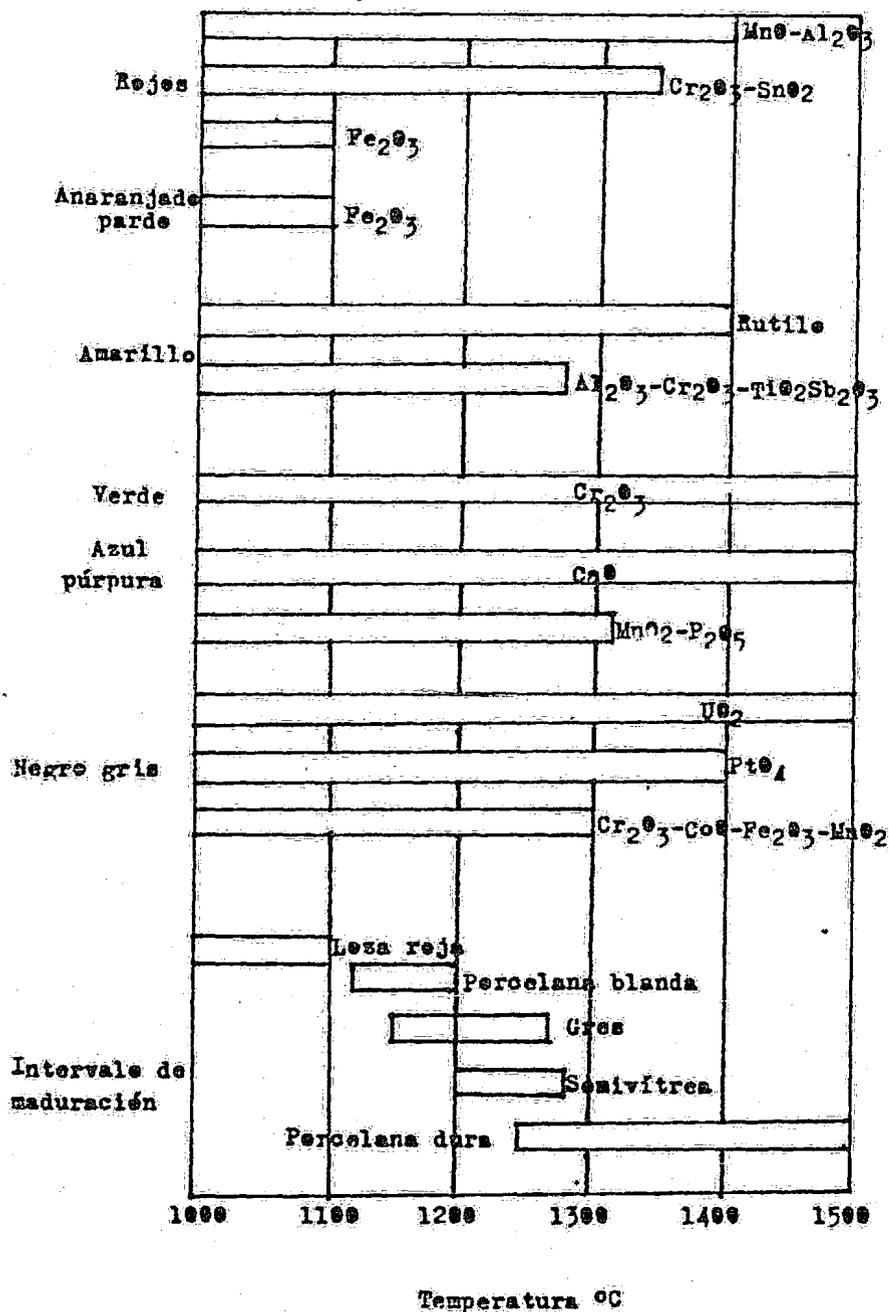
Fig. No. 3

Intervalo de estabilidad de los colores usados.





Intervalo de estabilidad de los colorantes del vidriado.



Intervale de estabilidad de colorantes de la pasta.

e).- Aspectos Económicos.

Los colorantes cerámicos son rara vez fabricados para su uso último. Debido al mercado limitado y la variedad y complejidad de sus sistemas, solamente un pequeño número de fabricantes (Ferro Corp., Fusión Ceramics Inc. Generalcolor and Chemical Co., Harshaw Chemical Co., Hércules Inc. (drarenfelo), Mason Color y Chemical, Pemco Products Group (SCH corp.) and D. Hommel Co. produce colorantes para la Industria cerámica; además de que algunos colorantes son importados.

La propia naturaleza de la industria imposibilita cualquier información definitiva, pero una estimación alrededor de 300 toneladas métricas producidas anualmente nos parece razonable. Este dato no incluye algunos sistemas colorantes que pueden usarse en aplicaciones no cerámicas (plásticas, gomas, azulejos de venil, etc.) sistemas de esmaltes premezclados, u óxidos tales como Cr_2O_3 y TiO_2 los cuales son consumidos en grandes cantidades en la fabricación de papel y pinturas.

El costo promedio de los colorantes cerámicos (1975) es de \$ 7.70 / Kg. pero el rango del costo va desde \$ 4.40 /Kg. ó más alto, dependiendo de la composición elemental y el procesamiento requerido durante su fabricación.

Los colorantes más usados son aquellos que contienen oro o combinaciones de cadmio y selenio para producir matices rojos. Los rojos oscuros son más usados que los colores brillantes. Los colores de uso en la industria del vidrio son obtenidos según como se emplean los materiales en la fabricación de colorantes cerámicos. Esos materiales son vidrios coloreados intensamente por ellos mismos, y son mezclados y fundidos con vidrios menos coloreados y se descargan por canales en un depósito.

Esta técnica permite la producción de uno o más vidrios coloreados de una forma sencilla fuera de la necesidad de hornos individuales para cada producto coloreado.

Nota: Todos los datos económicos, son como se menciona anteriormente del año 1975, por lo que hasta la actualidad han sufrido cambios considerables.

CAPITULO III.

TECNICAS DE ANALISIS

GENERALIDADES.

El análisis químico tiene aplicaciones muy extensas - en investigación, desarrollo y control, aún cuando la naturaleza de las materias primas cerámicas y de sus reacciones necesitan el empleo de muchos otros métodos además del análisis. El conocimiento de la composición química de las materias primas, pastas vidriados y productos cerámicos es frecuentemente muy útil, pero debido a que los análisis completos de los materiales silicatados por métodos clásicos requieren una semana para su acabado, no se utilizaron al principio como determinaciones rutinarias de control. A veces solo deben comprobarse uno o dos componentes, y se desarrollan para ellos métodos químicos rápidos. Actualmente una serie de instrumentos aceleran notablemente el análisis químico de tal modo que cada vez puede utilizarse más éste para propósitos de control.

ANALISIS COLORIMETRICO.

Los ensayos de color están muy extendidos en análisis cualitativo. El uso del color en el trabajo cuantitativo - es posible cuando está presente solamente una sustancia coloreada. Por lo tanto es necesario un análisis cualitativo previo. Si no están presentes sustancias perturbadoras, el calor del ensayo se obtiene usualmente por adición de reac

tivos adecuados y comparación posterior con la intensidad de color del mismo compuesto en una solución de concentración conocida. Es esencial que las dos soluciones tengan el mismo color.

El ojo humano sin ayuda de medios auxiliares no es, realmente adecuado para efectuar comparaciones de color; se puede apreciar cuando dos tonalidades son de igual intensidad y cuando son diferentes, pero no puede dar el grado de diferencia. Los modernos colorímetros para observación visual poseen sistemas ópticos que llevan la muestra de ensayo y el patrón de comparación en las dos mitades del mismo campo de visión.

ANÁLISIS ESPECTROFOTOMÉTRICO.

Los métodos espectrográficos para el análisis cualitativo y cuantitativo presentan considerables ventajas sobre los métodos húmedos ordinarios. En primer lugar el análisis es totalmente objetivo, determinando tanto los elementos inesperados como los esperados. En segundo lugar, es capaz de determinar cantidades menores de constituyentes raros. Por último, es rápido, ya que un análisis completo de silicatos exige solamente de tres a cuatro horas, y requiere solo pequeñas muestras.

El aparato se compone de un espectrógrafo, una fuente de excitación, y medios de registro fotográfico, de obser-

vación y de comparación. Para espectros de emisión la muestra debe prepararse de tal modo que pueda volatizarse completamente en el arco, y así puedan registrar su presencia todos sus constituyentes.

Para trabajo cualitativo se compara el espectrograma obtenido con un espectro puro que tiene numerosas líneas - por ejemplo, el hierro, y así hace posible su identificación la posición exacta de las líneas dadas por la muestra de ensayo. Para trabajo cuantitativo se miden las intensidades de líneas cuidadosamente elegidas en comparación con patrones fotografiados en condiciones idénticas. Debido a la sensibilidad del método, los patrones para comparaciones deben prepararse a partir de sustancias espectroscópicamente puras.

EL FOTOMETRO DE LLAMA.

Una adaptación especial del análisis espectroscópico para la determinación cuantitativa de ciertos elementos - particulares es el fotómetro de llama.

En cerámicas se usa predominantemente para determinar los álcalis (litio, sodio y potasio) y el calcio.

La intensidad de las líneas espectrales emitidas por un átomo excitado es proporcional a su concentración. En el fotómetro de llama se pulveriza en una llama una solución adecuada del componente a determinar, con lo cual se

produce la emisión. Se seleccionan líneas características del elemento intercalando filtros en el camino del rayo de luz producido por un sistema de lentes enfocando sobre la llama. La intensidad puede determinarse entonces con una célula fotoeléctrica y un galvanómetro.

Lange ha tabulado la longitud de onda más adecuada para cada elemento y la sensibilidad de su determinación.

Tabla No. 7

Elemento	Longitud de onda ($m\mu$)		Sensibilidad (mg/ml)
B	548	521 (1/2)	0.7
Ba	554	516 y 527 (3/4)	0.4
Ca	616	556 (1/3)	0.01
Co	535		1.0
Cr	521	387 (1/5)	0.7
Cs	852		0.04
Cu	521	515 (1/1)	0.4
Fe	536	526 (1/1) 643 (1/2)	0.5
K	767		0.0006
Li	671	610 (1/6)	0.003
Hg	553	383 (1/2) 518 (1/2)	0.3
Mn	601	561 (1/2)	0.2
Mo	557	642 (1/2)	0.7
Na	589		0.0003
Ni	548	618 (3/4) 472 (1/2)	0.6
Pb	561	406 (1/5)	5
Rb	780	795 (1/3)	0.0005
Sn	607	452 (1/2)	2
Sr	616	707 (1/1)	0.05
Tl	535	377 (1/2)	3

El instrumento debe calibrarse con soluciones que sean lo más análogos a la solución de ensayo que resulte posible, es decir que contengan los mismos aniones y cationes. El método es por lo tanto de empleo óptimo en aquellos casos en que deben analizarse un gran número de muestras que contengan cantidades diferentes de los mismos constituyentes. Las ventajas del método son la rapidéz, sin ningún sacrificio en la exactitud, y la pequeña cantidad de material requerida.

Métodos para la realización de análisis químicos completos o "últimos" de materiales silicatados y de las demás materias primas requeridas en la industria cerámica se describen a continuación.

3.1. ANALISIS DE MATERIALES CON ALTO CONTENIDO DE SILICE Y ALUMINO. SILICATOS.

Método espectrofotométrico.

El método espectrofotométrico es usado principalmente cuando los resultados de sílice y alúmina se deben obtener en aproximadamente 2 horas. Cuando se requiere un análisis completo, este método es una ganancia de tiempo. Esta técnica tiene la ventaja de unos resultados más confiables, ya que los errores de sílice y alúmina son menores de $\pm 0.5 \%$.

El método es aplicable con las siguientes condiciones:

(1) La muestra debe ser capaz de descomponerse por fusión con hidróxido de sodio para asegurar una solución limpia en ácido nítrico. Esto significa que los materiales que contengan más del 42% de Al_2O_3 no pueden ser analizados.

(2) La muestra debe ser soluble en ácido nítrico, sulfúrico, y fluorhídrico o ser atacada por los álcalis, cal y magnesia.

(3) La presencia de indicios de fosfato o venadato en la muestra afectarán el resultado de contenido de sílice.

(4) Este proyecto de análisis solamente es adecuado para materiales que no contengan otros elementos incluidos en los métodos siguientes.

Reactivos

Reactivos adicionales.

Solocromo de Cianina.

Acido tloglicólico

Preparación de reactivos.

Acetato de amonia (aprox. 40 %): Diluir 570 ml. de ácido acético (glacial) en 1700 ml. de agua y añadir cuidadosamente 570 ml. de solución de amoniaco ($d=0.88$). Mezclar en frío y ajustar el pH a 6.0 con ácido acético o solución de amoniaco.

Acetato de amonia (aprox. 10 %): Diluir la solución anterior en 3 veces su volumen de agua.

Molibdato de amonio (80 gr/lit): Disolver 80 gr. de molibdato de amonio en 1 lit. de agua; filtrar si es necesario. Guardarla en un frasco de poliuretano y desecharla -- después de 4 semanas o antes si se observa cualquier depósito de ácido molibdico.

1:10 Fenantrolina (10 gr/lit): Prepare bastante solución a una concentración de 0.1 gr y acidule en 10 ml de ácido acético diluido (1+1).

Solocromo de Cianina (0.75 gr/lit): Disolver 0.75 gr de sustancia en 200 ml de agua. Añadir 25 gr de NaCl, 25 gr de nitrato de amonio y 2 ml de ácido nítrico ($d=1.42$). Diluir a 1 lit y filtrar. Reposar la solución por 24 hrs. antes de usarse. Se descompone después de 4 semanas.

Mezcla de ácidos fosfóricos y sulfúrico: Cuidadosamente -- añada 200 ml de ácido sulfúrico ($d=1.84$) y 500 ml de ácido fosfórico ($d=1.75$) a 300 ml de agua, enfríe y mantenga bien mezclada la solución durante la adición de los ácidos.

Mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico: A 650 ml de agua, -- añada 100 ml de ácido sulfúrico diluido (1+1) y 250 ml de ácido nítrico ($d=1.42$).

Indicadores	Solución estandar
Calceína	EDTA (5 gr/lit)
Metiltilmol azul	

Preparación de la muestra.

La muestra de análisis será molida hasta que pase por un tamiz de 120 mesh.

Los materiales silicatados y aluminosilicatos conteniendo arriba del 42% de Al_2O_3 pueden molerse en un mortero de ágata o fierro tratado con imán.

Procedimiento

Determinación de la pérdida por ignición.

Pesar 1.000 gr. de muestra secada ($110^{\circ}C$) en un crisol de platino. Calentarlo en una flama baja y aumentar lentamente la temperatura en un período de 20 min. Trasladar el crisol a una mufla a $1000^{\circ}C$ y calentar hasta peso constante: 30 min. es generalmente suficiente.

Determinación de sílice, alúmina y titanía.

En materiales no calentados conteniendo grandes cantidades de materia carbonosa es ventajoso usar la muestra en la cual se determinó la pérdida por ignición, de otra manera algún residuo de carbón puede interferir en la solución final.

Fusión.

Fundir 3 gr de hidróxido de sodio en un crisol hasta eliminar el agua. Pesar exactamente 0.2000 gr de muestra molida, secada por ignición, mezclandola con la muestra fundida.

Extender de manera homogénea la muestra sobre la superficie del hidróxido de sodio, agregarle 1 ml de etanol (95 %) y evaporar.

Cuando el fundido está sobre el mechero, hay que moverlo hasta que se mezcle y después aumentar la temperatura al rojo vivo; 5 min son suficientes para la fusión.

Extracción de la masa fundida.

Enfríe cuidadosamente la masa hasta que se solidifique. Coloque el crisol caliente en un recipiente y cubra con un vidrio de reloj.

Levante la tapa, llene el crisol con agua hirviendo y reemplace el vidrio de reloj. El crisol estará caliente para disolver la masa fundida.

Ponga 40 ml de ácido nítrico diluido (1+2) en un matraz, ajuste el volumen de la fusión extraída, hasta 175 ml.

Enfriar rápidamente a temperatura ambiente, diluir a 500 ml y mezclar para dar la solución base.

Determinación de sílice.

Transferir 25 ml de la solución base a 2 matraces volumétricos A y B. A cada uno añadir 10 ml de ácido nítrico diluido (1+4) y diluir a 50 ml.

Al matraz agregar 40 ml de solución de molibdato de --

amonio con agitación, apuntando el tiempo exacto en que se agregó. Diluir las soluciones en cada matríz a 100 ml y -- agitar bien.

Medir A contra B en unas celdas de 10 mm a 40 nm no- antes de 5 min ni después de 15 min después de la adición- de molibdato de amonio. Se tomarán 5 lecturas y se sacará- un promedio. El contenido de sílice se calculará con una - ecuación.

Determinación de alúmina.

Se debe tener cuidado al tomar la muestra para evitar la contaminación por humos de HF, porque una pequeña canti- dad como 0.1 gr de flúor puede causar un error de 3 al 30% de Al_2O_3 .

Muestras conteniendo del 10 - 40 % de alúmina.

Transferir una alícuota de 20 ml de la solución base- a un matríz, diluir a 500 ml y mezclar. Pasar una alícuota de 20 ml de esta solución a 2 matraces A y B, y añadir - - agua para completar un volumen de 100 ml.

Al matríz A se le agregan 10 ml de ácido tioglicólico dil. (1+199), y el matríz B 5 ml de EDTA. Después agregar- a cada matríz 25 ml de solución de solocromo de cianina y 20 ml de acetato de amonio. Diluir las soluciones a 250 ml y agitar bien.

Reposarlas por 10 min a temperatura ambiente y medir-

A contra B en celdas de 10 mm, a 536 nm, enjuagando las celdas con la solución un mínimo de 6 veces antes del llenado final.

Se toman 5 lecturas y se calcula promedio. Determine el contenido de alúmina en una gráfica de calibración estandar.

Muestras conteniendo del 0 - 2 % de alúmina.

Agregar 20 ml de la solución base a dos matraces A y B y diluir a 100 ml.

Todos los pasos siguientes son iguales a la técnica para muestras conteniendo de 10 - 40 % de alúmina.

Determinación de titanía.

Transferir una alícuota de 80 ml de la solución base a cada uno de los matraces A y B. A las soluciones de cada matríz, añada 5 ml de la mezcla de ácido sulfúrico y fosfórico y al matríz A, 10 ml de peróxido de hidrógeno (6 %).

Diluir las soluciones a 100 ml y agitar bien.

Comparar A contra B en celdas de 40 mm a 390 nm.

Determine el contenido de titanía en una gráfica de calibración estandar.

Determinación de óxido férrico, cal, magnesia y álcalis.

Descomposición de la muestra.

Pesar 0.250 gr de muestra, previamente secada y calen

tar para remover la materia orgánica. Al recipiente frío - añadir 10 ml de la mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico, - 10 ml de HF (40 % w/w) y evaporar a sequedad. Enfriar, añá - dir 10 ml de la mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico. Eva - porar cuidadosamente a sequedad.

Enfriar, secar el residuo y añadir 20 ml de HNO_3 dil. (1+19) y disolver con calor. Enfriar, filtrar si es necesá - rio, y lavar con agua fría. Diluir el filtrado a 250 ml en un matríz para formar la solución A.

Determinación de óxido férrico.

Transferir una alícuota de 5 ml de la solución A para un matríz de 100 ml. Añadir 2 ml de cloruro de hidróxido - de amonio, 5 ml de 1:10 fenantrolina y acetato de amonio - hasta que aparezca un color rosa, después añada 2 ml más.

Dejar reposar 15 min., diluir a 100 ml y mezclar.

Medir la densidad óptica de la solución contra la del agua en celdas de 10 mm a 510 nm.

Determine el contenido de óxido férrico en una gráfi - ca de calibración estandar.

Determinación de cal.

Transferir una alícuota de 100 ml de la solución A a un matríz de 500 ml. Añadir 5 ml de trietanolamina dil. --

(1+1) y 10 ml de hidróxido de potasio (250 g/lit) diluir a 200 ml.

Añadir 0.015 gr de indicador calceína y titular con EDTA, el color cambia de verde fluorescente a rosa.

Determinación de la suma cal y magnesio.

Agregar una alícuota de 100 ml de la solución A a un matríz y añadir 10 gotas de HCl. Agregar 20 ml de trietanolamina dil. t 25 de amoniaco, diluir a 200 ml.

Añadir 0.04 gr de indicador azul de metiltimol y titular con EDTA, el color cambia de azul a incoloro.

Cálculo de magnesio.

El volumen de EDTA usado en la titulación de cal es el resto del volumen de EDTA usado para la mezcla cal-magnesio. El resultado es el EDTA requerido para titular el magnesio.

Determinación de álcalis.

La determinación de álcalis por el método del fotómetro de llama será descrito posteriormente.

Calibración de Instrumento.

Sflice.

Reactivos adicionales.

Se pueden usar muestras estandar de sflice con contenidos conocidos.

Procedimiento.

Las fusiones, de la sílice de pureza conocida o muestras estandar con contenidos de sílices conocida se realizan separadamente, y se determina la densidad óptica en la escala de lectura. La fusión con sílice pura se hace con 0.2 gr y 0.1 gr, dando puntos de 100 y 50 % respectivamente. Alternativamente, las muestras estandar dan el 96 y 50 %.

Puesto que la calibración forma la base para los cálculos de un número considerable de determinaciones, es esencial hacerlo lo más exacto posible. Se sugiere entonces que se hagan 4 fusiones de cada una de las 2 sílices y la determinación de la densidad óptica se haga de 2 alícuotas de cada solución, haciendo un total de 8 lecturas y la promedio es la aceptada.

Cálculos de la calibración.

Las celdas vacías apropiadas serán deducidas de las 8 lecturas y los valores promedio darán 2 medios densos.

x_1 , existencia del medio denso para alto contenido de sílice, $Y_1\%$ y x_2 existencia de un medio denso para bajo contenido de sílice, $Y_2\%$.

Se ha encontrado que la gráfica de densidad óptica contra contenido de sílice es una línea recta la cual corresponde a la fórmula general:

$$Y = m x - c$$

Donde: Y es el % de sílice
m es la pendiente
x es la densidad óptica
c es una constante

De donde

$$m = \frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2}$$

La constante, C, es debido a la sílice presente en -- los reactivos; ésta constituye el "Reactivo blanco" y se expresa como un porcentaje de sílice. Este se obtiene como sigue:

$$(\%) = c = m (2X_2 - X_1) + Y_1 - 2Y_2$$

Alúmina.

Soluciones estandar.

Estandar de aluminio: 1.0 mg Al_2O_3 /ml

Estandar de aluminio Intermedia: Diluir 20 ml de la solución estandar de aluminio a 250 ml.

$$1 \text{ ml} \equiv 0.08 \text{ mg } Al_2O_3$$

Estandar de aluminio diluida (10 - 40 %): Diluir 20 ml de la estandar de aluminio Intermedia a 500 ml. no conservar más de 24 hrs.

$$1 \text{ ml} \equiv 0.0032 \text{ mg } Al_2O_3$$

Estandar de aluminio diluída (0 - 2 %): Diluir 20 ml de la estandar Intermedia a 500 ml.

$$1 \text{ ml} \equiv 0.004 \text{ mg Al}_2\text{O}_3$$

Soluciones blancas.

Solución blanca de fusión (10 - 40 %). La fusión se describió anteriormente. Diluir el extracto de la fusión a 500 ml.

Solución blanca de fusión (0 - 2 %). La fusión es realizada separadamente con 0.2 gr de sílice puro. Diluir el fundido en 500 ml.

Procedimiento. (10 - 40 %)

Con la contracción de alúmina en la estandar diluída, $1 \text{ ml} \equiv 1 \% \text{ Al}_2\text{O}_3$. Por lo tanto el método es calibrado a 20 % y 40 % por el uso de 20 ml y 40 ml. A cada uno de los matraces A y B, añadir 20 ml de solución blanca de fusión (10 - 40%) y el volumen requerido de aluminio estandar diluído (10 - 40%). Diluir a 100 ml.

El matrás A añadir: 10 ml de ácido tioglicólico dil., 25 ml de cianina y 20 ml de acetato de amonio.

El matrás B agregar: 5 ml de EDTA, 25 ml de cianina y 20 ml de acetato de amonio.

Llenar cada matrás hasta la marca con agua, agitar y reposar por 10 min a temperatura ambiente.

Comparar A contra B a 536 nm en una celda de 10 mm, -
enjuagándolas por lo menos 6 veces con la solución antes -
del llenado final.

Calcular la lectura promedio de la densidad después -
de deducir las celdas vacías y encontrar la ecuación de ca-
libración.

(0 - 2 %).

Con la contracción alúmina en la solución estandar di-
luída, 20 ml \equiv 1 % Al_2O_3 . Por lo tanto se calibra a 0.5
% y 2.0 % por el uso de 10 ml y 40 ml de estandar diluída.
Se procede como sigue:

A cada matráz A y B, añadir 20 ml de solución blanca-
de fusión (0 - 2 %) y el volumen requerido de estandar de
aluminio diluída (0 - 2%). Diluir a 100 ml.

Todos los pasos siguientes son iguales al rango de --
(10 - 40 %).

Cálculos.

Muestras conteniendo 10 - 40 % Al_2O_3

Si Y_1 es la lectura promedio de densidad de 40 %.

Y_2 es la densidad promedio de 20 %.

Y la densidad promedio de la muestra.

Entonces el % alúmina, x, es dado por:

$$x = 20 + \frac{20 (Y - Y_2)}{(Y_1 - Y_2)}$$

Muestras conteniendo 0 - 2 % de Al_2O_3 .

Si Y_1 densidad promedio de 2.0 %

Y_2 densidad promedio de 0.5 %

Y densidad de la muestra

El % alúmina, x , es dado por:

$$x = 0.5 + \frac{1.5 (Y - Y_2)}{(Y_1 - Y_2)}$$

Titanio (TiO_2)

Soluciones estándar.

Estándar de titanio: 0.64 mg TiO_2 /ml

Estándar de titanio diluido: Diluir 50 ml de solución estándar de titanio a 500 ml.

1 ml = 0.064 mg TiO_2 (0.064 mg TiO_2 \equiv 0.20 % TiO_2 - en la muestra)

Solución blanca: Doble cantidad - la fusión es hecha aparte como se mencionó anteriormente omitiendo la muestra pero doblando las cantidades de hidróxido de sodio y ácido nítrico.

Procedimiento.

Con la concentración de titanio en la solución estándar

dar diluida, 25 ml \equiv 5 % TiO_2 . Por lo tanto el método es calibrar a 0,1,3 y 5 % de TiO_2 por la adición de 0, 5, 15 y 25 ml de estandar diluida a una alícuota de 40 ml de la doble solución blanca. Se procede como sigue.

A cada matríz A y B, se transfiera 40 ml de la doble-solución blanca y el volumen requerido de estandar de titanio dil. Al matríz A añadir: 5 ml de mezcla de ácidos sulfúrico y fosfórico y 10 ml de peróxido de hidrógeno (6 %). Al matríz B añadir: 5 ml de la mezcla ácido sulfúrico y -- fosfórico.

Llenar cada matríz hasta la marca con agua, agitar -- bien y mida A contra B en celdas de 40 mm a 398 nm.

Calibra cada punto en duplicado y trace una gráfica - de densidad contra % de TiO_2 .

Oxido férrico

Nota: Si el óxido férrico contenido en la muestra es determinado con una alícuota de una solución de fusión de hidróxido de sodio, la calibración de curva será construída por fusión de las muestras estandar con contenidos conocidos - de óxido férrico.

Reactivos

Soluciones estandar.

Estandar de fierro diluída: Diluir 100 ml de la solución de fierro estandar en 1 lt.

$$1 \text{ ml} \equiv 0.01 \text{ mg Fe}_2\text{O}_3$$

Solución blanca: Diluir 20 ml de ácido nítrico dil. (1+19) en 250 ml.

Procedimiento.

Con la concentración de fierro de la solución estandar diluída, $1 \text{ ml} \equiv 0.2 \% \text{ Fe}_2\text{O}_3$. Por lo tanto a porciones de 5 ml de solución blanca añadir 0, 5, 25 y 50 ml de solución estandar de fierro diluída y desarrollar el color como se mencionó anteriormente.

Comprobar cada punto en duplicado y graficar contra porcentaje de Fe_2O_3 .

3.2. Determinación directa de alúmina en materiales silicatados.

El contenido de alúmina de las rocas silíceas y los productos refractarios con alto contenido de sílice es vital, y es necesario su determinación sin hacer cualquier otra parte del análisis. Por esta razón, se han desarrollado métodos directos para la determinación de alúmina en esos materiales.

Son dos los métodos empleados para la determinación directa de alúmina: El método gravimétrico y el método volumétrico con EDTA.

El segundo es preferido porque presenta una limpia separación del fierro y titanio de la alúmina, por medio de una extracción de solventes, y también evita la adición indeseable de alúmina a la solución, para asegurar una completa precipitación. Por lo que para la cerámica es más importante este método.

Método volumétrico en EDTA.

Se toma una muestra apropiada, basada en el contenido anticipado de alúmina, y se descompone con ácidos fluorhídrico y sulfúrico, seguida por una evaporación a sequedad. Una nueva evaporación con ácido sulfúrico por ignición se hace aparte para asegurar el removimiento de los fluoruros.

El residuo es fundido en carbonato de sodio y ácido bórico y éste es disuelto en ácidos sulfúrico y clorhídrico. El fierro y el titanio son quitados por medio de una extracción cupferron / cloroformo y se ajusta la acidez de la solución. Se agrega un exceso de EDTA, la solución buffer es calentado y enfría. Se añade un volumen igual de alcohol, seguido por el indicador ditizona y el exceso de EDTA, titulando con solución de zinc.

Rango.

El método es diseñado para materiales que contengan - 2 % de alúmina, pero para una cantidad adecuada del peso - de la muestra o del volumen de EDTA añadido, el método es satisfactorio para contenidos de alúmina arriba del 5 %.

Reactivos

Preparación de reactivos.

Solución buffer de acetato de amonio: Agregar 120 ml. de ácido acético glacial a 500 ml de agua y 74 ml de solución de amoníaco. Mezclar, enfriar y diluir a 1 lt.

Cupferron (60 gr/lt): Disuelva 3 gr de cupferron en 50 ml. de agua fría y filtre. Esta solución debe prepararse en el instante de usarse.

Indicadores

Azul de bromo fenol

Ditizona.

Soluciones estándar.

EDTA (0.05 N)

Zinc (0.05 N)

Descomposición de la muestra.

Pesar 1.000 gr de polvo de muestra, secarla (110°C) -

en un crisol de platino. Si se sabe que el material contiene menos de 0.25% de alúmina, se toman 2 gr de muestra. Humedecer y agregarle 5 gotas de ácido sulfúrico y 8 ml de ácido fluorhídrico ó 15 ml si son 2 gr de muestra. Cubrir el recipiente y reposar la mezcla por 15 min. en un baño de arena caliente en una cámara de vapor, para facilitar el ataque de la muestra antes de la evaporación; después destaparla y evaporar para que humee libremente. Enfriar-agregar 2 ml de ácido fluorhídrico ó 8 ml con 2 gr de muestra, y evaporar a sequedad. Calentar el residuo seco hasta que los humos del sulfuro cesen y después aumentar la temperatura a 1000°C y calentar por 5 min.

Mezclar el residuo con 2.5 gr de carbonato de sodio anhidro y 1 gr de ácido bórico. Calentar a temperatura moderada hasta que se fundan las sales y completar la fusión a 1000°C durante 20 min, remover constantemente el fundido durante este lapso. Dejar enfriar el contenido y después pasarlo a un recipiente provisto de una cubierta de vidrio.

Añadir 30 ml de agua, 10 ml de ácido clorhídrico y 25 ml de ácido sulfúrico diluido (1+1).

Determinación de alúmina.

Enfriar y transferir la solución a un embudo de separación. Agregar 20 ml de cloroformo y 10 ml de cupferron.-

Tapar y agitar vigorosamente. Dejar separar las capas y -- quitar la del cloroformo. Confirmar que la extracción es -- completa comprobando que con la adición de unas gotas de -- cupferron no se produce un precipitado coloreado.

Agregar nuevas porciones de 10 ml de cloroformo y repetir la extracción hasta que la capa de cloroformo sea incolora.

Descartar el extracto de cloroformo y transferir la solución acuosa y lavados del embudo a un matríz. Agregar unas gotas de indicador azul de bromo fenol y añadir solución de amoniaco hasta que la solución sea alcalina. Reacidificar rápidamente con ácido clorhídrico y añadir 5 ó 6 gotas en exceso. Agregar suficiente EDTA para prevenir el exceso de algunos mm. En un gramo de muestra:

$$1 \text{ ml de EDTA (0.05 M)} \equiv 0.255 \% \text{ Al}_2\text{O}_3 .$$

Después agregar solución buffer de acetato de amonio hasta que el indicador se torne azul, después agregue 10 ml más. Calentar la solución a ebullición por 10 min. y enfriar rápidamente.

Agregar un volumen igual de etanol (si los sulfatos son precipitados por el alcohol, se añade suficiente agua para redissolverlos) seguido por 1 - 2 ml de indicador ditizona.

Titular con solución estándar de zinc del verde hasta la aparición de un color rosa.

Cálculos:

Si w es el peso de la muestra en gr.

V ml es el volumen del EDTA (0.05 N) y

v ml es el volumen del zinc usado en la titulación

donde el porcentaje de alúmina, x , está dado por:

$$x = \frac{0.255 (V - v)}{w}$$

3.3 Análisis de magnesitas y dolomitas.

Preparación de la muestra.

La muestra preparada para analizarse se muele hasta que pase por un tamiz de 120 mesh.

Cualquiera de estos materiales son relativamente blandos y pueden ser molidos en un mortero de ágata sin apreciable contaminación. En pocos casos el material es lo suficientemente duro para ser contaminado y en ese caso se preparan 2 muestras, una molida en fierro y tratada con imán y la otra molida en ágata. La primera muestra es usada para el análisis principal y la segunda para la determinación de fierro, el resultado de la primera muestra será corregida por la contaminación de fierro.

Determinación de la pérdida por ignición.

La pérdida por ignición es determinada a $1025 \pm 25^\circ\text{C}$.

Reactivos adicionales.

Nitrato de amonio cérico

Difenilcarbazida

Magflok

Azida de sodio.

Preparación de reactivos.

Acetato de amonio (aprox. 10 %): Diluir 140 ml de ácido acético (glacial) en 200 ml de agua y agregar cuidadosamente, con agitación, 140 ml de amoníaco mezclar, enfriar y ajustar el PH a 6.0 -6.5 con ácido acético o solución de amoníaco.

Buffer de acetato de amonio: Añadir, con agitación, 120 ml de ácido acético a 500 ml de agua, después 74 ml de amoníaco. Enfriar y diluir a 1 lt. y mezclar.

Nitrato de amonio cérico (10 gr/lt): Diluir 2.5 gr de este compuesto en 200 ml de agua, añadir 7 ml de ácido sulfúrico, enfriar, diluir a 250 ml y mezclar.

Molibdato de amonio (80 gr/lt): Disolver 80 gr de molibdato de amonio en agua, filtrar si es necesario, diluir a 1 lt y mezclar.

Nitrato de amonio (10 gr/lt): Diluir 10 ml de ácido nítrico en 200 ml. Añadir solución de amoniaco (1+1) hasta que la solución sea alcalina al azul de bromo fenol. Enfriar y diluir a 1 lt.

Cupferron (60 gr/lt). Disolver 1.5 gr de cupferron en 25 ml de agua; filtrar si es necesario.

Acido diamino tetra acético, sal disodio, EDTA dihidratado (50 gr/lt): Disolver 25 gr de la sal en agua tibia, filtrar, enfriar, diluir a 500 ml y mezclar.

Difenilcarbazida (10 gr/lt): Disolver 0.1 gr de éste compuesto en 10 ml de acetona. Esta solución debe prepararse en el instante de usarse.

Hegflok (20 gr/lt): La resina es un líquido viscoso y es preferible transferir una gota para pesar la cantidad tomada. Se agrega agua suficiente para hacer una solución de 20 gr/lt.

1:10 Fenantrolina (10 gr/lt): Prepare bastante de esta solución para uso inmediato a una concentración de 0.1 gr -- acidulando con 10 ml de ácido acético (1+1).

Oxido de polietileno (2.5 gr/lt): Agregar 0.5 gr de óxido de polietileno a 200 ml de agua despacio y con agitación, preferiblemente agitador mecánico, hasta disolverlo.

Dietilditiocarbonato de sodio (100 gr/lit): Disolver 5 gr de este compuesto en 50 ml de agua y filtrar. Esta solución debe prepararse en el momento de usarse.

Sulfito de sodio (500 gr/lit): Disolver, por calentamiento, 1 gr de cloruro estañoso en 1,5 ml de CHI. Enfriar y diluir a 100 ml.

Acido sulfuroso: Saturar 250 ml de agua con dióxido de azufre.

Indicadores.

Azul de bromofenol

Calceína

2,4 dinitro fenol

Ditizona

Negro de solocromo 68

Soluciones estándar.

Calcio (0.05 M)

DCTA (0.05 M)

EDTA (0.05 M)

EGTA (0.05 M)

Zinc (0.05 M)

Procedimiento.

Determinación de la pérdida por ignición.

Pesar 1.000 gr de muestra, previamente secada a 110°C en un crisol. Casi cubierto éste, colocarlo en una mufla y lentamente aumentar la temperatura a 1025 ± 25 °C. Calentar a peso constante a esta temperatura. Una ignición de 30 min. es suficiente. Sacar el crisol, completamente cubierto y pesar rápidamente.

Determinación de sílice, óxido férrico, titanía, óxido de magnesio, óxido crómico, alúmina, cal y magnesia.

Descomposición de la muestra.

Pesar 5.000 gr de muestra seca, y transferirla a un recipiente de 250 ml. Agregar 25 ml de agua y 40 ml de HCl y tapar con un vidrio de reloj. Pasarla a un baño de arena y calentar por 30 min.

Determinación de la sílice principal.

Permitir que se enfríe el recipiente y enjuagar el vidrio de reloj dentro de la solución. Añadir una tabla aceleradora de Whatman y agitar para desmenuzar la masa, después añadir con agitación, 5 ml de óxido de polietileno y dejar reposar 5 min, filtrar y transferir la sílice al filtro con HCl dil. (1+19) caliente. Lavar el precipitado 6 veces con este ácido y después con agua caliente hasta libre de cloruros. Guardar el filtrado y lavados.

Transferir el papel con el precipitado a un crisol y pesarlo. Calentar a baja temperatura hasta que el precipitado esté libre de materia carbonosa y después calentar en una mufla a 1200°C hasta peso constante, 15 min. son suficientes.

Humedecer el contenido del crisol ya frío, añadir 5 - gotas de H_2SO_4 dil. (1+1) y 10 ml de HF. Evaporar a sequedad en un baño de arena en una cámara de vapor.

Calentar el residuo, cautelosamente primero, sobre -- una flama y finalmente por 5 min a 1200°C, enfriar y pesar. Si el residuo pesa más de 30 mg. repetir el tratamiento -- con H_2SO_4 y HCl para asegurar que la sílice es eliminada. La diferencia entre los 2 pasos representa la sílice "gravimétrica".

Preparación de la solución para la determinación de sílice residual, óxido férrico, óxido de manganeso, titanio, óxido crómico, alúmina, cal y magnesio.

Funda el residuo de la sílice "gravimétrica" con 2 gr de carbonato de sodio y 0.4 gr de ácido bórico y disuelva el fundido en el filtrado principal. Enfriar, diluir a 500 ml y mezclar.

Esta solución se llamará "solución base".

Transferir 5.0 ml de solución base a un matríz, A, y

añadir 15 ml de agua. Agregar 2 gotas del indicador 2:4 -- dinitrofenol y diluir en sol. de amoniaco (1+1) hasta que el indicador cambie a amarillo (apunte la cantidad de amoniaco usado) después añada 5 ml de HCl dil. (1+4).

En el otro matráz, B, añada 20 ml de agua y la misma cantidad de amoniaco que usó para neutralizar la alícuota en el matráz A. Agregue 2 gotas de 2:4 dinitrofenol y diluya con HCl, hasta que la solución sea neutra y después 5 ml en exceso.

A ambos matraces añada 6 ml de molibdato de amonio y dejar reposar de 5 a 10 min. a una temperatura no menor de 20°C y no mayor de 30°C. Añada, con agitación, 45 ml HCl - dil. (1+1) y repóselo 10 min. Agregue 10 ml de cloruro estañoso, diluir a 100 ml y mezclar.

Haga la densidad óptica del matráz A contra la del B - en celdas de 10 mm a 800 nm, o usando un filtro de color - en un instrumento apropiado.

El color es estable entre 5 y 30 min. después de la adición de cloruro estañoso.

Determine el contenido de sílice en una gráfica de calibración estandar.

Cálculo del contenido total de sílice.

Sumando el contenido de la sílice residual obtenido en la gráfica a la sílice "gravimétrica" se obtendrá la sílice total.

Determinación de óxido férrico.

Esta determinación es para fierro expresado totalmente como óxido férrico. Cualquier fierro presente en la muestra se oxidará al estado férrico durante la determinación de pérdida por ignición.

Diluir 50 ml de solución base en un matrâz y mezclar. Esta solución se llamará "solución base diluída" y se usará para la determinación de magnesio.

Transferir 5 ml de esta solución a un matrâz y agregar 2 ml de cloruro de hidróxido de amonio, 5 ml de 1:10 - fenantrolina y 2 ml de acetato de amonio. Dejar reposar 15 min. diluir a 100 ml y mezclar.

Medir la densidad óptica de la solución contra la del agua en celdas de 10 mm a 510 nm. El color es estable de 15 a 75 min después de la adición de acetato de amonio. Determine el contenido de óxido férrico en una gráfica de calibración estandar.

Determinación de titanio.

Si la muestra tiene alto contenido de óxido crómico,

dando una coloración amarilla, se debe controlar el cromo-
agregando 2 ml de hidróxido de amonio.

Transferir 20 ml de solución base a cada uno de los -
matraces A y B. A cada matríz añadir 10 ml de ácido fosfó-
rico diluido (2+3) y al matríz A, agregar 10 ml de peróxido
de hidrógeno (6 %). Diluir las soluciones a 50 ml y mez-
clar.

Medir la densidad óptica del matríz A contra la solu-
ción B en celdas de 40 mm a 398 nm. El color es estable -
de 5 min a 24 hrs después de la adición de peróxido de hi-
drógeno. Determine el contenido de titanía en una gráfica-
de calibración estandar.

Colocar 10 ml de solución base en un recipiente y aña-
dir 10 ml de H_2SO_4 dil. (1+1), 5 ml de HNO_3 y evaporar pa-
ra eliminar los cloruros. Agregar 20 ml de HNO_3 y 10 ml de
ácido fosfórico dil. (1+9) y completar a 50 ml de agua. Ca-
lentar para eliminar los vapores nitrosos, enfriar levemen-
te y agregar 0.2 gr de periodato de potasio.

Calentar por 2 min, transferir a un baño de vapor y -
mantenerla caliente por 10 min, dejar enfriar y pasarla a
un matríz. Diluir la solución a 100 ml y mezclar.

Medir la densidad óptica de la solución contra la del
agua en celdas de 40 mm a 524 nm. Determine el contenido -

de óxido de manganeso en una gráfica de calibración estandar.

Determinación de óxido crómico.

Método de difenilcarbazida (para contenidos de Cr_2O_3 hasta 0.1 %)

Transferir 10 ml de solución base a un recipiente, añadir 5 ml de H_2SO_4 dil. (1+9) y evaporar a sequedad. Al residuo añadir 2 ml del mismo ácido y 15 ml de agua. Calentar para disolver el residuo lo más posible. Filtrar, si es necesario, y lavar con agua tibia. Evaporar hasta 20 ml. Agregar 2 ml de nitrato de amonio cérico y dejar reposar en un baño de vapor por 25 min. Enfriar a 10°C y añadir solución acida de sodio, gota a gota, para destruir el color debido al exceso de ion cérico.

Pasar la solución a un matríz conteniendo 3 ml de H_2SO_4 dil. (1+9) y diluir a 90 ml. Añadir 2 ml difenilcarbazida. diluir a 100 ml y mezclar. Dejar reposar 5 min.

Medir la densidad óptica de la solución contra la del agua en celdas de 10 mm a 540 nm, determine el contenido de óxido crómico en una gráfica de calibración estandar.

Método con EDTA (para contenidos arriba de 0.1 %)

Transferir 50 ml de solución base a un embudo de sepa

ración. Añadir 20 ml de cloroformo y 10 ml de solución de dietilditlocarbonato de sodio. Taparlo y agitar vigorosamente. Dejar que se separen las capas y quitar la capa de cloroformo. Añadir porciones de 10 ml de cloroformo y repetir la extracción hasta que el precipitado coloreado no se forme. Finalmente lave la fase acuosa por lo menos 3 veces con porciones de 10 ml de cloroformo. Descartar los extractos de cloroformo.

Pasar la fase acuosa a un recipiente, calentar los vestigios de cloroformo y enfriar a temperatura ambiente. Añadir 20 gotas de HCl, 10 ml de sulfito de sodio, con agitación, y calentar por 5 min. Enfriar a temperatura ambiente añadir 10 ml de EDTA y solución de amoníaco, gota a gota, hasta la primera aparición de un leve precipitado permanente. Disolver éste precipitado añadiendo 20 gotas de ácido acético dil. (1+1) y diluir a 200 ml. Calentar la solución a ebullición por 10 a 15 min, enfriar, diluir a 250 ml en un matraz y mezclar.

La determinación del contenido de óxido de crómico se hace igual que en el método anterior.

Determinación de alúmina.

Transferir 100 ml de solución base a un recipiente, añadir 10 ml de ácido sulfuroso y calentar el exceso de --

dióxido de azufre. Enfriar levemente, agregar 5 ml de HNO_3 y calentar por 15 min.

Enfriar hasta 80°C , añadir 5 gr de cloruro de amonio y agitar para disolver; después añadir solución de amoniaco dil (1+1), con agitación, hasta que la solución sea alcalina para el indicador azul de bromo fenol. Calentar levemente el exceso de amoniaco.

Dejar reposar la solución por 5 min para que el precipitado se asiente, después filtrar. Enjuagar el recipiente con nitrato de amonio caliente y vaciarlo a través del filtro. Descartar el filtrado y lavados. Colocar el vaso de precipitado bajo el embudo y disolver el precipitado con 40 ml de HCl caliente. Lavar el papel y descartarlo.

Enfriar y transferir la solución a un embudo de separación. Añadir 20 ml de cloroformo y 10 ml de cupferron. Tapanlo y agitar vigorosamente. Permitir que se separen las capas y quitar la de cloroformo. Para comprobar que la extracción fue completa añadir unas gotas de cupferron y comprobar que no se forma un precipitado coloreado. Añadir porciones de 10 ml de cloroformo y repetir la extracción hasta que la capa de cloroformo sea incolora.

Descartar el extracto de cloroformo y transferir la solución acuosa a un matríz. Añadir unas gotas de indicador

azul de bromofenol y después añadir amoníaco, gota a gota, hasta que la solución sea alcalina.

Reacidificar rápidamente con ácido clorhídrico y agregar 5 ó 6 gotas en exceso. Agregar 10 ml de solución estandar EDTA; ésta será suficiente para 2.5 % de alúmina. Después añadir solución buffer de acetato de amonio hasta que el indicador cambie a azul, agregar 10 ml en exceso. Calentar por 10 min. y enfriar. Añadir un volumen de etanol - - igual al volumen total de la solución, y 1 ó 2 ml de diti-zona, titular con solución estandar de zinc del color azul /verde hasta la aparición de un color rosa permanente. .

Si V es el volumen de EDTA (0.05 N) y
 v ml es el volumen de zinc usado en la titula- -
ción; el % de alúmina = $0.255 (V - v)$

Determinación de cal.

Transferir una alícuota de 50 ml de la solución base- a un matríz, agregar 5 ml de trietanolamina dil. (1+1), 10 ml de solución estandar EGTA y después diluir a 150 ml. -- Añadir hidróxido de potasio hasta que no haya precipita- - ción, agregando 10 ml en exceso, seguido de 10 ml de solu- ción magflok. Diluir a 250 ml, agitar y dejar 10 min para que se asiente. Filtrar en un vaso de precipitado seco. -- Pipetear 200 ml del filtrado a un matríz y agregar 15 ml - de hidróxido de potasio.

Añadir 0.03 gr de indicador calceína y titular con solución estandar de cal hasta que aparezca un verde fluorescente.

Si V ml es el volumen de EGTA

v ml de CaO usados para la titulación

$$\text{El } \% \text{ CaO} = 0.701 \times \left(\frac{4}{5} V - v \right)$$

Determinación de magnesio.

Transferir 100 ml de "solución base diluida" a un embudo de separación. Añadir amoníaco dil. (1+1), gota a gota, hasta que la solución sea alcalina para el azul de bromo fenol. Reacidificar con HCl dil. (1+3) y agregar 4 ml - en exceso.

Agregar 20 ml de cloroformo y 10 ml de dietilditiocarbato de sodio. Taparlo y agitar vigorosamente. Dejar que se separen las capas y quitar la de cloroformo.

Añadir porciones de 10 ml de cloroformo y repetir la extracción con porciones de D.D.C. hasta que no se forme un precipitado coloreado. Finalmente lave la fase acuosa 3 veces con porciones de 10 ml de cloroformo. Esta separación quita el fierro y manganeso.

Si la muestra contiene más del 1 % de alúmina será necesario hacer aparte una extracción de solución buffer - -

cupferrón/cloroformo como sigue:

Añadir sol. amonia dil. (1+1) hasta que sea alcalina al azul de bromofenol. Reacidificar con HCl dil. (1+9) y agregue 20 ml. de sol. buffer de acetato de amonio.

Agregar 20 ml de cloroformo y 10 ml de cupferrón, tapar el embudo y agitar. Dejar separar las capas y quitar la del cloroformo. Repetir la extracción con porciones de 10 ml de cupferrón y lave la fase acuosa 3 veces por porciones de 10 ml. de cloroformo. Esta separación quitará el aluminio y titanio.

Transferir la fase acuosa de la separación DDC a un matrâz y calentar los vestigios de cloroformo. Enfriar y añadir 2 gr de cloruro de amonio y 2 ml de trietanolamina dil. (1+1) con agitación, agregando una cantidad conocida de DCTA. Esta adición es por la forma compleja del magnesio antes de que la sol. sea alcalina, también por la tendencia del hidróxido de magnesio de precipitar y ésta lo reduce.

Después de añadir 30 ml de amoniacó, 5 ml de cloruro de hidróxido de amonio.

Añadir 0.015 de Indicador negro de solocromo 6 B y titular con DCTA de un rojo a través de un púrpura hasta un azul limpio. Esta titulación incluye la de la cal y es determinada por el método ya descrito.

Si V es la cantidad total de DCTA añadida y
 v es la cantidad equivalente de DCTA requerida -
para reaccionar con CaO en 0.2 gr de muestra
entonces el % $\text{Hg O} = 1.008 (V - v)$.

3.4 Análisis de materiales que contienen cromo.

Preparación de la muestra.

La muestra preparada para el análisis debe molerse --
hasta que pase completamente a través de un tamiz de 120 -
mesh.

La preparación de una muestra para estos materiales -
es complicada por el factor de que son magnéticos y por lo
tanto no se puede usar imán para quitar el fierro contami-
nante. Hay una alternativa para completar la molienda que-
es un mortero de percusión de fierro. Afortunadamente el -
fierro contenido en esos materiales es alto, tal que el --
fierro introducido por contaminación representa una peque-
ña fracción de la cantidad de la muestra. El material es -
duro en general para permitir el uso de morteros de porce-
lana y ágata.

Método clásico.

Reactivos.

Sulfonato de bario difenilamina

Cloruro mercurico

Dióxido de azufre: líquido

Estaño: granulado

Preparación de reactivos.

Acetato de amonio (aprox. 10 %): Diluir 140 ml de ácido -- acético en 2000 ml de agua, y añadir 140 ml de amoniaco, - mezclar, enfriar y ajustar el pH a 6, con ácido acético o solución de amoniaco.

Nitrato de amonio (10 g/lit): Diluir 10 ml de HNO_3 a 200 ml añadir amoniaco dil. (1+1) hasta que la solución sea alcalina al rojo de metilo, diluir a 1 litro.

Fosfato de amonio (100 g/lit): Disolver 2 g de ortofosfato- de hidrógeno diamonio en 20 ml de agua. Esta solución debe prepararse en el instante de usarse.

Agua de bromo (saturada): Agitar 20 ml de bromo con 500 ml de agua en un frasco de vidrio tapado.

Cloruro mercurico (saturado): Agitar 20 gr de cloruro mer- cúrico con 250 ml de agua.

1:10 Fenantrolina (10 g/lit): Prepare bastante solución pa- ra uso inmediato a una concentración de 0.1 g de este com- puesto en 10 ml de ácido acético dil. (1+1).

Nitrato de plata (1 g/lit): Disolver 0.1 g de nitrato de plata en 100 ml de ácido nítrico dil. (1+9).

Cloruro estañoso (30 gr/lit): Disolver por calentamiento, 3 g de cloruro estañoso en 30 ml CHI. Enfriar y diluir a 100 ml.

Mezcla de ácidos sulfúrico y fosfórico: Cuidadosamente añadir 75 ml de ácido sulfúrico y 75 ml de ácido ortofosfórico a 350 ml de agua.

Acido sulfuroso: Saturar 250 ml de agua con dióxido de azufre.

Indicadores.

Sulfonato de bario difenilamina

Azul de bromofenol

Rojo de metilo.

Soluciones estándar.

Sulfato ferroso de amonio (aprox. 0.1 N)

Dicromato de potasio (0.1N)

Dicromato de potasio (0.05N)

Permanganato de potasio (0.1N)

Procedimiento

Determinación de la pérdida por ignición.

Pesar 1.000 g de muestra secada en un crisol. Colocar

éste en una mufla y aumentar lentamente la temperatura a $1000 \pm 25^\circ\text{C}$. Calentar a peso constante a esta temperatura; 30 min son suficientes.

Determinación de sílice, alúmina, óxido férrico, titanía, óxido de manganeso, sesquióxido de cromo, cal y magnesia.

Determinación de la muestra.

Pesar 0.5 gr de muestra, secada en un crisol. Añadir 4 g de Na_2CO_3 anhidro y 1.5 g de ácido bórico y mezclar.

Calentar sobre la llama de un mechero, aumentando lentamente la temperatura hasta que la mezcla empiece a fundirse y mantenerla a esta temperatura hasta que se funda completamente. Es importante que el estado inicial de calentamiento sea bajo, pues la reacción es muy vigorosa y el fundido puede desarrollarse. Después aumente la temperatura lenta y uniformemente hasta que la llama alcance su máximo.

Después de 5 min a esta temperatura, girando el contenido del crisol, asegurando que las partículas de la muestra estén en contacto parejo con el calor.

Continúe calentando a esta temperatura por 24 ó 25 min dependiendo de la naturaleza de la muestra.

Enfriar y colocar el crisol en un recipiente contenién

do 75 ml de agua y tapanlo con un vidrio de reloj. Agregar 25 ml de HCl.

Reposar en un baño de vapor hasta que se desintegre el fundido. Si queda algún residuo, por fusión incompleta, éste se puede filtrar y refundir.

Determinación de sílice.

Transferir la solución a un recipiente evaporador y añadir 25 ml de metanol. Colocar el recipiente en un baño de vapor y evaporar a sequedad.

Enfriar, adicionar al residuo 10 ml de HCl, y dejar reposar por unos min. Añadir 75 ml de agua caliente y reposar en un baño de vapor por 5 min para disolver las sales. Filtrar, lavar 5 veces con HCl, dil. caliente y después con agua caliente hasta que el lavado esté libre de cloruros.

Añadir otros 25 ml de metanol y evaporar completamente a sequedad en un baño a vapor. Cubrir el recipiente con un vidrio de reloj y calentar a 110°C por 1 hr.

Dejar que se enfríe, después adicionar al residuo 10 ml de HCl. Dejar reposar por unos minutos, añadir 75 ml de agua caliente y disolver las sales en un baño a vapor por 5 min.

Filtrar, lavar 5 veces con HCl dil. caliente (1+9) y después con agua caliente hasta quitar los cloruros.

Reservar el filtrado y lavados para la determinación de los grupos óxidos de amoníaco.

Colocar los 2 residuos y papeles, sin secarlos, en un crisol y calentar para secar el residuo y carbonizar los papeles. Después quemar el carbón a baja temperatura, de otra manera puede ser imposible eliminar éste, y finalmente caliente a 1200°C por 15 min y después a peso constante. Dejar enfriar y pesar para obtener el peso de la sílice impura.

Adicionar al residuo 10 gotas de H_2SO_4 (1+1) y añadir 5 ml de HF. Evaporar a sequedad en un baño de arena en una cámara de vapor. Calentar el residuo seco a 1200°C por 5 min, dejar enfriar y pesar.

Restar el peso del residuo, del peso de la sílice impura para obtener el peso de la sílice contenido en la muestra. Si el residuo pesa más de 5 mg repetir el tratamiento con los ácidos fluorhídrico y sulfúrico para asegurarse que la sílice a sido eliminada.

Funda el residuo con 1 g de Na_2CO_3 anh. y disuelva en HCl dil. (1+1). Añada la solución a la que se guardó por la determinación de grupos óxidos de amoníaco.

Determinación total grupo óxidos de amoníaco. (R_2O_3)

Ajustar el volumen de la solución reservada para esta determinación hasta 300 ml, añadir 10 ml de ácido sulfuroso y calentar el exceso de dióxido de azufre.

Enfriar lentamente la solución añadir 5 ml de ácido nítrico y calentar por 10 ó 15 min. Enfriar a $60^{\circ}C$, agregar 3 a 5 gr de cloruro de amonio, seguida por una solución de amoníaco dil., con agitación, hasta que la precipitación sea completa.

Alcalinizar la solución y calentar por 2 min, dejar reposar por 5 min y filtrar.

Filtrar el precipitado lavándolo 5 veces con sol. nitrato de amonio caliente. Acidificar el filtrado y lavarlo con HCl y guardarlo.

Colocar el vaso de precipitado bajo el embudo y disolver el precipitado a través del papel filtro con HCl dil. caliente (1+3) y lavar el papel con agua caliente. Diluir la solución a 300 ml y repetir la precipitación como antes. Filtrar y lavar 3 veces con nitrato de amonio caliente. Acidificar el filtrado y lavados con HCl y guardarlo.

Disolver el precipitado con un exceso de HCl y destruir el papel filtro. Diluir a 250 ml y repetir la precipitación.

Filtrar con nitrato de amonio caliente. Acidificar el filtrado y lavados con HCl y añadir las soluciones guardadas; retener el papel y precipitarlo para la ignición.

Evaporar los filtrados combinados a 250 ml y añadir 5 ml de agua de bromo. Hacer la sol. alcalina para el indicador azul de bromo fenol con amoniaco dil. (1+1) y calentar el exceso de amoniaco.

Filtrar con solución de nitrato de amonio caliente. - Lavar el precipitado 5 veces con esta solución. Acidificar el filtrado y lavados con HCl y guardarlos para la determinación de cal; transferir el precipitado a un recipiente y disolverlo con un exceso de HCl y destruir el filtro.

Diluir a 150 ml, añadir 5 ml de agua de bromo y repetir la precipitación. Filtrar y lavar el precipitado libre de cloruro con nitrato de amonio caliente. Guardar el precipitado y papel para la ignición, acidificar el filtrado y lavados con HCl y añadirla a la solución guardada para la determinación de cal.

Colocar los precipitados y papeles, reservados para ignición, en un crisol ya pesado y calentarlos, primero -- despacio, para secar los precipitados y calcinar el papel. Quemar el carbón, y finalmente calentar a 1200°C a peso -- constante; 30 min. Enfriar y pesar. Así se obtiene el peso de la mezcla del grupo de óxidos de amoniaco.

Separación de la mezcla del grupo de óxidos de amoníaco.

Transferir los óxidos calentados a un mortero de ágata y mezclar cuidadosamente con 5 g de Na_2CO_3 anhidro y -- 0.1 gr de KNO_3 . Regresar la mezcla al crisol y mezclarse -- fuera del mortero con 2 g de Na_2CO_3 anhidro. Añadir ésta -- al contenido del crisol y mezclar concienzudamente.

Fundir la mezcla sobre un mechero; aumentar la temperatura lentamente hasta que cese la espuma, después complete la fusión a 900°C por 1 hr.

Apagar el fundido sumergiendo el fondo del crisol en agua fría, después coloque el crisol tapado en un recipiente conteniendo 100 ml de agua caliente. Añadir 1 ó 2 ml de etanol para reducir el manganeso, cubrir el recipiente con un vidrio reloj y dejar éste en un baño a vapor hasta que el fundido esté completamente desintegrado. Quebrar cualquier terrón que permanezca en la solución y filtrar. Transferir el residuo para el filtro con Na_2CO_3 caliente. Lavar 8 veces con esta solución y guardar el filtrado para la determinación de sesquióxido de cromo.

Transferir el residuo y papel al crisol y calentarlo lentamente para secar el residuo y calcinar el papel; quemar el carbón a baja temperatura.

Mezclar el residuo en el crisol con 5 g de Na_2CO_3 anh.

y fundirla por 30 min a 900°C. Extraerlo con agua, añadir etanol, filtrar y lavar como antes. Añadir el filtrado con los otros reservados para la determinación de sesquióxido de cromo.

Otra vez regresar el residuo y papel al crisol y calentarlo levemente para secar el residuo y calcinar el papel. Después quemar el carbón a temperatura baja.

Funda los óxidos residuales en la muestra en un crisol con 10 gr de bisulfato de potasio. Enfríe el crisol y ponga el fundido en un recipiente con 150 ml de agua a la cual se le agregó 10 ml de H_2SO_4 .

Enfríe la solución y diluya a 250 ml. La solución obtenida será llamada como "solución base de prueba".

Determinación de óxido férrico.

Método espectrofotométrico.

Transferir una alícuota de 25 ml de "solución base de prueba" a un matríz, diluir a 200 ml y mezclar.

Pesar una alícuota de 20 ml de esta solución a un matríz, añadir 2 ml de cloruro de hidróxido de amonio, 5 ml de 1:10 fenantrolina y acetato de amonio hasta que aparezca un color rosa, agregar 2 ml más.

Dejar reposar por 15 min, diluir a 200 ml y mezclar.-
Medir la densidad óptica de la solución contra la del agua-
en celdas de 10 mm a 510 nm en un instrumento apropiado. -
Dejar la solución en las celdas por 5 min y comprobar que
no hay incremento en su densidad óptica.

Determine el contenido de óxido férrico de la solu- -
ción en una gráfica de calibración estándar.

Determinación de titanía.

Colocar una alícuota de la solución base de prueba a-
cada matrás A y B. A cada uno añadir 10 ml de ácido fosfó-
rico dil. (2+3) y al matrás A, 10 ml de peróxido de hidró-
geno (6%), Diluir las soluciones a 10 ml y agitar bien.

Medir A contra B en celdas de 40 mm a 398 nm o usando
filtros coloreados en un instrumento apropiado. El color -
es estable de 5 min hasta 24 hr. después de la adición de
peróxido de hidrógeno.

Determine el contenido de titanía en una gráfica de -
calibración estándar.

Determinación de óxido de manganeso.

Transferir una alícuota de 50 ml de la solución base
de prueba a un recipiente de 250 ml. Agregar 20 ml de HNO_3
y 10 ml de ácido fosfórico dil. (1+9).

Calentar para eliminar los humos nitrosos, enfriar levemente y añadir 0.2 g de periodato de potasio. Calentar por 2 min, transferirlo a un baño de vapor y mantenerlo caliente por 10 min.

Dejar enfriar y pasarla a un matr az. Diluir la solución a 100 ml y mezclar.

Medir la densidad óptica de la solución contra la del agua en celdas de 40 mm a 524 nm o usando un filtro coloreado en un instrumento apropiado.

Determine el óxido de manganeso en una gráfica de calibración estandar.

Determinación de sesquioxido de cromo.

Calentar los filtrados alcalinos reservados para la determinación de sesquioxido de cromo. Enfriar y añadir 0.5 gr de peróxido de hidrógeno. Calentar por 10 min para descomponer los excesos de peróxido. Enfriar y añadir 120 ml de H_2SO_4 dil. (1+3) pasar la solución a un matr az y diluir a 500 ml.

Añadir permanganato de potasio, gota a gota, suficiente para dar un exceso como se pla un color ámbar y después calentar por 5 min. Enfriar levemente, y agregar 20 ml de HCl dil. (1+3) y continuar calentando por 15   20 min para

destruir el exceso de permanganato y eliminar el cloro.

Enfriar rápidamente a temperatura ambiente y reducir el dicromato por adición de un exceso de cristales de sulfato ferroso y amoníaco.

Añadir 25 ml de ácido fosfórico y 10 gotas de indicador sulfonato difenilamina de bario, se hará una retrotitulación del exceso de sulfato ferroso y amoníaco con solución estandar de dicromato de potasio hasta que el color verde cambie a verde-azul y después a púrpura.

El volumen estandar de dicromato de potasio requerido para oxidar algo de sulfato ferroso y amoníaco usado en la determinación es obtenido por una titulación similar.

Cálculos: Siendo V ml el volumen estandar de dicromato de potasio requerido para oxidar 1 g de sulfato ferroso y amoníaco, y w gr es el peso de S.F.A. añadido a la sol. estandar de dicromato de K que fue requerido para la retrotitulación del exceso de S.F.A., y 0.5 g de material fueron tomado originalmente, el % de Cr_2O_3 , x, está dado por:

$$x = (w V - v) \times 0.5067$$

Determinación de alúmina.

El peso de alúmina en la muestra se obtiene por cálculos.

Restando los pesos de sesquióxido de cromo, óxido férrico, titanía y óxido de manganeso del peso total de la mezcla de óxidos obtenido de la precipitación de amoniaco se obtiene el peso de alúmina en la muestra.

Determinación de cal.

Evaporar el filtrado guardado para la determinación de cal hasta 300 ml. Enfriar, cubrir con un vidrio de reloj, añadir 100 ml de HNO_3 y evaporar a sequedad, manteniendo el recipiente abierto durante toda la evaporación.

Enfriar, añadir 5 ml de HCl , diluir hasta 300 ml y calentar hasta que las sales se disuelvan. Añadir 5 gr de ácido oxálico y calentar, después añadir, con agitación, amoniaco dil. (1+1) hasta que la solución sea alcalina para el azul de bromofenol, agregar 10 ml más.

Cubrir el recipiente y digerir la sol. en un baño a vapor por 2 hrs.

Enfriar rápidamente y filtrar en un embudo y lavar el precipitado 8 veces con oxalato de amonio fría.

Acidificar el filtrado, lavarlo y guardarlo para la determinación de magnesia. Disolver el precipitado a través del filtro con 20 ml de HNO_3 dil. caliente y lavar con agua caliente. Transferir la solución lavada al vaso de --

precipitado, añadir 2 gr de ácido oxálico, calentar y precipitar el calcio como se hizo anteriormente. Enfríar rápidamente, filtrar y lavar con agua fría.

Acidificar el filtrado con HCl y guardarlo para la determinación de magnesia.

Si es visible la precipitación de oxalato de magnesio, en la primera precipitación de calcio, el 2º precipitado debe ser redisoluelto, reprecipitado, filtrado y lavado como se hizo anteriormente, el filtrado lavado se guarda para la determinación de magnesia.

Disolver la 2ª ó 3ª precipitación del calcio, según el caso, a través del filtro con 50 ml de H₂SO₄ dil. caliente y lavarlo con agua caliente.

Transferir la solución a un vaso de precipitado, calentar a ebullición y titular con sol. estandar de permanganato de potasio.

Cálculos:

$$1 \text{ ml KMnO}_4 \text{ (0.1N)} \equiv 0.002804 \text{ gr CaO}$$

Determinación de magnesia.

Combine los filtrados de las varias precipitaciones de cal y evapore hasta 300 - 400 ml.

Añada 5 gr de fosfato ácido de amonio; calentar la solución a ebullición y añadir amoniaco dil. con agitación - hasta que la solución sea alcalina para el azul de bromofenol y enfriar a temperatura ambiente.

Añadir 30 ml de amoniaco, agitar vigorosamente y dejar reposar toda la noche a baja temperatura.

Filtrar el precipitado de fosfato de magnesio. Lavar el precipitado 4 veces con sol. fría de amoniaco descartando el filtrado.

Transferir el precipitado y papel a un crisol ya pesado y calentar a sequedad el precipitado y calcinar el papel. Quemar el carbon a baja temperatura. Finalmente calienta a 1150°C por 15 min. y después a peso constante. Pesarse el residuo como pirofosfato de magnesio.

Cálculos:

$$\text{Peso de } \text{Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 0.3623 = \text{peso de HgO.}$$

3.5 Análisis de circón y de materiales refractarios conteniendo circón.

Reactivos

Preparación de Reactivos.

Acetato de amonio. Añadir 120 ml de ácido acético a 500 ml

de agua, seguido por 74 ml de amoníaco. Mezclar, enfriar y diluir a 1 litro.

Molibdato de amonio (80 g/lit): Disolver 80 gr de molibdato de amonio en 1 lt de agua; filtrar si es necesario.

Cupferrón (60 g/lit): Disolver 3 gr de cupferrón en 50 ml - de agua fría y filtrar.

Licor lavado de cupferrón: Añadir 100 ml de HCl a 800 ml - de agua. Disolver 1.5 g de cupferrón en 100 ml de agua - - fría y filtrar. Mezclar las 2 soluciones. Esta solución debe prepararse en el instante de usarse.

1:10 Fenantrolina (10 g/lit): Prepare bastante solución pa-
ra uso inmediato a una concentración de 0.1 g de este com-
puesto y acidule con 10 ml de ácido dil (1+1).

Oxido de polietileno (2.5 g/lit): Añadir 0.5 g de óxido de
polietileno a 200 ml de agua lentamente con agitación, has-
ta disolverlo.

Indicadores.

Azul de bromofenol.

Calceína

2,4 dinitrofenol

Ditizona

Negro de solocromo 6 B

Soluciones estandar.

Calcio (2mg CaO/ml)

EDTA (0.05M)

EDTA (5 g/lit)

EGTA (5 g/lit)

Zinc (0.5M)

Procedimiento

Determinación de la pérdida por ignición.

Pesar 1.0 gr de muestra seca en un crisol. Colocar el crisol en una mufla y lentamente aumentar la temperatura; 30 min son suficientes.

Determinación de sílice, alúmina óxido férrico, titanía, circonía, cal y magnesia.

Descomposición de la muestra.

Pesar 1.000 gr de muestra seda. Añadir 5 g de mezcla de fusión y 2 gr de ácido bórico y mezclar.

Calentar sobre un mechero, primero cuidadosamente, -- después aumentar la temperatura hasta el máximo por un período de 10 min.

Finalmente calentar el recipiente en una mufla a -- 1200°C por 15 min. Sacar el recipiente y dejar que se enfríe.

Añadir 15 ml de H_2SO_4 dil. (1+1) y 20 ml de HCl dil. (1+1) y colocar el recipiente en un baño a vapor para facilitar la disolución del fundido.

Determinación gravimétrica de sílice.

Dejar el recipiente en el baño a vapor hasta que se forme un gel duro y mezclar con una tableta aceleradora de Whatman hasta que se haga homogénea, asegurándose que el gel adherido a las paredes del recipiente sea despegado.

Añadir lentamente, con agitación, 5 ml de solución coagulante de óxido de polietileno y mezclar bien. Añadir 10 ml de agua, mezclar y reposar por 5 min.

Filtrar, transfiriendo la sílice al filtro con HCl dil. caliente (1+9). Lavar 5 veces el precipitado con este ácido y después con agua caliente hasta que quede libre de cloruros. Guarde el filtrado.

Calentar el precipitado y el papel en un crisol ya pesado. Calentar a baja temperatura hasta que el precipitado esté libre de materia carbonosa y después calentar en un horno a $1200^{\circ}C$ a peso constante.

Humedecer el contenido del crisol ya frío, añadir 5 gotas de H_2SO_4 dil. (1+1) y 10 ml de HF. Evaporar a sequedad en un baño a vapor en una cámara de vapor.

Calentar el crisol y residuo, primero cuidadosamente, sobre la llama de un mechero y finalmente por 5 min a 1200°C . Enfriar y pesar. La diferencia entre los dos pesos representa la "sílice gravimétrica".

Preparación de la solución combinada del filtrado de sílice y sílice residual.

Al filtrado de la determinación de la sílice principal añadir 40 ml de CH_1 y calentar la solución hasta un volumen de 250 ml. Se evitará prolongar la ebullición.

Fundir el residuo de la sílice "Gravimétrica" con 2 gr de pirofosfato de potasio. Disolver el fundido en 10 ml de agua y 5 ml de H_2SO_4 dil. (1+1), en el crisol, sobre una llama baja. Añadir esta solución el filtrado de sílice para formar la "solución combinada".

Determinación de la suma de mezclas de óxidos de circonio, titanio y fierro.

Enfriar la "solución combinada" a una temperatura menor de 10°C en agua fría o en un refrigerador.

Añadir 125 ml de sol. fría de cupferrón, lentamente con agitación, seguida por una pequeña cantidad de pasta de papel filtro. Mantener el recipiente en el frío por 5 min y agregar unas gotas más de cupferrón para comprobar que no hay más precipitación.

Filtrar y lavar el precipitado con licor frío de cupferrón. Guardar el filtrado.

Colocar el recipiente en un horno a 110°C hasta que el precipitado esté seco y después quemar el carbón a baja temperatura en una cámara de vapor. Finalmente, calienta la mezcla de óxidos a 1200°C y peso constante. Enfriar, el peso corresponde al peso de circonia, titanía y óxido férrico en 1 gr de muestra.

Cuidadosamente funda la mezcla caliente, pesando el residuo, en un recipiente en 15 gr de pirofosfato de potasio. Enfríe y disuelva el fundido en 30 ml de agua y 20 ml de H_2SO_4 dil. (1+1) sobre una llama baja.

Enfriar la solución diluir a 250 ml y mezclar.

Determinación de óxido férrico.

Transferir una alícuota de 5 ml de la solución de precipitados de cupferrón a un matraz. Añadir 2 ml de cloruro de hidróxido de amonio y 5 ml de 1:10 fenentrolina. Añadir acetato de amonio hasta que aparezca un color rosa y después añadir 2 ml más.

Dejar reposar por 15 min, diluir a 200 ml y mezclar.- Medir la densidad óptica de la solución contra la del agua en celdas de 10 mm a 510 nm o usando filtros coloreados en

un instrumento apropiado. El color es estable entre 15 y 75 min después de la adición de acetato de amonio.

Determine el contenido de óxido férrico en la solución en una gráfica de calibración estandar.

Determinación de titanía.

Colocar una alícuota de 10 ml de la solución precipitada por cupferrón a cada matrás A y B. Añadir el matrás A, 10 ml de peróxido de hidrógeno diluir las soluciones a 50 ml y agitar bien.

Medir la sol. A contra la sol. B en celdas de 40 mm a 398 nm. El color es estable entre 5 min y 24 hrs. Después de la adición de peróxido de hidrógeno. Determine el contenido de titanía en una gráfica de calibración estandar.

Cálculo de circonia.

El peso del precipitado por cupferrón, menos la suma de los pesos de óxidos férricos y titanía, es el peso de circonia en 1 gr de muestra.

Se notará que este método no distingue entre circonia y hafnia. Así que la gráfica obtenida para circonia es $ZrO_2 + HfO_2$.

Preparación de la solución para la determinación de sílice residual, alúmina, cal y magnesia.

Transferir el filtrado, guardado de la precipitación por cupferrón, a un embudo de separación. Agregar 20 ml de cloroformo y agitar vigorosamente.

Dejar separar las capas y quitar la de cloroformo. Repetir la extracción con 2 porciones de 20 ml de cloroformo y descartar el extracto de éste.

Poner el extracto en un recipiente y agregar 100 ml de peróxido de hidrógeno. Calentar la solución hasta que el volumen sea de 400 ml; en esta etapa la solución será incolora o de un verde brillante, si la solución tiene otro color se agrega 25 ml de peróxido de hidrógeno y se calentará por 15 min.

Dejar enfriar la solución, diluir a 500 ml y mezclar. La solución así obtenida será llamada "solución base de prueba".

Determinación de la sílice residual.

Transferir una alícuota de 20 ml de la "solución base de prueba" a cada matríz A y B, añadir unas gotas del indicador 2:4 dinitrofenil. Al matríz B agregar amoniaco hasta que el indicador cambie a amarillo (anote el número de gotas usadas) después agregue 5 ml de HCl dil. (1+4). Al matríz A añada 5 ml de HCl dil. (1+4). Al matríz A añada 5 ml de HCl dil. (1+4) y algunas gotas de amoniaco (las usa--

das para neutralizar la solución en el matríz B) después -
añadir 5 ml de molibdato de amonio.

Diluir las soluciones a 50 ml y agitar bien. Medir -
el color del silicomolibdato en el matríz A contra el de -
la sol. en el matríz B en celdas de 40 mm a 440 nm en un -
instrumento apropiado.

Medir la densidad óptica entre los 5 a 15 min después
de la adición de molibdato de amonio. Determine el conteni
do de la sílice en una gráfica de la calibración estandar.

Cálculo del contenido total de sílice.

Suma el contenido de la sílice residual a la sílice-
"gravimétrica" para obtener la sílice total.

Determinación de alúmina.

El método descrito antes es para materiales refracta
rios normales conteniendo óxido de calcio donde el contenido de CaO
es bajo. Si la cal se agrega deliberadamente, 10 gr de sul
fato de amonio será añadido a la alícuota para la determi
nación de alúmina.

Colocar una alícuota de 200 ml de solución base de -
prueba a un matríz. Agregar unas gotas de indicador azul -
de bromofenol y añadir amoníaco hasta que la solución sea
alcalina. Reacidificar rápidamente con HCl y añadir 5 ó 6
gotas más.

Agregar suficiente EDTA para prevenir el exceso de algunos mililitros. Después añadir solución buffer de acetato de amonio hasta que cambia a color azul, agregar 10 ml más. Calentar la solución por 10 min y enfriar rápidamente.

Añadir un volumen igual de etanol y 1 ó 2 ml de indicador ditiona y titular con solución estandar de zinc de verde a la aparición de un rosa permanente.

Cálculos:

Si V ml es el volumen de EDTA (0.05 M) y v es el volumen de solución estandar de zinc (0.05M) usada en la titulación, donde:

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = 1.275 (V - v) \text{ para alícuota de 100 ml.}$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.6375 (V - v) \text{ para alícuota de 200 ml.}$$

Determinación de cal.

Transferir una alícuota de 50 ml de solución base de prueba a un matraz. Añadir 5 ml de trietanolamina dil. - - (1+1) 5 ml de solución estandar EGTA, 50 ml de KOH y diluir a 200 ml.

Agregar 0.015 gr de indicador calceína y titular con solución estandar de cal del rojo al verde fluorescente.

Cálculos:

Si se toma una alícuota de 0.1 gr y 1 ml de EGTA $\equiv X$

mg CaO y V ml de solución- estandar de cal son usados en la titulación, entonces el porcentaje de CaO = $5 \times V$.

Determinación de la suma de cal y magnesia.

Transferir una alícuota de la solución base de prueba a un matríz. Agregar 20 ml de trietanolamina dil. (1+1), - 40 ml de amoniaco y 5 ml de cloruro de hidróxido de amonio y diluir a 200 ml.

Agregar indicador solocromo negro 6 B y titular con - solución estandar EDTA de rojo pasando por púrpura hasta - un azul limpio.

Cálculo de magnesia.

Calcule los miligramos de CaO en 1 g de muestra (m).

SI 1 ml de EDTA \equiv Ymg de CaO donde el volumen de - - EDTA usado para titular la cal es = m/Y.

SI V = es la cantidad total de EDTA para titular el - CaO + MgO entonces el volumen de EDTA para titular el MgO es = $V - m/Y$ ml.

3.6 Determinación de álcalis.

El procedimiento más usado para la determinación de - álcalis es el del fotómetro de llama, y el instrumento más usado es el electroselario de Evans modelo 100. Esta equipo

tiene la ventaja de ser muy simple, siendo diseñado para llama de gas de carbón y usando filtros de longitud de onda seleccionada.

Reactivos.

Reactivos adicionales.

Sulfato de cesio.

Preparación de reactivos.

Sulfato de aluminio (10 mg Al_2O_3): Aluminio puro con HCl etanol y éter. Pesar 10.58 g de aluminio puro, secarlo, añadir 40 ml de H_2SO_4 , 120 ml de ácido nítrico y 50 ml de agua. Dejar que reaccione en frío, aumentando la temperatura gradualmente y calentar hasta que se disuelva el metal. Enfriar y disolver el fundido en agua destilada y diluir a 2 litros.

Sulfato de aluminio (2000 ppm Al_2O_3): Diluir 400 ml de sulfato de aluminio (10 mg Al_2O_3) a 2 litros.

Sulfato de cesio (300 ppm Cs): Disolver 0.82 g de sulfato de cesio en agua, y diluir a 2 litros.

Mezcla de ácidos sulfúricos y nítrico: A 650 ml de agua, añadir 100 ml de H_2SO_4 dil. (1+1) y 250 ml de HNO_3 .

Soluciones estándar.

Solución estandar concentrada de litio A ($Li_2O = 400$ ppm).

Solución estandar de litio B ($Li_2O = 40$ ppm).

Solución estandar concentrada potasio/sodio A ($K_2O = 400$ -
ppm $Na_2O = 100$ ppm).

Solución estandar potasio/sodio B ($K_2O = 40$ ppm, $Na_2O = 10$
ppm, $Na_2O = 10$ ppm).

METODOS

FOTOMETRO DE LLAMA

A.- Procedimiento para la determinación de álcalis en mate-
riales con alto contenido de sílice, aluminosilicatos, ma-
teriales con aluminio, frituras de bórax, frituras de bisli-
licatos de plomo y vidrios. (y una extensión que incluye -
materiales con alto contenido de litio).

Introducción.

La descomposición de la muestra para todos estos mate-
riales es idéntica a las descritas previamente. El resulta-
do de la "solución A de la muestra" es usada para la deter-
minación de álcalis, cal y magnesia (y algunos óxidos fé-
rricos). Como el H_2SO_4 es usado en la descomposición, pue-
de ser útil para determinar cal y magnesia de la solución-
base principal (preparada del filtrado de sílice y el resí-
duo de sílice) si ha sido preparada.

Este método es esencialmente para el modificado fotómetro de llama EEL modelo 100 que quema propano.

El sodio y el potasio son determinados de la dilución de la "solución A de la muestra" después de agregarle sulfato de aluminio y cesio. El litio es determinado directamente de la "solución A de la muestra".

Las muestras deben contener menos del 10 % de CaO, es decir menos de 50 ppm en la solución utilizada para el instrumento, porque la cantidad de sulfato de aluminio agregado para vencer la interferencia espectral de la cal en la determinación de sodio es insuficiente para porcentajes altos.

La calibración ha sido ajustada para dar una escala amplia de lectura del 4 % de K_2O y 1 % de Na_2O para evitar diluciones de otros fundidos, vidrios con muchos álcalis, etc.

Calibración

Soluciones adicionales.

Estandar tope de litio ($Li_2O = 20$ ppm): Diluir 25 ml de solución concentrada de litio A y 40 ml de HNO_3 dil. (1+19) a 500 ml en un matrás y mezclar.

Estandar tope potasio/sodio ($K_2O = 20$ ppm, $Na_2O = 5$ ppm):

A un matr az añadir 40 ml de HNO_3 dil. (1+19), 100 ml de -- sulfato de cesio (300 ppm Cs), 30 ml de sulfato de alumi-- nio y 50 ml de solución estandar concentrada de K/Na A, di-- lufr a 1 lt y mezclar.

Estandar cero potasio/sodio (diluir para álcalis en exce-- sos de 4 % de K_2O , y 1 % de Na_2O): A un matr az añadir 40 ml de HNO_3 dil., 100 ml de sulfato de cesio y 30 ml de sul-- fato de amonio, diluir a 1 lt. y mezclar. Comprobar los es-- pacios de Na_2O y K_2O por pulverización con el cero fijado-- en agua destilada y la escala fijada en la solución estan-- dar tope. Los valores t picos son desviados 2 para Na_2O y 7 para K_2O . Lecturas muy grandes invalidarán el uso de la solución y el origen de los espacios se investigarán y rec-- tificar n.

Calibración de estandars intermedios.

Litio: A 4 matraces, añadir 4 ml de HNO_3 dil. y 10, 20, 30 y 40 ml de estandar tope de litio, diluir a 50 ml y mez-- clar. Estas concentraciones son equivalentes a 4, 8, 12 y 16 ppm de Li_2O 6 0.4, 0.8, 1.2 y 1.6 % de Li_2O .

Potasio/sodio: A 7 matraces agregar 8 ml de HNO_3 dil., 20 ml de sulfato de cesio, 6 ml de sulfato de aluminio y 5, - 10, 20, 40, 50, 60 y 80 ml respectivamente de solución es-- tandar de K/Na B para dar, 1,2,4,8,10,12 y 16 ppm de K_2O

y 0.25, 0.5, 1, 2, 2.5, 3 y 4 ppm Na_2O , equivalentes a las diluciones usadas para 0.2, 0.4, 0.8, 1.6, 2.0, 2.4, 3.2 % de K_2O y 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6 y 0.8 % de Na_2O .

Instalación del Instrumento.

15 min antes de usar el instrumento, el gas será encendido y el aire ajustado a 10 lb/in². Vaporizar el agua y ajustar el flujo de gas para dar conos bien definidos; cuando el instrumento está caliente revisar otra vez el gas y el flujo de aire.

Calibración.

Insertar el filtro apropiado.

Para el litio la escala se ajusta en los 20 ppm de Li_2O de la solución estándar tope y a cero en el agua destilada. Pulverizar la solución estándar de calibración intermedia y anotar las lecturas, comprobando la escala y el cero frecuentemente.

De las lecturas hacer una gráfica de calibración.

Para el potasio y el sodio ajustar la escala en la solución estándar tope de potasio/sodio y el cero en la solución estándar potasio/sodio. Pulverizar la solución estándar de calibración intermedia y anotar las lecturas.

Preparar otra gráfica de calibración.

El litio está sujeto a errores causados por el paso de la luz del K a través del filtro. La magnitud del error debe ser comprobado por la instalación para la calibración del litio y la pulverización de soluciones de 20, 50 y 100 ppm de K_2O equivalentes al contenido de muestra de 2,5 y 10 % de K_2O y preparar una gráfica corregida.

Procedimiento.

La "solución A de la muestra" es la preparada por el ataque de los ácidos fluorhídrico, nítrico y sulfúrico a la muestra y se describió anteriormente.

Determinación de álcalis.

Potasio y sodio.

Transferir 25.0 ml de la "solución A de la muestra" a un matríz conteniendo 5 ml de sulfato de cesio y 5 ml de sulfato de aluminio. Diluir a 50 ml para dar la "solución B".

Instalar el aparato, insertar el filtro apropiado y pulverizar la solución B, ajustando la escala en la solución estandar tope potasio/sodio y el cero con la estandar cero de potasio/sodio. Si el álcali contenido está en exceso del rango normal, las lecturas pueden llevarse a otra escala, por la dilución de la solución B con el estandar o por una dilución apropiada de una alícuota de la solución A antes de añadir sulfatos de cesio y aluminio.

Litio.

Inserte el filtro para litio y pulverice la solución A, fijando la escala en 20 ppm de Li_2O y el cero en agua destilada. Apunte las lecturas aplicando la corrección para el contenido de K_2O determinada previamente, en la gráfica corregida.

Extensión del método para materiales con alto contenido de litio.

Ciertos materiales cerámicos son muy similares en composición a los aluminosilicatos, excepto que ellos tienen grandes cantidades de litio, por ejemplo, potalita, lepidolita, amblygonita etc. Los vidrios también pueden tener -- del 2 al 3 % de Li_2O .

El procedimiento adoptado para la determinación de sílice en aluminosilicatos, descrito previamente, puede aplicarse directamente a esos materiales, con la excepción de la determinación de litio. Esta modificación se describe a continuación.

Calibración para el litio.

Soluciones adicionales.

Estandar tope para contenidos altos de litio. ($Li_2O=20$ ppm): A un matríz añadir 40 ml de HNO_3 dil., 100 ml de sul

fato de cesio, 30 ml de sulfato de aluminio y 50 ml de la solución A estándar concentrada de litio, diluir a 1 litro y mezclar.

Estandar cero para contenidos altos de litio: Use la solución estándar cero de potasio/sodio preparada anteriormente.

Calibración de estándar intermedios.

A 7 matraces añadir 8 ml de HNO_3 , 20 ml de sulfato de cesio, 6 ml de sulfato de aluminio y 5, 10, 20, 40, 50, 60 y 80 ml de solución B estándar de litio para dar 1, 2, 4, 8, 10, 12 y 16 ppm de Li_2O respectivamente, equivalente a la dilución usada para 0.2, 0.4, 0.8, 1.6, 2.0, 2.4 y 3.2% de Li_2O respectivamente.

Calibración.

Insertar el filtro para litio e instalar el instrumento como se describió anteriormente.

Fijar la escala en los 20 ppm de la estándar tope para altos contenidos de litio y el cero en la misma solución, Pulverizar la estándar de calibración intermedia y anotar las lecturas. De éstas hacer una gráfica de calibración.

Procedimiento.

La alícuota de la solución A estandar para la determinación de potasio y sodio es usada también para el litio.

Insertar el filtro y pulverizar la alícuota dil. fijando la escala y el cero en la estandar para altos contenidos de litio. Interpolar el % Li_2O de la gráfica preparada de la calibración de la estandar intermedia. Corrija el % Li_2O por la interferencia del potasio en la gráfica corregida.

B.- PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACION DE ALCALIS EN MAGNESITAS, DOLOMITAS Y MATERIALES CONTENIENDO CIRCON, - CROMO.

Introducción.

Este método está diseñado para materiales con bajo contenido de álcalis y donde no se hace otra determinación.

La descomposición de la muestra para estos materiales es idéntica a la de los aluminosilicatos, etc., excepto que se usa 0.1 gr de muestra. Para esta clase de materiales la solución resultante no se usa para la determinación de otro constituyente, y también esta técnica permite determinar el sodio, potasio y Li en una escala de lectura equivalente a 0.5 % Na_2O , 2.0 % K_2O y 2.0 Li_2O . La cantidad de sulfato de aluminio añadido en este procedimiento es incrementado hasta una concentración de 3000 ppm de Al_2O_3 en la solución utilizada para el instrumento.

Calibración.

Soluciones adicionales.

Estandar cero de litio/sodio/potasio: A un matr az, --
añadir 200 ml de HNO_3 dil., 100 ml de sulfato de cesio y --
300 ml de sulfato de aluminio, diluir a 1 litro y mezclar.

Estandar tope de sodio/potasio ($\text{K}_2\text{O} = 20$ ppm, $\text{Na}_2\text{O} = 5$ --
ppm): A un matr az añadir 200 ml de HNO_3 dil. 100 ml de sul-
fato de cesio, 300 ml de sulfato de aluminio y 50 ml de la
solución. A concentrada estandar de potasio/sodio, diluir-
a 1 litro y mezclar.

Estandar tope de litio. ($\text{Li}_2\text{O} = 20$ ppm): A un matr az, a a-
dir 200 ml de HNO_3 dil., 100 ml de sulfato de cesio, 300 --
ml de sulfato de aluminio y 50 ml de la solución A concen-
trada estandar de potasio/sodio, diluir a 1 litro y mez- -
clar.

Estandar tope de litio. ($\text{Li}_2\text{O} = 20$ ppm): A un matr az, a a-
dir 200 ml de HNO_3 dil., 100 ml de sulfato de cesio, 300 --
ml de sulfato de aluminio y 50 ml de solución A concentra-
da estandar de litio, diluir a 1 litro y mezclar.

Calibración

No es necesario preparar gráficas especiales de cali-
braci n para este procedimiento. Las gráficas hechas para

Los aluminosilicatos pueden usarse. Se notará, sin embargo, que los resultados de Na_2O y K_2O deberán ser divididos por un factor 2 debido a que las soluciones para el instrumento son 2 veces más fuertes que la de los aluminosilicatos, pero los resultados de Li_2O pueden leerse directamente de la gráfica.

Procedimiento.

Descomposición de la muestra.

Pesar 0.100 de muestra, secada (110°C) y calentada para quitar la materia orgánica.

Al recipiente ya frío agregar 10 ml de la mezcla de HNO_3 y H_2SO_4 y 10 ml de HF. Transferir el recipiente a un baño a vapor en una cámara de vapor, dejar reaccionar por 15 min después evaporar a sequedad, teniendo cuidado de que no se derrame.

Enfriar, añadir 10 ml de la mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3$. Evaporar a sequedad.

Al residuo seco y frío agregar 20 ml de HNO_3 dil. y lavar para disolver el residuo.

Transferir la solución fría, filtrando si es necesario, a un matraz conteniendo 30 ml de sulfato de aluminio, y 10 ml de sulfato de cesio. Diluir a 100 ml y mezclar para formar la solución muestra.

Determinación de álcalis.

Insertar el filtro e instalar el instrumento.

Fijar la escala apropiada en la estandar tope y el cero en la estandar cero. Pulverizar la solución muestra y anotar las lecturas de K_2O , Na_2O y Li_2O .

Leer los resultados de las gráficas hechas para el -- procedimiento de los aluminosilicatos. Dividir los resulta dos del Na y K por el factor 2, y corregir el resultado -- del litio, por la Interferencia del K en la muestra, en la gráfica corregida.

3.7 Determinación de sulfatos en materiales silicatados.

Dos métodos de descomposición de la muestra son des-- critos, uno usando la fusión del hidróxido de sodio y la -- otra una fusión de carbonato de sodio. El primero es más -- rápido y es aplicable a trabajos de rutina en materiales -- silicatados y aluminosilicatos los cuales son atacados por la fusión. No se puede usar para aluminos refractarios, o esos que tienen alto contenido de sulfato de bario. El mé-- todo que usa la fusión de Na_2CO_3 es aplicado a trabajos -- exactos y para materiales para el cual el primer método no es aplicable.

Principio del método.

La muestra es descompuesta por medio de la fusión de un alcalino usando carbonato de sodio o hidróxido de sodio. El fundido es mezclado en agua y el residuo filtrado. A la solución conteniendo sulfato y otro anión soluble, junto con sílice y alúmina, es añadido bromo para oxidar cualquier sulfuro al estado sulfato. La solución es acidificada y calentada para quitar el dióxido de carbono.

Cloruro de bario es agregado a la solución caliente y se deja reposar toda la noche. El precipitado de sulfato de bario es filtrado, calentado y pesado para trabajos exactos o cuando hay cualquier indicio de precipitación, como una filtración lenta, el residuo es tratado con HCl y H_2SO_4 , evaporado, calentado y pesado.

Reactivos.

Preparación de reactivos:

Agua de bromo (saturada): Agitar 20 ml de bromo con 500 ml de agua en un frasco de vidrio tapado.

Nitrato de plata (1 g/lit): Disolver 0.1 g de nitrato de plata en 100 ml de ácido nítrico diluido (1+9).

Procedimiento.

Descomposición de la muestra.

Fusión del carbonato de sodio.

Pesar 1.00 gr de muestra seca y mezclar con 7 g de Na_2CO_3 anhidro. Transferir el crisol con la muestra a un mechero y lentamente aumentar la temperatura hasta que cese la espuma, después completa la fusión a 1000°C por 15 min.

Apagar el fundido por inmersión del fondo del crisol en agua fría, después colocarlo en un recipiente con 100 ml de agua. Cubrirlo con un vidrio de reloj y dejar en baño de vapor hasta que el fundido esté desintegrado.

Filtrar, pasando el precipitado por el filtro con agua caliente y lavarlo cuidadosamente.

Fusión de hidróxido de sodio.

Fundir 7 g de NaOH en un crisol hasta secarlo y obtener un fundido limpio. Dejar enfriar. Pesar 0.5 g de muestra seca y extenderla homogéneamente sobre la superficie del fundido frío. Agregarle etanol y después evaporar éste.

Fundir sobre un mechero, girando ocasionalmente el crisol hasta que se disuelva la muestra, después incrementar la temperatura hasta el rojo vivo durante 5 min.

Enfriar hasta que el fundido se solidifique. Colocar el crisol en un recipiente y taparlo con un vidrio de reloj. Quitar la tapa y llenar el crisol con agua al punto -

de ebullición y reemplazar el vidrio de reloj. El crisol será calentado bastante para calentar el agua y disolver la pasta fundida. Filtrar con carbonato de sodio caliente. Lavarlo con esta misma solución.

Determinación de sulfato.

Al filtrado de cualquiera de las descomposiciones de muestra añadir 5 ml de agua de bromo, acidificar con HCl, agregándolo gota a gota, y añadir 2 ml en exceso, Calentar por 2 min para quitar el CO_2 .

Añadir gota a gota mientras se calienta, 5 ml de cloruro de bario, continúe calentando por 2 min más y deje reposar toda la noche. Filtrar y lavar con agua caliente. -- Descartar el filtrado.

Pase el precipitado y papel a un crisol ya pesado, caliente para sear el residuo y calcinar el papel, después quememe el carbón a baja temperatura, dejar enfriar.

Añadir al residuo más gotas de H_2SO_4 dil., agregue 5 ml de HF y evapore lentamente a sequedad en un baño a vapor. Calentar el residuo a 1000°C , enfriar y pesar.

Cálculos.- $\text{Peso de BaSO}_4 \times 0,3430 = \text{peso de SO}_3$.

CAPITULO IV.

DATOS, RESULTADOS, GRAFICAS, ETC.

La composición y preparación de los tintes o colorantes cerámicos reales se vé influenciada por varias consideraciones derivadas del método de decoración para el que han de utilizarse y de los posibles efectos que pueden producirse sobre ellos, en las piezas acabadas. Las distintas técnicas de decoración se describen brevemente a continuación.

Tintes de pasta.

En este caso el colorante preparado se mezcla íntimamente con la pasta cerámica y se cuece con ella por lo tanto debe resistir todo tratamiento que se dé a la pasta. En la tabla No. 8 se ennumeran algunos colorantes usados para pastas.

Tintes de vidriado.

Son colorantes suspendidos en una carga de vidriado. Deben resistir todo tratamiento que se dé al vidriado.

Colorantes bajo el vidriado.

Estos se utilizan para trabajos de decoración sobre la pasta en estado de bizcocho, siendo cubiertos después por el vidriado crudo y sufriendo la cocción de vidriado sin reaccionar con el vidriado propiamente dicho, pues de lo contrario aparecerían corridos.

Tabla No. 8

Algunos colorantes usados para pastas.

Color	Tipo de colorante	Estab. límite °C	Comentarios
Rojo	Hierro	1050	Blanqueado con cal
Rosa	Aluminato manganeso	1400	
Rosa	Oro	1500	
Naranja	Antimonio-Titanio-Cromo	1300	
Café	Hierro-cromo-zinc	1300	
Café	Hierro	1100	
Canela	Titanio-cromo	1300	
Canela	Hierro-cromo-zinc	1300	
Canela	Hierro-antimonio	1300	
Amarillo	Antimonio-titanio-cromo	1300	varfa con barniz
Amarillo	Estaño-vanadio	1300	
Amarillo	Circonio-vanadio	1300	
Verde	Cromo	1500	
Verde	Vanadio-cromo	1300	
Azul	Cobalto	1500	
Azul	Cobalto-aluminato	1500	
Azul	Vanadio-circonio	1300	
Negro	Cobalto-cromo-hierro	1500	

Colorantes sobre el vidriado.

Estos colorantes se emplean para trabajo decorativo - sobre un artículo vidriado. Se fijan al vidriado por una - cocción ulterior a esmalte a baja temperatura (700 - 900°C) y se van ayudados para ésto por mezclado con fundentes de- tal forma que penetran en el vidriado sin que ocurra corri- miento alguno. La decoración sobre el vidriado presenta el problema de la duración, puesto que cuanto mayor sea la di- ferencia de temperatura entre la cocción a esmalte y la -- cocción de vidriado tanto más expuesta se verá la decora-- ción a la abrasión y la acción química.

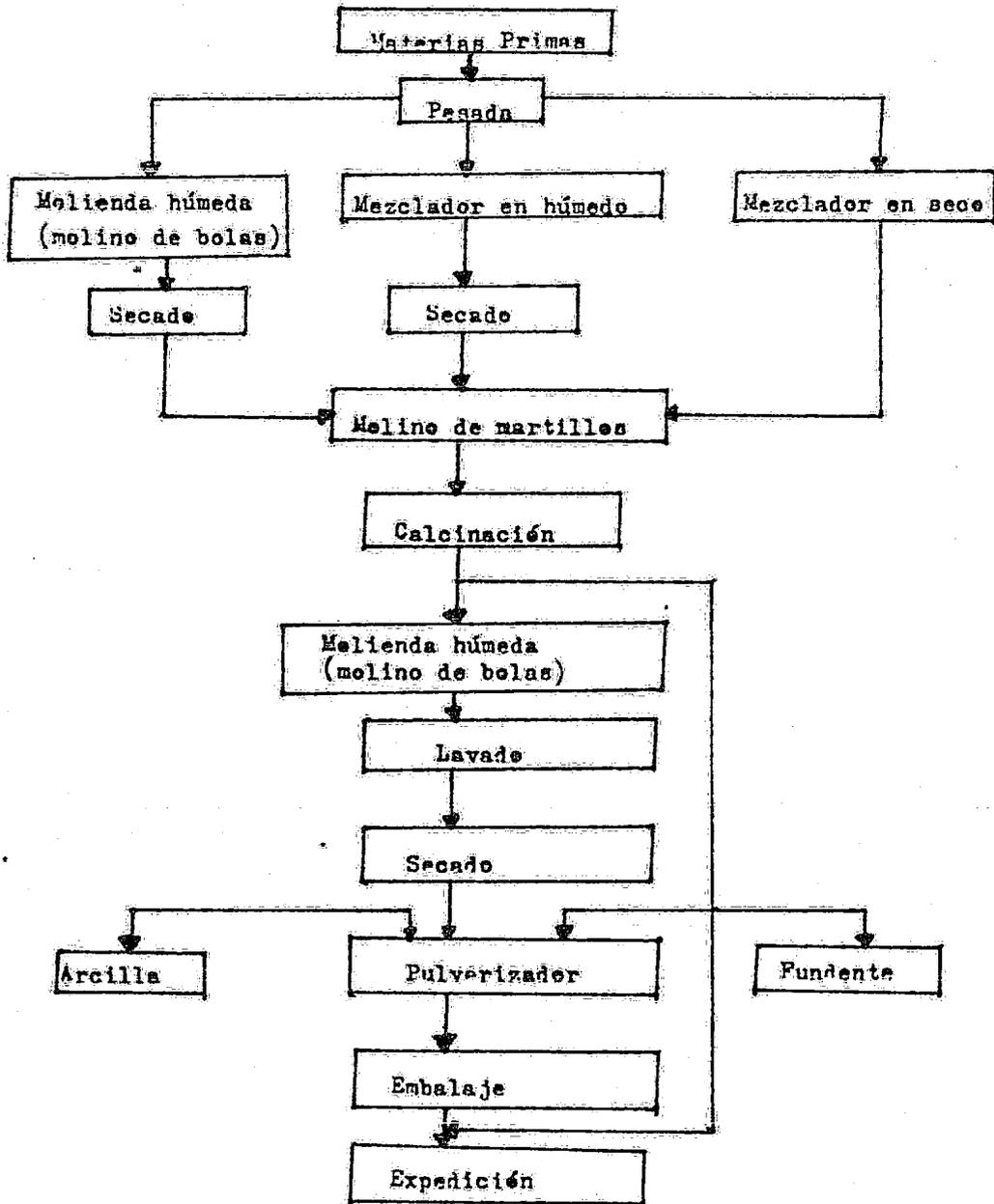
A continuación se presenta un diagrama de flujo para- la producción de colorantes cerámicos (Fig. No. 4).

Los principales procesos implicados en la preparación de colorantes son:

- 1) Mezclado;
- 2) Calcinación;
- 3) Lavado;
- 4) Molienda.

Fig. No. 4

Diagrama de flujo para la producción de colorantes cerámicos.



1. Mezclado.

El color final obtenido a partir de un agente se ve influido considerablemente por los restantes constituyentes del tinte compuesto. Por consiguiente, si las cargas han de ser idénticas es muy importante que se pasen y mezclen cuidadosamente materias primas de confianza, uniformes y de composición conocida. Es por esta razón que muchas fuentes minerales de agentes colorantes que podrían dar colores muy bellos no pueden aprovecharse fácilmente para la producción en gran cantidad.

El mejor método de mezclado consiste en la molienda húmeda, secado y tamizado. Otros métodos mezclan los ingredientes haciéndolos pasar a través de un tamiz de 60 mallas o bien trabajan en un mezclador mecánico en seco.

2. Calcinación.

La calcinación es la operación principal de la preparación de colorantes cerámicos, siendo su finalidad conferirles estabilidad. Pueden producirse varias reacciones diferentes, que dependen de la naturaleza de las materias primas y del producto final deseado. La temperatura de calcinación debe ser al menos igual a aquella a la cual se habrá de cocer posteriormente el tinte sobre la pieza y en ciertos casos deberá ser lo más elevada posible. Los dos

tipos de reacción que se producen durante la calcinación -- son: a) Descomposición, y b) Combinación.

a) Descomposición.

Muchas materias primas se descomponen por calentamiento desprendiendo gases, por ejemplo, carbonatos, sulfatos, óxidos de manganeso y óxido cobáltico. Si ocurriese esto -- después de la aplicación del colorante al material, el desprendimiento de gas podría producir burbujas o el defecto conocido como "soplado", dejando manchas blancas en la superficie decorada y transfiriendo colorante a sitios no decorados. Por esta razón tales descomposiciones deben completarse en la calcinación.

b) Combinación.

La composición coloreada empleada realmente para teñir el material se obtiene frecuentemente durante esta calcinación en la que se combinan materiales coloreados e incoloros para dar un producto que resulte inerte frente a la acción disolvente tanto en la pasta como del viadriado. Tales composiciones son las espinelas que se forman a temperaturas elevadas por reacciones en estado sólido y pueden por lo tanto emplearse para tintes de pasta y de viadriado incluso a altas temperaturas. Es importante una calcinación muy intensa cuando se mezclan entre sí varios agentes colorantes, tales como se hace con frecuencia para-

obtener tintes negros. A no ser que sufran reacciones en estado sólido y se sintericen perfectamente, tales componentes podrán separarse fácilmente por disolución diferencial en el vidriado y dar así a la decoración a los coloreados.

Control de la temperatura.

Muchos artesanos son guiados únicamente por la experiencia para el control de la temperatura en la quema. Esto es muy común en los objetos de pasta roja de baja temperatura, debido a que el artesano trabaja con uno o dos tipos de pasta, y poca variedad de los tonos y materiales para decoración con lo cual adquiere gran destreza en el proceso.

En casos en que se requiere el control más exacto de temperatura por la calidad o el tipo de pieza, o en talleres en que hay una subdivisión mayor del trabajo, el uso de los conos pirométricos es muy extendido.

Un cono pirométrico es una pirámide pequeña y delgada de arcilla y otros materiales cerámicos que se suavizan y deforman al llegar a una temperatura determinada. Son usados para indicar la temperatura alcanzada y la uniformidad en el horno.

Existen dos tipos de conos: Los Segger y los más co-

munmente usados que son los Orton. Los Orton incluyen sesenta y un números distintos de cono, desde el 022 en el extremo más bajo hasta el número 26 en el extremo superior. Los hay en 2 tamaños: El más pequeño de 1 1/8" y el normal de 2 1/2". No siendo intercambiables aunque están numerados de idéntico modo.

Los conos se fijan en placas de arcilla y se inclinan un ángulo de 8° cortándose la base. Deben colocarse para una quema tres conos, en el centro va el que indica la temperatura de madurez, y a los lados los que dan las lecturas próxima, inferior y superior, con el objeto de saber cuando se está alcanzando la temperatura deseada, y si en algún caso se supera ésta, lo cual puede ser de importancia cuando se usan barnices o colores ya que la diferencia correspondiente a un cono puede dar otros efectos.

La velocidad de calentamiento afecta las lecturas en los conos. Un calentamiento muy lento hace que el cono se doble demasiado rápido antes de alcanzar la temperatura deseada y uno rápido hace que el doblez se retarde. También la atmósfera del horno los afecta, así una atmósfera reductora los hace rígidos retardando el doblez y una atmósfera sulfurosa tiende a hinchar el cono y arrugar su superficie. De esto podemos ver que un cono no mide temperaturas específicas si no una relación de temperatura -tiempo-atmósfe-

ra, por lo cual es necesaria cierta experiencia con el trabajo de éstos en el horno para obtener buenos resultados. Pueden construirse conos pirométricos con arcillas con que se hacen las pastas, mezclándolas con vidrio de botella, los cuales se cocen y se calibran pudiéndose obtener así un buen control de temperatura a un bajo costo.

La siguiente tabla No. 9 nos dá una idea de las diferentes equivalencias según la velocidad de calentamiento. Los estandares son dados por la primera columna cuando se tiene un régimen de calentamiento de 60°C por hora, las dos últimas columnas nos dan idea de los rangos en que se usan estos conos.

La tabla No. 10, la figura No. 5 y la figura No. 6 -- presentan temperaturas del decorado sobre el barniz, cantidades de óxidos fundentes en barnices y los ciclos de calentamiento para el quemado respectivamente.

Tabla No. 9

Equivalentes de temperatura a diferentes rangos de calentamiento y colores del fuego para diferentes objetos.

Cono	Estandares 60°C/hora	150°C/Hr.	Color del fuego	Efecto en la arcilla	Tipos de objetos y barnices.
022	585	600			
021	602	614			
020	625	635			
019	668	683			
018	696	717	Rojo opaco		
017	727	747			
016	767	792			
015	790	804			
014	834	838			
013	866	869			
012	869	884			
011	886	894	Rojo Cereza		
010	887	894			
09	915	923			
08	945	955			
07	973	984			
06	991	999	Naranja		
05	1031	1046			
04	1050	1060			

Salen el agua de la plasticidad

Se quema materia orgánica. Empieza la hidratación y oxidación

Barnices rojo de cromo.

Lustres

Barnices de plomo baja cocción.

Maduran las arcillas ante.

Objetos de barro ante.

03	1086	1101			
02	1101	1120			
01	1117	1137		Maduran	Objetos
1	1136	1154	Amarillo	las ar-	de barro
2	1142	1162		cillas	ante.
3	1152	1168		ante.	
4	1168	1186		Se funde	Barnices
5	1177	1196		la arcí-	de porce-
6	1201	1222		lla roja.	lana.
7	1215	1240			
8	1236	1263		Stoneware	Stoneware
9	1260	1280			barniz -
10	1285	1305	Blanco		sal.
11	1294	1315			
12	1306	1326			
13	1321	1346		Madura la	Porcelana
14	1388	1396		porcelana	
15	1424	1431			

Tabla No. 10

Temperaturas del decorado sobre barniz dependiendo del barniz usado.

Tipo de	Temperatura	Quema del decorado
	madurez del barniz	sobre barniz
Porcelana de pasta dura	Cono 12-16 (1310°C -1450°C)	Cono 013 (825°C)
Porcelana de hueso.	Cono 4-6 (1165°C -1190°C)	Cono 016 (735°C)
Porcelana de frita	Cono 4-6 (1165°C -1190°C)	Cono 016 (735°C)
Loza blanca pastas de - baja cochura	Cono 06-03 (1005°C -1080°C)	Cono 019 (630°C)

~~1922~~

Fig. No. 5

Cantidades aproximadas de óxidos fundentes en barnices.

Temperatura
de madurez

Equivalentes

800

900

1000

1100

1200

1300

0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0

0.10

0.20

0.30

0.40

0.50

0.60

0.70

0.80

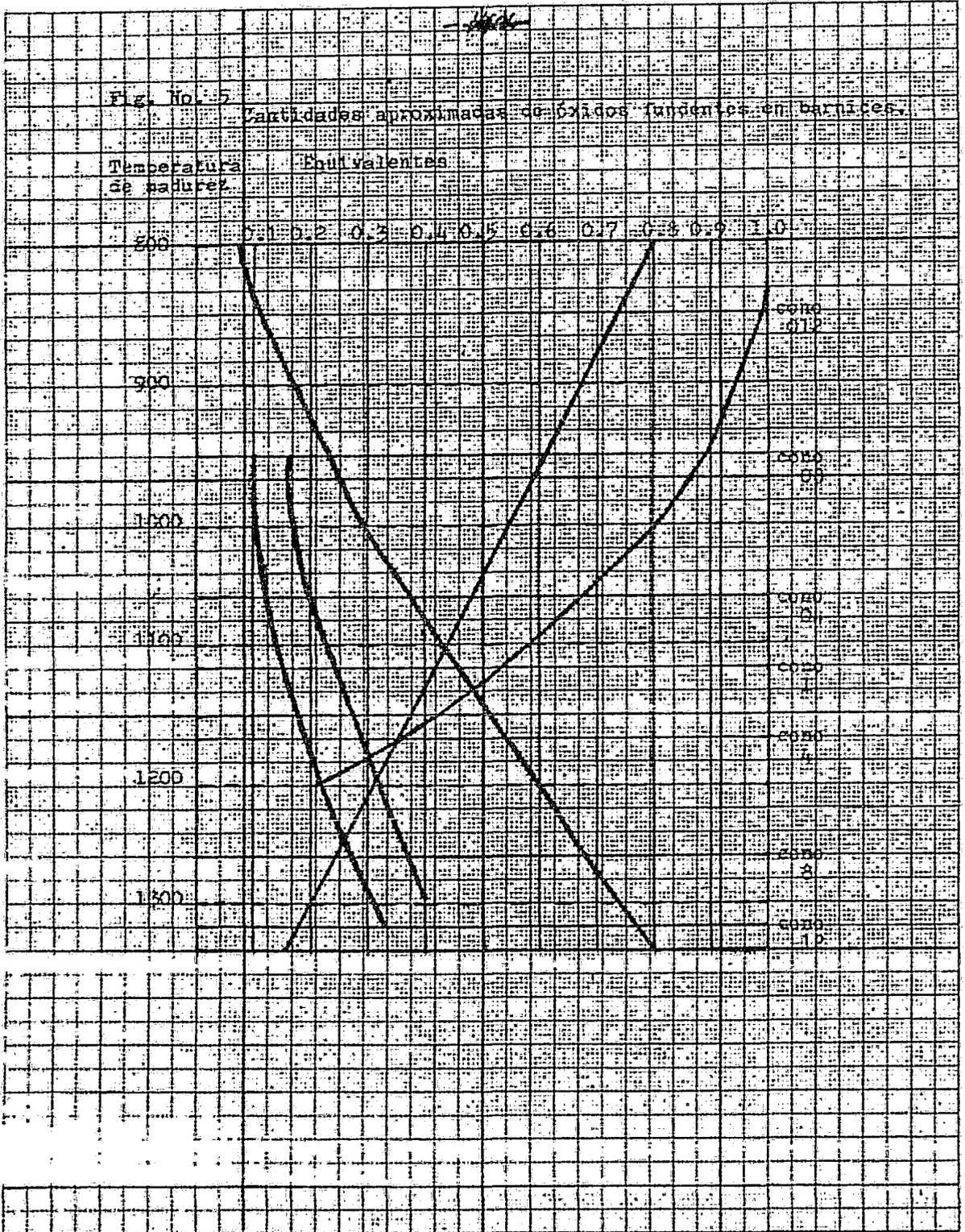


Fig. No. 6

CURVES OF CALORIMETRIC DATA OF QUINACRIDONE



- 159 -

3. Lavado.

Después de la calcinación se tritura el colorante y a continuación se lava para eliminar todas las materias solubles, en particular si éstas son coloreadas (las cuales -- pueden deberse a un exceso de materias primas solubles o -- a un subproducto de reacción soluble). Debe utilizarse -- agua caliente para eliminar el dicromato y los cromatos, -- pues de lo contrario éstos producen halos alrededor de una marca, de color del cromo. Los boratos, si no se eliminan, forman una piel sobre el colorante.

4. Molienda.

A continuación se muele en húmedo el residuo insoluble en un molino de bolas o de plato hasta la finura deseada. No existe regla alguna acerca del tamaño de grano de los colorantes, si bien el requisito normal es que el todo pase por un tamiz de 300 mallas. Los colorantes insuficientemente molidos son granujientos, difíciles de aplicar, -- tienen un poder cubriente bajo y aparecen moteados después de la cocción. Los colorantes molidos excesivamente producen polvo y puede ocurrir que no se agarren bien el vidrio do, ocasionando "arrugado".

La aplicabilidad de los colorantes cerámicos está limitada de algún modo por condiciones de temperatura y ambiente. Así muchos colorantes se descomponen o se volatiliza

zan a temperaturas inferiores a aquellas a las cuales se verifican algunos procesos cerámicos y pueden emplearse solamente para aplicaciones a temperatura inferior. Por esta razón el campo de colorantes utilizables para decoración sobre el vidriado es mucho más amplio que en el caso de la decoración bajo el vidriado o en el de los tintes de vidriado y de pasta; el campo de colores más reducido es el correspondiente a los trabajos a la temperatura más elevada, a saber tintes para pasta y vidriado de porcelana dura. Otro punto a considerar en la elección de colorantes sobre el vidriado es su resistencia al ataque de ácidos y álcalis; algunos colorantes son completamente destruidos por los ácidos orgánicos de los alimentos, mientras que el mismo color producido por un colorante diferente puede ser resistente.

Materias auxiliares para la aplicación de colorantes cerámicos.

Diluyentes y fundantes bajo el vidriado.

Los colorantes bajo el vidriado pueden precisar ser mezclados con materiales incoloros para su dilución y para fijarlos a la superficie de tal modo que no sean deteriorados por la aplicación del vidriado. La última función es desempeñada por los denominados "fundantes". Dichos fundantes deben fundir alrededor de las partículas colorantes du

rante el endurecimiento en el fuego, sin llegar a fundir - lo suficiente para formar una mancha vítrea sobre la que - no puede agarrar el vidriado. Por otra parte un fundente - de punto de fusión demasiado alto no fija suficientemente - el colorante y puede conducir al desconchado posterior de - la decoración junto con el vidriado existente sobre ésta.

Algunos fundentes bajo el vidriado típicos son:

- 1.- Pitchers vidriados o mezclas de pitchers vidriados y piedra.
- 2.- Mezclas de piedra, feldespató y pedernal.
- 3.- Mezclas de bórax y pedernal.
- 4.- Mezclas que contienen vidrio.
- 5.- Mezclas que contienen plomo, bórax y pedernal.

Fuentes sobre el vidriado.

Los colorantes destinados a emplearse en decoración - sobre el vidriado se mezclan con vidrios o fritas de bajo - punto de fusión, denominados en este caso "fundentes". - - Cuando se calientan a 700-850°C en el horno de esmalte és - tos funden incorporándose al vidriado, fijando por lo tan - to la decoración. Se exigen varias propiedades de estos -- fundentes. En primer lugar deben madurar a una temperatura - lo más baja posible, pues este recalentamiento del artículo

vidriado puede ser causa de la formación de gases en la --
pasta y de los defectos en la superficie conocidos como --
"soplado".

En segundo lugar se requiere una buena integración me-
cánica de la mezcla fundente-colorante con el vidriado. --
Sin ésta la decoración puede desprenderse en escamas debi-
do a coeficientes de expansión incompatibles, o perderse --
fácilmente por acción abrasiva durante el uso. El tercer --
requisito es una adecuada resistencia a los álcalis en el
agua de lavado. Se han encontrado que éstos atacan el fun-
dente reduciendo el brillo y exponiendo gradualmente al co-
lorante a su eliminación por medios mecánicos. En cuarto --
lugar, el fundente debe resistir el ataque de los ácidos --
existentes en los alimentos.

Los factores que influyen en la duración de la decora-
ción pueden agruparse como sigue:

- 1.- Naturaleza de la superficie vidriada a decorar.
 - a) Constitución del vidriado.
 - b) Grado de madurez del vidriado.
 - c) Presencia de vapores del vidriado en la atmósfera-
del horno.
 - d) Presencia de aceites, de gases sulfurosos y otros-
en la atmósfera del horno.
 - e) Espesor del vidriado.

f) Defectos en el vidriado, particularmente burbujas.

2.- Aplicación de la decoración.

a) Composición del colorante.

b) Composición del fundente.

c) Incorporación de aceites, colas, etc., al aplicar el color.

3.- Condiciones de la cocción de esmalte.

a) Energía calorífica liberada en el horno de esmalte.

b) Temperatura máxima alcanzada en el horno.

c) Diversos gases debidos al apartado (2c).

Aunque la preparación de colorantes cerámicos está haciéndose cada vez más científica y explicable, la necesidad de adaptación a las condiciones particulares de producción hace imposible dar instrucciones generales. Es normal utilizar una "receta" que va ligada a condiciones particulares de materia prima, molienda y calcinación. En la tabla No. 11 hemos extractado las principales "recetas" de que se dispone en la industria cerámica.

Tabla No. 11

Colorantes cerámicos.

1.- Cadmio: Amarillos, anaranjados, rojos	8.a. Hierro-cromo: pardos y amarillos
2.- Cerio: Marfil.	b) verde
3.- Cromo: a) verdes.	9a. Antimoniato de plomo: Amarillo de Nápoles
b) pardos y amarillos	b. Cromato básico de plomo; rojo coral
c) con estaño, rosados a carmesíes	10. Manganeso, rosados, violetas y pardos
d) negros	11. Superficies metálicas
4.- Cobalto: a) azul	12. Neodimio: violeta pálido.
b) negros	13. Uranio: a) rojo
5.- Cobre: a) azules y turquesas	b) pardo
b) rojo	c) negro.
Oro: a) Rosados, púrpuras, pardos	14. Vanadio: Amarillos, verdes, azules.
b) metálicos	15. Colorantes compuestos: a) blancos
6.- Iridio.	b) marfiles
7.- Hierro: Amarillos a rojos.	c) negros.

Tabla No. 11 (Continuación)

Color	Aplicación	Temperatura	Composición y preparación.																						
1. Amarillo y Anaranjado de Cadmio Amarillo y Anaranjado oscuro.	Tintes sobrevidriado y para vidriado de losa.	Máxima 800 a 8350C	Sulfuro de cadmio. El color depende del tamaño de grano y la forma -- cristalina, y por consiguiente del método de preparación. CdS amarillo. β - CdS rojo. Sublima a 988°C. Preparación seca: $CdCO_3 + S$ 340-600°C, mezcla de CdO y β - CdS . Preparación húmeda: Sal soluble de $Cd^{++}H_2S \rightarrow$ amarillo de cadmio $CdSO_4 + H_2S$ recientemente preparado \rightarrow amarillo ó anaranjado de cadmio. $CdCO_3 + H_2S$ ó $NaSH \rightarrow \beta$ - CdS , adecuado para la preparación de rojo de cadmio. Es destruido por la mayoría de los ácidos colorantes, especialmente por el Fe y Cr y también por los vidriados ricos en plomo.																						
Anaranjados y rojos de cadmio - selenio. Rojos brillantes claros y anaranjados.	Tintes sobrevidriado y de vidriado.	Máxima 800 a 8350C	Cristales mixtos de $CdSe$ y CdS preparados por calentamiento de sulfuro de cadmio con selenio ó carbonato de cadmio con selenio y azufre a unos 650°C. El grado de color rojo depende del contenido de selenio: rojo oscuro 2% $\% Se$ rojo de fuego 15-18% $\% Se$ Anaranjado -rojo 17-18% $\% Se$																						
Rojos de cadmio-selenio	Sobrevidriados y esmalte.	(Aprox. 800°C)	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>oscuro</th> <th>rojo</th> <th>claro</th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>CdS</td> <td>73.1</td> <td>8.8</td> <td>49.1</td> <td rowspan="4">Calcinar las mezclas a 500°C durante 5 min. y utilizar adicionales de 1-4% al esmalte.</td> </tr> <tr> <td>$CdSe$</td> <td>57.7</td> <td>72.0</td> <td>---</td> </tr> <tr> <td>Se</td> <td>19.2</td> <td>20.0</td> <td>19.7</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>---</td> <td>---</td> <td>31.2</td> </tr> </tbody> </table>		oscuro	rojo	claro		CdS	73.1	8.8	49.1	Calcinar las mezclas a 500°C durante 5 min. y utilizar adicionales de 1-4% al esmalte.	$CdSe$	57.7	72.0	---	Se	19.2	20.0	19.7	S	---	---	31.2
	oscuro	rojo	claro																						
CdS	73.1	8.8	49.1	Calcinar las mezclas a 500°C durante 5 min. y utilizar adicionales de 1-4% al esmalte.																					
$CdSe$	57.7	72.0	---																						
Se	19.2	20.0	19.7																						
S	---	---	31.2																						

Tabla No. 11 (Continuación)

Color	Aplicación	Temperatura	Composición y preparación.
2. Cerio: Marfil Amarillo	Bajovidriados		Tantalato de cerio junto con óxidos incoloros. Véase Marfil en 15c.
3a. Verdes de cromo Verdes	Bajovidriados, tintes de vi- driados, sobre vidriados.	(Máximas como 15)	El colorante se obtiene por adiciones de Cr_2O_3 . Puede emplearse solo para obtener verde oscuro. El Cr_2O_3 es un buen colorante bajovidriados por ser térmicamente estable y ligeramente insolubles en los vidriados. Los verdes de cromo a la no uniformidad, siendo afectados por la atmósfera del horno y la composición del vidriado. La atmósfera reductora de los verdes ópticos, se debe evitar SnO_2 ó aparcerán "pieduras", haciendo que el verde tenga aspecto sucio. El FeO es perjudicial y debe encontrarse en menor proporción que el Al_2O_3 , siendo contrarrestado por SiO_2 y CaO . En condiciones oxidantes se forman con las bases cromáticas (amarillos), por lo que las fritas deben lavarse a fondo.
Verde Victoria	General (Bajovidriados de loza, sobre vidriados)	(1000-1200°C)	$K_2Cr_2O_7$ 30% Disolver $K_2Cr_2O_7$ en agua y mezclar con los demás ingredientes. Secar la pasta, calcinar en horno esmalado. Hacer, lavar con agua caliente y HCl ó vinagre. Espato fluor 20% hasta que se eliminen totalmente las traza de cromo. Federnal 22% Secar y mezclar con fundente.
Verde de fango	Tinte de pasta		Tinte de óxido crómico. Se hace más brillante por adición de CuO , pero este último puede ser disuelto por el vidriado.
Verde de cásped	Tinte de pasta		Pasta de óxido de zirconio con Cr_2O_3 .

Tabla No. 11 (Continuación)

Color	Aplicación	Temperatura	Composición y preparación.					
2b. Pardos, amarillos, etc., de cromo Pardos	(Enjovitrados de loza, sobre vidriados en -- ral.)	(1000-1200°C)		Pardo verdoso	Pardo olavo	Pardo amarillento	Pardo brillante	Pardo oscuro
			Cr_2O_3	45.5	33.4	14.2	14.8	18.9
			ZnO	18.2	30.8	73.8		
			Piedra	36.4	26.6		63.3	
			Acido bórico			12.8		
			Fe_2O_3				22.7	
			Mn_2O_3					51.1
			calcinar al Cono 7					
3c. Rosados a carmesí de cromo-estaño Rojos olavél a carmesí	Enjovitrados, tinte de vi-- driado (sobre- vidriado)	(Máxima 1200- 1260°C, co-- nos 6-8, at-- mósfera exi-- dante)	<p>El tinte rojo olavél de cromo-estaño es probablemente un depósito de óxido órdmico altamente dispersado sobre óxido estánnico-- que actúa como mordiente. Las variaciones de tonalidad están determinadas 1) por la temperatura de deposición, que a su -- vez determina probablemente los tamaños medios de las partí-- culas coloidales; 2) por la cantidad de óxido órdmico precipi-- tada sobre el óxido estánnico.</p> <p>Se ha inferido de que las diferentes proporciones de Cr_2O_3 a -- SnO_2 dan los siguientes colores:</p> <p>Cr_2O_3 : SnO_2 : 1:17 rojo oscuro. 1:24 rojo olavél. 1:25 tendencia a la palidez. 1:217 tendencia a tonos púrpura. 1:5 verde.</p>					

Tabla No. 11 (Continuación)

Color	Aplicación	Temperatura	Composición y preparación.						
14. Óxidos de cromo en negro (véase No. 15) 15. Azules de cobalto Azul Azules	General Bajavidriado de lens.		Se obtienen azules por adición de óxidos ó carbonatos de cobalto. Se forman dos colorantes principales, silicato de cobalto y aluminato de cobalto, $\text{Co}_2\text{Al}_2\text{O}_5$. El óxido ó el silicato de cobalto se oxida por calentamiento y a temperaturas superiores cede este oxígeno extra, que da lugar entonces a la formación de burbujas ó soplado. En presencia de alúmina no se produce esta reacción reversible.						
			Azul oscuro	Azul oscuro	Azul claro	Azul oscuro-verde	Azul verde	Azul claro-verde	
			CoO	44.6		41.8			
			$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	64.0	52.5	9.0			
			CoCrO_4				28.2	7.4	
			Cr_2O_3				19.4		
			Al_2O_3	36.0	55.4	48.4	53.9	51.6	54.8
			ZnO			19.1	37.1	28.2	37.8
			Calcinar al cono	7	14 reduc- tor	7 reduc- tor	7 reduc- tor	14 reduc- tor	14 reduc- tor

Tabla No. 11 (Continuación)

Color	Aplicación	Temperatura	Composición y preparación.
4b. El óxido de cobalto se utiliza en negro, véase núm. 15c			
5a. Verde, turquesa y azules de cobre		Atmósfera oxidada	El íón cúprico es muy sensible al medio que le rodea y puede obtenerse una diversidad de colores según cual sea la composición del vidriado. La intensidad del color es notablemente afectada por el Al, Zn, Pb, Mn y Zr.
Verde esmeralda	Tinte de vidriado	900-1050°C atmósfera oxidada	PbO 1.0, Al ₂ O ₃ 0.2, SiO ₂ 2.0 + 1-2 % CuO. En general se obtiene un color verde en vidriados ricos en PbO y B ₂ O ₃ .
Turquesa	Tinte de vidriado	900-1050°C atmósfera oxidada	Li ₂ O 0.1 K ₂ O 0.3 B ₂ O ₃ 0.3 SiO ₂ 1.4 + 1-2 % CuO K ₂ O 0.5 Al ₂ O ₃ 0.1 CaO 0.3
Azul	Tinte de vidriado	Atmósfera oxidada 800-1000°C	En general se obtiene un color turquesa en presencia de K ₂ O y B ₂ O ₃ . Generalmente con CuO en presencia de álcalis, en particular Na ₂ O y ausencias de cantidades mínimas de B ₂ O ₃ y Al ₂ O ₃ .
5b. Azules de cobre			
Rojo, fuego, -- púrpura y gris	Tinte de vidriado	Máxima cone 6, en condiciones re- ductoras	El rojo chino, la sangre de buey, el rojo flameado, son colores de arte -- que no se producen fácilmente en gran cantidad. El efecto es de un rojo variable, vistado con púrpura ó gris, y con manchas azules ó verdes y -- se debe a la presencia de cobre metálico coloidal. Se produce en los vidriados que no duran a temperaturas inferiores al cone 6 por adición de 0.1 a 0.5 % CuO en presencia de óxidos de hierro y/o estaño, no debiendo exceder éstos últimos de 1%.
	Tinte de vidriado sobre gres sin coque ó porcelana cocida a esmalte.	Cone 6-7 1200-1250°C	Ejemplo: 0.3 K ₂ O 0.7 CaO 0.4 Al ₂ O ₃ 3.5 SiO ₂ + 0.1 - 0.2 % CuO
			Cocer normalmente hasta 900-950°C, reducir hasta 1000°C, madurar en atmósfera neutra y enfriar normalmente.

Tabla No. 11 (Continuación)

Color	Aplicación	Temperatura	Composición y preparación																				
Oro	a) Bajovidriados, envidriados y sobrevidriados resados, púrpuras, pardos, etc.		<p>Pardo (adecuada para porcelana cocida en atmósfera reductora - al cono 13).</p> <table data-bbox="1039 412 1445 540"> <tr> <td>Caolín de Zettlitz</td> <td>740.0 g</td> </tr> <tr> <td>Carbonato de plata</td> <td>12.5 g</td> </tr> <tr> <td>Nitrato básico de bismuto</td> <td>2.5 g</td> </tr> <tr> <td>Glicerina (químicamente pura)</td> <td>50.0 ml</td> </tr> <tr> <td>Cloruro de oro</td> <td>100.0 g</td> </tr> <tr> <td>Hidróxido sodico</td> <td>200.0 g</td> </tr> </table> <p>Todos los constituyentes excepte el cloruro de oro se mezclan en agua, y la solución de cloruro de oro se pone en un embudo cuyo borde se prolongue bajo la superficie del líquido. A continuación se vierte lentamente la solución contenida en el embudo. Se calienta la mezcla, filtra, lava y calcina al cono 13. Después se muele en estado húmedo junto con 10% de arcilla plástica.</p> <p>Púrpura-rojo.</p> <table data-bbox="996 683 1576 793"> <tr> <td>Caolín</td> <td>90 partes</td> </tr> <tr> <td>Solución de cloruro aurico, que contiene 10 partes de oro.</td> <td>10 partes de oro</td> </tr> <tr> <td>Carbonato sodico suficiente para hacer alcalina la mezcla.</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Glucosa</td> <td>20 partes.</td> </tr> </table> <p>Se hierve el caolín en agua y se pasa a través de un tamiz fino. Se añade lentamente solución de cloruro aurico, con agitación, y a continuación se hace alcalina la mezcla con carbonato sodico. Entonces se añade una solución de glucosa y se hierve todo durante 30 min., añadiendo agua nueva para sustituir la evaporada. Por último, se filtra, lava y seca.</p> <p>Resado-clavel. Como en el caso del púrpura-rojo, pero ahora utilizando 2 partes de oro por 90 partes de caolín.</p>	Caolín de Zettlitz	740.0 g	Carbonato de plata	12.5 g	Nitrato básico de bismuto	2.5 g	Glicerina (químicamente pura)	50.0 ml	Cloruro de oro	100.0 g	Hidróxido sodico	200.0 g	Caolín	90 partes	Solución de cloruro aurico, que contiene 10 partes de oro.	10 partes de oro	Carbonato sodico suficiente para hacer alcalina la mezcla.		Glucosa	20 partes.
Caolín de Zettlitz	740.0 g																						
Carbonato de plata	12.5 g																						
Nitrato básico de bismuto	2.5 g																						
Glicerina (químicamente pura)	50.0 ml																						
Cloruro de oro	100.0 g																						
Hidróxido sodico	200.0 g																						
Caolín	90 partes																						
Solución de cloruro aurico, que contiene 10 partes de oro.	10 partes de oro																						
Carbonato sodico suficiente para hacer alcalina la mezcla.																							
Glucosa	20 partes.																						

Tabla No. 11 (Continuada)

Color	Aplicación	Temperatura	Composición y preparación.								
6) Oro metálico. Oro líquido brillante.			<p>Es esta la forma más económica de aplicación de decoración de oro en -- sobrevidriado y consiste en un líquido de color oscuro que contiene -- aproximadamente 11.5 % de oro en forma de un compuesto soluble en un -- medio oleoso.</p> <p>Método patentado por los hermanos Dutetrd.</p> <p>Solución 1. Agua regia basada en 128 g de ácido nítrico. Se disuel- -- ven sucesivamente en ésta 1 g de oro, 0.12 g de estaño metálico y -- 0.12 g de cloruro de antimonio, SbCl₃. Una vez completamente disuel- -- tos, se diluye con 500 ml de agua destilada.</p> <p>Solución 2. Se disuelven 16 gr de azufre, con ayuda de calor en 16 g -- de trementina de venecia y 20 gr de aceite de trementina. Una vez -- que la solución es completa, se agregan 50 g de aceite de lavanda.</p> <p>A continuación se mezclan las soluciones 1 y 2 y se agitan en baño ma- -- ría hasta que todo el oro ha pasado a la capa aceitosa. Entonces se -- descarta la capa acuosa débil y se lava la capa de aceite con agua -- destilada caliente. Se seca. Posteriormente se agregan 5 gr de nítr- -- to básico de bismuto, 100 gr de aceite de trementina y se diluye to- -- do con 25 gr de aceite de lavanda. En este momento la mezcla está -- dispuesta para su aplicación, la cual se favorece calentándola.</p>								
5. Iridio Negro	Sobrevidriado		<p>1 parte de sesquióxido de iridio</p> <p>3 partes de fundente</p> <table data-bbox="1110 788 1236 878"> <tr> <td>CaO</td> <td>0.16</td> </tr> <tr> <td>PbO</td> <td>0.24</td> </tr> <tr> <td>B₂O₃</td> <td>0.32</td> </tr> <tr> <td>SiO₂</td> <td>1.06</td> </tr> </table>	CaO	0.16	PbO	0.24	B ₂ O ₃	0.32	SiO ₂	1.06
CaO	0.16										
PbO	0.24										
B ₂ O ₃	0.32										
SiO ₂	1.06										
7. Hierro-amarillos a rojos Rojo	Espejados de leña		<table data-bbox="879 891 1236 960"> <tr> <td>Fe₂O₃</td> <td>50.0</td> <td rowspan="2">calcinar a 950°C</td> </tr> <tr> <td>Al₂O₃</td> <td>50.0</td> </tr> </table>	Fe ₂ O ₃	50.0	calcinar a 950°C	Al ₂ O ₃	50.0			
Fe ₂ O ₃	50.0	calcinar a 950°C									
Al ₂ O ₃	50.0										

Tabla No. 11 (Continuación)

Color	Aplicación	Temperatura	Composición y preparación.								
Anaranjado-rojo a violeta oscura rojo	Sobrevidriadas	Temperatura máxima que exceda lo menos posible de la temperatura de preparación.	<p>Se han utilizado tierras ferruginosas como materias primas para paredes y roles vivos, por ejemplo, ocre, sienar, sebras, role de rodas, role indie, tierra de Lunest pero la uniformidad de la fuente es siempre dudosa.</p> <p>El Fe_2O_3 disuelto en un vidrio da colores en amarillo.</p> <p>El Fe_2O_3 no disuelto retiene el color incartido en su preparación, - por ejemplo, calentando $FeSO_4$ muy gradualmente a $500^{\circ}C$ y calentando a $600^{\circ}C$ durante 3 h \rightarrow rojo anaranjado.</p> <p>Calentando a $700^{\circ}C$ \rightarrow predominantemente rojo.</p> <p>Calentando a $800^{\circ}C$ \rightarrow se advierte cierta tenalidad púrpura.</p> <p>Calentando a $900^{\circ}C$ \rightarrow púrpura.</p> <p>Emploando $FeCO_3$ se producen colores menos brillantes.</p> <p>La calcinación de oxalato y tartrato ferricos da colores más oscuros.</p> <p>La diferencia de color se debe a cambios en el tamaño de partícula, siendo las más finas amarillas, y las más gruesas rojas.</p>								
0. Pardos Pardos	$Fe_2O_3-Cr_2O_3$ y mezclas (Sobrevidriadas en general y -bajavidriadas de leza)	$Fe_2O_3 + Mn_2O_3$ (Máx. $1100^{\circ}C$) (atm.oxid.)	Rojo parde	Rojo-parde pálido	Pardo anaranjado	Pardo amarillo	Checoslate	Sal-mén.	Cas-taño	Pardo-amari-llas	
			Fe_2O_3	34	18	25	28	24	12	24	27
			Cr_2O_3	34	24	11	12	20	10	35	26
			ZnO	32	30	29	14	55	50	17	12
			CaOln	—	28	37	46	—	—	—	—
			Al_2O_3	—	—	—	—	3	28	24	35

Tabla No. 11/ (Continuación)

Color	Aplicación	Temperatura	Composición y preparación																																																												
9a. Amarillo Amarillos	Níquel, Antimonio de plomo. Sobrevidriados bajovidriados de leza ópti- mos con vidria dos de plomo.	Máxima cene 03/02 1050°C	<table border="1"> <thead> <tr> <th data-bbox="794 299 1000 408">Amarillo Níquel</th> <th data-bbox="1000 299 1078 408"></th> <th data-bbox="1078 299 1155 408"></th> <th data-bbox="1155 299 1232 408"></th> <th data-bbox="1232 299 1309 408"></th> <th data-bbox="1309 299 1387 408">Amarillo brillante</th> <th data-bbox="1387 299 1464 408">Amarillo rilla</th> <th data-bbox="1464 299 1647 408">Amarillo anaranjado</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="794 408 1000 463">Antimonio de potasio</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td data-bbox="1309 408 1387 463">40</td> <td data-bbox="1387 408 1464 463">40</td> <td data-bbox="1464 408 1647 463">30</td> </tr> <tr> <td data-bbox="794 463 1000 491">Níquel</td> <td data-bbox="1000 463 1078 491">50</td> <td data-bbox="1078 463 1155 491">60</td> <td data-bbox="1155 463 1232 491">40</td> <td data-bbox="1232 463 1309 491">40</td> <td data-bbox="1309 463 1387 491">56</td> <td data-bbox="1387 463 1464 491">40</td> <td data-bbox="1464 463 1647 491">45</td> </tr> <tr> <td data-bbox="794 491 1000 518">Óxido de estaño</td> <td data-bbox="1000 491 1078 518">20</td> <td data-bbox="1078 491 1155 518">—</td> <td data-bbox="1155 491 1232 518">40</td> <td data-bbox="1232 491 1309 518">20</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td data-bbox="794 518 1000 546">Óxido de antimonio</td> <td data-bbox="1000 518 1078 546">20</td> <td data-bbox="1078 518 1155 546">40</td> <td data-bbox="1155 518 1232 546">20</td> <td data-bbox="1232 518 1309 546">40</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td data-bbox="794 546 1000 573">Cenizas de cesa</td> <td data-bbox="1000 546 1078 573">(5)</td> <td data-bbox="1078 546 1155 573">(5)</td> <td data-bbox="1155 546 1232 573">(5)</td> <td data-bbox="1232 546 1309 573">(5)</td> <td data-bbox="1309 546 1387 573">4</td> <td data-bbox="1387 546 1464 573">10</td> <td data-bbox="1464 546 1647 573">25</td> </tr> <tr> <td data-bbox="794 573 1000 587">Calcinar a</td> <td data-bbox="1000 573 1078 587">Cene 09</td> <td data-bbox="1078 573 1155 587">Cene 09</td> <td data-bbox="1155 573 1232 587">Cene 09</td> <td data-bbox="1232 573 1309 587">Cene 09</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>					Amarillo Níquel					Amarillo brillante	Amarillo rilla	Amarillo anaranjado	Antimonio de potasio					40	40	30	Níquel	50	60	40	40	56	40	45	Óxido de estaño	20	—	40	20				Óxido de antimonio	20	40	20	40				Cenizas de cesa	(5)	(5)	(5)	(5)	4	10	25	Calcinar a	Cene 09	Cene 09	Cene 09	Cene 09			
Amarillo Níquel					Amarillo brillante	Amarillo rilla	Amarillo anaranjado																																																								
Antimonio de potasio					40	40	30																																																								
Níquel	50	60	40	40	56	40	45																																																								
Óxido de estaño	20	—	40	20																																																											
Óxido de antimonio	20	40	20	40																																																											
Cenizas de cesa	(5)	(5)	(5)	(5)	4	10	25																																																								
Calcinar a	Cene 09	Cene 09	Cene 09	Cene 09																																																											
9b. Cremate Rojo coral con un cen- tenido muy pequeño de negro.	Básico de plomo. Sobrevidriados para objetos de arte esla- vamente por ser estable en col- ores	Rojo coral. Hasta el cene 013 cene máx.	<p>Pb(Ph)CrO₄. Debe aplicarse sobrevidriados de contenido elevado en plomo y otras bases. Se friar en seguida de la cocción. Es fácilmente soluble en ácidos, por lo que no puede utilizarse en lezas. Actualmente puede sustituirse totalmente por la gema amarilla de cadmio-selenio/cadmio.</p>																																																												
10. Rojos clavel, Najos-clavel a rojos	Tintes de pasta, tintes de vidriados, bajovidriados y sobrevidriados	Pardes de Manganeso Cene 12 con cierta reduc- ción.	<p>El rojo clavel de manganeso se prepara a partir de fosfato manganeso y alúmina de tal manera que junto con el vidriado se alcancen un alto contenido de alúmina. Puede soportar una cierta reducción durante la cocción, pero si la reducción es excesiva se vuelve mas pálido hasta llegar a ser incoloro.</p>																																																												
Pardo	Bajovidriados de leza		<table border="1"> <tbody> <tr> <td data-bbox="794 861 1000 889">Alumbre de potasio</td> <td data-bbox="1000 861 1078 889">52.0</td> <td data-bbox="1078 861 1155 889">disolver</td> <td colspan="2" data-bbox="1155 861 1309 889"></td> <td colspan="3" data-bbox="1309 861 1647 889">mezclar las soluciones, lavar el precipitado</td> </tr> <tr> <td data-bbox="794 889 1000 916">Sulfato manganeso</td> <td data-bbox="1000 889 1078 916">15.2</td> <td data-bbox="1078 889 1155 916"></td> <td colspan="2" data-bbox="1155 889 1309 916"></td> <td colspan="3" data-bbox="1309 889 1647 916">secar y calcinar.</td> </tr> <tr> <td data-bbox="794 916 1000 943">Carbonato sódico</td> <td data-bbox="1000 916 1078 943">32.8</td> <td data-bbox="1078 916 1155 943">disolver</td> <td colspan="2" data-bbox="1155 916 1309 943"></td> <td colspan="3" data-bbox="1309 916 1647 943"></td> </tr> </tbody> </table>					Alumbre de potasio	52.0	disolver			mezclar las soluciones, lavar el precipitado			Sulfato manganeso	15.2				secar y calcinar.			Carbonato sódico	32.8	disolver																																					
Alumbre de potasio	52.0	disolver			mezclar las soluciones, lavar el precipitado																																																										
Sulfato manganeso	15.2				secar y calcinar.																																																										
Carbonato sódico	32.8	disolver																																																													

Tabla No. 11 (Continuación)

Color	Aplicación	Temperatura	Composición y preparación.
Rojo suave y pardo.	Tinte de pasta	1100-1700°C cono 1-11	Las pastas teñidas en recado solo pueden conservar su color si se vidrián. Una pasta teñida con manganeso y no vidriada se oxida a compuestos pardo oscuros de manganeso durante el enfriamiento. Para lograr el color real se debe estar presente Al_2O_3 y en las pastas de loza se precisa Al_2O_3 y óxido férrico para evitar el pardeo.
Violeta	Tinte de pasta		<p>Oxido de manganeso 2 Coarse 32 Potasa 66</p> <p>fritar la mezcla y moler. Seu técnicas especiales para cada elemento, véase oro.</p>
11. Aplicaciones metálicas.			
12. Níodimo			
Violeta pálido		Cono 14 incluyente.	Fosfato de Níodimo.
13a. Rojo de uranio.			
Rojo de tomate	Tinte vidriado, bajo vidriados	Máxima cono 05	Uranato cálcico ($Na_2U_2O_7$) 10-20 % Vidriado con plomo con poco ó nada de boro. El sobrecalentamiento conduce a cambios de color (a veces descañes) al amarillo, verde y finalmente negro.
13b. Pardos y amarillos de uranio.			
Marfil agrandado en Estados Unidos amarillo-pardo -- clare, opaco.	Tinte de vidrio de sanitario de porcelana vítrea.	Cono 7	<p>Vidriado: 0.28 Li_2O 0.28 CaO 0.40 PbO 0.30 Al_2O_3. 0.20 ZnO 3.00 SiO_2</p> <p>Carga: Feldespatos potásicos 30.0 % Adición: Bórax 2.0 % Arcilla crasa inglesa 6.9 Oxido de estaño 6.0 Fodernal 25.0 Uranato cálcico 1.4 Blanco de España 5.3 Albayaide 27.7 ($Na_2O-2UO_3-6H_2O$) Oxido de zinc (calc.) 4.3</p> <p style="text-align: right;">100.0</p>

Tabla No. 11 (Continuación)

Color	Aplicación	Temperatura	Composición y preparación																																								
13o. Negros de Negro	Uranio. Bajovidriado de percolana	Cono 13 reductor	Oxido de uranio negro 50 % Pasta de percolana 50 % Oxido de uranio negro 98 % Vidriado de percolana 9																																								
Negro	Bajovidriado de percolana	Cono 14 reductor	Fritar al cono 14 Moler y calcinar al cono 14.																																								
14. Amarillos, verdes y azules de vanadio.	verdes y azules de vanadio.																																										
Amarillo	Tinte de vidriado, tinte de pasta	Máx. cono 12 1350°C (atm. oxid.)	Combinaciones de vanadio-estaño.																																								
Azul de níquel	Tinte de vidriado, tinte de pasta	Máx. cono 12 1350°C (atm. oxid.)	Combinaciones vanadio-virromio, que se vuelven de color negro-verde en atmósferas reductoras.																																								
Lima, verde y verde mar, -- turquesa	Tinte de vidriado, tinte de pasta	Máx. cono 12 atmósfera oxidada	Mézclas de amarillo de vanadio-estaño y azul de vanadio-virromio que se vuelven amarillo cuando en atmósfera reductora por ser más afectado el azul que el amarillo.																																								
15a. Blancos.																																											
Blanco	Esmalte de vidrio.	550°C	<table border="0"> <tr> <td>Arena</td> <td>8.8 %</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Acido bórico</td> <td>17.6</td> <td>Carga Fundente (2-3 mm)</td> <td>88.5 %</td> </tr> <tr> <td>Litargirio</td> <td>62.9</td> <td>Oriolita</td> <td>4.4</td> </tr> <tr> <td>arcilla</td> <td>5.4</td> <td>Arcilla</td> <td>3.7</td> </tr> <tr> <td>Oriolita</td> <td>4.0</td> <td>Arsénico</td> <td>2.9</td> </tr> <tr> <td>Arsénico</td> <td>2.7</td> <td>Celerrante azul</td> <td>0.6</td> </tr> <tr> <td>Celerrante azul</td> <td>0.6</td> <td></td> <td></td> </tr> </table> <table border="0"> <tr> <td>Fundente:</td> <td>Arena de cuarzo</td> <td>10</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>Litargirio</td> <td>75</td> <td>fritar a 1250-1350°C y triturar.</td> </tr> <tr> <td></td> <td>acido bórico</td> <td>20</td> <td></td> </tr> </table>	Arena	8.8 %			Acido bórico	17.6	Carga Fundente (2-3 mm)	88.5 %	Litargirio	62.9	Oriolita	4.4	arcilla	5.4	Arcilla	3.7	Oriolita	4.0	Arsénico	2.9	Arsénico	2.7	Celerrante azul	0.6	Celerrante azul	0.6			Fundente:	Arena de cuarzo	10			Litargirio	75	fritar a 1250-1350°C y triturar.		acido bórico	20	
Arena	8.8 %																																										
Acido bórico	17.6	Carga Fundente (2-3 mm)	88.5 %																																								
Litargirio	62.9	Oriolita	4.4																																								
arcilla	5.4	Arcilla	3.7																																								
Oriolita	4.0	Arsénico	2.9																																								
Arsénico	2.7	Celerrante azul	0.6																																								
Celerrante azul	0.6																																										
Fundente:	Arena de cuarzo	10																																									
	Litargirio	75	fritar a 1250-1350°C y triturar.																																								
	acido bórico	20																																									

Tabla No. 11 (Continuada)

Color	Aplicación	Temperatura	Composición y preparación
15b. Marfilos. Marfil	Tinte de vidriado para porcelana -- dura	Cono 8-14 con reducción, y enfriamiento lento con oxidación	Pirolusita (MnO ₂). La formación del color marfil depende de la acción del oxígeno a altas temperaturas, éste es, requiere un enfriamiento inicial muy lento. Por consiguiente, la capacidad de los hornos intermitentes es variable, dependiendo de la posición de las materias. El marfil coloreado con manganeso produce un efecto perjudicial sobre la mayoría de los colores sobrevidriados en particular sobre los colores de hierro.
Marfil	Tinte de vidriado de porcelana	Cono 14 con reducción.	CoO ₂ -TiO ₂ CoO ₂ 60.2 % TiO ₂ 31.8 % Moler en húmedo, calcinar, moler de nuevo.
15c. Negros. Negros 4 en capas finas grises	Bajevidriados de porcelana	Cono 14	Alúmina 25 25 25 Oxido de zinc 25 25 25 Moler en húmedo 300 h, calcinar al Oxido de cobalto 7 6 3 cono 14, moler nuevamente 300 h. Oxido de cromo 3 3 3 Oxido de uranio 48 41 44
Negro normalizado en Estados Unidos negro -- azulado muy brillante	Tinte de vidriado sanitario de porcelana vítrea	Cono 7	Vidriados: 0.20 K ₂ O 0.20 CaO 0.50 Al ₂ O ₃ 3.00 SiO ₂ 0.40 PbO 0.20 ZnO Carga: Feldspate potásico 30.0 g Aditivos: Bórax 6.6 Caelin de Georgia 5.0 Oxido de cobalto 1.0 Federal 25.4 Oxido férrico 2.0 Blanco de España 5.3 Oxido cúprico 1.0 Albayalde 27.7 Oxido de zinc (anilo.) 1.3 140.0

C A P I T U L O V .

C O N C L U S I O N E S

Aunque tal vez, la cerámica sea una de las Industrias más antiguas del mundo, no fue sino hasta el siglo pasado - en que la tecnología química de los colorantes cerámicos - empezó a desarrollarse.

Debido al escaso mercado, a la variedad y complejidad de sistemas de procesamiento, son pocas las Industrias que se dedican exclusivamente a la fabricación de colorantes - cerámicos.

En México solo existe una Industria que se dedica a - la fabricación de algunos colorantes, empleados en azule-- jos y cerámica sanitaria principalmente, ya que la mayoría de los colorantes cerámicos o sus materias primas son im-- portados.

Como la mayoría de los métodos de fabricación son pa-- tentes o "recetas", por lo tanto, los controles y análisis que se deben efectuar son específicos de cada uno de ellos.

C A P I T U L O V I .

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Budworth D.W.
An introduction to Ceramic science. 1931.
- 2.- Bennett H.
Chemical methods de silicate análisis a Handbook. 1971.
- 3.- Carlos Rafael Noriega Romo. Tesis.
Cerámica de Artesanía en México. 1977.
- 4.- Daniel Rhodes.
Clay and glases for the potter.
- 5.- Ernest Rosenthal.
Alfarería y Cerámica. Editorial Reverte. 1958.
- 6.- F.H. Norton.
Cerámica fina. Ediciones Omega, S.A. Barcelona, España
1975.
- 7.- F.H. Norton.
Cerámica para el artista alfarero.
Cfa. Editorial Continental, S.A. México, D.F. 1971.
- 8.- F. Singer y S.S. Singer.
Ediciones Urmo 1971. Encilopedia de la Química Indus-
trial. Vols. 9, 10 y 11.

9.- J.N. Conrad.

Ceramic Formulas. The complete compendium. Mac Millan
N.Y. 1973.

10.- Kirk Othmer.

Encyclopedia de Chemical Technology. 3^a Edición Vol.4,
5 y 6.