



2. E. J.

**Universidad Nacional Autónoma de México**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**PASTAS ESMALTES Y PIGMENTOS METÁLICOS**

**TRABAJO MONOGRAFICO**

Que para obtener el título de:

**Q U Í M I C O**

**P r e s e n t a :**

**ALBA XOCHIQETZAL FARRE SEMITIEL**



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 está 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.

## PREFACIO

Este trabajo consta de cuatro partes: (cap. I) breve reseña sobre la teoría del color; (cap. II) en el que se habla sobre los pigmentos, su estructura, sus componentes principales, su manufactura, identificación y usos; Esta parte se ha ordenado, en base a la configuración electrónica del metal principal que posee cada pigmento, así tenemos como primer punto a analizar, los complementos de pigmentos, el siguiente punto será los pigmentos pertenecientes a la primera serie de los metales de transición, y el último punto de esta parte, los pigmentos de elementos que pertenecen al bloque "p", o sea aquellos con elementos representativos.

En el capítulo III, se comentarán las principales características de los materiales cerámicos, su comportamiento con la temperatura, los minerales que los forman, y se hablará en particular, sobre las pastas y los vidriados, que son la culminación práctica del análisis de ciertos materiales para conformar la industria cerámica.

En el capítulo IV, se hace un resumen de formulación y porcentajes para dar una idea de la manufactura de pastas y vidriados.

Para terminar se da un listado de la bibliografía utilizada.

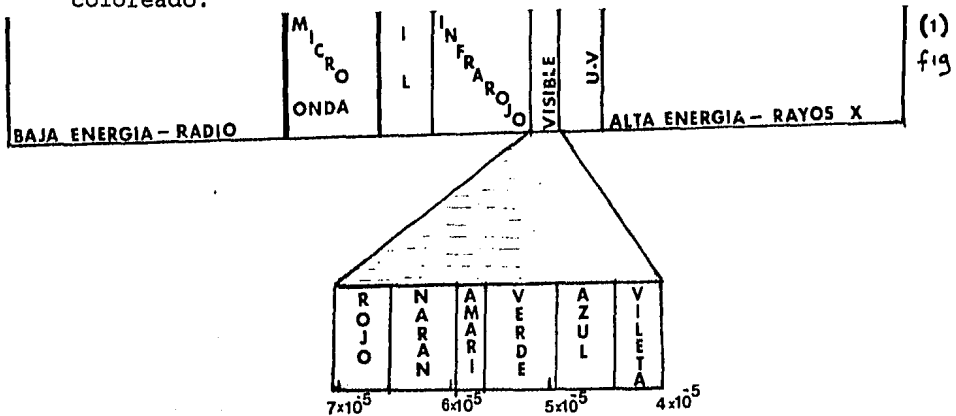
Indice.

Capítulo I Introducción al color	1
Capítulo II Pigmentos	4
2.1 Breve historia de los pigmentos	
2.2 Pigmentos, definición y características	
2.3 Complementos de pigmentos	
2.4 Pigmentos del bloque "p"	
2.5 Pigmentos de metales de transición	
Capítulo III Cerámica.	105
3.1 Breve historia de la cerámica	
3.2 Materias primas de la cerámica	
3.3 Efecto del calor en los materiales cerámicos	
3.4 Pastas	
3.5 Vidriados	
3.6 El color en la cerámica	
Capítulo IV Formulación de pastas y vidriados	202
4.1 Formulación de pastas	
4.2 Formulación de vidriados	
Capítulo V Tablas de correlación.	230
Bibliografía.	

## EL COLOR.

El color se puede decir que es una percepción visual. La luz se considera como una onda electromagnética que se puede detectar por el ojo humano. De 400 a 700 nm., se pueden percibir todos los colores, como muestra la (figura(1))

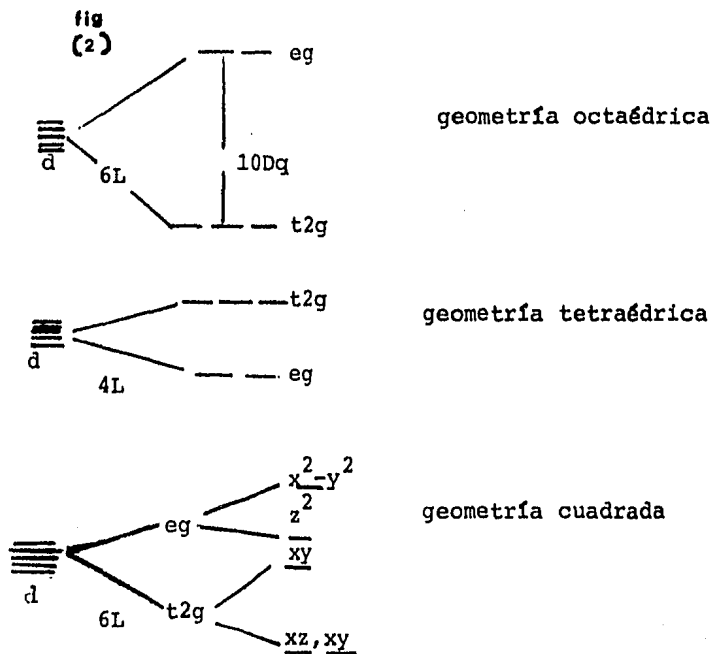
Si el ojo recibe todas las longitudes de onda reunidas, la sensación se denomina luz blanca. Cuando la luz blanca que incide sobre un objeto es reflejada y descompuesta y no todas las longitudes de onda llegan al ojo humano, el objeto aparece coloreado.



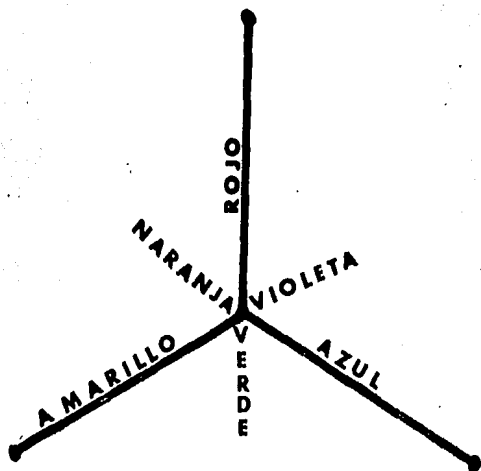
Los objetos contienen materiales que son capaces de absorber alguna longitud de onda de la región visible, y entonces aparecen coloridas. Las causas de esta absorción se explican en términos del paso de electrones a niveles superiores de energía.

En un compuesto orgánico, por ejemplo, el indigo, la absorción de energía en el visible, provoca el paso de electrones, de enlaces "pi", al nivel energético de "pi\*". Ahora bien para compuestos coloridos a base de iones metálicos, esas absorciones se interpretan como las transiciones de tipo prohibido d-d , donde  $l=1$ , en lugar de  $l=\pm 1$ , de los electrones "d" del ion metálico.<sup>(8,10)</sup>

La teoría de Campo Cristalino para compuestos de coordinación plantea la ruptura de degeneraciones de los orbitales "d", a causa de los ligantes, en función de la geometría del compuesto. A continuación se presentan los desdoblamientos de los orbitales "d" del metal para las geometrías mas comunes <sup>(8,10) (fig)</sup> (2)



La magnitud del  $10Dq$  depende de los ligantes y del ión metálico, Las diferentes posibilidades de arreglo de los electrones ( $n$ ) en  $d^n$  producirán las combinaciones de distribución electrónica con los consecuentes pasos de nivel de energía menor a mayor que producirán la absorción de longitudes de onda en el visible.<sup>(s,10)</sup>



## CAPITULO 2.

### 2.1 BREVE HISTORIA DE LOS PIGMENTOS.

El color parece indisociable de las sociedades humanas desde la aparición de sus más antiguas creaciones<sup>(2)</sup>.

Se han encontrado manifestaciones del color desde la época de Cro-Magnon, en las cavernas de Europa Occidental, teniendo como ejemplo Lascaux, Rouffignac, Niaux y Altamira, en estas se encuentran formas zoomorfas y colores deslumbrantes como ocras, negros y rojos<sup>(2)</sup>. Con esto tenemos una prueba evidente que desde nuestra más remota antigüedad el hombre conocía la recolección y utilización de una variedad insospechada de pigmentos naturales. Es interesante observar que en la mayoría de las civilizaciones antiguas y aún en la nuestra, el color en todas sus variedades de expresión, forma parte importante en la vida del hombre, tanto para un placer visual, propósitos religiosos, propósitos simbólicos y hasta para adquirir conocimientos dentro de las ciencias.

Uno de los primeros usos que se le dió al color en forma de pigmento fué para un propósito simbólico. El extenso caso del pigmento rojo (hematita) usado por las antiguas civilizaciones como una imitación de la sangre en certámenes religiosos y mágicos, es un ejemplo claro de esto<sup>(1)</sup>. Hematita en griego (haimai) quiere decir sangre.

En esta época cavernaria el hombre conocía ya varios pig-



mentos naturales, la recolección de éstos en su entorno, su moltura con palos y piedras y la utilización de los conglomerantes, como sangre, mieles vegetales, grasas animales y orina.

Se tiene evidencia de pigmentos de minerales de manganeso para la obtención de colores azules y púrpuras con la ayuda de los negros manufacturados con carbón vegetal y animal.

Plasmaban en cuevas y rocas animales sagrados que eran el sustento diario de las tribus y los ritos de la caza, y todo ello en colores brillantes para hacer culto a su deidad.

En las civilizaciones egipcias, en tumbas y templos tenemos notables muestras del conocimiento de los pigmentos, una vez más íntimamente ligado a la vida y la muerte, la religión y la magia. Estos hombres tenían una paleta de colores consistente en negros, blancos, azules, verdes, cafés, grises, rojos, rosas y amarillos. Se cree que el pigmento negro era adquirido por calcinación de huesos, maderas y metales; los blancos por el mineral de gypsum, y los rojos, amarillos y cafés por minerales de hierro<sup>(2)</sup>. Las mezclas de estos colores les podían proporcionar grises, anaranjados y rosas.

De esta civilización se tienen indicios de la manufactura de colores verdes y azules sintéticos que se fabricaban con fritas de cobre y componentes del vidrio.

El vehículo conglomerante del color en este caso pudo ser grenetina, cola o albúmina<sup>(2)</sup>.

La atmósfera seca de Egipto y las precauciones que toma-

ban para enterrar a sus muertos fueron esenciales para la conservación del colorido de los pigmentos usados.

Cien años antes de que el Imperio Egípcio terminará, en la India, alrededor del río Wghora en el lejano Maharahahta, también se utilizaban y conocían los pigmentos y las bondades que proporcionaban; se tienen muestras de ésto en las famosas cuevas de Ajanta donde se encuentran esculturas y pinturas con pigmentos poco diferenciables de los egipcios, estos antiguos indúes conocían los amarillos, naranjas, rojos y cafés de los depósitos naturales de óxido de fierro; los blancos eran manufacturados con gipsum, caolín y limé.<sup>(2)</sup>

Esta civilización al igual que la Egipcia conglomeraba los pigmentos con grenetina y colas vegetales.

La antigua Asia también es un ejemplo del gran uso que se le dió a los pigmentos, desde los principios de las civilizaciones que ahí florecieron. Practicamente estos hombres utilizaron los mismos pigmentos ya mencionados, pero contribuyeron con pigmentos minerales como azules y verdes de azurita y malaquita.

Las sociedades actuales contemplan con especial interés aquellas muestras de arte que nos legaron las civilizaciones de los pobladores de Minos (1500 años antes de Cristo), por su excelente manejo de decoración de palacios con la técnica del fresco, que consiste en la recolección de pigmentos ya mencionados mezclados con agua, untados en muros y cubiertos con masas de limón agrío. Con esto lograban protegerlos de la acción de álcalis y humedad. Analizando los pigmentos u-

sados, los expertos se han dado cuenta que la paleta pigmentaria debía ser la misma que la egipcia e indú.<sup>(2)</sup>

La paleta de colores de los hombres del Renacimiento y del Medioevo no difiere apreciablemente, de la de las otras civilizaciones pues usaban óxidos de fierro, negros de carbón y pigmentos extraídos de fuentes naturales, a pesar de esto empezaron a utilizar pigmentos de origen animal y vegetal para teñir telas a la vez que más cantidad de pigmentos sintéticos, con métodos muy simples de manufactura.

Tenemos otro pigmento importantísimo que se empezó a utilizar en la Edad Media llamado Terra-verte (tierra verde) que consistía en un mineral de gluconita y caledonita con una compleja composición de silicatos, que usaban para pintar paredes enteras.

Aunque ya las tizas se venían utilizando en el medioevo los renacentistas le dieron gran auge a este método pictórico. Las tizas venían directamente de llacimientos de tierras coloreadas naturales. Estos depósitos tenían que tener a parte de la tierra colorida suficiente material arcilloso. Las tizas rojas contenían óxido de fierro, las negras eran de carbón y arcillas combinadas y las blancas provenían de calcita. Estos pigmentos en forma de tiza también era costumbre meterlos en aceites vegetales y así fabricar las primeras pinturas de óleo.<sup>(2)</sup>

Podemos decir que hasta 1700 aproximadamente, cuando se empezó a utilizar el Azul de Prusia, los pigmentos usados eran

mas o menos los mismos.

Con el advenimiento del descubrimiento de sustancias químicas, podemos decir que una nueva era de los pigmentos empezó, y las materias naturales fueron parcialmente sustituidas por las sintéticas.

Todo esto condujo a que artistas y artesanos se vieran obligados a romper sus antiguas costumbres de recolección y manufactura de pigmentos naturales. Se empezó a sintetizar pigmentos y la industria de las pinturas se desarrolló muchísimo al sintetizar y elaborar nuevos colores.

Hoy en día se usan pigmentos naturales en menor grado que pigmentos sintéticos aunque podemos encontrar en alimentos, cosméticos cementos, concretos, plásticos, papel, tintas magnéticas, fertilizantes, etc., el uso de pigmentos naturales.

Es importante decir que como lo hemos visto en las antiguas civilizaciones y lo vemos día con día los pigmentos juegan un papel imprescindible en la vida del hombre.

## 2.2 PIGMENTOS. DEFINICION Y CARACTERISTICAS.

Un pigmento puede ser definido como un material sólido en pequeñas y discretas partículas insoluble en el medio en el cual se emplea.<sup>(17,49)</sup>

En cubiertas superficiales el medio puede ser aceite, una resina sintética, plásticos (lacas y barnices).

La insolubilidad en agua es comunmente usada para caracterizar, un pigmento, aunque por ejemplo muchos pigmentos orgánicos son insolubles en agua pero solubles en aceite. Por otra parte algunos colorantes que se emplean en teñidos de textiles y son solubles en agua son insolubles en ciertos medios no acuosos y en estos medios funcionan como pigmentos. O sea que los pigmentos serán insolubles en agua, y los llamados colorantes serán solubles en agua, marcando así la diferencia, entre colorante y pigmento.<sup>(17,49)</sup>

También podemos decir que cuando a un colorante se le extrae por evaporación el agua, y queda un residuo sólido, se le puede considerar como un pigmento.<sup>(17,49)</sup>

Es importante pues, referirnos a los pigmentos, en algunos casos como la forma final de éste, es decir sólido y seco

Un pigmento aporta a una película de pintura (sea cual fuere) ciertos rasgos de tinte, grado de opacidad, recubrimiento, resistencia a la luz, protección de las superficies a ácidos y álcalis, entre otros. Así que una pintura se refiere a la unión, del pigmento con el medio en el cual está

suspendido.

La constitución química de un pigmento tiene una influencia obvia en su comportamiento hacia el vehículo que lo contenga, es por esto, que en base a las características de cada pigmento, se utilizarán diferentes vehículos para aplicarlos según las necesidades de cada superficie o cada medio. <sup>(17,49)</sup>

Otras características químicas importantes en un pigmento, son su índice de refracción, su gravedad específica, y las reacciones químicas que pueda tener en el medio o con otras sustancias químicas.

Las características físicas de un pigmento son: 1) estar libres de partículas por encima de cierto tamaño permisible, 2) el almacenamiento inadecuado de pigmento y vehículo (que puede traer consigo reacciones químicas indeseables), 3) la aplicación satisfactoria del pigmento. <sup>(49,17)</sup>

Resumiendo, una pintura o color es esencialmente una suspensión de pigmento en un sistema acuoso o no acuoso. Y un pigmento, es un material orgánico o inorgánico sólido que se suspende en diversos medios o vehículos.

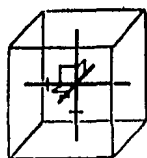
En general la reflexión, refracción y absorción de la luz por un pigmento son las propiedades fundamentales relacionadas con la producción del color. El color de un producto se debe a su constitución química, a la naturaleza de los átomos que componen al pigmento, y a la forma en que estos átomos están distribuidos o se combinan en una red cristalina. <sup>(17,49)</sup>

Se puede decir que la absorción de la luz se debe a la presencia de electrones que cambian de nivel energético que están asociados con iones, moléculas o compuestos.<sup>(17,48)</sup>

El porque del color se explicó en el capítulo anterior.

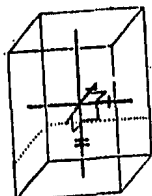
En vista de que los pigmentos consisten de partículas sólidas, será de ayuda el considerar brevemente la estructura fundamental de un compuesto químico en estado sólido.

Quando una sustancia se cristaliza ya sea a partir de una solución o de un derretimiento, los átomos que forman el compuesto se acomodan en una forma definida que es característica de dicho compuesto; y que pueden ser:<sup>(17,48) fig</sup> (3.1) (3.2)

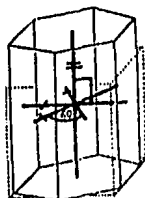


**CUBICA**

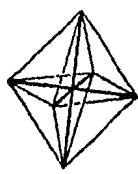
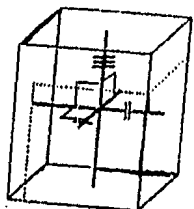
fig  
(3.1)



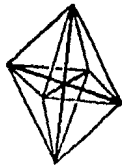
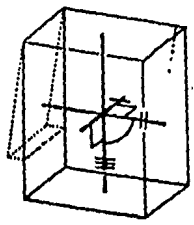
**TETRAGONAL**



**HEXAGONAL**

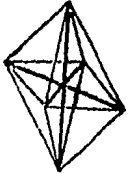
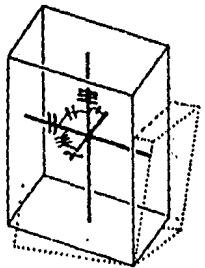


**OCTAEDRICO**

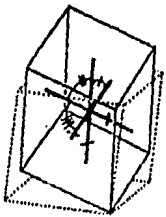


**MONOCLINICO**

fig  
(3.2)



**TRICLINICO**



**ROMBOEDRICA**



Otro punto importante, para la formulación de pigmentos para pintura es su absorción en aceite; esto es la mínima cantidad de aceite de linaza que puede ser trabajado dentro de un peso dado de pigmento, para formar una pasta mas o menos coherente.<sup>(17,49)</sup>

Este índice de absorción varía de pigmento a pigmento y aún para pigmentos iguales, así es que tablas de absorción en aceite se elaboran para cada una de las industrias de pigmentos.<sup>(17,49)</sup>

(17)  
CLASIFICACION DE PIGMENTOS

PIGMENTOS

BLANCOS		COLORIDOS	
INORGANICOS	ORGANICOS	INORGANICOS	ORGANICOS
blanco de plomo	nil	óxidos de hierro	pigmentos toner
óxido de cinc		cromatos de plomo	lacas
sulfuro de cinc		cromatos de cinc	
dióxido de titanio		cromatos de bario	
óxido de antimonio		cromatos verdes	
baritas		óxido de cromo	
witerita		sulfuro de cadmio	
abastino		azul de prusia	
talco		ultramarino	
		azul cobalto	
		aluminio metálico	
		plomo metálico	
		cinc metálico	

En este trabajo, solo nos ocuparemos de los pigmentos inorgánicos.

### 2.3 COMPLEMENTOS DE PIGMENTOS.

los complementos de pigmentos blancos, son compuestos inorgánicos inertes, naturales o preparados sintéticamente.

No tiñen ni opacan los compuestos a los que se agrega. <sup>(17,49)</sup>

En un tiempo se utilizaron para reemplazar ciertas cantidades de pigmentos caros, pero hoy en día, con el análisis de sus propiedades, se ha descubierto que: 1) actúan como agentes dispersantes en muchas pinturas; 2) la impermeabilidad de ciertas pinturas se mejora cuando se mezclan, en proporciones adecuadas, complemento y pigmento; 3) estos complementos retardan el desgaste de las pinturas por acción de la temperatura, la luz y los agentes corrosivos; 4) contribuyen a la igualación de la capa de pintura. <sup>(17,49)</sup>

Dentro de estos complementos tenemos:

sulfato de bario natural

sulfato de bario sintético

sulfato de calcio

carbonato de bario cristalino

carbonato de calcio

sílice y silicatos

· sílice

silicato hidratado de Al.  
(arcilla china o caolín)

silicato hidratado de Mg.  
(talco)

walastonita

silicato poroso  
(piedra pomex)

silicato hidratado de Al.  
(mica)

Trataremos primero los dos compuestos del grupo II A, bario y calcio, y analizaremos sus relaciones como elementos del grupo.<sup>17,49</sup>

El calcio, bario, estroncio y radio pertenecen al grupo II A. Tienen características semejantes entre sí, pero difieren de sus compañeros del grupo, berilio y magnesio. Estos tienen la propiedad de formar uniones covalentes, y se diferencian de los primeros en la formación de uniones iónicas.<sup>(17,49)</sup>

Es por esto que en este trabajo se tratará al magnesio formando parte de los compuestos de silicio antes mencionados.

En estado natural se puede encontrar al bario y al calcio, en minerales de barita ( $\text{BaSO}_4$ ), dolomita ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y fluorita ( $\text{CaF}_2$ ).<sup>(17,49,5)</sup>

## SULFATO DE BARIO NATURAL (BARITINA).

La baritina o sulfato de bario es un mineral que está compuesto principalmente de sulfato de bario cristalino <sup>(17,49,5)</sup> ( $\text{BaSO}_4$ ).

Para utilizarse en pintura de alta calidad es necesario que su pureza sea de un 98-99%.

Este compuesto tiene dos aplicaciones; funciona como un pigmento verdadero en pinturas de agua y como un complemento en pinturas de aceite. <sup>(17,49,5)</sup>

La baritina tiene las siguientes propiedades: la gravedad específica que va de 4.25 a 5.5, índice de refracción de 1.63, un ph de 6.96 y es inerte a ácidos y álcalis. <sup>(17,49)</sup>

### MANUFACTURA.

Para utilizarse como pigmento o complemento, el mineral de baritina debe de clasificarse, triturarse y molerse, primero con agua y luego con ácido. El tamaño de partícula de baritina tiene que ser aproximadamente de 4 micras, y con este proceso es posible lograr el 98% de las partículas con estas dimensiones. <sup>(17)</sup>

### IDENTIFICACION.

La misma que para el blanco fijo. Se trata una porción del material con ácido clorhídrico diluido en caliente y en el líquido filtrado se busca cal, creta y yeso. <sup>(18,12)</sup> Otra porción se trata con ácido sulfúrico concentrado en caliente, o se funde con bisulfato de potasio, una vez fría la solución se

hacen pruebas para alúmina.<sup>(16,12,20)</sup>

En el producto en pasta hay que determinar la sustancia seca la cual se realiza facilmente, lavando con agua caliente, una cantidad pesada, calcinando, y pesando el residuo.<sup>(16,12,20,17)</sup>

USOS.

Se usa en la elaboración de papel, linoleos, plásticos, artículos de piel y para la elaboración de sales de bario. También tiene uso en los colores para artistas como óleo, acuarela, temple y crayón.<sup>(17)</sup>

SULFATO DE BARIO SINTETICO (BLANCO FIJO).

El llamado blanco fijo, es también sulfato de bario pero preparado artificialmente, partiendo del mineral witerita, que es un carbonato de bario.<sup>(6,17)</sup> El blanco fijo difiere de la baritina por ser más suave. Su gravedad específica es mas baja en general y es posible lograr un tamaño de partícula que varía de 1 a 5 micras.<sup>(17)</sup> Las partículas adquieren una forma un poco mas esférica que la propia baritina. Se ha establecido que el llamado blanco fije debe contener no menos del 95% de sulfato de bario, para considerarlo como un buen complemento, o un buen pigmento.<sup>(17,5)</sup>

MANUFACTURA.

La witerita, mineral de carbonato de bario, se disuelve con ácido clorhídrico, y se adiciona ácido sulfúrico para obtener el precipitado blanco el cual se lava y filtra

para obtener el sólido cristalino deseado.<sup>(17)</sup>

#### IDENTIFICACION.

La misma que para sulfato de bario natural.

#### USOS.

Este sulfato de bario sintético tiene exactamente los mismos usos que el sulfato de bario natural.

#### SULFATO DE CALCIO (YESO).

El yeso es un sulfato de calcio cristalino, con fórmula  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Es de un color blanco brillante.<sup>(8)</sup> Su estructura cristalina es muy burda y tiene una gravedad específica de <sup>(17,49)</sup> 2.3.

#### MANUFACTURA.

El yeso es un polvo que se obtiene del mineral de sulfato de calcio, llamado también yeso. Este se tritura y se lava para después secarlo y utilizarlo.<sup>(17)</sup>

#### IDENTIFICACION.

Ver parte de identificación general de pigmentos blancos.

#### USOS.

Como complemento de pigmento tiene usos muy limitados pero se usa principalmente en formulaciones de aparejos para madera.<sup>(17)</sup>

## CARBONATO DE BARIO CRISTALINO (WITERITA).

La witerita es un mineral de carbonato de bario cristalino cuya fórmula es  $BaCO_3$ . Para utilizarse como complemento de pintura, la witerita debe contener no menos del 93% de carbonato de bario. Generalmente su textura es un poco burda y tiene una gravedad específica de 4.3.<sup>(17)</sup>

### MANUFACTURA:

La Witerita se trata triturandola y lavandola. El  $BaCO_3$  se puede sintetizar y usar para los mismos fines. Este se prepara a partir de las sales solubles de bario y se precipita por medio de un carbonato alcalino. El producto es mas puro que la witerita y para ser utilizado como complemento de pigmento se pide que contenga un 98% de carbonato de bario.<sup>(17)</sup>

### IDENTIFICACION.

Ver parte de identificación general de pigmentos blancos.

### USOS.

Este complemento estabiliza al pigmento principal y hace que la pintura sea más durable, así mismo hace mas duradero el color del pigmento.<sup>(17)</sup>



## CARBONATO DE CALCIO (BLANCO DE ESPAÑA).

Este complemento es un carbonato de calcio con fórmula  $\text{CaCO}_3$ . Tiene una blancura aceptable, y puede ser de origen natural o producto de síntesis química. El producto natural se obtiene de la creta o piedra caliza blanca.<sup>(17,8)</sup>

El blanco de España tiene una gravedad específica de 2.7 y un índice de refracción de 1.6. Su contenido de carbonato de calcio no puede ser menor de un 95%, para ser utilizado como complemento.<sup>(17,8)</sup> En la pintura los grados del tamaño de la partícula en general son menores de 15 micras. El carbonato de calcio precipitado es muchas veces mejorado con estearato de calcio, éste hace que el carbonato de calcio sea más fácil de humedecer con los vehículos de pintura y por lo tanto facilita su dispersión.<sup>(17,8)</sup>

Un carbonato de magnesio y calcio mezclados derivados de la dolomita, también se utiliza como complemento de tintas.

Es un polvo blanco y granulado de tamaño de partícula pequeño, donde los grados más usuales varían entre 2.6 y 3.7 micras. La gravedad específica es de 2.9 y su índice de refracción de 1.62.<sup>(17,8)</sup>

Los complementos basados en el carbonato de calcio suelen ser químicamente inestables. Este compuesto es casi exclusivo para las pinturas de agua, y la inclusión del car-

bonato de magnesio inerte tiende a mejorar su estabilidad. <sup>(17,6)</sup>

#### MANUFACTURA.

La creta se obtiene en su estado natural, y para obtener el blanco de España se tritura, pulveriza y se separa por flotación de aire. Si se utiliza la piedra caliza, esta se calcina, se deshecha la cal viva separando las impurezas burdas y se siguen los siguientes pasos: <sup>(49,17)</sup> 1) solución de carbonato de sodio adicionada a la lechada de cal. 2) se convierte la lechada de cal en cloruro de calcio por medio de la reacción con cloruro de amonio, y se añade una solución de carbonato de sodio. La forma precipitada también se puede obtener de las plantas de edulcoración de agua y de otros subproductos industriales. <sup>(49,17)</sup>

#### IDENTIFICACION.

Ver proceso general de identificación de pigmentos blancos.

#### USOS.

Tiene características que hace que estabilice las suspensiones de pigmentos verdaderos, es decir, reduce la sedimentación de las pinturas en su almacenamiento. Mejora la uniformidad del brillo y el poder de tintura, Pequeñas adiciones de carbonato de calcio mejoran la dispersión de un pigmento en el vehículo de una pintura. <sup>(49,17)</sup>

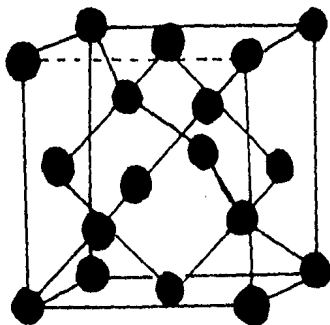
## SILICE Y SILICATOS.

## SILICE. GENERALIDADES.

Aunque el silicio como tal tiene características químicas no metálicas, es un elemento esencial en la química de los pigmentos. La justificación de tratarlo como un elemento fuera de su familia, es: 1) por formar gran cantidad de compuestos de silicio con metales, 2) por no parecerse por su calidad de no metal al plomo, (único elemento que interesa aparte del silicio en la familia, por su poder pigmentario).

El silicio puede formar cadenas Si-Si. Encontramos que el silicio puede formar tanto halogenuros como hidruros, siendo estos  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  y  $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ .

El silicio es un elemento increíblemente abundante en la corteza terrestre, aproximadamente un 59.14%. Se le encuentra en diversos minerales siendo su forma estructural la misma que la del diamante.



ESTRUCTURA DEL DIAMANTE fig (4)

Nos ubicaremos en los derivados oxigenados del silicio, que son los que nos interesan, tanto en pigmentos como en cerámica.<sup>(17,15,8)</sup>

## SILICE.

El dióxido de silicio se encuentra en varias formas cristalinas. En todas ellas, el silice esta rodeado en forma tetraédrica por 4 átomos de oxígeno, con los cuales está combinado mediante uniones simples con un gran caracter iónico.<sup>(8,17,15)</sup>

La silice puede tener tres formas polimorficas estables a una atmósfera , que son: cuarzo, tridimita y cristobalita. En la cristobalita, los átomos de silicio están ubicados como los átomos de carbono en el diamante y los átomos de oxígeno están localizados entre cada par.<sup>(8,17,15)</sup> Los cristales enanciomorfos de cuarzo se reconocen y pueden separarse mecánicamente. La forma mas estable a temperatura ambiente es el alfa-cuarzo, Por enfriamiento lento de silice fundida o por calentamiento de cualquiera de sus formas hasta la temperatura de ablandamiento, se obtiene un material amorfo, osea, un compuesto en el cual no existe un orden en el acomodamiento de sus átomos, sino un conjunto de cadenas poliméricas, unidades tridimensionales o láminas.<sup>(17, 8, 15)</sup>

La sílice en su forma normal  $\text{SiO}_2$  es muy poco reactiva. Resiste el ataque del cloro, bromo, hidrógeno y de la mayoría de los ácidos a temperatura ambiente. Es atacada por el flúor, por el ácido fluorhídrico y por los álcalis.<sup>(17,18,5)</sup>

#### SILICATOS.

Si se funden carbonatos de metales alcalinos con sílice (1300°C) se desprende  $\text{CO}_2$  y se obtiene una mezcla compleja de silicatos alcalinos.<sup>(17,18,5)</sup>

Si las mezclas son ricas en álcali, los productos son solubles en agua; pero si el contenido en álcali es bajo llegan a ser bastante insolubles.

El conocimiento estructural de los silicatos proviene del estudio de los silicatos naturales; en estas estructuras, la unidad básica es el tetraedro de  $\text{SiO}_4$ . Estos tetraedros se presentan en forma individual, compartiendo átomos de oxígeno o forman pequeños grupos cíclicos, también pueden formar cadenas infinitas o láminas infinitas.<sup>(17,18,5)</sup>

Se conocen silicatos en los cuales existen los aniones simples  $\text{SiO}_4$  (-IV) llamados ortosilicatos. Los cationes asociados a ellos en estos compuestos son coordinados por los átomos de oxígeno y de acuerdo al número de coordinación del catión se encuentran varios compuestos.<sup>(17,15,5)</sup>

También existen compuestos de fórmula general  $\text{M}_2\text{SiO}_4$  donde M(II) es Mg(II), Fe(II), Mn(II) u otro catión de preferencia

con número de coordinación 6, en el cual los aniones  $\text{SiO}_4$  (-IV) están distribuidos con seis átomos de oxígeno en los vértices de un octaedro, en forma tal de proveer intersticios en los; cuales se encuentran los cationes.<sup>(17.5)</sup>

Tenemos también silicatos cíclicos que son  $\text{Si}_3\text{O}_9$  (-VI) y  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$  (=XII), debiendo ser la fórmula general  $\text{Si}_n\text{O}_{3n}$  como ejemplo de estos compuestos tenemos bentonita ( $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ ) y  $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$  como  $(\text{Si}_3\text{O}_9)$  (-VI) y como  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$  (-XII) se encuentra la  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ . También podemos tener cadenas infinitas como piroxenos, cadenas simples de composición  $(\text{SiO}_3)^{2-}$   $_n$ , anfíboles que contienen cadenas dobles, con ligaduras cruzadas de composición  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$ . La fórmula general del anión de un piroxeno es la misma que la de un silicato con un anión cíclico. Los silicatos que tienen esta estequiometría, son llamados metasilicatos.

En la parte referente a materias primas de la cerámica, incluido en este trabajo, se verán estos compuestos de sílice con más detalle.<sup>(5)</sup>

fig  
Estructuras de silicatos(5)

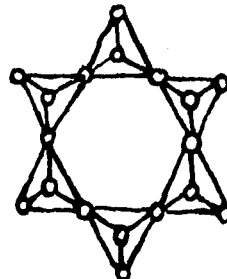
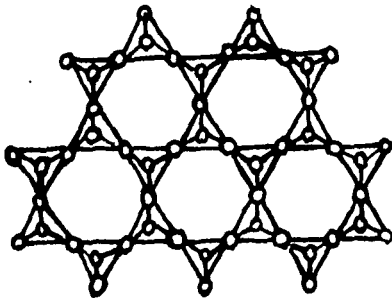
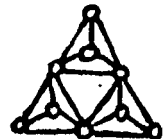


fig  
(5)



## SILICE. GENERALIDADES COMO COMPLEMENTO.

La silice se utiliza en la industria de las pinturas como agente para producir una superficie mate en las capas de pintura.<sup>(17)</sup> Los polvos blancos de diatomita no cristalina son los mas puros utilizados en la industria de las pinturas, y tiene una gravedad específica de 1.95, y un índice de refracción de 1.46.

La mayoría de la partículas deben ser de 10 micras de diámetro para tener características de un buen complemento.<sup>(17)</sup>

### MANUFACTURA.

El mineral en bruto se puede purificar por medio de lavados, calcinación, trituración, molienda, flotación y clasificación con aire, y de esta manera se puede obtener una pureza de 94%.<sup>(17)</sup>

### IDENTIFICACION.

Ver parte de identificación general de pigmentos blancos.

### USOS.

Se utiliza como agente deslustrador, como mejorador de las capas internas de pintura dandoles mayor resistencia y mejora la duración y flexibilidad de muchas pinturas.<sup>(17)</sup>

### CAOLIN.

El caolín es un silicato hidratado de aluminio, el cual contiene aproximadamente un 46% de silice, un 40% de aluminio y un 14% de agua y su fórmula es  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ .<sup>(17,155)</sup>

Generalmente los productos comerciales tiene pequeñas cantidades de cuarzo, óxidos de hierro, óxidos de titanio y silicatos de calcio y magnesio, potasa y sosa.<sup>(17,15,5)</sup>

El caolín es un productos de acción corrosiva de elementos naturales del granito.

El caolín tiene una gravedad específica de 2,6, un índice de refracción de 1.56, y el tamaño de la partícula puede variar de 0.5 a 50 micras.<sup>(17,15,5)</sup>

#### MANUFACTURA.

Para usarse en la industria de la pintura, este se obtiene, dirigiendo un chorro de agua a alta presión a depósitos arcillosos, con esto se formará un lodo acuoso donde las impurezas mas pesadas de la arcilla se separan. Este lodo pasa a través de tanques donde las partículas mas toscas se eliminan. La arcilla ya pura se lava y filtra teniendo una masa húmeda que se pulveriza y se seca en hornos.<sup>(17)</sup>

#### IDENTIFICACION.

Ver parte de identificación general de pigmentos blancos.

#### USOS.

Se utiliza en pinturas de agua y en pinturas emulsionadas donde produce un encubrimiento magnífico, cosa que no ocurre en pinturas de aceite.<sup>(17,40)</sup>



## TALCO. SILICATO HIDRATADO DE MAGNESIO.

El talco es un silicato hidratado de magnesio con una fórmula teórica  $H_2Mg_3(SiO_3)_4$ . Esta corresponde a la relación de MgO con la sílice  $SiO_2$  de aproximadamente 1 a 2, pero en la práctica esta relación puede variar entre 1:1 y <sup>(17,5)</sup> 4:3.

El talco se extrae de excavaciones en minas. Se presenta en una forma laminar escamosa mezclada con partículas fibrosas. La forma fibrosa del talco, la cual se utiliza como complemento lleva el nombre de asbestino. También se extrae en forma de mineral de estealita o talco de lava, que es una forma de talco utilizada en productos resistentes al fuego.<sup>(5,17)</sup>

La gravedad específica del talco es de 2.8 y su índice de refracción es de 1.59. El tamaño de la partícula varía entre 0.2 a 40 micras y el promedio va de 5 a 10 micras.<sup>(17)</sup>

### MANUFACTURA.

El asbestino como ya dijimos es el mineral de talco más utilizado. se selecciona y se prepara para su uso por medio de la trituration y flotación de aire.<sup>(17)</sup>

### IDENTIFICACION.

Ver parte general para pigmentos blancos.

### USOS.

Su estructura fibrosa refuerza la película de pintura, y hace que el pigmento se suspenda en el vehículo en el cual

se va a utilizar. Con frecuencia se usa como elemento esencial en los resonadores de madera<sup>(17)</sup>.

#### MICA. SILICATO HIDRATADO DE ALUMINIO.

La mica es el nombre que se le da a la familia de los minerales que están compuestos principalmente de silicatos hidratados de aluminio<sup>(17)</sup>. Su estructura cristalina es tal, que puede dividirse en pequeñas laminillas o placas. El mineral de donde se obtienen los complementos de pigmento es la mica de potasa conocida como muscovita ( $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ ). La mica utilizada para las pinturas tiene una gravedad específica de 2,8 y un índice de refracción de 1.58, la reacción con los álcalis es casi nula<sup>(17)</sup>. El tamaño de las partículas puede ser menos de 10 micras con mas de un 50% menor de 1 micra<sup>(17)</sup>.

#### MANUFACTURA.

Para preparar la mica como complemento el mineral en bruto es separado de las delgadas capas, las cuales son desintegradas al pasar a través de rodillos de madera bajo el agua<sup>(17)</sup>. La suspensión de la mica triturada se diluye y las partículas mas pesadas se deja que se asienten. Finalmente la mica es separada por asentamiento, centrifugación o filtración.

#### IDENTIFICACION.

Ver parte general de pigmentos blancos.

## USOS.

Las pinturas que se refuerzan o complementan con mica, son mas resistentes al clima y son menos propensas a la cuarteaduras. Tienen la ventaja de tener una opacidad relativamente alta.<sup>(17)</sup> El efecto de recubrimiento de las laminillas planas tienden a mejorar las propiedades de sellado de la pintura en una superficie porosa.<sup>(17)</sup> Se usan en formulaciones de pinturas especiales donde se necesita la suspensión de pigmento y la resistencia a la corrosión y al calor.<sup>(17)</sup>

## WALASTONITA. METASILICATO DE CALCIO.

La walastonita es un metasilicato de calcio natural ( $\text{CaSiO}_3$ ) el cual se presenta en asociación con el granate en las piedras calizas.<sup>(17)</sup> Es una variedad disponible de complemento para pigmento que posee un color blanco brillante. Su gravedad específica es de 2,9 y su índice de refracción es de 1,63. Su forma cristalina es aciforme. El 92% de sus partículas es de 20 micras y reacciona con los álcalis.<sup>(17)</sup>

## MANUFACTURA.

El complemento se puede adquirir por medio del mineral de walastonita seleccionándolo, triturándolo y lavándolo. Pero también se puede sintetizar  $\text{CaSiO}_3$  precipitándolo con solución de silicato de sodio y fluoruro de calcio, después lavando, filtrando y secando el precipitado.<sup>(17,40)</sup> Esta variedad sintética extrafina tiene una gravedad específica de 2,1, y un índice de refracción de 1,47, su tamaño pro-

medio de partícula es de 0.03 micras y su pH de solución en agua es 10.<sup>(17,49)</sup>

#### IDENTIFICACION.

Ver parte general de pigmentos blancos.

#### USOS.

Se usa como complemento de pigmento en pinturas de casas, y como estabilizante para los niveles alcalinos de las pinturas emulsionadas de acetato de polivinilo.<sup>(17,49)</sup>

#### PIEDRA POMEX. SILICATO POROSO.

La piedra pomex es un silicato poroso esencial de aluminio. Es bien conocida por su forma voluminosa y se le encuentra como ceniza volcánica fina.<sup>(17,49)</sup>

#### MANUFACTURA.

Se recolecta, lava y muele.<sup>(17)</sup>

#### IDENTIFICACION.

Ver parte general de pigmentos blancos.

#### USOS.

Se utiliza como complemento de pintura para interiores y para refuerzos de aparejos.<sup>(17)</sup>

(17, 49, 16)

IDENTIFICACION GENERAL DE PIGMENTOS BLANCOS.

La substancia tratada con ácido clorhídrico

- anhídrido carbónico      substancia soluble en caliente; por enfriamiento cristaliza el cloruro de plomo-mas facilmente soluble en  $\text{HNO}_3$ -las soluciones ácidas, neutralizadas con sosa cáustica y reaciduladas con  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , dan con cromato potásico precipitado amarillo -la sustancia es ennegrecida por el ácido sulfhídrico o por el sulfuro amonico; por encandecimiento se pone amarilla...Albayalde
- desprende gas de      substancia soluble en frío; con  $\text{HNO}_3$  idem-las soluciones dan con amoníaco y oxalato amónico precipitado blanco .....Creta
- ácido sulfhídrico- substancia sólo parcialmente soluble; la solución filtrada, neutralizada con sosa y reacidulada con  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , da con ácido sulfhídrico precipitado blanco -.....Litopón
- se disuelve sin desprender gas      substancia fácilmente soluble en frío; con  $\text{HNO}_3$  idem- las soluciones ácidas, neutralizadas con sosa y reaciduladas con  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , dan con ácido sulfhídrico precipitado blanco-la substancia es soluble en hidróxido sódico; por encandecimiento se vuelve amarilla, y recobra por enfriamiento el color blanco ..... Blanco de Cinc
- soluble en caliente; la solución da con amoníaco y oxalato amónico precipitado blanco; con cloruro de bario precipitado blanco.....Sulfato de Calcio

La substancia tratada con ácido clorhídrico

substancia soluble en solución de acetato amónico en caliente; la solución da, con cromato potásico, precipitado amarillo ..... Sulfato de Plomo

quede total o casi totalmente insoluble; con  $\text{HNO}_3$  idem substancia insoluble en acetato amónico; encandecido al soplete, sobre carbón y tratada luego con HCL, desprende ácido sulfídrico y resulta una solución que da color verde a la flama..Sulfato de Bario

substancia insoluble en acetato amónico; fundida con bisulfato potásico, tomada con agua hirviente acidulada con ácido sulfúrico y filtrada, da con agua oxigenada coloracion naranja.....Blanco de titanio

## 2.4 PIGMENTOS DE LOS ELEMENTOS DEL BLOQUE "P".

Los elementos del bloque "p" son aquellos que presentan los electrones de valencia en la capa "p" y son los del grupo III A al VII A y el VIII ó 0. Son no metales oxidantes.<sup>(17,5,18)</sup> Sin embargo, del aluminio, germanio, antimonio y polonio se traza la diagonal de anfóteros, abajo de la cual, los elementos adquieren propiedades cada vez mas metálicas.<sup>(17,18,5)</sup> Dentro del bloque "p" se tienen ciertos elementos como el carbón, silicio y plomo del grupo IV; el aluminio del grupo III y el antimonio del grupo V, los cuales tienen en común que forman pigmentos, como son:<sup>(17,18,5)</sup>

Aluminio	grises	Estado elemental
Carbón	negros	Estado elemental
Silicio	ultramarino	En forma de compuestos.
Plomo	rojo y blanco	En forma de compuestos.
Antimonio	blanco	En forma de compuestos.

## POLVO DE ALUMINIO

Cuando se utiliza el elemento aluminio metálico, como pigmento tiene la forma de hojuelas finas, y se puede obtener ya sea como un polvo o como pasta en un complemento adecuado.<sup>(17,5)</sup> El espesor del grano fino de la hojuela es de aproximadamente 0.25 micrones, y los grados mas gruesos tienen varios micrones.<sup>(17,5)</sup>

Las propiedades de opacidad, color, y brillantez, como su apariencia general, se determinan por medio de exámenes visuales de una película de pintura después de preparar la muestra propuesta.<sup>(17)</sup> La película de pintura que forma el aluminio tiene un coeficiente alto de reflexión para la luz visible al igual que para las regiones de ultravioleta e infrarrojo.<sup>(17)</sup>

Por lo tanto el pigmento ayuda a proteger el vehículo de la radiación ultravioleta y mantiene una baja temperatura a las estructuras a las que se aplica pues tiene una buena resistencia al calor.<sup>(17,49, 5)</sup> La variedad de aluminio que no tiene forma de hojuelas también se usa para efectos especiales, uno de estos es las lacas que se conoce como terminados de policromado. La laca contiene un pigmento de color semitransparente y una pequeña cantidad de aluminio sin hojuelear, y da diferentes colores dependiendo del ángulo desde el que se vea y de la dirección de la luz incidente.<sup>(17,49,49)</sup>



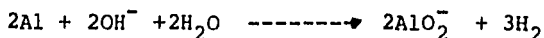
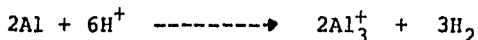
## MANUFACTURA.

Existen dos procesos de elaboración: 1) por trituración y por molienda.<sup>(17,48)</sup>

Las hojuelas de aluminio, se trituran en molinos de martillos con un lubricante a base de aceites vegetales y aceite de colza.<sup>(17,48)</sup> El lubricante evita que durante la molienda las hojuelas de aluminio, se fundan unas con otras. Al terminar el proceso de trituración, los tamaños diferentes de partículas se separan a base de mallas. Después de la separación las hojuelas se pulen y trituran hasta polvo. En el proceso de molienda las hojuelas se trituran en molino de bolas, y se adiciona un complemento de pigmento y lubricante, quedando una pasta aguada.<sup>(17,49)</sup> A la pasta aguada, se le elimina la mayor cantidad de complemento y lubricante, por medio de filtración y secado para que quede un polvo seco.<sup>(15,44)</sup>

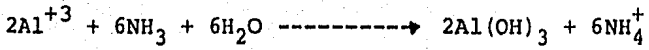
## IDENTIFICACION.

Como el aluminio es trivalente en todos sus compuestos, forma solo un óxido,  $Al_2O_3$ , que es anfótero. Este metal se disuelve en los ácidos, y forma las sales de aluminio correspondientes, también se puede disolver en álcalis caústicos, con los que se forman aluminatos solubles.<sup>(16,12,13,18)</sup>



El amoníaco produce un precipitado gelatinoso de hidróxido de aluminio que siendo un coloide, es algo soluble

en agua, pero insoluble en presencia de sales de amonio



USOS.

Se usa en terminados de tuberías, que conducen líquidos calientes, y también para recubrir metales a los cuales hay que darles un terminado de brillo y limpieza.<sup>(n)</sup>

## ANTIMONIO

### OXIDO DE ANTIMONIO

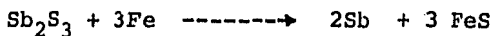
El antimonio se presenta en la naturaleza como sulfuro u óxido. El mineral principal del cual se extrae el metal es la estibinita <sup>(17,5)</sup> ( $Sb_2S_3$ ).

Se encuentran dos óxidos de antimonio caracterizados hasta el momento los cuales son  $Sb_4O_6$  y  $Sb_2O_5$  con número de oxidación (III) y (V) respectivamente. Calentando cualquiera de estos dos óxidos se forma un polvo blanco insoluble de estequiometría  $SbO_2$  donde el Sb tiene un estado de oxidación (IV) y una estructura cristalina en un reticulado formado por octaedros donde el  $Sb(III)O$  y el  $Sb(V)O$  <sup>(17,48,49)</sup> están unidos entre sí.

El trióxido se obtiene por interacción directa entre el metal y el oxígeno. En fase gaseosa esta constituido por moléculas de  $Sb_4O_6$  que poseen estructuras tetraédricas. La forma sólida estable hasta los 570°C involucra un reticulado molecular <sup>(17,48,49)</sup> constituido por esas moléculas. Por encima de esta temperatura, la forma estable es un sólido de estructura polimérica. Por calentamiento moderado del pentóxido se obtiene el trióxido. <sup>(49,17,48)</sup> El óxido de antimonio que tiene propiedades pigmentarias es el  $SbO_2$ , polvo blanco, con gravedad específica de 5.7 e índice de refracción de 2.0, el tamaño de partícula requerido para el buen funcionamiento <sup>(49,48,17)</sup> del pigmento debe ser de 1 micra.

## MANUFACTURA

El mineral de estibimita se calienta con desechos de hierro produciéndose la siguiente reacción:



La escoria de sulfuro de hierro formada flota encima del antimonio fundido, y es retirada sin mayor dificultad.<sup>(17)</sup>

Cuando ya se tiene el metal libre de contaminantes, se avapora en una atmósfera oxidante, con esto se forma el óxido que se enfría en condiciones controladas y se depositan pequeños cristales de  $\text{SbO}_2$ .<sup>(17)</sup>

## IDENTIFICACION.

El óxido de antimonio es soluble en ácido clorhídrico y esta solución produce una precipitación anaranjada con el ácido sulfhídrico.<sup>(16,17,18)</sup>

## USOS.

El óxido de antimonio es usado, en combinación con el Atitania para quitarle a ésta su aspecto terroso. El óxido de antimonio se utiliza en capas superficiales como ayuda para reducir la tendencia de propagación del fuego.<sup>(17)</sup>

## NEGROS DE CARBON

Los negros de carbón pueden ser de carbón puro, o carbón mezclado con materia mineral. Por lo general estos negros se producen por la combustión incompleta o la carbonización de materia mineral, vegetal o animal.<sup>(17)</sup> Los negros que se obtienen por la combustión parcial de los hidrocarburos minerales, como el gas y los aceites naturales, tienen altos contenidos de carbón y se conocen como negros de gas o negros de horno. El negro de humo se obtiene del aceite vegetal, o con mas frecuencia de los destilados del alquitrán. Los llamados negros medios son los del tipo carbón vegetal y son el negro de vid y negro de Frankfort que se obtiene a partir de la carbonización de desperdicios de madera y tienen un contenido de carbón medio.<sup>(17)</sup> Los que tienen bajo contenido de carbón pueden ser también los de vid y los elaborados a partir de márfil, este se obtiene por la carbonización de huesos y contiene aparte de carbón considerables cantidades de sustancias minerales, principalmente fosfato de calcio. El grafito, es una forma de pigmento de carbón que tiene usos limitados, y normalmente se asocia con otros pigmentos, para pinturas diseñadas en protección de medios ácidos.<sup>(17)</sup>

A pesar de no ser un pigmento metálico se incluye en este trabajo por su importancia.

La fijación de un pigmento negro utilizable en pintura

depende de propiedades tales como color, capacidad de entintado, poder de coloración así como su capacidad de asimilación hacia el aceite y otros tipos de vehículos.

Las suspensiones de carbón son capaces por su estructura molecular de conducir la electricidad. Las variaciones observadas en la conductividad de dichas suspensiones, está presumiblemente relacionada con el recubrimiento de compuestos de carbón y oxígeno que se encuentran rodeando las partículas de carbón, así como por la actividad superficial del pigmento y sus propiedades de absorción. Un alto contenido de carbón y un bajo contenido volátil caracterizan aquellos negros que forman suspensiones en las cuales las partículas de carbón forman probablemente cadenas continuas o redes entre ellos mismos

USOS.

Los negros de carbón se han usado en la industria de la pintura, en la manufactura de llantas, en la elaboración de diferentes tipos de tintas y también como pinturas anticorrosivas.

## ULTRAMARINO.

El ultramarino natural es un derivado del lápiz lazuli mineral conocido como piedra semipreciosa llamado comunmente <sup>(17,5)</sup> záfiro. El ultramarino está íntimamente relacionado con las zeolitas. Las zeolitas naturales son minerales naturales que constan de silicoaluminatos, resultantes del enlace tridimensional del  $(\text{Si}, \text{Al})_n \text{O}_{2n}$  los cuales contienen cationes como contraiones. <sup>(17,5)</sup> Estas poseen estructuras abiertas que pueden asimilar agua con facilidad. Una característica mas consistente es que sus cationes alcalinos pueden intercambiarse con otros cationes en solución, lo que las hace útiles en el ablandamiento de las aguas. <sup>(17,5)</sup>

Los cationes de sodio pueden intercambiarse por iones de calcio en solución, y las zeolitas alcalinas originales se pueden regenerar aplicándoles una solución de cloruro de sodio. El sodio del azul ultramarino, puede ser reemplazado por plata, mediante un tratamiento con nitrato de plata. El ultramarino plateado es de color amarillento y a partir de el se pueden preparar otros ultramarinos reemplazando la <sup>(17,5)</sup> plata. El azul ultramarino puede regenerarse a partir de ultramarino plateado, tratándolo con cloruro de sodio. El ultramarino tiene propiedades hidrofílicas definidas, pues se convierte en un coloide negativo, al contacto con el agua. En general, el poder de coloración o capacidad de entintado, depende del tamaño de la partícula así como su intervalo

de tinte. El tamaño de la partícula va de 3 a 4 micras, y dará un tinte oscuro con baja calidad en tintado, mientras que un tamaño de 0.5 a 1.5 micras dará un entintado mejor y una coloración mas clara.<sup>(17,5)</sup>

Cuando el ultramarino con tamaño de partícula grande se diluye en blancos, el color se torna rojizo, mientras que una calidad de partícula pequeña se tornará verde en el mismo proceso. Los ultramarinos son estables a la luz, sin embargo en películas expuestas a atmósferas ácidas, se decoloran en un tiempo corto.<sup>(17,5)</sup> Un vehículo perfecto para el ultramarino es el elaborado a base de resinas de fenol-formaldehído.

**MANUFACTURA.**

La forma natural de elaboración del ultramarino es por molienda del mineral lápiz-lazuli con cera de abeja, resina o aceite de linaza.

En la actualidad el ultramarino se fabrica de manera sintética por mezclas calcinadas de caolín, silice, carbonato de sodio y azufre.<sup>(17,49)</sup> Se pueden variar las proporciones de estos compuestos, dentro de ciertos límites permisibles.

Caolín calcinado 30%

Carbonato de sodio 32%

Azufre 30%

Silice 4%

Resina 4%

La mezcla se lleva a una temperatura de 800°C durante varios días, después se deja enfriar oxidándola por acción de aire



difundido en el horno. Se saca el pigmento del horno, se muele con agua durante varias horas y el producto de la molienda debe ser entre 0.5 a 5 micras de tamaño. <sup>(17,6,49)</sup>

Haciendo variar las relaciones de los materiales en bruto se pueden obtener productos que varían en tonalidades.

#### IDENTIFICACION.

El ultramarino se mantiene estable en soluciones alcalinas bajo condiciones normales, exceptuando en hidróxido de calcio, el cual en exceso, lo descompone.

El ultramarino cuando se suspende en agua presenta movimiento brownianos, facilmente observables en un microscopio.

#### USOS.

Se usa primordialmente como azul de lavandería por su fácil dispersión en agua. También se utiliza para neutralizar el componente amarillo de la luz reflejada por las telas blancas. Su utilización es muy extensa, en colores al óleo, acuarela y temple.

## PIGMENTOS DE PLOMO

### PLOMO BLANCO

El nombre de plomo blanco se usó para describir el pigmento que hoy día se conoce, como una mezcla de carbonato básico o hidróxicarbonatos de plomo. Este término cubre una serie de compuestos y mezclas de ellos que van desde el hidróxido de plomo ( $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ) hasta el carbonato de plomo ( $\text{PbCO}_3$ ). El hidróxicarbonato de plomo está formado de un 20 a 37% de hidróxido de plomo, con un 13 a 80% de carbonato de plomo. Como consecuencia, el plomo puede describirse como hidroxicarbonato de plomo con un contenido de 10.37% y 13.17% de dióxido de carbono.

El plomo blanco posee una buena opacidad, y su índice de refracción es de 2.0 a 2.1. Puede obscurecerse por la presencia de sulfuros, y no utiliza complemento de pigmento para dar una buena pintura.

La propiedad del plomo blanco, cualquiera que sea su método de preparación, es su habilidad para formar con aceite de linaza, películas de pinturas elásticas.

### MANUFACTURA.

El proceso de manufactura depende de que el óxido de plomo o hidróxido sea soluble en una solución de acetato de plomo. Sin embargo, el plomo blanco insoluble en esta solución forma una serie de acetatos básicos de plomo algunos de los cuales son aún mas solubles en agua que en un acetato

normal. Esto es una característica poco común, ya que las sales básicas por lo general son menos solubles que las sales normales.

El material de inicio es un lingote de plomo, que se funde para tener más superficie de contacto.<sup>(17)</sup> El plomo se empaqueta en tanques o en torres de tal manera que deje pasar el aire, para que el licor de acetato de plomo circule. La superficie del plomo se oxida por el aire y la capa de óxido que se forma se disuelve en la solución de acetato de plomo.<sup>(17,6)</sup> Debe notarse que el plomo metálico por sí mismo no es atacado por la solución de acetato. Cuando la solución se ha concentrado lo suficiente, pasa por tanques carbonatadores por donde circula bióxido de carbono diluido. Este tratamiento se continúa hasta que se forma el plomo blanco en suspensión y alcanza la composición química deseada.<sup>(17,49,5)</sup>

Al pigmento se le deja reposar y se filtra la pasta aguada para llevar a los secadores.<sup>(17,49,5)</sup>

#### IDENTIFICACION.

Cuando se trata con un exceso de ácido nítrico diluido 1:4, el plomo blanco se disuelve por completo.

El pigmento se oscurece al exponerlo al sulfuro de hidrógeno o al humederlo con una solución de sulfuro de sodio. Esto sirve para diferenciarlo de otros pigmentos blancos. Al calentarlo al mechero bunsen, se descompone para dejar un residuo amarillo o amarillo rojizo de litargirio.

## USOS.

El uso mas importante del plomo blanco, es en las capas superiores o inferiores para superficies de madera. Se utiliza en el recubrimiento de aparejos, así como para pinturas decorativas y como base para otros pigmentos.<sup>(17)</sup> Se suele mezclar con bióxido de titanio para dar una pintura con brillo intenso, esta mezcla permite que las pinturas hechas con estos pigmentos no se decoloren.<sup>(17)</sup>

Este pigmento tiene algunos defectos y el mas grave es su bajo poder pigmentario y recubridor.<sup>(17)</sup>

## PLUMBATO DE CALCIO.

El plumbato de calcio es un pigmento anticorrosivo que se usa para superficies de hierro galvanizada que son difíciles de pintar.<sup>(17)</sup> Es el único pigmento de importancia en donde el plomo aparece solo en el anión, y sus relaciones químicas con el plomo rojo pueden observarse al comparar las fórmulas moleculares.<sup>(5)</sup>

Ortoplumbato de calcio	ortoplumbato de plomo
$2\text{CaO} \cdot \text{PbO}_2$	$2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$

Cuando se trata cada una con ácido nítrico, los óxidos básicos de calcio y plumbato se oxidan respectivamente y pasan por la solución dejando el óxido ácido y el dióxido de plomo como residuos insolubles de color café obscuro.<sup>(17,5)</sup>

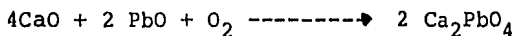
Químicamente el plumbato de calcio puro es un polvo

blanco, pero el producto comercial que contiene 94% a 97% de plumbato de calcio, puede complementarse con pequeñas cantidades de calcio, sílice, alúmina, y magnesio. El plumbato de calcio es insoluble en el agua pero produce pequeñas cantidades de hidróxido de calcio cuando se dispersa en agua fría dando un extracto que es alcalino.

El agua hirviendo lo descompone lentamente extrayendo parte del calcio y formando compuestos hidratados de color café. El plumbato de calcio es un fuerte oxidante, tiene una gravedad específica de 5.7, y una opacidad del doble que la del plomo blanco. Su color es mas bien cremoso.

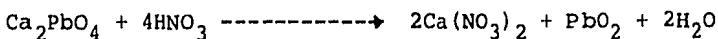
#### MANUFACTURA.

El plumbato de calcio se forma cuando dos moléculas de cal hidratada y una molécula de monóxido de plomo se calientan al aire a una temperatura de 700°C. El oxígeno se absorbe y se forma el ortoplumbato de calcio.



#### IDENTIFICACION.

El pigmento puede identificarse químicamente por la reacción que tiene con el ácido nítrico.



El residuo insoluble color café, después de separarse por filtración, disuelto en una mezcla de ácido nítrico diluido

y peróxido de hidrógeno con emisiones de oxígeno dá  
una solución incolora de nitrato de plomo.<sup>(16,12,17)</sup>

USOS.

Se usa principal y casi unicamente como pigmento anti-  
corrosivo y para galvanizar superficies de hierro y cinc.<sup>(17)</sup>

## PLOMO ROJO

Este pigmento se ha utilizado hace muchísimo tiempo y se le conoce como plomo rojo o minio, y consta básicamente de  $Pb_3O_4$  ó  $2PbO \cdot PbO^{(17,5)}$ . El plomo rojo es un pigmento denso cuya gravedad específica se aproxima a 9, tiene una buena opacidad pero baja calidad de entintado, reacciona con el aceite de linaza para formar películas elásticas que tienen una excelente adherencia a las superficies metálicas.<sup>(17,5)</sup>

### MANUFACTURA.

El plomo rojo se obtiene calentando litargirio de óxido de plomo en un horno, entre 900 y 950°F durante 24 horas aproximadamente. La calidad depende tanto de las condiciones y tiempo de calentamiento como del aireamiento dentro del horno.<sup>(17,5,49)</sup> También puede obtenerse calentando plomo blanco en un horno y así eliminando el agua y el dióxido de carbono.

### IDENTIFICACION.

Análisis cualitativo: se trata el minio con ácido diluido, y si hay efervescencia existen carbonatos, en la solución se precipita el plomo con ácido sulfhídrico y en el filtrado se determina hierro, alúmina, cal y magnesia.<sup>(17,12,19)</sup> El residuo pardo insoluble en ácido nítrico, se calienta con ácido y agua oxigenada hasta la disolución del bióxido de plomo, si queda residuo insoluble, puede estar formado por sulfato de plomo, sulfato de bario, y arcilla

que se pueden identificar por métodos comunes.

El plomo total se determina en la solución filtrada después de haber tratado el material con ácido nítrico diluido y agua oxigenada.<sup>(17,18,19)</sup>

Se toma una parte alícuota y se adiciona ácido sulfúrico diluido evaporándose a baño maría hasta aparición de humos de ácido sulfúrico, se filtra el residuo en un crisol tarado, se calcina y se pesa.<sup>(11,19,12)</sup>

USOS.

El plomo rojo se utiliza principalmente para pinturas de protección. Se produce un cambio gradual de color vi-  
rando a rosa o casi blanco con exposición al aire de-  
bido a la carbonatación del plomo rojo en la superficie.<sup>(17)</sup>

El uso principal que se le da es en las pinturas anticorrosivas debido a la naturaleza ligeramente alcalina del plomo rojo. Tiene propiedades magníficas físicas y mecánicas, las películas que forma con aceite de linaza este pigmento.<sup>(17)</sup>



## 2.5 PIGMENTOS DE METALES DE TRANSICION

### INTRODUCCION

Los pigmentos coloridos, deben su color fundamentalmente, a la presencia de un metal de transición, osea que estos metales son los responsables del color del pigmento. <sup>(5,19,3,9)</sup>

Sus principales características son:

Estado de oxidación variable

Formación de complejos

Formación de compuestos coloridos

Propiedades magnéticas

Naturaleza metálica

Actividad catalítica

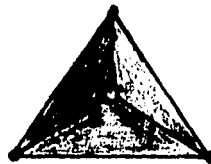
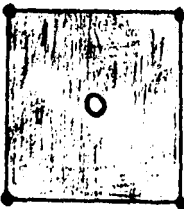
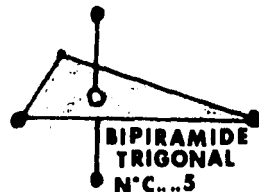
Los elementos de transición, por lo general tienen diferentes orbitales de energía comparable, por lo tanto tienen la posibilidad de que un número variable de electrones participen en la formación de enlaces, dando una variedad de estados de oxidación. <sup>(5,19,3,9)</sup>

La primera serie de transición es la que interesa para la manufactura de los pigmentos, ya que son los mas abundantes en la corteza terrestre. Asi tenemos que los estados de oxidación de esta primera serie son: <sup>(9)</sup>

Sc (III)	Fe (II), (III)
Ti (III), (IV)	Co (II), (III)
V (II), (III), (IV), (V)	Ni (II), (III)
Cr (II), (III), (VI)	Cu (I), (II)
Mn (II), (III), (IV), (VII)	Zn (II).

Dentro de sus propiedades metálicas, tenemos que tienen puntos de fusión y de ebullición elevados y son buenos conductores térmicos y eléctricos, son duros y resistentes generalmente y forman aleaciones entre sí. <sup>(5,19,39)</sup>

Los compuestos de metales de transición presentan varios estados de oxidación con llenados parciales de orbitales "d" desde  $d^1$  a  $d^{10}$ . En las configuraciones electrónicas  $d^n$  es posible tener varios arreglos electrónicos dependiendo del valor de n, de la geometría del metal y sus arreglos de spin. De estos arreglos electrónicos surgirán sistemas diamagnéticos y paramagnéticos, siendo los primeros aquellos donde se encuentren apareados y los últimos aquellos donde haya de 1 a 5 electrones desapareados. Los paramagnéticos se orientan en campos magnéticos y los diamagnéticos no. Estas propiedades magnéticas de los metales de transición son las mas importantes! <sup>(4)</sup>

fig  
(6.1)LINEAL  
N°C...2PLANO  
TRIGONAL  
N°C...3PLANA  
CUADRADA  
N°C...4BIPIRAMIDE  
TRIGONAL  
N°C...5

Como los elementos de transición tienen un tamaño pequeño y una carga nuclear, o iónica relativamente elevada, los cationes de estos metales ejercen una fuerte atracción electrostática sobre moléculas o iones, con pares de electrones no compartidos, a estas moléculas o iones se les denomina ligantes. El producto es un compuesto de coordinación o dicho de otra manera un complejo. El término número de coordinación se utiliza para indicar el número de átomos donadores, asociados al átomo central. <sup>(5,14,3,9)</sup>

Graficamente el número de coordinación se ejemplifica como indican las figuras <sup>fig</sup> (6.1 a 6.2)

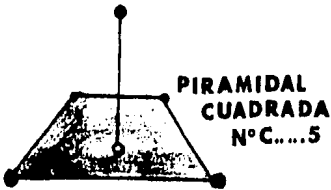
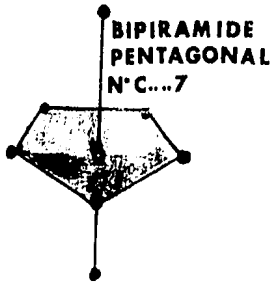


fig  
(6.2)



## BIOXIDO DE TITANIO.

El bióxido de titanio tiene tres propiedades inherentes que lo hacen apropiado para desarrollarse como pigmento:

1) índice de alta refracción, 2) pureza y ausencia de reacciones químicas y 3) no es tóxico.<sup>(17,18,39)</sup>

Estos pigmentos son productos sintéticos y pueden ser de dos tipos: anastasa y rutilo (Atitania y Rtitanía). Ambos están compuestos de cristales transparentes muy finos de bióxido de titanio. Sin embargo, la estructura de los cristales puede tomar cualquiera de las dos formas antes mencionadas, las cuales conducen a dos tipos de pigmentos con propiedades diferentes.<sup>(17,18,39)</sup> Los pigmentos de bióxido de titanio son muy usados debido a su gran opacidad la cual resulta de los índices de refracción altos, anastasa 2.52 y rutilo 2.76. La razón de porque el rutilo tiene un índice de refracción mas alto puede deducirse al estudiar la estructura cristalina siendo:(7.1 7.2)

fig  
(7.1)

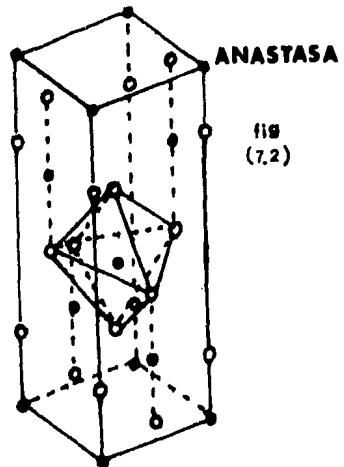
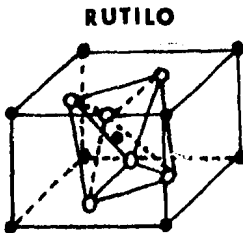
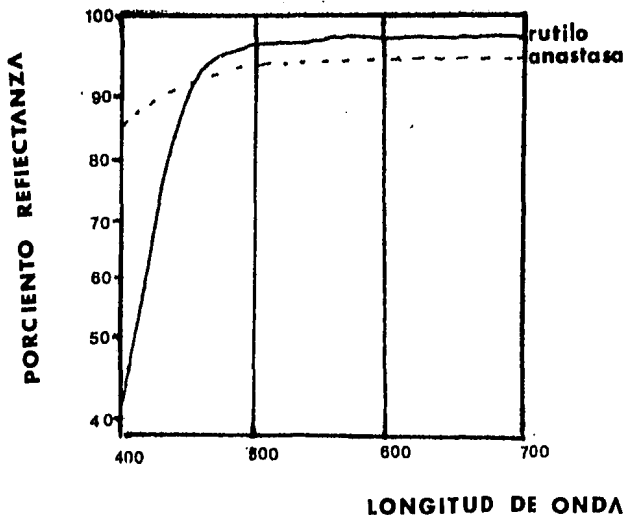


fig  
(7.2)

Esta figura muestra que el orden de los átomos de titanio y oxígeno en la red del cristal de rutilo es mas compacta <sup>(17,19,20)</sup> que en la de anastasa. Es por esta conformación mas compacta que hay un impedimento en el paso de la luz. Los cristales de anastasa reflejan y esparcen todas las longitudes de onda del espectro visible por lo tanto la luz reflejada y esparcida tiene la misma composición que la luz incidente; asi el pigmento es un perfecto polvo blanco. En cambio el cristal de rutilo absorbe algunos de los rayos de luz visible de una longitud de onda mas pequeña de <sup>fig</sup> 430 micras( $\mu$ )

fig  
(8)



Es por esto que los pigmentos de rutilo están ligeramente descremados. <sup>(5,19,3,9)</sup>

El bióxido de titanio es atacado por ácidos y bases fuertes y calientes y no se altera con gases comunes o líquidos, con los cuales pueda tener algún tipo de contacto, ya sea durante la fabricación o cuando la pintura es aplicada. <sup>(17,19,3,9)</sup>

Dependiendo de la diferencia del índice de refracción entre el pigmento y el medio, existe un tamaño de partícula óptimo al que el pigmento impartirá el máximo de opacidad a cualquier longitud de onda. El propósito es producir un pigmento con la mas alta opacidad posible sin sacrificar ninguna otra propiedad importante. <sup>(17)</sup> El tamaño promedio de una partícula de la mayoría de los pigmentos de bióxido de titanio es aproximadamente de 0,25 micras. <sup>(5,19,3,9)</sup>

Es importante mencionar dentro de las características de este pigmento las diferencias pigmentarias y las proporciones de rutilo y anastasa que tienen que tener una pintura para ser aceptable. <sup>(17,19)</sup> La anastasa cuando se muele con el vehículo para ser usada como pintura y se expone a la luz del sol o se mezcla con otras pinturas causa un estado terroso en la superficie de la pintura, una aceleración de decoloramiento en otros pigmentos y por lo tanto una pintura menos aceptable. Las mejoras a estas diferencias al pigmento de anastasa se hacen agregando aproximadamente un 1% de otros óxidos inorgánicos y en especial la alúmina. <sup>(17,19,9)</sup>

Por otra parte el rutilo es mucho menos fotoactivo que la anastasa e incluso que la anastasa modificada, pero a pesar de esto se persigue una fotoactividad leve la cuál también se puede eliminar con la adición de óxidos inorgánicos en diversas cantidades, según las aplicaciones que se le de al pigmento.<sup>(17,19,3,9)</sup>

#### MANUFACTURA.

El mineral principal que se utiliza en la elaboración de la anastasa y del rutilo, es la ilmenita ( $\text{FeOTiO}_2$ ) que se presenta como una arena negra o en formaciones de roca sólida.<sup>(17,49)</sup> El mineral se muele hasta convertirlo en un polvo fino, después se trata con ácido sulfúrico concentrado, la reacción comienza con vapor, se adiciona después agua caliente para separar una solución de sulfato de titanio y otra de sulfato de hierro.<sup>(17,49)</sup> El hierro férrico se reduce a estado ferroso con un trozo de hierro metálico enfriándose después la solución. El sulfato ferroso se cristaliza y se separa por medio de una centrífuga.<sup>(17,49)</sup> La solución residual está compuesta principalmente de sulfato titanílico, se hierve y se le añaden algunos cristales de anastasa o rutilo. Estos actúan como semillas y controlan selectivamente la producción subsecuente de los cristales.<sup>(17,49)</sup> La solución se diluye cuidadosamente con agua y así la hidrólisis convierte al sulfato titanílico en un sólido blanco llamado dióxido de titanio hidratado. Este polvo blanco se calcina a  $1000^\circ\text{C}$  y se lava vigorosamente con agua.<sup>(17,49)</sup> Un punto importante es que durante la calcinación se dejan crecer los cristales de este compuesto,

pues para fines pigmentarios, contra mayor sea el cristal la pintura tendrá mas opacidad, característica esencial atribuida a los pigmentos.<sup>(17,18)</sup>

#### IDENTIFICACION.

El bióxido de titanio se detecta al hervir una mezcla del pigmento o ceniza de pintura, en una mezcla de ácido sulfúrico concentrado y sulfato de amonio.<sup>(17,18,19,16)</sup> A la solución diluida y filtrada se le añade peróxido de hidrógeno que proporciona un amarillo claro que cambia a un color naranja si está presente el bióxido de titanio.<sup>(17,18,19,16)</sup> Para distinguir los pigmentos de anastasa de los de rutilo se usa la difracción de rayos-X, donde también se puede determinar la proporción de anastasa y rutilo.<sup>(17,19,11,16)</sup> Sin embargo si se conoce que el pigmento tiene un cierto porcentaje de rutilo puro o de anastasa pura es posible distinguirlos por una determinación de su gravedad específica o por una prueba de fuerza de tinte, en comparación con las muestras de composición conocida.<sup>(17)</sup>

#### USOS.

Los pigmentos de bióxido de titanio pueden utilizarse en cualquier tipo de pinturas y también tiene gran uso en todo tipo de pinturas de artistas.<sup>(17)</sup>



## PIGMENTOS DE CROMO.

### CROMATOS DE PLOMO.

Los cromatos de plomo comprenden una serie de pigmentos químicamente precipitados con matices que varían desde el amarillo rojizo pálido hasta el escarlata. El componente principal de todos estos pigmentos es el cromato de plomo ( $\text{PbCrO}_4$ ) y para entender a que se debe esta extensa variación de color es necesario saber un poco acerca de su cristalografía. En el cromato de plomo los átomos se pueden conglomerar de tres formas diferentes, dependiendo de la temperatura. Las tres formas que corresponden al cromato cristalino son: tetragonal, ortorrómbico y monoclinico. Otro punto importante en estos pigmentos es que el cromato de plomo se mezcla con el sulfato de plomo para coexistir juntos como cristales mezclados y perfectamente incorporados no permitiendo su separación por medios mecánicos. Quizá la forma más sencilla de apreciar un cristal mezclado es considerarlo como una solución sólida.

El cromato de plomo solo se considera como un cromo intermedio; tiene un matiz dorado y una estructura cristalina monoclinica. Cuando el cromato de plomo y el sulfato de plomo se coprecipitan el último producto en seco es un cromo color limón amarillo rojizo y el tipo de cristal es también monoclinico. La diferencia de color se debe simplemente a la presencia del grupo sulfato en el cristal mez-

clado. El cromato de plomo básico es de color naranja y da el cromo anaranjado ordinario que es de forma tetragonal. Sin embargo, cuando se precipita primero el cromo color limón también algunos cromos intermedios a menudo aparece un matiz amarillo rojizo que pertenece al sistema de cristal citorrómico. Estos también son ricos en plomo, es decir, que contienen mas plomo del que es químicamente equivalente al del cromato y sulfato precipitado. La composición, el matiz y la estructura del cristal normalmente cambia con el lavado y el secado, pero suponiendo que exista sulfato de plomo suficiente, la estructura ortorrómica del cristal y el matiz pálido, se puede estabilizar por medio de la adición de sustancias tales como el ácido tartárico. Este es un método para producir matices muy pálidos del cromo amarillo rojizo. (TABLA I ).

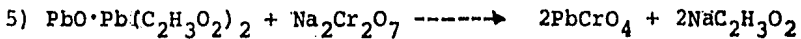
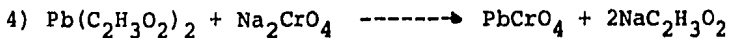
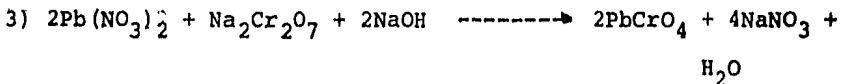
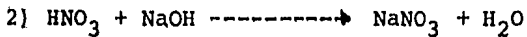
El escarlata o los cromos anaranjados de molibdato son cristales mezclados del sistema tetragonal y constan de plomo, sulfato de plomo y molibdato de plomo. El molibdato de plomo puro es un material blanco que tiene una estructura tetragonal, y cuando cristaliza junto con el cromato de plomo y sulfato de plomo forma cristales tetragonales de color escarlata. Se podría suponer que los iones de molibdato han deformado los cristales de cromato de plomo lo suficiente como para hacerlos cristalizar en la forma tetragonal.

(TABLA 1)

Matices de Cromo	Componentes	Sistema Cristalino
Amarillo rojizo pálido	Cromato de plomo 30-50% sulfato de plomo.	ortorrómbico
Amarillo rojizo o limón pálido	Cromato de plomo 45-55% sulfato de plomo	monoclínico
Limón	Cromato de plomo 20-45% sulfato de plomo	monoclínico
Medio	Cromato de plomo	monoclínico
Naranja	Cromato básico de plomo	tetragonal
Escarlata	Cromato de plomo Sulfato de plomo Molibdato de plomo	tetragonal

## MANUFACTURA.

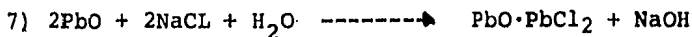
Los cromatos de plomo se preparan al mezclar soluciones de cromatos solubles en soluciones de plomo de tal modo que el cromato de plomo insoluble se precipita<sup>(17)</sup>. Cuando en el cromo están incluidos el sulfato de plomo y el molibdato de plomo, estos se coprecipitan junto con el cromato de plomo. Los cromatos de plomo usualmente se preparan a temperatura ambiente, se lavan por medio de decantación y se secan en la estufa<sup>(17)</sup>. Se pulverizan y se empaican. Los recursos de plomo comunes son acetato de plomo y litargirio. El cromo se obtiene a partir del cromato de sodio. Se podrá entender mejor todo esto con las siguientes reacciones<sup>(17A)</sup>:



El litargirio se puede utilizar junto con ácido y las reacciones son las siguientes:



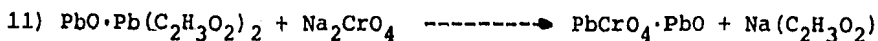
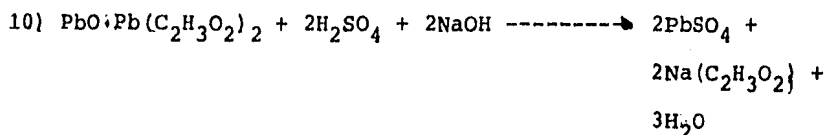
Alternativamente el litargirio se puede tratar en sal común para obtener óxido de plomo.



Después de quitar el hidróxido de sodio por medio de lavado o neutralización, el oxiclорuro de plomo puede convertirse en cromato.<sup>(17,49)</sup>



El sulfato de plomo se puede precipitar con ácido sulfúrico, sulfato de sodio o aluminio.



Se pueden esperar matices importantes en los colores según sea la sal de plomo que se utilice, es por esta razón que en la formulación anterior se dan varias alternativas.

Los cromatos poseen una buena opacidad y la capacidad de cambiar de matiz según las sustancias y porcentajes que se utilicen.<sup>(17,49)</sup> Son insolubles en aceites y disolventes y se dispersan fácilmente en vehículos de pinturas. Todos los cromos menos los anaranjados son muy sensibles a las bases.<sup>(17,49)</sup> Todos los cromatos se oscurecen con la proyección prolongada a la luz y este defecto es mayor en los cromos amarillos y rojos, y casi insignificante en los anaranjados. Con pequeñas adiciones de alúmina y sílice se puede aminorar este problema.<sup>(17,49)</sup>

## IDENTIFICACION.

Los cromos de plomo se pueden identificar por medio de su comportamiento con el ácido clorhídrico diluido hirviendo y con sosa caústica hirviendo. En el primer caso el cromato de plomo puro se disuelve completamente para dar una solución color naranja de la cual al enfriarse se producen cristales en forma de aguja de color naranja que es cloruro de plomo. En el segundo caso, el cromato de plomo se disuelve dando una solución amarilla.

## USOS.

Sus usos son extensos, en tintas de impresión de todo tipo, linoleums y pinturas.

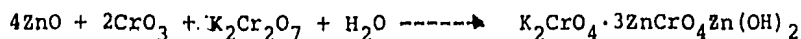
## CROMATO DE CINC.

El cromato de cinc ( $ZnCrO_4$ ) como tal, no es usado en la industria pigmentaria, sino como un cromato de cinc básico o cromato de potasio de cinc básico ( $K_2CrO_4 \cdot 3ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2$ ) También se puede preparar el compuesto de sodio correspondiente pero es demasiado soluble para utilizarse como pigmento, así los cromatos de cinc pueden ser  $K_2CrO_4 \cdot 3ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2$  y  $ZnCrO_4 \cdot 4Zn(OH)_2$ . Los cromatos potásicos de cinc básico son de matiz amarillo limón y tienen propiedades pigmentarias útiles, aunque son inferiores en opacidad a los cromatos de plomo. Tienen excelente resistencia a la luz y a partir de ellos se pueden producir verdes de cinc por medio de

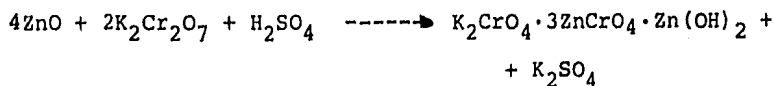
la trituración seca de cromato de cinc con azul de prusia. Los cromatos de cinc son ligeramente solubles en agua y se utilizan en la elaboración de compuestos anticorrosivos, en donde el cromato en presencia de agua actúa como un inhibidor de la corrosión. <sup>(17,19,9,3)</sup> El tetroxicromato de cinc tiene una solubilidad muy baja en el agua, menor aún que la del cromato de potasio de cinc, que para ciertos usos es una <sup>(17,19,9,3)</sup> ventaja.

#### MANUFACTURA.

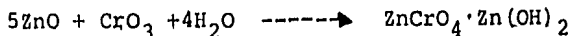
Los cromatos de cinc básicos se pueden elaborar suspendiendo óxido de cinc en agua y añadiendo dicromato de potasio y ácido crómico en las proporciones representadas por la siguiente ecuación: <sup>(17,49)</sup>



Una modificación del método, es el uso de ácido sulfúrico o clorhídrico con dicromato de potasio en vez de ácido crómico. <sup>(17,49)</sup>

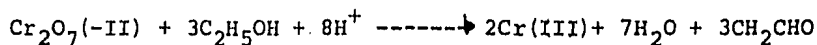


En este caso se forman impurezas solubles que deben ser extraídas por medio de lavado, una desventaja que se puede equilibrar con la ventaja de que es una materia prima muy barata. El tetroxicromato de cinc se hace a partir del óxido de cinc y del ácido crómico: <sup>(17,49)</sup>



## IDENTIFICACION.

Si se hacen actuar simultaneamente alcohol y ácido clorhídrico sobre un cromato, la reacción se produce calentando suavemente sin desprendimiento de cloro, el alcohol es oxidado y transformado en aldehído.<sup>(16,17,18)</sup>



Esta última reacción se utiliza a menudo para reducir un cromato, porque el aldehído acético es fácil de reconocer por su peculiar olor acre, eliminandose el exceso de alcohol, hirviendo la solución que contendrá entonces simplemente los cloruros de cromo y del metal del cromato.<sup>(16,17,18)</sup>

## USOS.

Se usa en la elaboración de compuestos anticorrosivos y para la elaboración de pinturas, también es muy usado en la galvanización de aluminio y hierro.<sup>(17)</sup>



## VERDES DE CROMATO DE PLOMO.

Los verdes de cromato de plomo son mezclas de cromatos de plomo, y azules de prusia. Los matices mas brillantes de, verde se preparan a partir de los matices mas pálidos de cromatos verdes y cromatos rojos. <sup>(17,19,9,5)</sup> Tienen una buena capacidad encubridora, una alta intensidad de tinte, son económicos y tienen una estabilidad razonable en condiciones alcalinas. Por estas razones son ampliamente usados en la preparación de pinturas y linoleums. <sup>(17,19,9,5)</sup> Sin embargo, tienen dos defectos importantes que son el azuleamiento y flotación en ciertos medios,

La flotación es el cambio de matiz que le ocurre a algunas pinturas cuando están formadas por varios pigmentos y estos se separan. Así el azul de prusia tiende a subir y esto hace que la superficie de algunas pinturas adquieran un tinte azulado. Para eliminar este problema se suelen <sup>(17,19,9,5)</sup> añadir pequeñas cantidades de silicones. La toxicidad del cromato de plomo es muy alta y además son sumamente inflamables pues el azul de prusia es combustible y el cromato de plomo <sup>(17,19,9,5)</sup> le suministra oxígeno para la combustión.

## MANUFACTURA.

Hay dos maneras de hacer verdes de cromo: por la trituración de azul de prusia y cromato de plomo o por medio de la precipitación del cromato de plomo en presencia de azul de prusia, A los verdes que se producen de esta manera <sup>(17,5,49)</sup> generalmente se les llaman "verdes de mancha".

Cada método tiene sus ventajas; en el método de la trituración seca existe un amplio margen para la acción de la formulación, y en general se pueden preparar matices mas ricos en verde. <sup>(17,49)</sup> La mayor ventaja de los "verdes de mancha" es que se pueden producir matices muy brillantes.

#### IDENTIFICACION.

Los verdes de cromatos de plomo se pueden identificar por su comportamiento cuando se hierve ácido clorhídrico diluido y sosa caústica. <sup>(16,12)</sup> El ácido clorhídrico diluido disuelve al cromato de plomo dejando al azul de prusia como sólido. La sosa caústica disuelve al cromato de plomo, y convierte al azul de prusia en hidróxido férrico café. Después de lavarlo por medio de decantación, este hidróxido férrico se puede disolver en ácido clorhídrico. <sup>(11)</sup>

#### USOS.

Son ampliamente usados en pinturas y linoleums <sup>(17)</sup>

#### VERDES DE OXIDO DE CROMO.

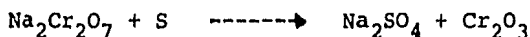
Los dos tipos de óxido de cromo son: el óxido de cromo verde ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y el verde de óxido crómico hidratado  $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4$ . El valor de estos dos óxidos de cromo es su gran estabilidad al calor y a una gran cantidad de sustancias químicas. <sup>(17,19,9,3)</sup> El óxido crómico no cambia con la luz ni con el calor, ni ácidos y álcalis, pero su matiz es obscuro. <sup>(17,19,9,3)</sup> Tiene escasa opacidad

y un bajo poder de coloración, en comparación con los pigmentos de los verdes de cromato de cinc y plomo. <sup>(17,9,3)</sup>

El óxido de cromo hidratado es mucho mas brillante en matiz que el óxido normal, tampoco cambia con la luz, pero tiene muy bajo poder de coloración, es muy estable al calor y muy resistente a los álcalis pero no a los ácidos. <sup>(17,9,19,3)</sup>

#### MANUFACTURA.

El óxido crómico generalmente se hace al quemar una mezcla de dicromato de sodio y azufre (preparado en un molino o mezclador mecánico). <sup>(17)</sup> Aproximadamente se usa de un 30 a un 40% de la cantidad de azufre indicada por la siguiente ecuación:



El exceso de azufre se desprende en gran parte como bióxido de azufre, <sup>(17,48,7)</sup> Después de que la masa se ha enfriado el sulfato de sodio se quita al fraccionar el material bajo el agua y lavarlo, por decantación. El pigmento lavado se filtra, seca y pulveriza.

El óxido crómico hidratado para utilizarlo como un pigmento se prepara usualmente por medio de la fusión de dicromato de sodio con ácido bórico y se descompone la masa con agua. <sup>(17,48)</sup>

#### IDENTIFICACION.

El óxido crómico se puede identificar por su estabilidad al calor, ácidos y álcalis. <sup>(17,19,16)</sup> Se funde con peróxido de sodio en un crisol de níquel con tapa, y se extrae por disolución con agua, <sup>(17,12,16)</sup> de una solución de cromato de sodio. El

Óxido hidratado es soluble en ácido clorhídrico e insoluble en álcalis. Tiene un matiz verde después de un alto calentamiento,<sup>(11,11)</sup>

USOS.

El óxido crómico se usa en pintura de temple, para dar color al cemento y en la industria cerámica por su gran estabilidad al calor.<sup>(11)</sup>

## PIGMENTOS DE HIERRO.

### OXIDO Y OXIDO HIDRATADO DE HIERRO.

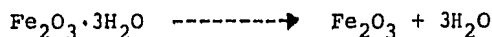
El óxido de hierro y el óxido de hierro hidratado, son los pigmentos naturales por excelencia. Han sido usados como pigmentos durante todas las épocas de la humanidad. <sup>(17,1,49)</sup>

Se presentan de manera abundante en extensas áreas de la Tierra y por su gran durabilidad hay testimonios de los usos artísticos que se le han dado. <sup>(17,1,49)</sup>

Hoy en día se producen óxidos de hierro elaborados sintéticamente y estos junto con los naturales, abarcan una gran variedad de tintes que van desde el amarillo pálido hasta el púrpura intenso y el negro. <sup>(17,1,49)</sup>

Los minerales principales de los cuales se sacan estos pigmentos son: hematita, óxido de hierro rojo ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); limonita, óxido de hierro hidratado ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) amarillo y café; siderita, ( $\text{FeCO}_3$ ) café; magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ó  $\text{FeOFe}_2\text{O}_3$ ) negros. <sup>(17,1,49)</sup>

La hematita y la limonita están íntimamente ligados por la siguiente ecuación:



La limonita fué probablemente formada por la acción del oxígeno atmosférico, agua y bióxido de carbono en combinación con sales ferrosas en solución, produciendo de esta manera un óxido de hierro hidratado ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). <sup>(17,1,49)</sup> Cuando los depósitos fueron sujetos a calor este óxido se deshidrató y dió la hematita. <sup>17,1,49)</sup>

## TIPOS DE OXIDOS NATURALES DE HIERRO.

## LIMONITA

Su rango de color va desde el amarillo brillante hasta el café oscuro<sup>(49,1)</sup>, Se conocen como ocre, sienas y sombras. A estos pigmentos se les puede subclasificar, por su contenido de  $Fe_2O_3$  y cantidades de otros metales o compuestos como veremos mas adelante<sup>(49,1)</sup>.

OCRE: Dentro de los pigmentos ocre podemos tener diferentes calidades y coloridos según el yacimiento natural o su lugar de origen, pero por lo general todos los pigmentos ocre contienen  $Fe_2O_3$ , como elemento principal, pequeñas cantidades de sales solubles, arcillas y aluminosilicatos. Por ejemplo, el llamado ocre sudafricano tiene de 60 a 70% de óxido de hierro hidratado mas pequeñas cantidades de sales solubles, y el resto de aluminosilicatos. El ocre francés tiene de un 17 a un 25% de  $Fe_2O_3$ , y la mayoría de los ocre comerciales tienen de un 17 a un 60% de  $Fe_2O_3$ <sup>(49,2)</sup>. Según la cantidad de  $Fe_2O_3$ , aluminosilicatos y sales solubles, tendremos una gama de tonalidades y calidades alrededor del ocre<sup>(49,2,17)</sup>.

Los llamados cafés de óxidos de hierro se pueden dividir en dos: sienas y sombras, las cuales también provienen de la limonita y tienen estructuras parecidas al ocre pero con una pequeña diferencia, que es la que da el cambio de color<sup>(49,2,17)</sup>.

SIENAS: Contienen de un 40 a un 70% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hidratado y pequeñas cantidades de sustancias como silicatos de hierro y aluminatos. La diferencia real del color del pigmento la marcan las pequeñas cantidades de manganeso ( $\text{MnO}_2$  1%) que contiene el siena en su estructura. Si el siena se le somete a calcinación obtendremos el llamado siena tostado que tendrá la misma luminosidad y transparencia que el mineral crudo.

SOMBRAS: El pigmento llamado sombra, tiene aproximadamente la misma composición que el siena pero la diferencia estriba en la cantidad de manganeso incluida en su estructura. El sombra chipriota es considerado como el pigmento sombra estándar y este contiene de un 45 a un 70% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y un 5 a 20% de ( $\text{MnO}_2$ ). Cuando el sombra se calcina el hierro hidratado se deshidrata para pasar a sombra tostada, que es un color caliente rojizo, o dicho de otra manera castaño obscuro.

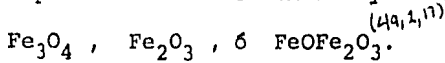
#### SIDERITA

Este mineral no es usado como pigmento en forma natural, para utilizarlo es necesario someterlo a calcinación.

El rango de color de café metálico es grande, yendo de un rojo brillante a un café púrpura obscuro. Este pigmento cambia en su tonalidad por el porcentaje existente de materia orgánica, que va de un 70 a un 90% con cantidades de alúmina, sílica y hierro, que da al pigmento un porcentaje del 10 al 30% según el yacimiento natural de donde se extraiga.

## MAGNETITA

Este óxido es poco usado como pigmento, tiene una pureza del 98 al 99% con pequeñas cantidades de silicatos y aluminatos, y se le conoce como óxido negro de hierro. Se usa para colorear el cemento y su fórmula puede ser:



## TIERRA VERDE.

Este mineral no se considera estrictamente un óxido de hierro, la presencia de caledonita y gluconita, minerales de silicatos complejos, producen colores que varían desde fríos azules verdes hasta amarillos calientes y tintes olivos, La tierra verde que contiene pequeñas cantidades de hierro y manganeso junto con otros componentes tiene sus orígenes en depósitos oceánicos. Esta llamada tierra verde cuando se calcina cambia su tonalidad a rojo café, son grisáceas y ópacas y tienen poco poder cubridor.

## HEMATITA.

La hematita es un óxido de hierro deshidratado y es capaz de darnos la gama de los mas hermosos rojos, se puede clasificar por los porcentajes de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de cada yacimiento. Así tenemos que el llamado rojo del Golfo Pérsico tienen una gran textura caliente, y contienen 60 a 80% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y cantidades muy pequeñas de cloruros solubles que son los que en un momento dado son una objeción para su uso.



El mejor de estos pigmentos puede ser tan bueno como el sintético y los dos pueden tener colores brillantes. Hay muchos depósitos de este rojo los cuales se encuentran entre dos paredes de limestone. <sup>(49,1,17)</sup> A este pigmento se le considera más puro que el del Golfo Pérsico, pues contiene aproximadamente de 80 a 90% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y solamente trazas de sales solubles. Tiene <sup>(49,1,17)</sup> un gran poder cubridor y un gran brillo. (Ver tabla 2 ).

#### MANUFACTURA.

Para convertir un mineral en bruto en un pigmento adecuado los procesos esenciales son: <sup>(17,1)</sup>

- a) El secado para eliminar la humedad que presenta naturalmente,
- b) El triturado para obtener el tamaño deseado de las partículas.
- c) La purificación para eliminar materiales extraños. <sup>(17,2)</sup>
- d) La calcinación que se usa para eliminar agua combinada, <sup>(17,2)</sup> o para desarrollar un color que no aparece en estado natural.

SECADO: Para los minerales que dan ocres, sombras y sienas se debe de cuidar cuidadosamente el secado para evitar la pérdida de agua combinada y el consecuente cambio de matiz. La temperatura de secado no debe exceder de  $120^\circ\text{C}$ . <sup>(17,2)</sup> En cambio para secar minerales deshidratados la temperatura no es tan crítica. <sup>(17,2)</sup>

(2)

TABLA DE PROPORCIONES DE MINERALES (APROXIMADA). (2)

OXIDOS HIDRATADOS	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ocre francés	20%	-	52%	18%
Ocre sudafricano	55%	-	23%	10%
Siena	50%	1%	22%	13%
Sombra	50%	15%	13%	3%
OXIDOS				
Golfo Pérsico	72%	--	21%	3%
Español	85%	-	6%	1%
Magnetita	97%	-	2%	1%

TRITURADO: Para triturar el pigmento es común usar molinos de piedras de plomo. Si son grandes cantidades de mineral las que hay que triturar se usan molinos de bolas metálicas.<sup>(17,2)</sup> También existen separadores de aire en los molinos que son útiles para la separación por tamaño de las partículas.<sup>(17,2)</sup>

PURIFICACION: En muchos casos los óxidos naturales de hierro no colaboran por si mismos en la eliminación de las impurezas naturales presentes. Sin embargo, dos clases se pueden mejorar por medio de tratamientos especiales: 1) aquellos en los que las sales solubles perjudiciales en el pigmento, se pueden remover por lavados.<sup>(17,2)</sup> 2) Aquellos en los que existe una porción de material granular duro que se puede remover durante el proceso de molienda, por asentamiento ya sea en aire o en agua.<sup>(17,1)</sup>

En el primer caso el mineral en su estado natural es colocado en un recipiente al que se le añade agua, ya sea de manera continua o en porciones, y los materiales se remueven por medio de disolución.<sup>(17)</sup>

CALCINACION: Las tierras de siena, las sombras y algunos ocreos negros de hierro se calcinan para remover el agua combinada y cambiar de matiz.<sup>(17)</sup>

Además los negros de ( $\text{Fe}_2\text{O}_4$  hidratados) se oxidan, estos cambios ocurren rapidamente entre 400 y 500°C o a mayores temperaturas, pero cuando se alcanzan los 900°C existe riesgo de alterar las propiedades del pigmento.<sup>(17)</sup>

## IDENTIFICACION.

La sustancia tratada con ácido clorhídrico a la ebullición, se disuelve a menudo incompletamente sin desprendimiento de gas; también se puede disolver con ácido nítrico del mismo modo sin desprendimiento de gas. Las soluciones ácidas son amarillas y con ferrocianuro potásico dan un precipitado azul oscuro, sustancia insoluble en hidróxido sódico. Por calcinación pasa del amarillo al rojo o del rojo al pardo rojizo.<sup>(16)</sup>

## USOS.

Los usos del óxido de hierro son innumerables yendo desde pinturas para artistas: óleo, acuarela, temple, tizas; hasta alimentos, cosméticos, pinturas de interiores y exteriores.<sup>(17,1)</sup>

Son los pigmentos que por su baja toxicidad siguen usándose preferentemente a los sintéticos de otros metales.<sup>(17,1)</sup>

## OXIDOS Y OXIDOS HIDRATADOS DE HIERRO SINTETICOS.

Estos pigmentos pueden obtenerse en un rango de matices que van desde el amarillo hasta el rojo clavel, y del café al negro.<sup>(17)</sup>

Varían con respecto así mismo no sólo en la composición química, sino también en su estructura interna. Con relación a esto los productos principales por su importancia como pigmento pueden describirse brevemente de la siguiente manera:<sup>(17,49)</sup>

Una de las estructuras tipo es la que corresponde al aluminato de magnesio, que es un mineral que cristaliza formando varios colores, y que consta de  $O(-II)$ , en empaquetamiento cúbico cerrado (32 por unidad de celda unitaria) con los átomos de metal ocupando cavidades tetraédricas y octaédricas.<sup>(17,49)</sup>

La magnetita,  $Fe_3O_4$  tiene la estructura antes mencionada pero con huecos completos de iones positivos, de los cuales un tercio son  $Fe(II)$  y el restante  $Fe(III)$ . El  $Fe_2O_3$  tiene la estructura espinela, con una deficiencia de iones metálicos estando distribuidos al azar entre las ocho cavidades tetraédricas y dieciseis octaédricas. La magnetita se transforma relativamente fácil en  $Fe_2O_3$ , y viceversa, aplicando una oxidación o reducción cuidadosa.<sup>(17)</sup>

Por último la hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , tiene un empaquetamiento hexagonal cerrado de oxígeno, en el cual los átomos del metal ocupan dos tercios de las cavidades octaédricas.<sup>(17)</sup>

El hierro también es capaz de formar compuestos llamados intermedios entre  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que se representan como  $\text{FeO}\cdot\text{OH}$ , y se conocen comunmente como ferritos de los cuales existen dos formas, la denominada geotita que es  $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$  y la lepidocrosita que es  $\beta\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ .<sup>(17)</sup>

Se requieren diferentes formas de elaboración, materiales y detalles de precipitación, temperatura y duración de la calcinación para producir diferentes pigmentos con diferentes colores.<sup>(17)</sup>

Las materias básicas para producir estos pigmentos son cloruro férrico y sulfato ferroso, ambos subproducto de procesamiento del acero que antecede al galvanizado. También podemos encontrar sulfato ferroso, como un producto derivado de la fabricación de productos de titanio.<sup>(17)</sup>

La característica mas notable de estos pigmentos, es su durabilidad, su retención del color, que son químicamente inertes, que no reaccionan con los aceites disolventes y ácidos orgánicos, y que tampoco son afectados por los álcalis.<sup>(17)</sup>

Con excepción de las tierras sienas y las sombras, todos tienen un índice de refracción alto, por lo tanto proporcionan un buen poder encubridor a una capa de pintura.<sup>(17)</sup> Sin embargo, estos pigmentos tienen algunos defectos como es el de perder

su brillo inicial, en exposiciones a la intemperie. Debemos hacer notar también que los óxidos amarillos y cafés no son estables al calor, y tienden a convertirse en rojizos.<sup>(17)</sup>

La pureza química de los óxidos naturales, es menor que la de los óxidos sintéticos, los pigmentos naturales pueden tener materiales silíceos, los cuales proporcionan una textura áspera.<sup>(17)</sup>

Los pigmentos sintéticos proporcionan colores más brillantes y fuertes teniendo menor tamaño de partícula que imprime al pigmento estas cualidades que no alcanzan los naturales.

#### MANUFACTURA.

AMARILLO LIMON: Son amarillos elaborados con geotitas y sulfato ferroso, al cual se le adiciona álcali y se óxida por medio de burbujeo, para darnos un precipitado.<sup>(17)</sup> Este precipitado en forma de suspensión, se adiciona a hierro triturado y se añade solución de sulfato ferroso, se ajusta la temperatura y se burbujea aire nuevamente. El óxido hidratado resultante se depósita, y el ácido sulfúrico liberado reacciona con el hierro fresco, para mantener el suministro de hierro ferroso en la solución.<sup>(17)</sup>

Se pueden producir varios matices mediante la variación de temperatura, la concentración de los reactivos y la duración de la reacción.<sup>(17)</sup>

OXIDOS CAFES: Pueden ser producidos, por la oxidación directa de suspensiones calientes de óxido ferroso formadas cuando se agrega una base a soluciones de cloruro ferroso. Sin embargo,

los óxidos cafés normalmente se preparan mediante mezclas molidas en seco del amarillo sintético y de los óxidos negros y rojos.<sup>(17)</sup>

NEGROS: Estos se preparan a partir de soluciones de sulfato ferroso o de cloruro ferroso, que se precipitan completamente con un álcali y un hidróxido caliente.<sup>(17)</sup>

OXIDOS ROJOS: Estos se producen por medio de la calcinación de cualquier óxido hidratado amarillo o negro.

A baja temperatura (400-600°C) se producen los carmines, mientras que a temperaturas mayores, hasta aproximadamente 900°C se producen los almagre y carmesí.<sup>(17)</sup>

ROJOS VENECIANOS: Estos son mezclas de carmesí y sulfato de calcio en proporciones variables, normalmente se producen por la precipitación de sulfato ferroso con caliza, manteniendo el aireamiento y la calcinación hasta obtener una mezcla de óxido férrico y sulfato de calcio, Estos colores también se pueden obtener por medio de molienda seca con yeso y carmesí

#### IDENTIFICACION.

Igual a pigmentos de óxido de hierro naturales.

#### USOS.

Igual a pigmentos de óxidos de hierro naturales.



## AZUL DE PRUSIA.

Se puede representar como  $KFe \cdot Fe(CN)_6 \cdot xH_2O$  . y se puede describir como ferro-ferrocianuro de potasio. En algunos azules de Prusia el potasio se puede sustituir en parte o completamente por el grupo amoníaco o por el sodio.

El azul de prusia se divide en azules altamente bronceados, azules de bronceado medio, azules no bronceados, y azules solubles.

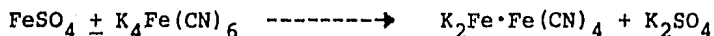
La mayoría de los azules de Prusia al mezclarlo con un medio aceitoso cambian su brillo azulado a un rojo dorado. Cuando éste se utiliza para tintas de impresión, esto es una cualidad importante, y para estos casos se diseñan métodos de elaboración que permiten un bronceado máximo. Los azules de Prusia son pigmentos muy duros cuando se secan, y requieren una pulverización eficiente para reducir los aglomerados a un tamaño aceptable, para su utilización.

Los azules de Prusia están hechos de matices azules claros, modificados en el tono por los efectos del bronceado. Tienen alto poder de coloración pero poca opacidad. Al mezclarlos con pigmentos blancos producen tintes azul verdosos. Son insolubles en agua con excepción del azul de Prusia soluble, tienen buena resistencia a los ácidos pero son sensibles a los álcalis, que los descomponen en hidróxido férrico (el color cambia de azul a café, pero al agregar ácido en exceso se restaura el color original). Los azules de Prusia se descomponen al calentarlos a temperaturas moderadas y están en peligro de ignición cuando se secan en volúmenes grandes.

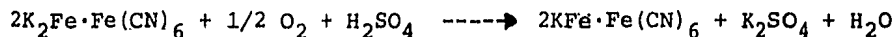
Los azules de Prusia suelen perder su color cuando se almacenan en latas, y esto probablemente es producido, por una reacción del azul con el medio ácido, pero después de la aplicación de la pintura decolorada, el azul de Prusia se <sup>(17,49)</sup>oxida en contacto con el aire y recupera su color original.

#### MANUFACTURA.

Casi siempre los azules de Prusia se hacen en dos etapas: 1) la producción de la pasta blanca (precipitado azul verdoso pálido, formado por la adición de una solución de ferrocianuro al sulfato ferroso)<sup>(17,49)</sup>. 2) La oxidación de la llamada pasta blanca (ferro-ferrocianuro) a un azul intenso.



Por lo general la pasta blanca se precipita en presencia de un exceso de sal ferrosa.<sup>(17)</sup> La oxidación de la pasta blanca usualmente se lleva a cabo en el punto de ebullición y en condiciones altamente ácidas por medio del dicromato de potasio, el clorato de sodio y otros agentes oxidantes.<sup>(13)</sup>



Se tiene que controlar debidamente la oxidación, pues ésta puede afectar irremediablemente al tinte del azul. Si se utiliza ferrocianuro de sodio en lugar de ferrocianuro de potasio, el azul producido es débil y su matiz satisfactorio, pero si además está presente un exceso de sal de amonio (usualmente sulfato de amonio) el azul resultante, es mucho más parecido en calidad y brillantez al elaborado con potasio.

Estos azules se suelen encontrar mucho más baratos y generalmente son los que mas se usan. Los azules de Prusia no bronceados, se producen por el ajuste de las condiciones de elaboración pero es muy difícil eliminar todos los bronceados. Los azules de Prusia solubles se obtienen al reducir a pulpa el azul de Prusia lavado y fritado.<sup>(17)</sup>

Finalmente se debe hacer mención que los azules de Prusia son resistentes a los álcalis, estos azules contienen níquel, cobalto o manganeso, que reemplazan parte del potasio del azul normal. Son muy usados para ser expuestos en lugares a la intemperie y en condiciones alcalinas.<sup>(17)</sup>

#### IDENTIFICACION.

El azul de Prusia al ser hervido con ácidos diluidos no cambia su color al contrario de otros azules, y se descompone facilmente en una suspensión café al calentarlo con soluciones de hidróxido de sodio.<sup>(16,12,17,18)</sup>

#### USOS.

Los azules de Prusia se utilizan mucho en la elaboración de verdes de cromato de plomo. También se utilizan en pinturas, tintas para imprenta, lacas y los azules solubles para teñir papel.<sup>(17)</sup>

## COBALTO

Los pigmentos de cobalto son desde el punto de vista químico mezclas de óxido de cobalto y aluminio metálico.<sup>(17)</sup> Su capacidad de entintado es muy baja y es prácticamente transparente en vehículos de pintura. Pero debido a su color azul adecuado, su resistencia a disolventes y agentes químicos, así como por su exceso de durabilidad a la intemperie es un pigmento muy codiciado.<sup>(19, 9, 3, 17)</sup>

### MANUFACTURA.

Desde el punto de vista químico, este es un pigmento elaborado con óxido de cobalto y aluminio.<sup>(17)</sup>

Cuando los hidróxidos de cobalto junto con el aluminio se mezclan y se calcinan a muy altas temperaturas, se forma un óxido mixto el cual por trituración se convierte en un polvo fino que es de un azul brillante.<sup>(49, 17)</sup>

### IDENTIFICACION.

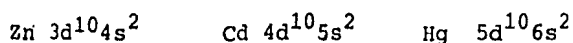
Se introduce el pigmento en ácido clorhídrico diluido y caliente, y esta solución que es rosada no precipita con cloruro de amonio, si se reacidula con ácido acético da con nitrato de potasio un precipitado amarillo. La sustancia no cambia por calcinación.<sup>(16, 12, 17, 19)</sup>

### USOS.

Se usa muchísimo en colores artísticos, óleo, acuarela, temple y tintas.<sup>(17)</sup>

CONSIDERACIONES GENERALES DE LA FAMILIA DE CINCO, CADMIO Y MERCURIO.

ESTRUCTURA ELECTRONICA: Estos tres elementos poseen dos electrones "s" exteriores teniendo su capa "d" completa, siendo su configuración electrónica la siguiente: <sup>(19, 9, 3, 5)</sup>



Estos elementos en ningún caso adoptan estados de oxidación mayores de dos. La desviación principal de la valencia del grupo se encuentra en el caso bastante peculiar del mercurio mercurioso, que forma el ión de características prácticamente únicas  $\text{Hg}_2(\text{II})$ . Tenemos también el caso de el Cd(I) como ión  $\text{Cd}_2(\text{II})$ , no existiendo pruebas de la existencia de Zn(I) o Cd(I) en soluciones acuosas. <sup>(19, 9, 3, 5)</sup>

Por estas razones, a estos elementos no se les considera metales de transición, ya que no presentan orbitales "d" incompletos. Otra característica que los determina como metales de no transición es que son metales blandos y poseen un punto de fusión menor, siendo también el cadmio y el cinc mucho más electropositivos que sus elementos vecinos. A pesar de estas diferencias hay una similitud en el hecho de que son capaces de formar complejos con el amoníaco, las aminas, iones halogenuros y cianuro. <sup>(19, 9, 3, 5)</sup>

La química del cadmio y del cinc se puede decir que es muy similar, existiendo grandes diferencias con la del mercurio, tanto en las propiedades del elemento como en sus compuestos.

Los elementos de este grupo son poco abundantes en la naturaleza, pero se conocen desde hace muchos años debido a que se encuentran en depósitos bien definidos. Así tenemos que el cinc se puede extraer de: blenda de cinc ( $ZnS$ ), calamita ( $ZnCO_3$ ), wiyemita ( $Zn_2SiO_4$ ) y cincita ( $ZnO$ )<sup>(19, 9, 5, 3)</sup>.

El cadmio se encuentra asociado al cinc en estos minerales pero en cantidades pequeñas, si el cadmio se encuentra presente puede ser separado por destilación fraccionada, por tener puntos de ebullición bastante diferentes.<sup>(19, 9, 5, 3)</sup>

En el caso de los minerales del mercurio tenemos al cinabrio ( $HgS$ ) que al calentarlo en presencia de aire se obtiene el óxido correspondiente, el que se descompone alrededor de  $500^\circ C$  liberando mercurio gaseoso.<sup>(19, 9, 5, 3)</sup>

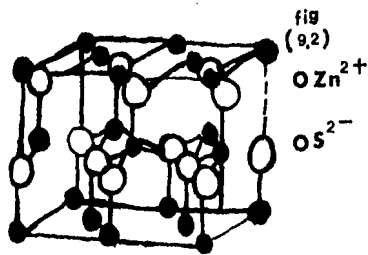
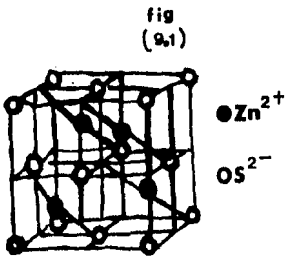
El cinc y el cadmio son elementos isoestructurales, que se desvían del empaquetamiento compacto hexagonal perfecto, ya que están alargados en la dirección del eje de orden 6.

Nos ubicaremos en los sulfuros de estos metales pues son los que tienen propiedades pigmentarias, así tenemos el  $HgS$  bermellón, el  $CdS$  amarillo y el  $ZnS$  blanco, teniendo el cinc otros compuestos de gran importancia pigmentaria que se ubicaran a su debido tiempo.<sup>(19, 9, 5, 3)</sup>

Los sulfuros son sólidos cristalinos insolubles en agua que presentan la estructura  $ZnS$  tipo blenda de cinc o wurtzita y el  $CdS$  wurtzita (estable a temperaturas más bajas) y tipo blenda de cinc.<sup>(19, 9, 5, 3)</sup>

La blenda de cinc es un retículo cristalino iónico en el cual cada uno de los iones se encuentra rodeado por un número determinado de iones de signo opuesto el cual se denomina número de coordinación del ión en cuestión. Los cationes poseen números de coordinación 4, esta ordenación conduce a la mayor estabilidad del sistema. (FIG.91)  
(19,4,5,3)

La estructura de tipo wurtzita es la modificación estable a temperaturas elevadas de ZnS y también contiene cationes coordinados en forma tetraédrica. (FIG.92)



## CINC.

El cinc como sulfuro, de cinc solo o con sulfato de bario (litopón), óxido de cinc, cromato de cinc y polvo de cinc tienen hoy en día un gran uso por su poder pigmentario. <sup>(6)</sup>

## OXIDO DE CINC.

Analizaremos primeramente al óxido de cinc. Las propiedades pigmentarias del óxido de cinc dependen de la materia prima y el método de la aleación y purificación. <sup>(5)</sup>

El examen con rayos-X revela que los óxidos de cinc son cristalinos con un empaquetamiento hexagonal cerrado. <sup>(5,17)</sup> El microscopio muestra que las partículas pueden ser redondas modulares e irregulares, aciformes o planas y pueden unirse en grupos de dos o más. Tiene un índice de refracción de 2.08 y una gravedad específica de 5.6. El pH de una suspensión de óxido de cinc en agua normalmente va de 7 a 8. <sup>(19,9,5,3)</sup>

El óxido de cinc es un pigmento reactivo y puede neutralizar tanto ácidos como bases, por lo tanto se le denomina óxido anfótero. No es un pigmento tóxico a menos que tenga óxidos plomados. Los materiales elaborados con este pigmento varían de blanco brillante al blanco grisáceo o amarillento dependiendo de alguna impureza presente. El óxido de cinc es casi opaco a la luz ultravioleta. <sup>(19,9,5,3)</sup>



## MANUFACTURA.

Calentando carbonato o sulfuro de cinc en presencia de aire se obtiene óxido de cinc, que puede reducirse generalmente con coque al metal. El primer paso de la manufactura es extraer el cinc metálico de los minerales. La blenda de cinc se hace pasar por una corriente de aire formando óxido de cinc crudo que se funde con carbón a temperaturas que van de 1000 a 1200°C, de esta manera se recolecta cinc metálico.

El metal se coloca en crisoles o retortas en un horno de carbón o gas a una temperatura de 900 a 1000°C. <sup>(17,49)</sup>

A 907°C el cinc se vaporiza y pasa a través de los orificios de escape de la boca de la retorta, el vapor se quema, y el humo de óxido de cinc que proviene del fondo de la retorta se succiona a través de un orificio, y pasa por una serie de tubos refrigerantes que lo llevan a una planta de filtración y empaque. <sup>(17,49)</sup>

## IDENTIFICACION.

El contenido de óxido de cinc se determina por medio de una solución de ácido clorhídrico seguida por un análisis volumétrico con solución de ferrocianuro de potasio normalizada utilizando difenil amina o difenil bencidina como indicador interno o acetato de uranilo como indicador externo. <sup>(16,12,17,18)</sup>

## USOS.

Se usa principalmente en la industria hulera y de pinturas. En la hulera como vulcanizador y pigmento y en la industria de pintura para exteriores y acabados por dar protección, además de ser lavable.

La capacidad del óxido de cinc para absorber la luz ultravioleta es un factor importante pues reduce la causa principal del deterioro en las capas de pintura externas. <sup>(14,4,3,5)</sup>

Los grados normales de no toxicidad del pigmento de óxido de cinc hacen posible la formulación de pinturas que se utilizan para productos alimenticios y farmacéuticos. Son importantes componentes de la industria de la alfarería, jabones linoleums, textiles, tintas y papel y para la fabricación de otros pigmentos como los cromatos de cinc. <sup>(17)</sup>

#### POLVO DE CINCO.

El polvo de cinc es un polvo fino de color azul grisáceo con un peso específico de 7.05. Este polvo de cinc contiene como su mayor impureza óxido de cinc. su contenido de cinc metálico es de un 95 a un 97%, es por esto que este pigmento se le considera como cinc en estado metálico. <sup>(5,17)</sup> También contiene un máximo de 0.2% de plomo y hierro y cadmio en proporciones aún mas pequeñas. <sup>(5,17)</sup>

El polvo de cinc es un pigmento que reacciona con ácidos y álcalis formando cincatos y con agua produciendo hidrógeno. Ya que este polvo de cinc tiene una absorción para la luz visible relativamente alta posee un alto poder de encubrimiento cuando se incorpora en las pinturas. <sup>(5,17,49)</sup> Tiene un bajo poder de coloración y se puede mezclar con pigmentos coloreados para formar diversos tintes. <sup>(5,17,49)</sup>

El polvo de cinc absorbe la luz ultravioleta y es por esta razón que es un ingrediente útil en las pinturas exteriores. <sup>(17,5,49)</sup>

**MANUFACTURA.**

Este pigmento se forma en pequeñas cantidades como un fino depósito cuando los minerales de cinc antes nombrados se funden para producir cinc metálico puro.<sup>(17)</sup>

**IDENTIFICACION.**

Ver identificación de blancos de cinc al final.<sup>(16,17)</sup>

**USOS.**

Cuando este pigmento está en contacto con el hierro, el agua y un electrolito, el cinc pasa a solución protegiendo al hierro. Es por esto que se usa como un pigmento anticorrosivo. Tiene excelente adhesión a la superficie de hierro galvanizado que son difíciles de pintar y se usa también para recubrir los depósitos de agua potable.<sup>(17)</sup>

Las partículas de cinc están tan próximas las unas a las otras y a su vez a la superficie del metal subyacente que se obtiene un contacto electrolítico entre la película y el hierro de tal manera que los resultados anticorrosivos son similares a aquellos obtenidos por medio de la galvanización del hierro y del acero.<sup>(17)</sup>

En la industria del petróleo también es usado este pigmento, pues es muy útil para recubrir las estructuras del suelo de los depósitos.<sup>(17)</sup>

## SULFURO DE CINC.

El sulfuro de cinc se presenta en dos formas cristalinas blenda o esfarelita, cuya estructura química es estable a temperaturas ordinarias. Cuando la temperatura excede los 1020° se forma una estructura hexagonal llamada wurtzita. Estas estructuras cristalinas se han detectado por mediciones de difracción de rayos-X, ya que la wurtzita es inestable a la acción de la luz ultravioleta, no es sorprendente que los pigmentos de sulfuro de cinc, cuando se exponen a la luz solar, se oscurezcan debido a la descomposición fotoquímica del cinc metálico en la capa superior.<sup>(11,49)</sup>

Los pigmentos de sulfuro de cinc están estabilizados por pequeñas cantidades de sales de cobalto, el sulfuro de cinc tiene un índice de refracción de 2.37 y es uno de los pigmentos blancos mas fuerte.<sup>(11,49)</sup>

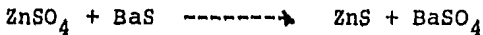
Los pigmentos de sulfuro de cinc son estables al contacto con el aire y no se oxidan por la presencia del dióxido de carbono atmosférico.<sup>(11,49)</sup>

Normalmente están entre los pigmentos que con más facilidad se humedecen o dispersan en vehículos oleorresinosos.

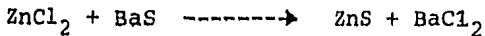
## MANUFACTURA.

Se conocen tres tipos de pigmentos blancos basados en el sulfuro de cinc: litopón que contiene sulfato de bario y un porcentaje de 26 a 32% de sulfuro de cinc, litopón al 60% que es un material similar que contiene de 59 a 61% de sulfuro de cinc y sulfuro de cinc que tiene una pureza del 95%.<sup>(17)</sup>

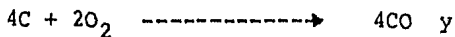
El sulfuro de cinc se precipita por reacción entre soluciones de sulfato de cinc con sulfuro de bario, según la siguiente reacción:



El sulfuro de cinc se forma similarmente con cloruro de cinc, según la siguiente reacción:



Para producir sulfuro de bario una mezcla comprimida de barita y coque se coloca en el extremo final de un tubo de rotación largo de un horno el cual debe calentarse a una temperatura de 1100°C, con admisión de aire, y gas pobre para que se lleven a cabo las siguientes reacciones:



El agente en este caso será el monóxido de carbono. El horno se alimenta continuamente en un extremo con la mezcla la cual se reduce a sulfuro de bario y se descarga por gravedad en el extremo opuesto, donde aún caliente cae en agua.

El carbonato crudo de sodio, se extrae con el agua caliente en donde el sulfuro de bario es soluble y las impurezas se extraen por asentamiento y filtración.

La solución de sulfuro de bario resultante posee una alta pureza. Todo el sistema de extracción debe mantenerse caliente ~~sin~~ el sulfuro de bario que es casi insoluble en agua fría se cristalizará.

De esta manera tenemos el sulfuro de bario puro para continuar con la siguiente reacción.

La elaboración del sulfato de cinc proviene en primer término de la escoria de baños de galvanizado residuos de la elaboración del latón y de los hidróxidos de cinc.

Para formar éste sulfato estos materiales se disuelven en ácido sulfúrico, después se filtra la solución y se remueven las impurezas<sup>(17,48)</sup>.

La solución pasada y ésta, se coprecipitan juntas en condiciones controladas y se calcina la muestra a 700 y 800°

La precipitación con un tamaño de partícula de 0.25 micras dará un pigmento muy pobre, mientras que el producto calcinado con un tamaño aproximado de 0.5 micras se convierte en un pigmento blanco brillante y resistente.

#### IDENTIFICACION.

Ver identificación general de pigmentos blancos de cinc.  
USOS.

Los pigmentos de sulfuro de cinc se utilizan en pinturas, hules, linoleums, plásticos, papel y cueros.

Estos blancos de cinc se emplean por su extremada blancura, para la formulación de tintas claras por mixtura con otros pigmentos coloridos. Estos pigmentos se humedecen y dipersan muy facilmente en la mayoría de los vehículos. Su no toxicidad hace que se emplee en la industria alimenticia y es capaz hasta de ser utilizado como pigmento fluorescente cuando se activa por calor con cobre, plata y otras sales metálicas.

(16,17,19,12)

IDENTIFICACION GENERAL DE PIGMENTOS BLANCOS DE CINC.

Los pigmentos de sulfuro de cinc pueden distinguirse de los del óxido de cinc por su insolubilidad en un 2% de ácido acético frío. El compuesto de sulfuro de cinc de li-topón se disuelve rápidamente en ácido clorhídrico, con una evolución de ácido sulfídrico para dar una solución que muestre las reacciones cualitativamente normales para el cinc. El residuo de sulfato de bario puede identificarse por medio del tratamiento usual con mezcla de fusión. El óxido de cinc en los pigmentos de sulfuro de cinc ,pueden determinarse con una solución de ferrocianuro de potasio, normalizada. El contenido total de cinc puede determinarse por una solución caliente de ácido clorhídrico 1 a 1, seguido por un análisis volumétrico con solución de ferrocianuro de potasio normalizada. El contenido de sulfuro de cinc se calcula a partir de esto, después de conocer la cantidad de cinc en forma de óxido de cinc. El polvo de cinc se identifica como cinc metálico.

## CADMIO

## CARACTERISTICAS GENERALES COMO PIGMENTO Y MANUFACTURA.

Los pigmentos de cadmio que se utilizan incluyen a los sulfuros puros de cadmio y a los sulfoseleniuros, así como los productos resultantes de precipitaciones alternas en las que se emplea sulfato de bario.<sup>(17,5,49)</sup>

El amarillo de cadmio es el sulfuro de este metal que se puede encontrar en yacimientos naturales, pero para fines comerciales se sintetiza a partir de soluciones de sales de cadmio y sulfuro de hidrógeno o de sodio, obteniéndose al variar el sulfuro materias de color desde el limón hasta el naranja. El producto obtenido se calcina para dar brillantez y resistencia.<sup>(17,49)</sup>

El rojo de cadmio se logra mediante la adición de sulfatos alcalinos y de seleniuros en soluciones acuosas de sulfato de cadmio, la composición química típica es  $3\text{CdSe} \cdot 2\text{CdSe}$ . El contenido de selenio incrementa los rangos de color desde naranja rojizo, hasta rojo brillante y de éste hasta el marrón.<sup>(17,49,17,9)</sup>

El litopón de cadmio, sulfuro de cadmio con sulfato de bario, da un color amarillo brillante y se produce a partir de proporciones equimoleculares de sales de cadmio y de bario.

Los litopones de cadmio rojos se obtienen generalmente del mismo modo que los amarillos excepto que el seleniuro



alcalino se sustituye con parte de sulfato alcalino.

Los pigmentos de cadmio tienen buena resistencia al calor y a los ataques químicos, no sufren cambios con la temperatura arriba de los 500°C, tampoco son reactivos a los ácidos orgánicos e inorgánicos, también son resistentes a la luz y a la intemperie.<sup>(19,17,9,3)</sup>

El tamaño de la partícula necesario para la utilización como pigmento es de: 1) un mínimo de 90% de partículas menores de 5 micrones y 2) un mínimo de 80% de partículas menores de 1 micrón sin contener partículas mayores de 20 micrones.<sup>(19,9,17)</sup>

#### IDENTIFICACION.

Se calienta la sustancia y antes de hervir se saca del calor, si el color pasa a rojo obscuro y al enfriarse a amarillo hay presencia de cadmio.<sup>(16,12,11,14)</sup>

#### USOS.

Son resistentes a los álcalis y es por esta razón que se usan en pinturas coloreadas aplicadas a superficies con probada alcalinidad, por ejemplo sobre paredes enyesadas.<sup>(11)</sup>

Su permanencia comprobada a alta temperatura hace favorable su utilización en esmaltes coloreados y acabados resistentes al calor.<sup>(11)</sup> El amarillo puro de cadmio es utilizado en óleo, acuarela, temple, tizas y cualquier material de artistas.<sup>(17)</sup>

## MERCURIO

### CARACTERISTICAS GENERALES COMO PIGMENTOS.

Como se señaló en las características generales del grupo al que pertenece el mercurio, la química de este elemento difiere de la de sus compañeros, no solo a lo referente a las características del elemento, sino también debido a la existencia del ión mercurioso +Hg-Hg<sup>+</sup>.<sup>(17,19,41,5)</sup>

Refiriéndonos al HgS (color bermellón) que es el que nos interesa como pigmento diremos que el HgS precipita en medio acuoso como un compuesto negro altamente insoluble. El producto de solubilidad es  $10^{-54}$ . El sulfuro negro es inestable respecto a la forma roja que es idéntica al cinabrio (mineral de HgS), transformándose en ésta por calentamiento o digestión con polisulfuros alcalinos o cloruro mercurioso.<sup>(17,19,49,47)</sup>

La forma roja posee un reticulado tipo NaCl deformado, y contiene cadenas Hg-S similares a las presentes en HgO. Se conoce otra modificación que se encuentra en la naturaleza como mineral metacinabarita, que posee una estructura tipo blenda de cinc.<sup>(47,17,4)</sup>

El bermellón tiene una buena resistencia a los ácidos y a las bases y no muestra ningún problema al mezclarlo con sustancias orgánicas.<sup>(41,11)</sup> Tiene una alta opacidad, muestra gran resistencia al calor y excelente comportamiento a la exposición en exteriores en vehículos de pinturas y matices

fuertes.

#### MANUFACTURA.

El mineral cinabrio, fue originalmente el usado para  
la manufactura de los bermellones. <sup>(11)</sup>

El bermellón sintético se obtiene agregando gradualmente mercurio líquido a una mezcla agitada de azufre y sulfatos alcalinos. Dependiendo de la temperatura que es la que controla la manera de precipitación del pigmento, el matiz producido puede tener variaciones que van desde el naranja rojizo hasta el ~~rojo~~ azuloso. <sup>(11,47)</sup>

#### IDENTIFICACION.

El bermellón de HgS solamente suele tener vestigios de las materias primas con los que fue elaborado, o sea mercurio metálico, nitrato de mercurio, azufre libre. <sup>(16,17,19,12)</sup>

Algunos bermellones han sido sofisticados con óxido de hierro, minio, rojo de cromo, polvo de ladrillo, yeso, etc.

Para su determinación, se calcinan 2 gr. de sustancia calentando primero débilmente y luego al rojo vivo. Se pesa el residuo. Si éste se halla en cantidad sensible entonces se procede a un análisis cuantitativo, investigando la existencia de colores orgánicos, arsénico y antimonio, mercurio libre, nitrato de mercurio y azufre libre. <sup>(11,14,13,16)</sup>

Para que el bermellón sea un color estable debe ser lo más puro posible.

USOS.

Se emplea escasamente en pinturas, y por su toxicidad no se ha extendido como un pigmento comercial. Se usa en pequeñas superficies y en casos muy especiales del alto control de seguridad.<sup>(17)</sup>

### 3.1 BREVE HISTORIA DE LA CERAMICA.

El arte de la cerámica comprende todos las fabricaciones de tierras cocidas, desde los ladrillos más toscos hasta las porcelanas más finas.<sup>(11,7)</sup>

La alfarería data de tiempos remotos, habiéndose descubierto intactos, objetos de calidad, con tierras sin lavar de textura porosa, de color pardo oscuro o negruzco, recocidas al aire libre por acción solar. Sus formas eran simples y obedecían al uso que eran destinadas.

La aparición del torno permitió formas más precisas y elegantes, y el alfarero tendría cuidado en escoger, lavar y tamizar las tierras.<sup>(11,7)</sup>

Poco a poco empezaron a relucir tímidos decorados que se destacan en negro o marrón, sobre vajillas rojas, por la presencia de óxidos de hierro.

Los griegos fueron los primeros en invertir el decorado siendo el fondo negro y los sobrerrelieves rojos.

La necesidad de impermeabilizar los jarros destinados a contener líquidos, permitió el hacer grandes avances sobre el arte de la cerámica. Hasta el siglo XIII no encontramos el barniz de plomo que se extenderá a la fabricación de todos los objetos de empleo usual. El descubrimiento de hornos de más alta temperatura permitió que la cerámica se vidriara y esmaltara y el uso de objetos cerámicos se forjó como una costumbre insustituible.<sup>(11)</sup>

Este barniz de plomo brillante y vidrioso por lo general coloreado de verde por la acción del óxido de cobre y el marrón y violeta por el hierro y el manganeso. El color oscuro de las tierras limitaba el empleo de estos barnices para la decoración, hasta que se encontró el procedimiento del revoque, que no es más que la aplicación en crudo y antes de que la pasta este seca, de una ligera capa de otra tierra o pasta más clara, de color blanquecino, cubriendo por su opacidad del tono primitivo, después viene el descubrimiento como en los esgrafiados, por partes, jugando con los dos tonos el de la tierra y el del revoque, y sobre el conjunto se aplican los barnices de plomo incoloros o coloreados, los cuales veremos con detalle más adelante.<sup>(1)</sup>

Las arcillas de gres, para que estuvieran bien cocidas, fue necesario elevarlas a altas temperaturas 1200° a 1300°, produciendo una cacharrería de pasta dura, impermeable y sonora que comienza en Europa hacia el siglo XV; es más fina que la alfarería corriente y por su dureza se denominó (gres cerámico).

Su barniz es unas veces salino, producido por la sal marina, o a base de plomo. Pero el desarrollo del arte cerámico fue producido por el descubrimiento del esmalte opaco a base de estaño en el siglo XVI.<sup>(2)</sup>

Este esmalte permite una máxima libertad en el dibujo y una gran riqueza de colorido. Su fabricación se extendió por toda Europa y en Italia, Francia y España alcanzaron

estas cerámicas gran renombre, hasta que su comercialización entra en el dominio común dejando de ser una rama de las bellas artes.

En 1725 los ingleses perfeccionan la loza fina donde su diferencia estriba en partes enteramente blanqueadas y barnices completamente transparentes.

El descubrimiento del caolín en 1760 permite a la fabricación de la porcelana dura, y con esto se da un avance insospechado en el arte cerámico, pues se podía producir cacharrería más resistente, y utensilios de baño y otros objetos usados actualmente.

A través de este resumen podemos ver que la historia de la cerámica se puede dividir en 7 grupos desde la tierra cocida de todos los pueblos primitivos, la tierra barnizada de los persas, egipcios, griegos y romanos, después el barniz de plomo, procedimiento aún usado actualmente en la alfarería popular, hasta el esmalte de estaño que permitió un mayor desarrollo artístico al que tanto contribuyó el rendimiento italiano y en España Madrid, talavera que trajeron a México para darle la altura que alcanzaron tanto allí como aquí.

En el norte de Francia y en Alemania el gres, cuando se barniza con plomo o bien se sala, obedece más a una necesidad artística y de perfección en el trabajo que a una realidad indispensable dada la impermeabilidad de su pasta. El gres en Europa alcanzó más prestigio por su ornamentación escultórica que por la especulación de sus arcillas, el

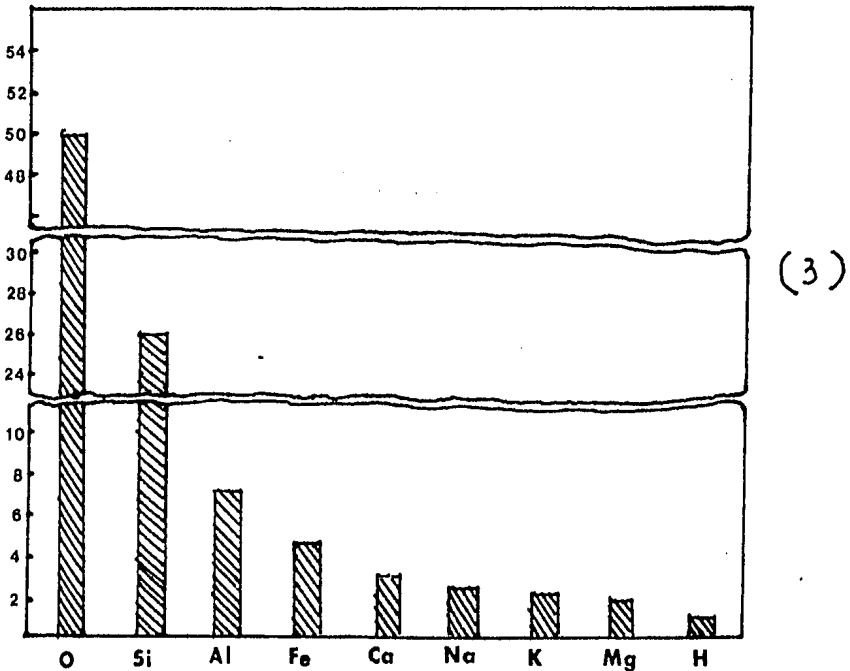
gres no evolucionó hasta fines del siglo XIX al ser conocidos los greses de oriente, que provocan la admiración de los artistas dando lugar al nacimiento de las escuelas cerámicas de la Europa actual.



### 3.2 LAS MATERIAS PRIMAS EN LA CERAMICA.

Los minerales usados en la industria de la cerámica, son los que se encuentran en mayor proporción en la corteza terrestre.<sup>(6)</sup>

La sílice, el oxígeno y la alúmina son casi el 90% de los elementos existentes, en diversas formas estructurales y por lo tanto en diversos minerales, ya sea solos o unidos a otros elementos, así tenemos en la siguiente tabla:<sup>(6)</sup>(3)



Las propiedades cerámicas de un mineral están determinadas por la estructura y los porcentajes de elementos constituyentes.

Las materias primas o minerales usados en la cerámica son  
 varias: <sup>(6,11,15)</sup>Tabla (4)

SILICATOS	
ALUMINOSILICATOS	(4)
METALES	
OTRAS SUBSTANCIAS	

El silicio es un elemento tetravalente forma preferentemente enlaces covalentes, los enlaces del silicio se dirigen, normalmente a los vértices de un tetraedro, en los cuales el átomo de silicio será el centro.<sup>(5,6)</sup>

Al ser un átomo pequeño puede existir rodeado por 4 átomos más, y tener un número de coordinación de 4.

Tiene una gran afinidad con el oxígeno, y al ser este, divalente la molécula teórica más simple, de estos dos elementos es  $O = Si = O$ .<sup>(5,6)</sup>

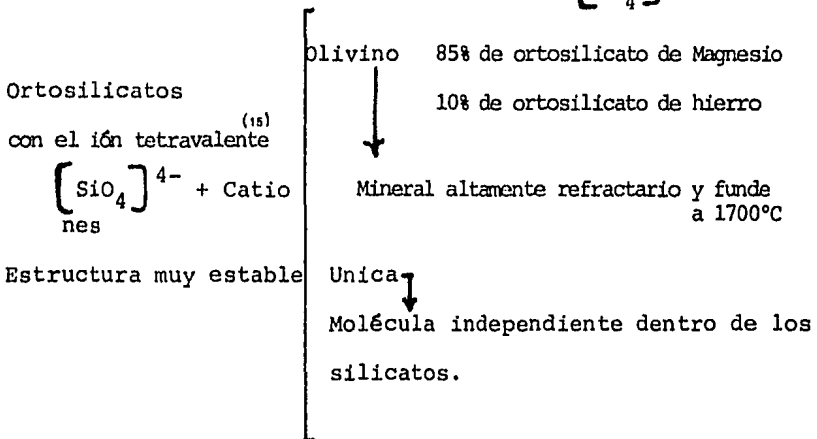
Para que la molécula de silicio tenga la configuración  $O = Si = O$ , sus enlaces tienen que estar separados  $180^\circ$  y ser paralelos.<sup>(5,6,15)</sup> Esto es virtualmente imposible, o sea que el silicio tiende a combinarse con cuatro medios átomos del

oxígeno en lugar de dos átomos enteros, entonces puedan así satisfacer cuatro valencias de oxígeno, las cuales pueden combinarse posteriormente con otros átomos de silicio.

El silicio, como ya vimos es capaz de formar cadenas con el oxígeno, de longitudes indefinidas, y esto es lo que marca la química de los silicatos<sup>(5,15)</sup>.

Así tenemos Si-O-Si-O-Si

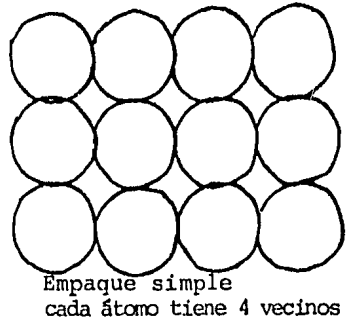
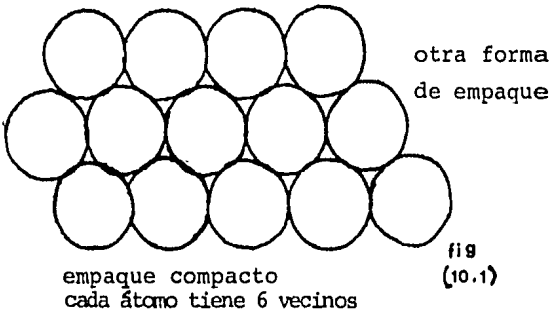
Así la unidad primordial de los silicatos es el tetraedro silicio-oxígeno; éste se puede hallar en los silicatos más sencillos como los ortosilicatos, que son compuestos iónicos cristalinos del ión tetravalente  $[\text{SiO}_4]^{4-}$



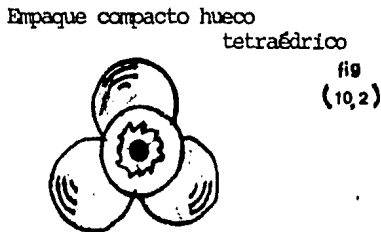
Antes de continuar con silicatos más complicados, cuya unidad básica sigue siendo  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , es importante referirnos un poco a su representación;

El método se basa en suponer que los átomos combinados se encuentran como esferas en relleno apretado<sup>(6)</sup> (Fig 10)

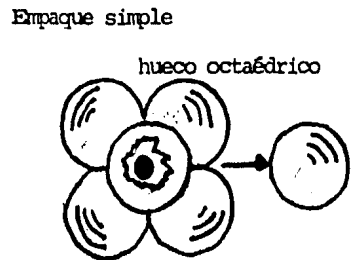
es decir



Estos dos tipos de empaque nos conducen a dos estructuras diferentes al poner encima otra capa de átomo, es decir:



hueco tetraédrico rodeado por 4 átomos



hueco octaédrico rodeado por 6 átomos

Las unidades se empalman fácilmente para formar anillos, cadenas, bandas, láminas y redes tridimensionales. <sup>(5, 8, 15)</sup>

Los átomos de oxígeno que se unen a un solo átomo de silicio soportan una carga negativa sencilla.

Como la carga total es cero, estas cargas negativas de ben compensarse por cationes, formando así los silicatos. De los varios complejos ciclicos posibles solamente se sabe

que existen como iones independientes:

$\left[ \text{Si}_3\text{O}_9 \right]^{6-}$ <sup>(15)</sup>	bentonita	$\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$
	Wollastonita	$\text{CaSiO}_3$
	Catapléila	$\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\left[ \text{Si}_6\text{O}_{18} \right]^{12-}$	Berilio	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$

Siguiendo con grado de complejidad, nos encontramos con los iones de cadena:<sup>(16)</sup>

Piroxenos	enstatita	$\text{Mg SiO}_3$
Cadenas sencillas	diopsido	$\text{Ca Mg (SiO}_3)_2$
retorcidas de	jadeita	$\text{Na Al (SiO}_3)_2$
unidades $\text{SiO}_4$	espodumeno	$\text{Li Al (SiO}_3)_2$
donde la composición		
$(\text{SiO}_3)_n$		

Anfiboles<sup>(16)</sup>  
 codenas dobles  
 composición  $\text{Si}_4\text{O}_{11}\text{n}$   
 Compartiendo 3 de los 4  
 átomos de oxígeno de la  
 unidad  $\text{SiO}_4$  con otras  
 unidades y puede formar  
 láminas de silicio oxígeno

- 1) Contiene anillos de seis silicios de fundamental importancia en micas y minerales de arcilla.
- 2) Anillos alternados de 4 y 8 silicios. Se halla en el mineral apofilita.

En la sílice pura la red tridimensional  $\text{SiO}_2\text{n}$  se halla ,  
 (los feldspatos y las zeolitas).

Como ya vimos los átomos de oxígeno se unen entre sí a través de los átomos de silicio, y adquieren posiciones que dejan espacios de varios tamaños, estos están en contraste con los óxidos iónicos<sup>(5,6,7,8)</sup>. Los diversos silicatos metálicos se forman compensando la carga negativa del esqueleto de sílice con iones metálicas cargadas +; y se alojan en los huecos de la red.

Esta red tridimensional puede disponerse de tal modo que no tenga carga sobrante, (excepto al borde de un cristal) y es el caso de la sílice pura. En éste caso la disposición actual de los tetraedros  $\text{SiO}_4$  tiene tres posibilidades.<sup>(5,6,7,8)</sup>

①

②

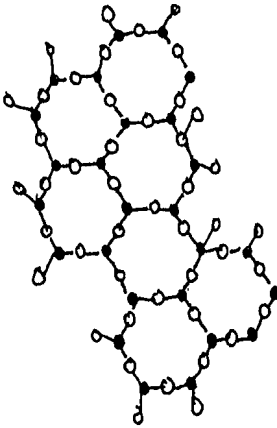
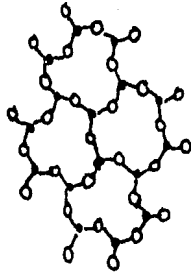
③

CUARZO, TRIDIMITA, CRISTOBALITA.

Donde el ángulo Si-o-Si puede variar, dando las formas de alta y baja temperatura de cada variedad isomorfa.

Estas variaciones llevan consigo ruptura y reconstrucción del enlace Si-O.<sup>(5)</sup>

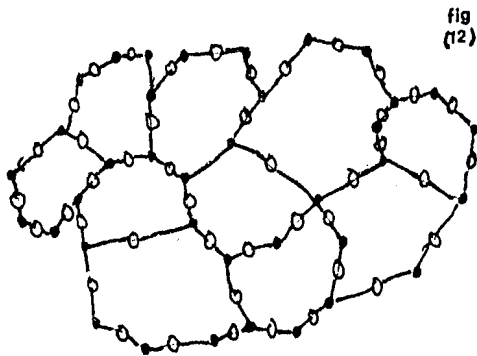
Cambios entre forma  $\alpha$  y  $\beta$  por acción de temperatura.<sup>(11)</sup> fig

 $(\alpha)$ fig  
(11) $(\beta)$

La estructura ordenada de un silicato cristalino continúa hasta el borde de un cristal. <sup>(16)</sup>

El punto de fusión de un silicato es difícil de definir, es por esta razón que se utilizan los llamados conos pirométricos, equivalentes a las temperaturas a las cuales alcanza cierta viscosidad el silicato, debido a la naturaleza insaturada de las unidades básicas  $\text{SiO}_4$  en el fundido, se rompen y forman enlaces constantemente. Cuando se enfría se hace cada vez más viscoso de tal modo que las unidades tienen dificultad para agruparse en una red cristalina ordenada y entonces se unen al azar formando el vidrio <sup>(5,8,18)</sup> (Fig12)

### Esquemas





Es importante para el estudio de los materiales cerámicos nombrar a estos dos siguientes elementos, pues forman parte insustituible de las arcillas.<sup>(14)</sup>

#### ALUMINIO

El aluminio, así como el Si puede formar 4 enlaces covalentes, él puede formar 3, aunque sólo con dificultad puede llegar a ser un ión trivalente cargado positivamente.

Su volúmen es tal que aunque el átomo de aluminio debe estar rodeado por seis átomos de oxígeno, puede alojarse en el hueco dejado en el centro de una agrupación tetraédrica de oxígeno.<sup>(4,8,15,22,21)</sup>

El mineral gibbsita  $(Al(OH)_3)$  tiene una estructura laminar que aparece nuevamente en varios de los minerales de las arcillas

#### MAGNESIO

El magnesio es divalente y de mayor tamaño que el aluminio con una coordinación octaédrica (rodeado por 6 átomos de oxígeno).

La burcita  $Mg(OH)_2$ , tiene una estructura laminar, tales estructuras laminares aparecen combinadas con sílice en un cierto número de minerales de importancia cerámica, que ya se verá más tarde.<sup>(4,8,15,22,21)</sup>

Las estructuras microscópicas de tetraedros  $\text{SiO}_4^{4-}$  y octaedros  $\text{AlO}_6^{9-}$  y  $\text{MgO}_6^{10-}$  combinadas adecuadamente pueden considerarse también como átomos de oxígeno dispuestos de tal forma que los huecos entre ellos estén rodeados tetraédrica o octaédricamente. Dichos huecos se llenan con átomos pequeños en los huecos menores y los de gran tamaño en los huecos mayores hasta que la carga total se anula.<sup>(15)</sup>

Por ejemplo en una red de oxígeno 12- pueden inducirse  $4 \text{Al}^{3+}$  ó  $6 \text{Si}^{4+}$ .

Se obtiene una estructura cristalina cuando los cationes están situados en posiciones repetidas con regularidad. Si tomamos en cuenta este concepto un átomo puede ser sustituido por otro de igual tamaño. El ión sustituyente puede ser o no de la misma valencia. Si no lo es se produce un ajuste ya sea con adición de sodio, o pérdidas de hidrógeno.

De esta manera podemos sustituir un átomo de aluminio por uno de silicio en un hueco tetraédrico.<sup>(15)</sup>

Como el aluminio es trivalente y el silicio tetravalente se podrá ajustar la carga con un ión monovalente como sodio o potasio el cual se alojará en los huecos de mayor tamaño.<sup>(15)</sup>

#### MATERIAS PRIMAS PLÁSTICAS.

Las materias primas plásticas, son aquellas conocidas con el nombre de arcillas, que son rocas secundarias, se han formado por el envejecimiento de ciertas otras rocas.<sup>(8,15,22)</sup>

También es importante decir que las arcillas son mezclas

de varios minerales.

Se conoce que las rocas madres de las cuales surgen las arcillas fueron los granitos, gneiss, feldspatos, pegmatitas y otros.<sup>(42, 8, 15)</sup>

Se cree que el envejecimiento de estas rocas se debió a la acción del agua, el viento, glaciares, movimientos terrestres en colaboración con reacciones químicas del agua, dióxido de carbono, ácidos húmicos y gases de azufre y fluoruros sin olvidar la acción de altas temperaturas.

Si las rocas originales se han quedado en su lugar de origen se llamaran arcillas residuales.<sup>(42, 8, 15)</sup>

Pero la gran mayoría han sido transportados a distintos lugares durante el envejecimiento, coadyuvando a este proceso la mezcla de otros productos de envejecimiento encontrados en el camino.

Los depósitos formados a partir de aguas se disponen siempre en forma estratificada. Los depósitos transportados por el viento se conocen como << lo es >> no están estratificados y tienen una estructura mucho más porosa y desmenuzada.<sup>(42, 8, 15)</sup>

Como ya dijimos las rocas básicas a partir de las cuales se han formado las arcillas son aluminio silicatos complejos, que sufren una hidratación durante el envejecimiento, los iones alcalinos y alcalinotérreos forman sales solubles, y son lixiviados, el resto se compone de aluminio silicatos hidratados de composición y estructura variable, y de sílice libre. Este residuo es, por lo tanto más refractario que la roca ígnea original.<sup>(42, 8, 15)</sup> También permanece en el residuo



Después de analizar todo esto nos damos cuenta que las sustancias arcillosas, son en general aluminio silicatos hidratados y tienen como cualidad principal la finura de sus partículas, la cual es característica primordial de la plasticidad.

Así las arcillas se pueden dividir en: <sup>(15)</sup>

Su estructura básico se compone de átomos de grupo oxígeno dispuestos en forma que da lugar a capas alternadas de huecos tetraédricos y octaédricos. Cuando estas capas se llenan con silicio en los huecos tetraédricos y el aluminio en 2 tercios de los octaédricos tenemos el mineral abundante Coalinita y los minerales dickita y nacrita. Que son arcillas puras, con un color blanco exagerado. <sup>(15)</sup>

Cuando los átomos de silicio reemplazan a los de aluminio en los espacios octaédricos (con eliminación de hidrógeno para mantener la carga correcta, se obtiene una serie continua con la anauxita  $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ , como su último miembro

Todos estos cristales son placas finas hexagonales. Estas placas tienden a agruparse unas sobre otras.<sup>(16)</sup>

grupo	Montmorillonita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Aq}$ ó
Montmorillonita	(Mg Ca)	$0 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
	Beidellita (Mg, Ca)	$0 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , o
		$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2, n \text{H}_2\text{O}$
	Saponita	$2\text{Mg O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
	Nontronita	$(\text{Al.Fe})\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Sanconita	$2\text{ZnO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

En estos minerales existen dos capas de huecos tetraédricos por cada una de huecos octaédricos. Estos minerales tienen la propiedad común de absorber grandes cantidades de agua entre capas adyacentes.<sup>(6,15)</sup> La red de oxígeno permite que sus espacios puedan llenarse por diferentes átomos.

Los espacios octaédricos pueden tener aluminio, magnesio, iones férricos, o zinc y los tetraédricos pueden tener silicio o aluminio.<sup>(5,15)</sup>

Existen también espacios mayores que pueden cationes alcalinos.

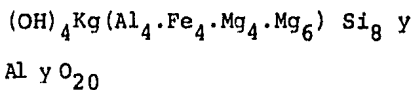
Las cargas suelen estar descompensadas y se puede absorber una cantidad de cationes, que se pueden intercambiar fácilmente.<sup>(6,5,15)</sup>

Se asemejan a las micas y tienen cationes que conservan la neutralidad de la carga.

grupo<sup>(16)</sup> illita Estos cationes se pueden cambiar. Al contrario de las montorillanitas, el agua no penetra en la red, si no que las capas contiguas se mantienen unidas por iones potasio.

o hidromica

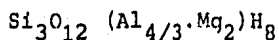
Sus fórmulas generales



Donde varía de 1 a 1,5

Entre otras están la.

Antapulqita  $(\text{OH}_2)_4 (\text{OH})_4 \text{Mg}_5 \text{Si}_8 \text{O}_{20} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
algunos Mg reemplazados por Al.



- Otros compuestos importantes de las arcillas <sup>1151</sup> Impor-
- 1) Compuestos de hierro que constituyen las coloraciones de las arcillas
  - 2) Calcita  $\text{CaCO}_3$
  - 3) Aragonito  $\text{CaCO}_3$
  - 4) Dolomita  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
  - 5) Yeso  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
  - 6) Rutilo  $\text{TiO}_2$
  - 7) Turmalina (borosilicato de aluminio complejo)
  - 8) Glauconita (silicato de hierro y potasio hidratado)
  - 9) Hornablenda (silicato de calcio y magnesio, que contiene hierro, magnesio, sodio y potasio.
- Etc.

Después de haber hecho un breve resumen de los diversos componentes de una arcilla, veremos cuáles y cómo son éstas arcillas, habiendo mencionado antes que pueden tener mezclas de componentes diferentes para su formación.

CAOLIN del chino Kao-ling <sup>(15,5,6,49,42)</sup> cima alta.

Son arcillas de caolinización blanca generalmente de baja plasticidad y alta refractariedad, después de lavados, su estructura se puede comparar a la de la caolinita. El caolin viene del feldespato.



Se utiliza en la industria de la cerámica destinada a la alfarería de calcinación blanca, y a refractarios.

(18,40,42)  
ARCILLAS GRASAS. (BALL-CLAY)

Son arcillas refractarias plásticas sedimentarias de colores oscuros en estado de calcinación, debido a impurezas orgánicas, pero son blancas tras la calcinación con tal de que no se vitrifique por completo. Tienen una gran proporción de coalinita en su composición y también montmorillonita adherido en los bordes de la caolinita.

Las arcillas grasas se utilizan en loza, porcelana, y se adhiere a otras arcillas para hacer la pasta más plástica y moldeable.  
(40,42)

#### ARCILLAS DE GRES

Son refractarias, o semirefractarias pero contienen suficiente fundente, para cocerse hasta una pasta densa a temperaturas relativamente bajas 1100°C.

Son comparativamente plásticas sin sufrir demasiada contracción al aire y al fuego. Las arcillas de gres comprenden aquellas arcillas que se asemejan a las arcillas grasas en todos los aspectos excepto que no dan un producto blanco por calcinación.  
(40,42,15)

#### ARCILLAS REFRACTARIAS

Se le da el nombre de arcillas refractarias a las que han sido encontradas en yacimientos de hulla sin prestar

atención en su fusibilidad o comportamiento en la cochura.

En realidad el interés de estas arcillas es su poder refractario real o sea, la resistencia a la temperatura, así tenemos:<sup>(40,42,15)</sup>

- 1) Arcillas refractarias plásticas.
- 2) Arcillas refractarias semipedernal.

Son análogas a las arcillas refractarias plásticas pero desarrollan plasticidad, solamente después de trabajadas y son algo más refractarias.

- 3) Arcillas refractarias de pedernal.

Estas arcillas son duras y se rompen con fractura concoidal son auténticas refractarias.

- 4) Arcillas refractarias de pedernal modulares.

Los yacimientos de estas arcillas son escasos. Se trata de arcillas de pedernal que contienen módulos de gibbinita de otros óxidos de aluminio hidratados, y son por lo tanto las más altas en refractariedad.

Se puede decir que las arcillas refractarias están compuestas de un mineral del grupo de la caolinita, la livesita, un componente mineral secundario de las arcillas laillita y el principal componente no arcilloso; el cuarzo.

También se puede incluir la arcilla hidratada, llamada mica  $O, 3K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 4, 5H_2O$ .

#### ARCILLAS RICAS EN ALUMINA

Los minerales de alumina hidratada diásporo y gibbsita aparecen con frecuencia junto con la caolinita y pueden emplear

se para la industria de refractarios.

Las mezclas que contienen diásporo >> arcillas de diásporo >> se prefieren a las de gibbsita porque las primeras tienen propiedades de contracción más favorables.

Estos tienen más de un 60% de alúmina. <sup>(40,42,15)</sup> Las mezclas que contienen gibbsita se denominan bauxitas, arcilla baux-

tica, cuando la proporción de gibbsita es menor del 50% y << bauxita arcillosa >> si dicha proporción excede del 50%.

#### BENTONITA

Se deriva de cenizas volcánicas.

El principal componente de esta arcilla es la montmorillonita. Esta hace que la arcilla acumule agua con facilidad y se hinche hasta 4 o 5 veces su volumen en seco.

Es extremadamente plástica tiene un bajo punto de fusión <sup>(40,42,15)</sup> y da un producto coloreado. Se usa como plastificante.

#### LOEES

Se denomina también tierra de ladrillos, tierra de cuevas, gumbo o morena, al contrario de otras arcillas es una roca rudimentaria acarreada por el viento.

Se presenta como una roca amarillenta suelta o fragmentada, que se desmorona fácilmente cuando esta seca. Las partículas son uniformemente pequeñas y pueden contener cuarzo, feldespato, minerales de hierro y carbonato de calcio, este último mantiene unida la masa porosa. <sup>(40,42,15)</sup>

OTROS MATERIALES IMPORTANTES EN LA  
INDUSTRIA DE LA CERAMICA

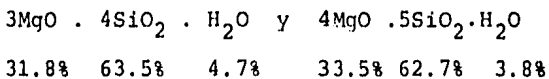
Existen otros materiales cerámicos, que intervienen en la industria de la cerámica que son tan importantes como las arcillas. Se pueden dividir en:

1. Materias primas plásticas no arcillosas.
2. Materias primas no plásticas.
3. Materias primas refractarias especiales.
4. Opacificadores.
5. Agentes colorantes (se verá extensamente más adelante).<sup>(40,42,18)</sup>

1. Los silicatos de magnesio hidratados, talcos y y el silicato de aluminio pirofilita tienen estructuras afines a las arcillas, sin pertenecer a éstas, pero con un grado de plasticidad.<sup>(40,42,18)</sup>

Sus estructuras son laminares, conduciendo a la exfoliación de hojas, y pueden ser moldeadas por presión en estado húmedo, particularmente si están finamente molidas; la inclusión de estas sustancias en una pasta cerámica refleja tanto la plasticidad de la arcilla, como lo hace la adición de un ingrediente verdaderamente plástico.<sup>(18)</sup>

Tenemos dentro de estos materiales, el talco y la estealita que son formas diferentes de silicato de magnesio hidratado el cual tiene una composición que varía entre los límites de:



asociada con impurezas que introducen alumina, hierro, cal, álcalis y más agua.

#### LA PIROFILITA

Esta se confunde frecuentemente con el talco, debido a la notable semejanza de sus propiedades físicas, pero es un silicato de aluminio hidratado  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$  y por ende más afin químicamente a los minerales de arcillas.

Su estructura es similar a la estructura ideal de la montmorillonita, es perfectamente cristalina y no absorbe ni iones ni agua. <sup>(40, 41, 15)</sup>

#### 2. Materias primas no plásticas.

Existen numerosas materias primas no plásticas y numerosas secundarias, utilizadas en la industria cerámica. Estas utilizadas en las pastas cerámicas reducen la plasticidad y con ello el tiempo de secado y la contracción durante el mismo, aumentan la resistencia en fresco, y algunas veces también la resistencia tras la cocción, modificando el intervalo y la temperatura de envejecimiento, y las propiedades del producto cocido. <sup>(40 42 15)</sup>

Los tres materiales más importantes son, sílice, feldespato y cenizas de huesos, pero también existen numerosos materiales no plásticos que cuando se mezclan con un plástico constituyen el componente principal de ciertos cuerpos cerámicos. <sup>(40, 41, 15, 5)</sup>

## SILICE

Vista en pigmento y al principio de este capítulo.

## CUARZO

Los cristales de cuarzo aparecen en las rocas primarias granito y gneiss, a veces por si mismo como filones individuales y frecuentemente como granos esparcidos entre otros minerales.

El cuarzo es apenas afectado por la intemperie y las vetas pueden permanecer intactas, el cuarzo incluido en una roca que se envejece y se desintegra, llega a ser arrastrado con ella. En este caso puede, o bien depositarse separadamente, o permanecer entre mezclada con el producto de envejecimiento, tal como se encuentra en el caolín puro.<sup>40 42 15</sup>

## ARENA

El cuarzo sedimentario constituye las areniscas cuarcitas << ganisters >> arenas, etc.

La forma de los granos de arena en la arena libre, o en las rocas de arenisca y cuarcitos 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, mica, etc. y su utilidad depende de las impurezas introducidas.<sup>(40,42,15)</sup>

## DIATOMITA

La sílice amorfa es el constituyente químico principal de la tierra de diatomeas llamada también sílice diatomeácea diatomita y kieselguhr, la cual esta formada por esqueletos de diatomeas.

El material tiene una alta porosidad lo que da una conductividad térmica baja.

Se utiliza para pastas de aislamiento especiales. <sup>(40,42,15)</sup>

## 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, y alcalino térreos. 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. <sup>(42,15)</sup>

Los feldespatos naturales son usualmente una mezcla de proporciones variables de los silicatos de aluminio, sodio, potasio, calcio, litio y ocasionalmente bario y cerio. Una pequeña cantidad de rubidio se asocia a veces con el potasio en estas rocas cristalinas primarias. <sup>(42,15)</sup>

Todos los feldespatos tienen una red estructural tridimensional silicio aluminio-oxígeno con la excepción del espodumeno que tiene el ión en cadena  $(\text{SiO}_3)_n$ . <sup>(42,15)</sup>

La relación de óxido básico, de alumina, a sílice tiende a ser de 1:1:6 para los metales alcalinos y de 1:1:2 para los alcalinoterreos.

Para la cerámica los espátos potásicos son los más importantes, los espátos sódicos, de menor punto de fusión, hallan mayor empleo en los vidriados y los espátos de litio están actualmente adquiriendo importancia considerable debido a su mayor acción fundente.<sup>(42,15)</sup>



1) La ambligonita (Li, Na) Al (PO<sub>4</sub>)F  
 cuya fórmula cerámica es: 2LiF Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
 Su sistema cristalino es triclínico: 17.5% 34.46% 58.00%

2) La trifilita con Fe, Li (Mn, Fe) (PO) con fórmula cerámica  
 (Mn, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Li<sub>2</sub>O.

3) Petalita (Li, Na) Al (Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) con fórmula cerámica (Li(Na)<sub>2</sub>  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8SiO<sub>2</sub>. 4.88%  
 16.65% 78.47%

Con sistema cristalino monoclínico<sup>(15)</sup>

#### COMPUESTOS DE SODIO

Los compuestos de sodio son silicatos con este elemento, de los cuales tenemos la albita, plagioclasa, oligoclasa, labradorita y criolita.

La criolita se usa como fundente en vidriados exentos de plomo y de boro, en especial vidriados para crisoles, y como fundente auxiliar en ciertas pastas de alfarería. Debe fritarse a fin de evitar una excesiva formación de ampollas por las flamas volátiles producidas en las reacciones.

Tiene una fórmula química de 3Na F.AlFe<sub>3</sub><sup>15</sup>.

Compuestos de potasio.

El K<sub>2</sub>O óxido de potasio, no se emplea como tal pero es la forma de expresar el contenido de potasio de materias pri-

Es importante enlistar la existencia de otras materias primas no plásticas también usadas pero en menor grado. <sup>(42, 18)</sup>

Así tenemos:

- |                              |                      |
|------------------------------|----------------------|
| 1. Piedra de Carnawall       | 9. Topacio.          |
| 2. Sienita nefelina.         | 10 Dumostierita.     |
| 3. Pomez o ceniza volcánica. | 11. Mulita Sintética |
| 4. Perlita.                  | 12. Magnesita, etc.  |
| 5. Cenizas de huesos.        |                      |
| 6. Sillimanita.              |                      |
| 7. Kianita                   |                      |
| 8. Andalusita.               |                      |

Dentro de las materias primas no plásticas tenemos a los fundentes que son materiales reactivos de bajo punto de fusión que facilitan la maduración de pastas y vidriados cerámicos a temperaturas inferiores. Son compuestos de metales alcalinos, litio, sodio, potasio, magnesio, y los alcalino-terreos, calcio, estrancio, y bario, boro, zinc, plomo y bismuto. <sup>(15)</sup>

LITIO.

Los minerales de litio se utilizan para bajar la temperatura de vitrificación y reducir la porosidad final de porcelanas duras, especialmente porcelana eléctrica y resistente a los ácidos. <sup>(15)</sup>

Tenemos entre estos minerales:

- 1) La ambligonita (Li, Na) Al (PO<sub>4</sub>)F  
 cuya fórmula cerámica es: 2LiF Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
 Su sistema cristalino es triclinico: 17.5% 34.46% 58.00%
- 2) La trifilita con Fe, Li(Mn, Fe) (PO) con fórmula cerámica  
 (Mn, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Li<sub>2</sub>O.
- 3) Petalita (Li, Na) Al (Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) con fórmula cerámica (Li(Na)<sub>2</sub>  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8SiO<sub>2</sub>. 4.88%  
 16.65% 78.47%
- Con sistema cristalino monoclinico <sup>(15)</sup>

#### COMPUESTOS DE SODIO

Los compuestos de sodio son silicatos con este elemento, de los cuales tenemos la albita, plagioclasa, oligoclasa, labradorita y criolita.

La criolita se usa como fundente en vidriados exentos de plomo y de boro, en especial vidriados para crisoles, y como fundente auxiliar en ciertas pastas de alfarería. Debe fritarse a fin de evitar una excesiva formación de ampollas por las flamas volátiles producidas en las reacciones.

Tiene una fórmula química de 3Na F.Al<sup>15</sup>Fe<sub>3</sub>.

Compuestos de potasio.

El K<sub>2</sub>O óxido de potasio, no se emplea como tal pero es la forma de expresar el contenido de potasio de materias pri-

mas, pastas y vidriados. La inclusión de potasio produce un vidriado más resistente que la del sodio.

El  $K_2CO_3$  carbonato potásico se utiliza como fundente en vidriados, ejerce también un acusado efecto sobre ciertos agentes colorantes.<sup>(15)</sup>

#### Compuestos de Magnesio.

La magnesia  $MgO$  por sí misma es muy refractaria forma Eutécticos, y compuestos de bajo punto de fusión y puede emplearse como fundente. Esto se hace más frecuentemente en pastas que en vidriados tenemos entre otras:<sup>(15)</sup>

Talco	$3Mg$	$.4SiO_2 \cdot H_2O$	a	$4MgO \cdot 5SiO_2 \cdot H_2O$
	31.8%	63.5%	4.7%	33.5% 62.7% 3.8%

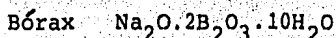
Dolomita	$CaO$	$MgO$	$(CO_2)_2$
	30.41%	21.87%	47.72%

#### Compuestos de calcio.

Los feldespatos de calcio anorita y oligoclasa, el carbonato de calizas, creta, el óxido de cal, y el silicato wollostonita, pueden también servir de fundentes y se resumen en la tabla de feldespatos.

También tenemos compuestos fundentes de estroncio, bario, fluor, boro, Zinc, plomo, de los cuales como fundente el boro es importantísimo. Los compuestos de boro o sea el borax y otros boratos se utilizan como fundentes en vidriados.<sup>(15)</sup> El boro desempeña también una importante función estructural en el vidriado afín a la del silicio y contraria a la función

de ruptura de enlaces de los álcalis y alcalinotérreos.



#### MATERIALES REFRACTARIOS ESPECIALES

Entre estas tenemos al zirconio  $\text{ZrSiO}_4$ , se encuentra en las rocas ígneas ácidas. Se disocia en óxido de zirconio y sílice entre 1500 y 1800°. La Zirconia se emplea para refractarios, en porcelanas eléctricas y químicas, para evitar agrietamiento, y se utiliza para estabilizar colores.

<sup>(42,40)</sup>  
Carburo de silicio.

El carburo de silicio  $\text{SiC}$ , es un material sintético producido en hornos de resistencia eléctrica a partir de mezclas de arena pura coque de petróleo serrín y sal. Cuando se calienta a temperaturas de 2500°C.

Carburo de silicio.

El carburo de silicio se incorpora a pastas abrasivas y refractarias y como componente principal de calentadores de resistencias eléctricas. Es muy resistente al choque térmico y lo hace esencial para piezas de hornos.  
<sup>(42,40)</sup>

#### OPACIFICADORES

Los vidriados normales son transparentes y ofrecen un medio homogéneo a los rayos de luz que pueden reflejarse en la

superficie o refractarse al entrar y salir de ella.

En los vidriados opacos el medio no es homogéneo, existiendo en la matriz vítrea partículas suspendidas cada una de las cuales refleja, refracta y difracta la luz.

El índice de refracción de las partículas suspendidas debe ser diferente del de la fase vítrea, y son las partículas de forma irregular las más eficaces. Las partículas pueden ser.<sup>(45, 43, 37, 15)</sup>

- 1) Una materia prima finamente dividida que no ha reaccionado y no se ha disuelto.
- 2) Un componente formado en las reacciones que es inmisible con el resto del vidrio.
- 3) Material cristalino formado durante el enfriamiento.
- 4) Burbujas de gas minúsculas (no es aplicable pues hace al vidriado frágil.<sup>(45, 43, 37, 15)</sup>)

Es importante tomar en cuenta la naturaleza del vidriado para seleccionar el opacificador.

Daremos a continuación algunas opacificadores y sus características.

Oxido de antimonio $Sb_2O_3$	652°C	Solamente permanece blanco en vidriados sin plomo. Venenoso a no ser que se oxide.
Oxido de arsénico $As_2O_3$	193°C	Buen opacificador a las temperaturas de 1000 a 1100°C solamente. Venenoso.

Oxido estánico  $\text{SnO}_2$  1127°C Opacificador por excelencia  
a todas las temperaturas.

Oxido de titanio  $\text{TiO}_2$  1640°C Tiende a producir color si se  
enfria lentamente. Excelente  
en ciertas condiciones. <sup>(45,43,37,15)</sup>

PROPIEADES IMPORTANTES DE LAS  
ARCILLAS PARA LA CERAMICA

Plasticidad.

Una arcilla puede absorber agua, y con una cantidad dada, llegar a un estado en que por aplicación de presión puede deformarse sin ruptura y conservar la nueva forma al desaparecer la presión.<sup>(24,22,15)</sup>

La plasticidad está íntimamente relacionada a la estructura laminar de los componentes arcillosos, que permita la adsorción del agua y la movilidad de una capa sobre otra para darle la forma deseada.<sup>(24,22,15,42)</sup>

Si a continuación se somete a secado, la capacidad de deformación se pierde y gradualmente la arcilla se vuelve relativamente dura y frágil.

La plasticidad esta inherentemente ligada con las relaciones fisicoquímicas entre partículas coloidales de arcilla y agua, y de aquellas entre sí por lo tanto, se ve afectado por 4 factores:<sup>(24,22,15,42)</sup>

- 1) Composición mineralógica.
- 2) Tamaño de partícula y distribución de tamaño.
- 3) Capacidad de cambio de catión.
- 4) Tensión superficial de agua.

Baja → dickita < silex < illita < nontronita < hectorita < caolinita < montmorillanita a alta.

Los minerales de alta capacidad de cambio de catión poseen elevada plasticidad.<sup>(15)</sup>

Límite de elasticidad creciente, Li, Na, Ca, Ba, Mg, Al,



K, Fe,  $\text{NH}_4$ , H.

En términos más generales los cationes pequeños de alta carga hacen que el coloide de arcilla retenga agua sobre su superficie más fuertemente y en mayor cantidad.<sup>(15)</sup>

El agua forma una película alrededor de los granos individuales, los cuales se absorben entonces para formar una sola pieza plástica. La fuerza requerida para romper la pieza depende de la fuerza de enlace del agua a la superficie de la arcilla. También se sabe que el pH ejerce una marcada influencia en la plasticidad. Muchas arcillas naturales rojas para ladrillos, arcillas grasas, y otras arcillas plásticas presentan acidez, es su  $\text{pH} < 7.0$  y muchos caolines de alfarería presentan alcalinidad  $\text{pH} > 7.0$ .

La explicación del pH a la plasticidad es la siguiente:

Cuando se absorben iones opuestos alcalinos, la envoltura del agua está mantenida con menor fuerza que cuando están presentan  $\text{H}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  y estas arcillas son más deformables pero se rompen más fácilmente. Se requiere de más agua para producir una masa plástica de la misma resistencia con una arcilla-H o una arcilla-Ca que con una arcilla-Na, pero la pasta cruda es más resistente y menos propensa a perder su forma.<sup>(15, 42, 24)</sup>

Se ve que el ión H está en el extremo de cada serie o cerca del mismo se sabe también que el ión es el floculante más poderoso, mientras que el ión hidróxido es un desfloculante potente.<sup>(15)</sup>

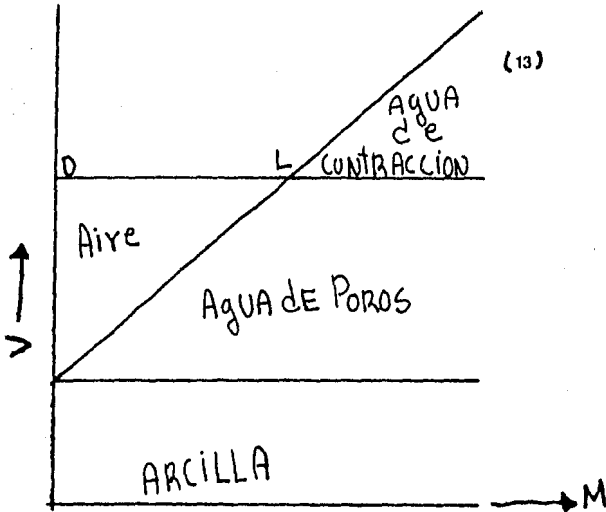
Por adición de carbonato sódico a las arcillas ácidas y de ácido acético a las alcalinas, su pH puede ajustarse a un valor óptimo en el que la moldeabilidad es máxima.

El valor máximo de pH para las arcillas ácidas es de 6-8.5 y en las arcillas alcalinas esta comprendido entre 7.3 y 10.5.

Secado.

Al aire, la arcilla húmeda cede agua gradualmente al principio con velocidad constante y posteriormente con velocidad decreciente, hasta no contener agua libre. Con velocidad constante la pieza sufre una contracción en toda ella. Después la pieza parece superficialmente seca, experimentándose un secado interno, el cual tiene poca o ninguna contracción.<sup>(24,42,15)</sup>

La explicación generalmente aceptada es que mientras que se esta evaporando el agua que realmente separa las partículas se produce una contracción hasta que éstas están en contacto. Después de ello se pierde el agua de los poros y ya no se produce contracción.<sup>(24,42,15)</sup> fig 13

Figura. <sup>(15)</sup>

- V Volúmen total de la pieza que contiene 100 gr. de arcilla seca.
- M Contenido de humedad % (g o  $\text{cm}^3$  de agua 100gr. de arcilla seca.

Cuanto más agua ha absorbido una arcilla tanto mayor es la contracción, de tal modo que la plasticidad elevada es neutralizada por el peligro de rotura debido a una contracción irregular. <sup>(15)</sup>

La cochura en las arcillas.

Por un calentamiento progresivo de la arcilla seca se desprende más agua, y poco a poco se forma una pieza dura y porosa. Después de esto se produce la vitrificación que conduce a una pieza densa, fenómeno que eventualmente va seguido por reblandecimiento y fusión.

La serie completa de las reacciones está regida por la composición mineralógica química y granulométrica de la ar-

cilla y es diferente, por lo tanto, para cada tipo de estas.

Debido a los cambios químicos que se producen durante la cocción se registran cambios considerables de volumen de las arcillas.

Estos cambios también consisten en expansiones y contracciones rápidas e irregulares, y están asociadas a los rápidos cambios químicos que se evidencian también como reacciones exotérmicas o endotérmicas en el análisis térmico diferencial.

En general una pieza de arcilla cocida es más pequeña que una cruda.<sup>(24, 15, 42)</sup>

La acción de temperatura sobre las arcillas se verá más extensamente adelante.

### 3.3 LA ACCION DEL CALOR EN LA CERAMICA.

Sin calor no hay cerámica.

Ya mencionamos que cuando una arcilla es expuesta al calor sufre una contracción y un endurecimiento.<sup>(15)</sup>

Una investigación profunda demuestra que los materiales de punto de partida y los ya cocidos no son iguales, es decir han sufrido cambios profundos tanto en la forma, como en el tamaño, estructura y composición.<sup>(15,30)</sup>

Tenemos también que los óxidos puros o mezclas que no contienen ningún componente flexible, sufren cambios considerables, al ser calculados a temperaturas muy inferiores a sus puntos de fusión.

Así tenemos varios cambios y reacciones del estado sólido.

- 1) Cambios que no alteran la composición química.
- 2) Cambios que alteran la composición química de las fases individuales.<sup>(15,30)</sup>

Los cambios que no alteran la composición química tenemos como ejemplo las inversiones altas y bajas de la sílice

Los tres tipos de polimorfos de la sílice tienen los tres una forma de baja temperatura y otro de alta, siendo cuarzo  $\alpha$  y  $\beta$ , tridimita  $\alpha$  y  $\beta$  y cristobalita  $\alpha$  y  $\beta$ .<sup>(15,30)</sup>

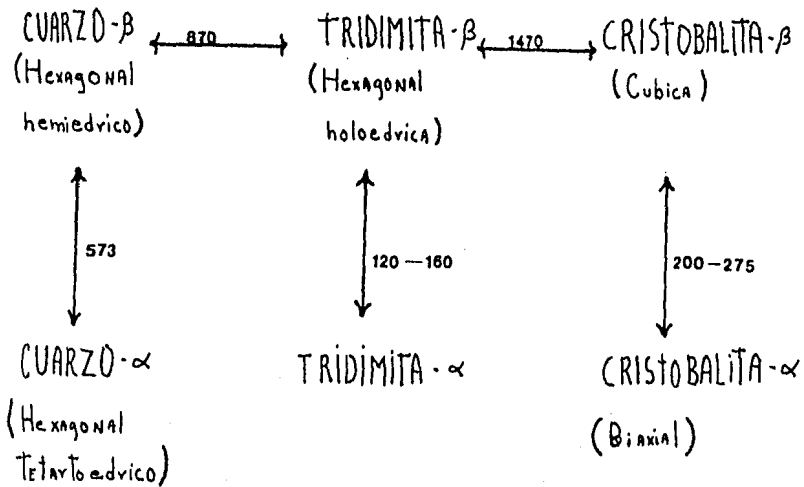
Dos transformaciones de una a otra son reversibles lo cual indica que no es un cambio radical y no lleva a cabo roturas de enlaces ni redistribución de átomos, sino simplemente

te cambios de ángulos del enlace y un ligero ajuste de distancias interatómicas. En estas rápidas transformaciones suele existir un cambio de volumen, el cual puede ocasionar ciertas roturas en las piezas.<sup>(18, 20, 21)</sup>

También existen transformaciones más lentas de un polimorfo en otro, seguimos tomando el ejemplo del sílice. Existen como ya vimos 3 formas de sílice: cuarzo, tridimita y cristobalita, estables estos, sólo en un intervalo de temperatura dado, si la temperatura excede de este intervalo, frecuentemente sigue existiendo la forma primitiva.

Los cambios de estos estados estables se representan como sigue (Fig 14)<sup>(22)</sup>

(14) fig



La razón para que ciertas formas existan a temperaturas a las cuales no son estables, radica en que la transformación es complicada: deben romperse enlaces químicos y reagruparse en átomos.<sup>(6,15,30)</sup>

Tales cambios no se producen fácilmente y cuando lo hacen son lentos, iniciándose en la superficie del cristal y propagándose gradualmente hacia su centro.

Los cambios en volumen no son tan bruscos y no producen roturas en las piezas.

En el caso de la alúmina aunque la forma  $\beta$  activa se convierte muy fácilmente entre 1500 y 1200°C en la forma  $\alpha$ , la transformación no se invierte por enfriamiento.

Ciertos silicatos sufren también inversiones rápidas alta-baja, algunos sistemas son:<sup>(6,15,30)</sup>

Temperatura de inversión.

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	936°C
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	678°C
$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	707°C
$\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$	594°C
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	592°C

Ciertos silicatos sufren inversiones lentas

$\text{CaSiO}_3$	a	1125°C
Wollostonita		
$\text{MgSiO}_3$	a	1190°C
ortoenstatita-dínoenstatita		
$\text{NaAlSiO}_4$	a	1254°C
Nefelina carnezita		

Dentro de los fenómenos implicados en las cerámicas por acción de la temperatura, tenemos la sinterización, esta, es la reacción entre partículas sólidas individuales de una sustancia para dar un producto duro, menos poroso y de tamaño algo menor. La sinterización se lleva a cabo por el calor, pero tiene lugar a una temperatura por debajo del punto de fusión.<sup>(15,30)</sup>

Una investigación de las reacciones de sinterización en una pasta, demuestra que el gran número de pequeños cristales de la pasta cruda es reemplazado gradualmente por grandes cristales entrelazados en el producto.<sup>(15,30)</sup>

Parece ser que los cristalitos adyacentes pueden reaccionar entre si hasta llegar a convertirse en un cristal único. Pero como el proceso se presenta en varios puntos, se producen algunos contactos en los cuales las orientaciones relativas no son adecuadas para que los cristales ahora adyacentes puedan convertirse en un cristal único.

Por lo tanto el producto no es un cristal único.<sup>(15,30)</sup>

El porqué de la sinterización radica en la estructura básica de los cristales.<sup>(15,30)</sup>

Como ya hemos visto, en cada una de las estructuras cristalinas, cada átomo esta rodeado, por ciertos otros de un modo específico para neutralizar las cargas y las fuerzas de valencia. Esto ocurre en el interior de un cristal perfectamente ordenado, en cambio en la superficie, el medio que rodea a los átomos está desorganizado, haciéndolo insaturado y reactivo. La disminución del área superficial representa por lo tanto, una disminución de energía y da lugar a un es-



tado más estable.

En general el fenómeno de la sinterización se puede resumir en estos casos, tomando en cuenta las condiciones y diferencias de cada cristal.

1) Todos los átomos en los sólidos oscilan alrededor de una posición media. La amplitud aumenta con la temperatura y eventualmente puede llegar a ser suficientemente grande para que un átomo penetre en el campo de otro y no pueda volver a su propia posición media.

2) La presión real en los puntos de contacto puede ser suficiente para formar un enlace químico que vendrá seguido por movimientos de los átomos.

Tal reacción depende del contacto entre átomos disimilares.<sup>(15)</sup>

3) Cuando una estructura presenta algún defecto que ocasione una posición vacante, un átomo puede penetrar en ella, dejando una posición libre en su camino, ésta puede, a su vez, ser ocupada, de tal modo que una posición vacante se mueve a través del cristal mientras que los átomos se des-<sup>(15)</sup>pazan en la dirección opuesta.

4) Los átomos se dirigen hacia posiciones intersticiales, transitoriamente, es decir que recorren su camino entre otras cuyas posiciones medias radican en los puntos normales de la <sup>(15)</sup>red.

#### REACCIONES QUIMICAS.

Antes de que los productos sólidos fundan tienen lugar

muchas reacciones químicas.<sup>(5,15,30)</sup>

Se producen emigraciones como en el caso de la sinterización, o la formación de soluciones sólidas, pero el producto final, si se completa la reacción, tiene una composición y estructura definidas que difieren de las correspondientes a los materiales de partida.<sup>(5,15,30)</sup>

Las reacciones pueden ser de adición directa, combinación por eliminación de otro compuesto, descomposición en varios compuestos, etc.

Una característica muy importante de estas reacciones, es que son irreversibles, permaneciendo el compuesto formado inalterado al enfriarse (pueden ocurrir inversiones a alta-baja) como lo mencionamos en el caso de la sílice.

Se conoce perfectamente que un metal básico en contacto con una solución de una sal de un metal menos básica desplazará a esta de la solución. Este fenómeno ha dado lugar a la determinación de la serie electroquímica, esto nos interesa porque lo mismo ocurre en la fase sólida; de tal manera que en una mezcla que contenga el óxido libre de una base, por ejemplo CaO, y la sal de una base más débil, por ejemplo ZnO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el resultado de la reacción que comienza a 520°C y termina a 680°C es ZnO y CaO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>(5,15,30)</sup>

La reversibilidad de ciertas reacciones:

Ciertas reacciones importantes en cerámica son reversibles dependiendo de la temperatura.<sup>(15)</sup>

Así ciertos óxidos coloreados, aún si se encuentran combinados en forma de silicatos, se descomponen por el calor, perdiendo oxígeno y cambiando su color.

Por enfriamiento, pueden absorber oxígeno y volver a su estado de color original.<sup>(15)</sup> Por supuesto esto puede ocurrir solamente en la superficie y únicamente en tanto que ésta no sea impermeable al oxígeno.

Dos de estos óxidos son los del hierro y manganeso que tomaremos como ejemplo.<sup>(15,30)</sup>

El óxido férrico  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , es un mineral abundante y existe en mayor o menor extensión en todas las materias cerámicas. Tiene un color pardo rojizo que imparte a cualquier pasta que lo contenga, a no ser que estén presentes compuestos de calcio, en cuyas condiciones se produce una coloración amarilla. No obstante el calor lo descompone con pérdida de oxígeno dando el óxido ferroso-férrico  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , el cual es gris y posee menos poder colorante que el óxido férrico. Por enfriamiento se absorbe de nuevo oxígeno con producción de óxido férrico.<sup>(15,30)</sup>

Una oxidación y reducción reversible, semejante del óxido férrico a óxido ferroso pasando por óxido ferroso férrico puede desarrollarse por debajo de la temperatura de descom-

posición por la acción de una atmósfera reductora u oxidante.

En el caso de dióxido de manganeso  $MnO_2$  siendo este pardo oscuro o negro, al calentarse por encima de 300 a 500°C pierde gradualmente oxígeno convirtiéndose sucesivamente en  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ , los cuales son pardo oscuro y, finalmente muy por encima de los 1000°C en óxido manganeso, que proporciona al ión manganeso color rosado. Y al enfriarse ocurre el fenómeno inverso si se puede absorber oxígeno.<sup>(15)</sup>

Otro fenómeno importantísimo para la cerámica es la fusión, cristalización y formación de vidrio. Ya hemos mencionado que una característica inata de los silicatos es su pereza para fundir.<sup>(15)</sup>

Sabemos de antemano que a una temperatura por encima de lo absoluto, los átomos son capaces de oscilar y vibrar.<sup>(15,30)</sup>

En los sólidos el movimiento tiene lugar alrededor de una posición media que permanece estacionaria en relación con la posición media de otros átomos cercanos. Al aumentar la temperatura, se hace mayor la amplitud de la oscilación hasta que llega a ser tan grande que algunos átomos se separan de la superficie.<sup>(15,30)</sup> En este caso en las sustancias cristalinas normales, se absorbe calor sin elevarse la temperatura y entonces el cristal funde. En cambio salvo unas cuantas excepciones, por ejemplo, el metasilicato de litio, los silicatos no funden rápidamente en sus puntos de fusión.<sup>(15,30)</sup>

El líquido formado al fundir puede tener o no la misma composición que el sólido. Los sólidos que dan lugar a un

líquido de su misma composición se dice que tienen un punto de fusión congruente; aquellos que dan un líquido de diferente composición junto con otro sólido distinto se dice que tienen un punto de fusión incongruente >>. Cierta número de silicatos cristalinos caen en el último grupo. Se puede decir que todas las mezclas sólidas con exclusión de las mezclas eutécticas funden incongruente. Esta cuestión se considerará en la parte de diagramas de fase.

Los silicatos fundidos son muy viscosos a temperaturas ligeramente superiores a su punto de fusión.<sup>(15,30)</sup>

Los tetraedros  $\text{SiO}_4$  se enlazan entre si al azar, rompiéndose y rehaciéndose los enlaces con otro grupo.<sup>(15,30)</sup>

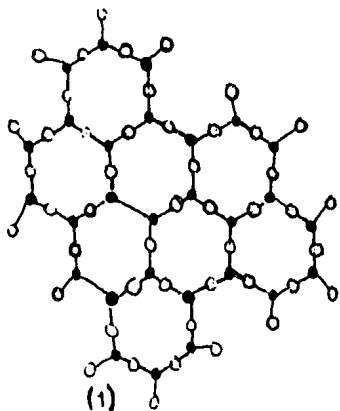
Es por esto que es muy difícil que las unidades  $\text{SiO}_4$  se reagrupen por si mismas para dar una estructura cristalina ordenada cuando se enfria por debajo de su punto de fusión, y de hecho en general no ocurre esto. Al enfriarse el silicato fundido, se convierte en un sólido sin adquirir carácter cristalino y se conoce como un vidrio.<sup>(18,5,30)</sup>

Estructuralmente un vidrio se asemeja al líquido en la distribución al azar de los tetraedros  $\text{SiO}_4$ , pero como en un cristal, las uniones con los átomos vecinos son permanentes. Los vidrios pueden denominarse sólidos amorfos.<sup>(15,5,30)</sup> En una pasta cerámica tradicional una parte de la mezcla funde al calentar y redistribuye a si misma alrededor de las partículas más refractarias, al enfriarse esta parte se convierte generalmente en un vidrio y actúa como un aglutinante sólido

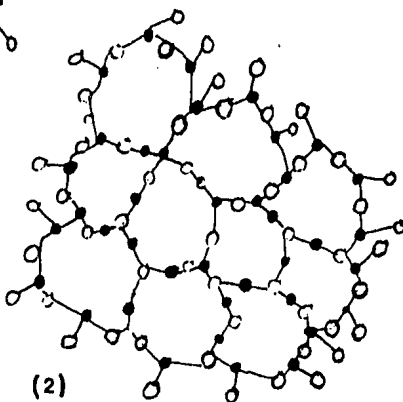
permanente. La cantidad de vidrio depende de la refractariedad de los constituyentes en relación con la temperatura de la cochura.<sup>(15,5,50)</sup>

La cantidad que puede admitirse sin que la pasta se deforma a una temperatura dada, depende de la viscosidad de la forma líquida. Así la fusión parcial de una arcilla de buena calidad da lugar a un líquido muy viscoso que aumenta la capacidad de la pasta para soportar una carga manteniendo unidas las partículas sólidas.<sup>(15,5,50)</sup>

No debilitará a la pasta ni siquiera la adición de feldespato como fundante, que aumenta la cantidad de vidrio presente, a no ser a temperaturas muy altas (Fig15) 1.2)



(15) fig



El vidriado difiere esencialmente de la pasta en que está constituido de tal forma que funde por completo, se hace homogéneo y seguidamente se reparte uniformemente sobre la pasta.

La mayoría de los vidriados solidifican en vidrios al enfriarse. <sup>(15,16,33)</sup> Algunos, sin embargo, adecuadamente compuestos y tratados, producen una masa de pequeños cristales enclaustrados en una matriz vítrea que toma un aspecto aterciopelado, en tanto que otros forman cristales grandes en el vidrio constituyendo los vidriados cristal >> que se <sup>(33,27,21,16)</sup> utilizan en recipientes hornamentales.

#### VIDRIOS Y VIDRIADOS.

Como ya habíamos visto los vidriados son vidrios especiales que forman una película adherente y fina en la superficie de la pasta. <sup>(15,16,33,27)</sup>

Cierto número de elementos, algunos óxidos y unos cuantos compuestos más, se sabe que forman vidrios más o menos fácilmente por enfriamiento de sus formas líquidas.

Se ha predicho que teóricamente los óxidos de tipo An Om podrían formar vidrios si la relación m/n es 1,5-2,5.

Los enlaces son A-O, siendo sustancialmente covalentes y por lo tanto direccionales. <sup>(15,27)</sup>

Cumpléndose las siguientes reglas: <sup>(15,17,22)</sup>

- 1) Un átomo de oxígeno está unido a no más de dos átomos A.
- 2) El número de átomos de oxígeno que rodea a los átomos A

debe ser pequeño (actualmente se sabe que tiene un máximo de 4).

- 3) Los poliedros de oxígeno comparten entre sí, vértices, no aristas ni caras.
- 4) Al menor deben estar compartidos tres vértices de cada poliedro de oxígeno.

El agrupamiento de los poliedros, que son triángulos o tetraedros, es irregular, lo que explica las propiedades isotrópicas de vidrio y también su fusión gradual debido a una distribución irregular de energía.<sup>(17,15,11)</sup>

Los óxidos formadores de vidrio comunes son  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$  que por lo general se vitrifican simplemente por enfriamiento rápido de sus fundidos. A estos óxidos se les llama formadores de retículo.<sup>(17,10,11)</sup>

Otros óxidos formados por  $Pb^{+2}$ ,  $Tl^{+1}$ ,  $B^{+3}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Al^{+3}$  pueden formar enlaces tetracoordinados parcialmente covalentes, aunque esta no sea necesariamente su forma normal de coordinación.<sup>(33,27,15,23)</sup>

Estos pueden formar parte en una estructura de vidrio iniciada por Si, B o P, ocupando posiciones equivalentes a los formadores de retículo. Así el  $Al^{+3}$  puede reemplazar a un  $Si^{+4}$  en coordinación tetraédrica.<sup>(33,27,24,23)</sup> Este grupo de elementos se conoce como co-formadores de retículo, y también se puede incluir en ocasiones el  $Mg^{+2}$  y el  $Be^{+2}$ .

Los vidrios contienen también cierto número de cationes de mayor tamaño por ejemplo  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,



$Ba^{2+}$ . Estas no forman enlaces covalentes direccionales con el oxígeno y su número de coordinación es generalmente mayor de 4. En la incorporación de óxido de sodio a un vidrio de sílice, se rompen algunos de los enlaces Si-O-Si, el ión oxígeno de óxido de sodio es retenido para formar Si-O-Si y queda entonces cargado negativamente y el  $Na^+$  libre se aloja en un intersticio del retículo.<sup>(15)</sup>

Este debilita la estructura y baja el punto de fusión. Estos cationes se denominan modificadores del retículo.

La estructura de los vidrios se investiga tomando fotografías del espectro de difracción de rayos X formando al pasar rayos X monocromáticos a través de una muestra de vidrio. El espectro de difracción es analizado por un fotómetro y las intensidades se emplean para representar la dispersión de los rayos X. <sup>(15)</sup> Tabla 6

T(6)

**FORMADORES DE  
RETICULO**

$Si^{4+}, B^{3+}, P^{5+}, Ge^{4+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, V^{5+}$

**COFORMADORES DE  
RETICULO**

que remplazan a  $Si^{4+}$  en el retículo

$Al^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Ta^{5+}$

que forman enlaces covalentes

$Pb^{2+}, Tl^{1+}, Bi^{3+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}$

**MODIFICADORES DE  
RETICULO**

$Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}$

## DIAGRAMAS DE FASE

Es importante dar aquí una explicación somera de los diagramas de fase de tres componentes, pues es esencial tanto en la formulación de vidriados como en la de pastas cerámicas. La regla de las fases se expresa por medio de la ecuación:

$$F + L = C + 2$$

donde F es el número de pares presente en el equilibrio.

L el número de grados de libertad

C el número de componentes del sistema. <sup>(1)</sup>

Esta ecuación describe sistemas de equilibrio, y los diagramas de fase son representaciones gráficas de las condiciones de un sistema de uno, dos o tres componentes cuando se altera la temperatura, la presión o la composición. <sup>(1,15)</sup>

Se ve actualmente que numerosas pastas modernas integran por materias primas molidas muy finamente y cocidas a altas temperaturas, en que la reacción principal se produce en el estado sólido alcanzan una condición próxima a la del equilibrio. <sup>(1)</sup> En tales circunstancias puede obtenerse una gran cantidad de información valiosa a partir de diagramas de fase. <sup>(1,15)</sup>

Esta información que nos dan los diagramas de tres componentes también es ampliamente usada para la formulación de vidriados. <sup>(1,33,17,12,16)</sup>

Empezaremos por explicar como formar un diagrama de 3

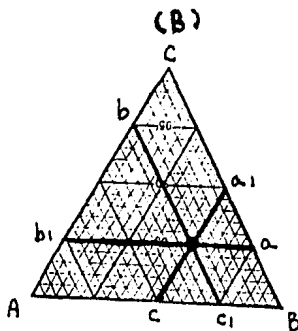
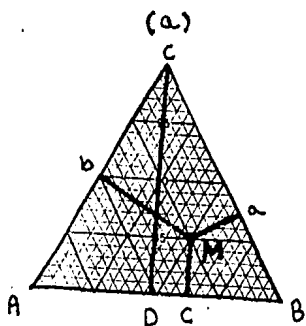
componentes.

Trazaremos un triángulo equilátero, pues los ejes de este, con un ángulo de  $60^\circ$  entre ellos, servirá para representar las concentraciones de los componentes. <sup>(1)</sup>

La ventaja de este sistema de coordenadas consiste en que si el ángulo entre los ejes de las concentraciones es igual a  $60^\circ$  sus escalas son también iguales, al formar como ya se dijo un triángulo equilátero perfecto. <sup>(1)</sup>

De la geometría se sabe que en cualquier triángulo equilátero, la suma de los perpendiculares, bajados de cualquier punto del interior del triángulo a sus lados, es igual a su altura, es decir: <sup>(1)</sup>

$$Ma + Mb + Mc = CD \text{ (fig (a))}$$



La suma de los trazos de las rectas paralelas a los lados del triángulo y trazados a través de cualquier punto de su interior, es igual al lado de éste es decir: <sup>(1)</sup> (Fig.b).

$$Ma + Mb + Mc = AB = BC = AC$$

ó

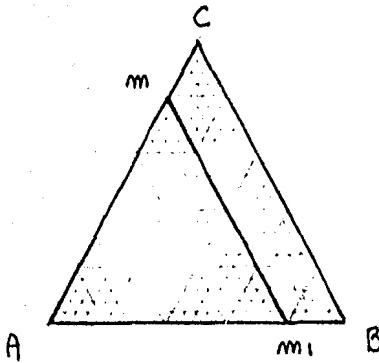
$$Ma_1 + Mb_1 + Mc_1 = AB = BC = AC$$

De esta manera nos damos cuenta que si trazamos líneas paralelas a cada uno de los lados de un triángulo equilátero nos resultara dividido en pequeños triángulos, en cuyas vértices estara comprendido el % de cada uno de los componentes tomando en cuenta que en las vértices del triángulo grande están <sup>(1)</sup> los 100% de cada uno de los componentes.

Para fines cerámicos, ya sea en vidriados o pastas. La temperatura se dejará constante y se hará una tabulación experimental de los componentes que se tienen. <sup>(1)</sup>

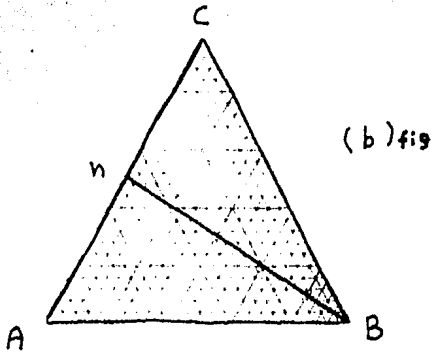
En los diagramas de tres componentes es esencial saber estos 5 puntos claves.<sup>(1)</sup>

- 1) Las vértices del triángulo corresponden a los componentes puros.<sup>(1)</sup>
- 2) Los puntos que se encuentran en los lados del triángulo, representan la composición de las aleaciones.<sup>(1)</sup>
- 3) Los puntos que se encuentran dentro del triángulo representan la composición de las aleaciones de tres componentes.<sup>(1)</sup>
- 4) Los puntos que se encuentran en la recta paralela al lado del triángulo, representan las aleaciones de contenido constante del componente opuesto al lado dado.<sup>(1)</sup>



5) Los puntos que se encuentran en la recta que sale del vértices del triángulo, representan las aleaciones con relación constante de los contenidos de los componentes representados por los otros dos vértices.<sup>(1)</sup>

Fig. b(17) fig



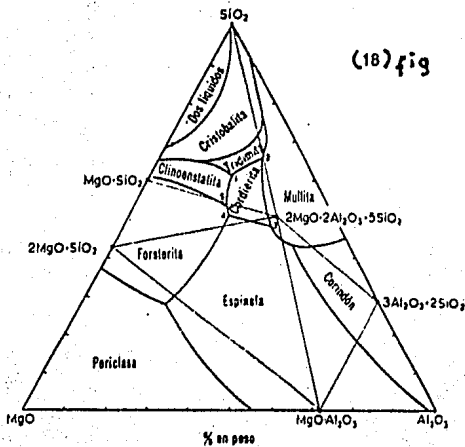
El siguiente punto para la comprensión de los diagramas de tres componentes, es el de explicar en que consiste un campo primario.<sup>(1)</sup>

Estos diagramas están divididos usualmente en campos primarios, o campos de estabilidad de fases cristalinas en contacto con líquidos.<sup>(1, 53, 27)</sup>

Si se calienta una mezcla cuya composición caiga dentro de un campo particular, la última fase cristalina en fundir es la que corresponde a ese campo. Y cuando se enfría un líquido de dicha composición tal fase es la primera en aparecer.<sup>(1, 53, 27, 22)</sup>

Fig.18)

(15)  
Tenemos como ejemplo:



Tanto los campos primarios como los triángulos pequeños llamados de compatibilidad muestran que fases no pueden coexistir, en el ejemplo periclasa y corindón, que reaccionan siempre para formar espinela hasta la desaparición de uno de ellos:

(15)  
La espinela puede coexistir con la periclasa o con corindón.

Por ejemplo la cordierita, tiene un campo primario muy pequeño, pero es compatible para todas las composiciones

excepto la de los triángulos correspondientes a los vértices  $MgO$  y  $Al_2O_3$  es decir, en mucho más de la mitad de las composiciones posibles.<sup>(15)</sup>

En los puntos eutécticos, se alcanza el mínimo punto de fusión del sistema, y dado que la fusión o solidificación son más rápidos, y que el sólido y el líquido son de la misma composición, el sólido es homogéneo.<sup>(15)</sup>

Con excepción de los compuestos puros de fusión congruente y de los eutécticos, todas las mezclas de sustancias funden gradualmente a lo largo de un intervalo de fusión.

Curso de la fusión, lo que puede proporcionar un diagrama.

- 1) Las fases cristalinas presentes en una mezcla en equilibrio antes de iniciarse la fusión.<sup>(15)</sup>
- 2) La temperatura de fusión inicial y la composición del primer líquido formado.<sup>(15)</sup>
- 3) La última fase cristalina antes de la fusión completa.

Los compuestos formados se analizan por rayos X sabiendo previamente su composición y de esta manera es fácil en un diagrama, describir los campos primarios.<sup>(15)</sup>



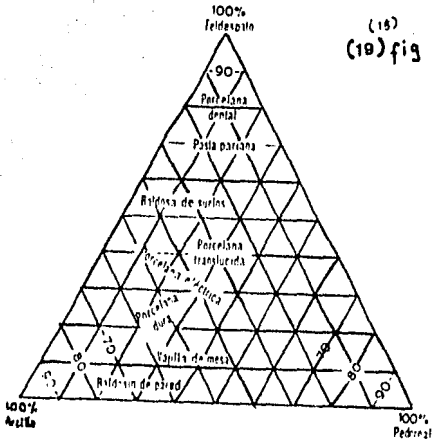
### 3.4 PASTAS.

Las pastas cerámicas, se pueden clasificar, tanto por los usos que se les da, como por sus características en textura, color y moldeabilidad.<sup>(15, 24, 25)</sup>

Aún con esto las pastas que conocemos están comprendidas dentro de unos límites.

- 1) El moldeo de piezas que necesita material plástico de las que ya se ha hablado.<sup>(15, 24, 25)</sup>
- 2) El secado y cocción de la pieza (o sea la incorporación de materiales no arcillosos que no se contraigan durante el secado y la cocción (de los que ya hemos hablado).
- 3) El mezclado con fundente para que se forme suficiente material vítreo, para mantener la pieza unida durante la cocción (fundente tradicional es el feldespato del cual ya se habló).<sup>(15)</sup>

Resumiendo las pastas constan de 3 componentes principales que serán arcilla, feldespato o cuarzo feldespato. Y pueden representarse por un diagrama triaxial sencillo, modificándolo según las necesidades y el caso.<sup>(15)</sup> fig



Actualmente con los conocimientos acumulados es posible utilizar prácticamente cualquier combinación de materiales inorgánicos para obtener productos cerámicos de propiedades muy similares, o muy diferentes de los tradicionales. Pero siempre guardando un límite de proporciones, tanto en composición, como en temperatura de cocción, señalado como ya dijimos por los diagramas de 3 componentes.

## PASTAS REFRACTARIAS

### REFRACTARIOS DE SILICE

Estas pastas consisten en un 93-98% de  $\text{SiO}_2$ .

Las materias primas para este tipo de cerámica son ganisters y cuarcitas que contengan 97% de  $\text{SiO}_2$  menos del 1% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y menos del 0.3% de álcalis. Se usa principalmente en ladrillos refractarios.<sup>(40,16)</sup>

### REFRACTARIOS SEMI SILICEOS

Estas pastas tienen 88 a 93% de sílice, el resto está constituido por arcilla refractaria, o de una mezcla de arena-arcilla.<sup>(40,15)</sup>

### REFRACTARIOS DE ALUMINO SILICATOS

Contienen de 38 y 45% de alumina, siendo el 62 a 55% el restante de sílice.<sup>(40,15)</sup>

Suele tener óxido de Fe y este es el responsable de bajar, su temperatura de 20 a 30°C.

Si existe algún aluminio silicato alcalino en la composición puede existir un serio rompimiento y desquebrajamiento de la pieza.<sup>(40,15)</sup>

### PASTAS PARA CAJAS Y ACCESORIOS DE HORNOS

Se componen usualmente de dos partes de chamota y una parte de material plástico.<sup>(40,17)</sup>

El material plástico tiene que ser una arcilla refrac-

taria o una arcilla grasa con un mínimo de álcalis en su composición.

La refractariedad requerida depende de la temperatura del servicio, en la cual se va a usar. <sup>(40,15)</sup>

#### REFRACTARIOS CARBONOSOS

Es un material hueco refractario, que se usa en las industrias metalúrgicas y se obtiene a partir de pastas que contienen grafito. El grafito se aglomera con una arcilla grasa o arcilla refractaria plástica que por si sola se vitrificara. <sup>(40,15)</sup>

Las pastas de grafito para crisoles posee una elevada conductividad térmica, cualidad interesante para la reducción del tiempo de calentamiento.

También en estas pastas se puede incluir: <sup>(40,15)</sup>

- 1) Feldespato.
- 2) Cuarzo.
- 3) Carburo de silicio.
- 4) Chamota.

#### REFRACTARIOS DE MAGNESITA

Esta pasta se compone principalmente de óxidos de Mg cocido o calcinado, obtenido por calcinación de rocas de Magnesita natural o de hidróxido de magnesio obtenido a partir de agua de mar. <sup>(40,15)</sup>

El contenido de magnesio esta comprendido normalmente entre 85 y 95%. El constituyente secundario más importante en el óxido de fierro que va de 8% a 0.5% en la composición.

### REFRACTARIOS DE DOLOMITA

Ya sabemos que la dolomita es un mineral de calcio y magnesio.  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Si se calcina se desprende dióxido de carbono, quedando como residuo una mezcla de cal y magnesio, cuyo punto de fusión es  $2300^\circ\text{C}$ , también lleva en su composición esta pasta sílice y óxido de hierro. <sup>(40,16)</sup>

### REFRACTARIOS DE OXIDO DE CROMO

Se hacen esencialmente de cromitos los cuales están constituídos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$   $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ .

Los ladrillos constituídos de cromitos suelen llevar un 10% de magnesio en su composición. <sup>(40,16)</sup>

### PASTAS PARA AISLAMIENTO TERMICO

Los materiales aislantes se pueden dividir en tres grupos:

- I) Temperatura baja superficie fría hasta  $15^\circ\text{C}$  y superficie caliente hasta  $40^\circ\text{C}$ .
- II) Temperatura intermedia superficie caliente hasta  $900^\circ\text{C}$ .
- III) Temperatura alta, superficie caliente hasta  $1550^\circ\text{C}$

Los métodos principales de producción son.

- 1) Incorporación de tierra de diatomea.
- 2) Empelo de materiales
- 3) Adición de material orgánico, que se elimina en el transcurso de la cocción.
- 4) Introducción de burbujas de gas, por desprendimiento químico o introducción de naftaleno.

El requisito para que una pasta pueda ser térmica es su gran porosidad.<sup>(15)</sup>

### GRES.

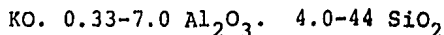
En las pastas de gres se suelen utilizar 70% de arcillas secundarias, o más claramente dicho arcillas grasas, arcillas de gres. Que tienen gran plasticidad y gran resistencia al secado.<sup>(31,19,40)</sup>

Las arcillas de gres se vitrifican también, satisfactoriamente sin temperaturas excesivas, debido a un contenido natural de fundante, siendo estas, potasa, sosa y hierro.

También existe en la composición de estas pastas, debido al mineral de donde se obtienen, cantidades de cal y magnesio, y estos no deben sobrepasar de un 2% en la composición.<sup>(31,19)</sup>

También se incluyen en su composición, para hacerlas más resistentes, chamota y arena.<sup>(31,19)</sup>

Una formulación general de las pastas de gres es:



donde KO varía entre 0.7 (CaO+FeO) + 0.3 K<sub>2</sub>O y 0.3 (CaO + FeO) + 0.7 K<sub>2</sub>O.

Las pastas de gres se pueden mejorar, para ciertos casos con una serie de reglas generales que desarrollan propiedades físicas especiales, dentro de las pastas.<sup>(31,19)</sup>

MgO	Mayor resistencia eléctrica	Grupo
ZnO, BaO	Mayor resistencia a metales fundidos	RO
BeO	Mayor resistencia a flexión eléctrica, coeficiente de expansión.	

grupo	$Al_2O_3$ - Mayor resistencia cerámica
$R_2O_3$	$CrO_2O_3$ - Mayor resistencia a las bases sin pérdida de resistencia a los ácidos

grupo	$ZrO_2$ Menor conductividad eléctrica
$RO_2$	$SnO_2$ Mayor resistencia a la perforación eléctrica
	$CeO_2$ resistencia a ácidos y bases
	$LiO_2$

Otras adiciones.

$P_2O_5$  - a) disminución de refractariedad.

SiC

Fenosilicio Mayor conductividad eléctrica

Silicio

Cuarzo fundido reduce el coeficiente de expansión

gres fino

tipos de

gres            gres blanco

gres eléctrico

#### ARCILLA REFRACTARIA PARA SANITARIOS

La arcilla contiene hasta un 50% de arcilla precocida llamada chamota. <sup>(40,15,1)</sup>

Esta se mezcla con arcilla preparada y lavada. También se puede adicionar, caolines, cuarzo y feldespatos.

#### LOZA COLOREADA

En estas arcillas es difícil dar una composición, y unas determinadas características, pues se trata de cerámica hecha con arcillas locales. De todas maneras la loza colorada en general, surge por la adición de colorantes cerámicos, <sup>(24,15,26)</sup> a pastas blancas (que veremos más tarde).

#### LOZA BLANCA

Se hace comunmente con arcilla 50%, pedernal 35%, carbonato de calcio 15%, correspondiente a loza calcarea. Un 50% de arcilla, 40% de pedernal y 75% de carbonato de calcio, con 2.5% de feldespato, corresponde a la loza mixta de cocción media. <sup>(24,15,26,46)</sup>

Y la loza feldespática cocida más fuertemente corresponde a arcilla 50%, pedernal 45% y feldespatos o piedra 5%.



PORCELANA VITREA

Es resistente y relativamente impermeable que puede ser utilizada, en productos sanitarios y loza.

Son mezclas de caolines, arcillas grasas, cuarzo o pedernal y feldespato. Con frecuencia se une a esta composición el carbonato cálcico y ocasionalmente el talco.<sup>(15)</sup>

PORCELANA BLANDA

Son vítreas, blancas y translúcidas. Se suelen vitrificar alrededor del cono 12 y se esmaltan a una temperatura menor.<sup>(15)</sup>

La porcelana blanda se divide en Porcelana

Porcelana doméstica

Porcelana eléctrica

Todas están constituidas por caolín, algo de arcilla grasa, pedernal o cuarzo y feldespato o piedra de cornwall o nefelina sienita, se usa un fundente que da grandes resultados, cuyo contenido es 85% de nefelina y 15% de talco.<sup>(15)</sup>

PORCELANA DE HUESO

Es una porcelana translúcida, de poco uso se suele decorar bajo vidriado, y se obtiene una gran gama de colores en comparación de la porcelana dura.<sup>(15)</sup>

La composición de esta pasta consta de:

Ceniza de hueso 50%

Caolín 25%

Piedra cornwall 25%

Se pueden incluir en su composición, arcilla grasa y pedernal, que reemplaza a la piedra de cornwall.

Es una pasta no plástica, por la adición de caolín puro, para dar el color blanco perfecto. Para acentuar la plasticidad en estas pastas se suelen adicionar pequeñas cantidades de bentonita y aglutinantes orgánicos.<sup>(15)</sup>

#### PORCELANA DURA

Es una pasta blanca translúcida y completamente vítrificada, que se compone grandemente de aluminio silicatos de potasio, se usa como material de hornos, aparatos químicos y de laboratorio y para aislamientos eléctricos.

Esta pasta se compone principalmente de caolín, feldespato potásico y cuarzo.

Es sumamente dura y podemos decir que tiene cualidades de refractariedad, de aquí sus usos.<sup>(15)</sup>

#### PORCELANA ELECTRICA

Es una pasta absolutamente vítrea para todas aquellas piezas susceptibles de absorber humedad atmosférica.

Los aislantes de baja fusión tienen una absorción de agua hasta de 0.5%.<sup>(15)</sup>

Tiene gran resistencia mecánica, pues se usa atornillada en metal o madera.

Para estas pastas es esencial el moldeo, dejando a un lado la translucidez y blancura.

Es por esto que para imprimir plasticidad y por lo tanto moldeabilidad se utilizan arcillas grasas y arcillas blancas o de gres, y la resistencia se imprime con pedernal calcinado, o arenas finas de cuarzo.

#### PORCELANA QUIMICA

Estas pastas, tienen que tener cualidades para resistir 1) choques térmicos, 2) resistencia mecánica, 3) blancura.<sup>(16)</sup>

Es necesario para esto, eliminar por completo el cuarzo libre de la pasta cocida.

Si se le quiere adicionar sílice, se puede introducir a base de vidrio de sílice con un bajo coeficiente de expansión.<sup>(15)</sup>

Si se requiere de resistencia mecánica se aumentará el contenido de alúmina, para esto se adiciona hidróxido de aluminio, alúmina, o un mineral de sillimonita.<sup>(15)</sup>

#### PORCELANA EN GENERAL

Hemos venido hablando, de varios tipos de porcelanas. En general, esta pasta es densa y de alta calidad, en la mayoría de los casos con caolines puros como ingrediente principal, por blancura y pureza.<sup>(24, 15, 25, 38)</sup>

Si se desean pastas cerámicas con mejor refractariedad, mejor resistencia al choque térmico, y mayor conductividad térmica, la pasta cocida no debe contener en absoluto sílice libre, sea en forma de cuarzo, tridimita, cristobalita. La pasta deberá contener un mínimo de matriz vítrea y un máximo de cristales de formación reciente (en oposición a la introducción de cristales formados previamente).

Esto hace necesario, adicionar materiales de bajo contenido en cuarzo, las cuales deberán estar finamente molidas, y que la totalidad del cuarzo pueda disolverse o combinarse en la cocción, con un porcentaje de alúmina para obtener un máximo de Mullita <sup>(B)</sup> cristalina.

### 3.5 VIDRIADOS.

#### DEFINICION

Se puede decir que los vidriados consisten de capas finas de vidrios sobre las superficies de las pastas, para hacerlas impermeables, de mayor resistencia mecánica y resistencia al rayado, que son inertes químicamente, agradables al tacto y a la vista.<sup>(15)</sup>

Los vidriados son previamente fritos, para que adquieran las características necesarias para ser tratadas las piezas ya sea de pasta seca o bizcochada.

El vidriado debe ser insoluble en agua, característica que le da el fritado y también fácilmente suspendible en agua para su aplicación correcta.<sup>(15,7,8,11)</sup>

Después de aplicado el vidrio se lleva a la cochura cuando es una pasta cruda; éste debe tener las mismas cualidades que la pasta para evitar arrugas y craquelamientos del vidrio, cosa que no ocurre cuando la pieza ha sido cocida y posteriormente cocida otra vez con el vidriado.<sup>(15,7,8,11)</sup>

El primer punto importante de los vidriados es formar una mezcla que pueda fundir a vidrio viscoso y homogéneo a una temperatura deseada. Si los coeficientes de expansión del vidriado y la pasta no son lo suficientemente próximos entre si, se desarrollarán esfuerzos y tensiones que dañan por resultado descascarillamientos, cuarteaduras, e incluso fisuras si el enfriamiento es rápido. Por lo tanto, los coeficientes de expansión de pasta y vidriado deben ser mutuamente compatibles.<sup>(15,7,8,11)</sup>

Pueden fabricarse vidriados mates con una superficie c rea, vidriados cristalinos con unos cuantos cristales grandes, e innumerables vidriados coloreados. La composición del vidriado debe ajustarse a fin de obtener propiedades químicas,<sup>(15)</sup> mecánicas y ópticas individuales.

#### FORMULACION DE VIDRIADOS

En la parte de materias primas hablamos de vidriados que se analizaron desde un punto de vista estructural, la mayoría de los vidriados comerciales tienen un gran número de constituyentes.

El primer paso para analizar estos vidriados es convertir la composición del mezclado, en sus óxidos constituyentes.<sup>15, 3, 9, 11, 33, 27)</sup>

La presentación real de una fórmula molecular puede hacerse por varios métodos.

El método de uso general fué el propuesto por Seger, que consiste en enumerar los óxidos en tres o más columnas, conteniendo la primera la de los elementos mono y divalentes, la segunda la de los trivalentes y la tercera la de los tetravalentes.<sup>(27, 15)</sup>

La suma de la primera columna se considera la unidad. Esta idea establece las tres columnas básicas, de  lmina, y ácida, en un principio el óxido bórico se colocó junto a la sílice. Mas tarde el óxido bórico fue desplazado a la segunda columna debido a su semejanza con la  lmina en su valencia y ciertos efectos.<sup>(15)</sup>

Después se ha ido comprobando que todas los modificadores de retículo ; caen en la primera columna , los formadores de retículo caen en la segunda , tercera y cuarta , y los óxidos intermedios se reparten en las cuatro primeras.<sup>(17, 43, 15)</sup>

No obstante sí en cada columna, se sitúan los elementos, de acuerdo con su grupo del sistema periódico, y con el lugar que ocupan en dicho grupo, se encuentra que los óxidos intermedios tienden a quedar en la parte inferior de las columnas.

#### COMPOSICION.

La composición de un vidriado puede expresarse de dos maneras. Una de ellas lleva el nombre de receta y la otra de fórmula empírica. La receta nos indica los diferentes materiales cerámicos que forman un vidriado, y sus respectivos porcentajes.<sup>(15,17,45)</sup>

Ejemplo:	carbonato de plomo	46%
	feldespato sódico	39%
	carbonato de calcio	5%
	caolín	4%
	cuarzo	6%

La fórmula empírica nos informa de la relación de los óxidos cuantificados, en número de moléculas que se encuentran en un vidriado fundido y enfriado.<sup>(15,17,45)</sup>

Ejemplo:	PbO	0.6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	SiO <sub>2</sub>	2.0
	KNaO	0.2				
	CaO	0.2				

Es importante conocer el porcentaje de los materiales expresados en la receta, para poder procesar un pigmento bien hecho.

Veamos cuáles son los óxidos mas comunes que podemos encontrar en un vidriado fundido y que se agrupan según el método mencionado "RO", con el fin de estudiar y conocer las propiedades y características específicas de los vidriados cerámicos a través de su composición y comportamiento químico .

El sistema RO comprende la siguiente agrupación ; <sup>(43)</sup>Tabla 7

Basicos RO	Neutros R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Acidos RO <sub>2</sub>
PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Na <sub>2</sub> O		
K <sub>2</sub> O		
Li <sub>2</sub> O		† (7)
CaO		
MgO		
BaO		
ZnO		
SrO		

Donde R es cualquier elemento y O es oxígeno . <sup>(43)</sup>

Esta lista corresponde a los óxidos que forman el cuerpo del esmalte o vidriado , usualmente llamado bases para vidriado .

En esta base no figuran los óxidos metálicos opacificantes tal como el circonio (ZrO<sub>2</sub>) , el estaño (SnO<sub>2</sub>) , el antimonio Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cerio CeO<sub>2</sub> y el titanio <sup>(43)</sup>TiO<sub>2</sub>.

Los colorantes en forma de óxidos se añadiran posteriormente al cuerpo del vidriado y hablaremos de ellos posteriormente . <sup>(43)</sup>



Tal como mencionamos antes, el sistema "RO" divide a los óxidos en tres grupos diferentes: básicos(RO), neutros ( $R_2O_3$ ) y ácidos( $RO_2$ )<sup>(43,15)</sup>.

Los óxidos llamados básicos son los fundentes. Los neutros son los elementos refractarios. Los ácidos son los formadores del vidrio.<sup>(43,15)</sup>

Para hacer un vidriado necesitaremos estos tres componentes fundamentales.

Teniendo en cuenta que cada uno tiene un punto de fusión propio así como características específicas que determinan el tipo de vidriado, por consiguiente tenemos que con tres de estos óxidos, uno de cada grupo "RO", obtendremos un vidriado.<sup>(43,15)</sup>

Por supuesto que en la práctica las fórmulas de los vidriados suelen ser mas complicadas, pues acostumbran sobre todo a llevar más de un agente fundente. Cada uno de los fundentes como dijimos antes, tiene características y propiedades específicas que transmiten al vidriado. Además, participan activamente en la fijación del punto de fusión y tarea primordial bajan la temperatura de fusión de los componentes refractarios.<sup>(43,15)</sup>

La sílice es el óxido fundamental; es el formador del vidrio.

La alúmina actúa como intermediario, y sirve de unión o de puente entre los llamados óxidos básicos y óxidos ácidos.

Estos tienen la peculiaridad de poder actuar como ácidos y como básicos, por esta razón también se les llama anfotéricos.

El óxido bórico  $B_2O_3$  es un buen ejemplo de esta dualidad. Es un poderosísimo fundente a la vez que un buen formador de vidrio, aún con esto no puede reemplazar a la sílice como formador de vidrio.

#### LA FORMULA EMPIRICA PARA VIDRIADOS.

La fórmula empírica como ya dijimos antes se emplea para representar la relación de óxidos que se encuentran en un vidrio fundido. Esta relación está escrita en números relativos de moléculas, lo cual es muy diferente tanto en el peso molecular óxido como del expresado en medidas ordinarias en una receta. Es importante conocer el traslado de fórmula empírica a receta para poder hacer una formulación clara, que sirva para calcular por medio de un diagrama ternario las cantidades exactas de cada componente que necesita un vidrioado. <sup>(43,15)</sup>

Por ejemplo, si tenemos:

0.6 gr. de PbO

0.4 gr. de CaO

1 gr. de  $SiO_2$

Multiplicamos por el peso molecular de cada uno y queda como: <sup>(43,16)</sup>

$$PbO \quad (0.6) (223) = 133.8$$

$$CaO \quad (0.4) (100) = 40.0$$

$$SiO_2 \quad (1) (60) = 60.0$$

$$\text{Total} \quad 233.8$$

(4b)  
Entonces tendremos en la receta:

133.8 de albayalde de plomo o litargirio

40.0 de creta o mineral de calcio

60.0 de cuarzo o mineral de  $\text{SiO}_2$

que sumados dan 233.8. Para sacar los porcentajes se hace lo siguiente:

$$\frac{133.8}{233.8} \times 100 = 57\% \quad \text{de litargirio o albayalde de plomo}$$

$$\frac{40.0}{233.8} \times 100 = 17\% \quad \text{de creta o mineral de calcio}$$

$$\frac{60.0}{233.8} \times 100 = 25\% \quad \text{de cuarzo o mineral de } \text{SiO}_2$$

Los porcentajes sumados dan un total del 99%.

DATOS QUE NOS PUEDE OFRECER LA FORMULA EMPIRICA.

LA FUSION: Para determinar la temperatura a la cual fundirá un vidriado hay que tomar en cuenta varios puntos. Si tomamos un vidriado dado por ejemplo tenemos:

KNaO	0.25	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.35	$\text{SiO}_2$	3.80
CaO	0.65				
MgO	0.05				
ZnO	0.05				

Esta fórmula en concreto tiene 3.80 moléculas de sílice y 0.35 moléculas de alúmina y estas cantidades de sílice y alúmina nos sitúan a altas temperaturas, como mínimo 1200°C. Las cantidades de sílice y alúmina aumentarán paralelamente con la

temperatura.<sup>(43)</sup> En bajas temperaturas de 850 a 1050°C solemos encontrar desde 0.05 hasta 0.2 moléculas de alúmina y desde 1 hasta 2.5 moléculas de silice.

En altas temperaturas de 1100 hasta 1350°C las cifras aproximadas para la alúmina varían desde 0.2 hasta 0.5 moléculas y para la silice desde 2 hasta 5 moléculas, reservando la mayor cantidad de equivalentes moleculares para los óxidos de calcio, magnesio, bario, cinc y estroncio.<sup>(43, 44, 45)</sup>

Si observamos la muestra puesta de ejemplo nos daremos cuenta que para ella, se usarán fundentes considerados de alta temperatura o sea, 0.75 equivalentes de CaO, MgO, ZnO, por 0.25 equivalentes moleculares de KNaO. Esta relación molecular hará también subir la temperatura de fusión.<sup>(43, 44, 45)</sup>

Después de considerar estos datos la temperatura en la que hay que situar al sistema es entre 1250 y 1300°C.

TRANSPARENCIA Y OPACIDAD: Si los óxidos componentes de un esmalte se encuentran implicados en la masa fundida formando una sustancia amorfa obtendremos un vidriado transparente, siempre que la composición del mismo esté bien equilibrada, es decir que la relación de los llamados básicos, neutro y ácidos se encuentre dentro de los límites ajustados a la temperatura de fusión fijada.<sup>(43, 44, 45)</sup>

La opacidad es el resultado de una interferencia de la luz en la superficie y dentro del vidriado. Este fenómeno puede producirse en tres casos: 1) cuando la luz choca con algunas partículas no incorporadas en el esmalte fundido,

Los opacificantes mas usados son. el estaño y el circonio y en menor grado el antimonio y el cerio. 2) Cuando la luz es desviada por la presencia de cristales dentro de la superficie del vidriado. La formación y el crecimiento de cristales durante el enfriamiento se fomenta por la presencia de los óxidos de titanio, cinc, circonio y un exceso de óxido de magnesio, alúmina y calcio o bario también puede provocar la formación de diminutos cristales durante el enfriamiento. 3) Cuando la luz es desviada por la presencia de pequeñísimas búrbufas provocando una opacidad llamada coloidal.<sup>(43,15)</sup>

Los elementos susceptibles que desarrollan un vidriado coloidal además del circonio son el carbono, el fósforo, el azufre y el flúor.

**BRILLO Y MATE:** Los óxidos que son capaces de producir un vidriado mate son titanio, rutilo y estaño.<sup>(43,15)</sup>

Si ponemos mayores cantidades de alúmina, que las correspondientes a su equivalente molecular también tendremos efectos mateantes.<sup>(43,15,24,25)</sup>

Algunos óxidos básicos como el magnesio, cinc y bario provocan aspectos mates cristalizados bajo condiciones específicas dependiendo de la composición del vidriado. Por el contrario si utilizamos mayoritariamente óxidos de plomo, potasio, litio, boro y calcio obtendremos un vidriado brillante.<sup>(43,15,24,25)</sup>

## FLUIDEZ Y VISCOSIDAD DE UN VIDRIADO.

Nos interesa también para la formulación de un vidriado tener datos sobre la fluidez y viscosidad del mismo. Tenemos dos fuentes de información: 1) tipo de óxidos presentes y 2) la relación proporcional de alúmina y sílice. Dentro de los óxidos que utilizamos para componer una fórmula de vidriado, algunos bajan la viscosidad y otros la aumentan, las reglas generales son: el estaño, circonio y alúmina suben la viscosidad; el sodio, potasio, boro y plomo bajan la viscosidad.

Algunos óxidos como el bario, calcio, cinc y titanio cambian su fluidez según la temperatura del vidriado.

En lo referente a proporciones de alúmina y sílice se dividirán los equivalentes moleculares de sílice 3.80 por equivalente molecular de alúmina 0.35 obteniendo un 10.8. (Basándonos en el ejemplo<sup>(43)</sup>).

Las cifras establecidas normativamente para guiar el conocimiento sobre el grado de viscosidad de un vidriado, son las siguientes: 1) de 1 a 6 viscoso y 2) de 6 a 12 fluido. Por lo tanto en el ejemplo podemos decir que el vidriado será fluido.<sup>(42, 43, 44, 45)</sup>

Se pueden cambiar unas materias por otras sin cambiar la formulación del vidriado en sí. Hemos comentado ya que las materias cerámicas podían tener mas de un óxido en su composición, muchos óxidos pueden igualmente encontrarse

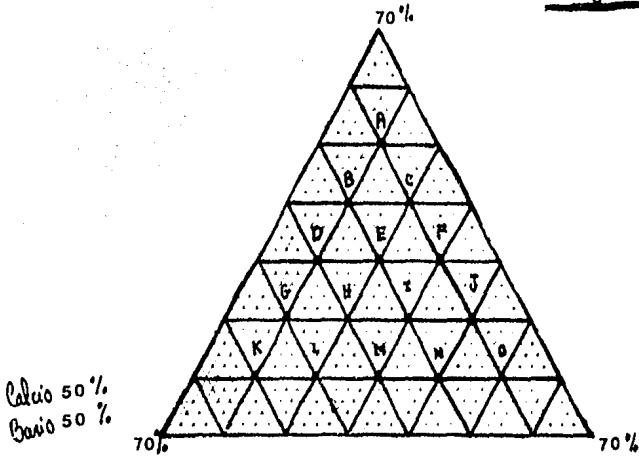
en varios materiales.

Si nos topamos con una receta que se desea probar, se puede cambiar ésta a fórmula empírica y una vez mas a receta con materiales acequibles, y se comprobará que dos recetas distintas pueden dar el mismo vidriado. <sup>(42,15,14,15)</sup>

Para tener un vidriado satisfactorio se experimentará con la temperatura y las diferentes proporciones de materiales. Para ésto necesitaremos de un método fisicoquímico, donde se pone en juego 1) la temperatura y 2) las proporciones de fundente, refractarios, y formadores de vidrio.

Este método es el de los diagramas ternarios de fase donde fijando la temperatura, junto con el conocimiento antes sintetizado, y variando las proporciones de los materiales tendremos un número X de puntos permisibles, que nos dará un vidriado satisfactorio. <sup>(43,15,14,25)</sup>

Ejemplo (43)



	CAOLIN	CUARZO	C.PIOMO	CAICITA	BARIO
A	5	15	20	5	5
B	5	15	20	10	10
C	5	15	30	5	5
D	5	15	20	15	15
E	5	15	30	10	10
F	5	15	40	5	5

constante  
 cuarzo 15%  
 Plomo 10%  
 caolin 5%



## ESPECIFICACION DE VIDRIADOS EN GENERAL.

Ya hablamos sobre los componentes que forman los vidriados, dijimos que contienen óxidos formadores de vidrio, óxidos intermedios y óxidos modificadores, aunque las composiciones de la mayoría de los vidriados caen dentro de ciertos límites, podemos hacer una subdivisión, según el uso que se les dé.<sup>(43,15,24,25)</sup>

Así tenemos que: 1) vidriados de bajo punto de reblandecimiento se usará  $RO \cdot 1.5SiO_2$  a  $RO \cdot 3SiO_2$  donde RO será PbO o combinación de álcalis. 2) vidriados duros  $RO \cdot 0.1Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  a  $RO \cdot 0.5B_2O_3, 0.4 Al_2O_3$  donde RO es PbO o álcalis, alcalino térreos. 3) Vidriados de alto punto de reblandecimiento  $RO \cdot 0.5 Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  a  $RO 1.6Al_2O_3 \cdot 14SiO_2$  donde RO son mezclas alcalinas y alcalinotérreas.<sup>(43,15,24,25)</sup>

NOTA: También el óxido de cinc puede usarse en las combinaciones RO.<sup>(43,15,24,25)</sup>

Existen una serie de propiedades deseables, de las cuales ya hablamos para que un vidriado funcione como tal, estas son la fusibilidad, la formación del máximo de vidrio líquido a temperatura deseada, la tensión superficial que debe ser baja para evitar desigualdades, la viscosidad que debe ser moderada a la temperatura máxima de cocción, la reacción con la pasta que debe ser moderada también.<sup>(43,15,24,25)</sup>

## LA FUSIBILIDAD.

En la cerámica el vitrificador básico es la sílice pero puede ser modificada por la acción de otros formadores de vidrio, como  $B_2O_3$  y  $P_2O_5$ , u óxidos modificadores de retículo por ejemplo alcalino y alcalinotérreos como  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CrO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  y  $SnO_2$ .<sup>(15)</sup>

El estudio de la regla de las fases nos indica que cuando se adiciona una sustancia a otra el punto de fusión baja, alcanzándose un mínimo en la mayoría de los sistemas.

Por combinación de datos estructurales y de la regla de las fases pueden obtenerse suficiente información para la realización de ensayos prácticos a fin de producir un vidrio de una fusibilidad apropiada.<sup>(15)</sup>

Si en un vidrio de sílice aumenta el coeficiente de expansión se rebajará la temperatura de fusión y es exactamente la función del óxido bórico. Esto sucede por la sustitución de la red tetraédrica por la red triangular del último compuesto citado.<sup>(15)</sup>

El aumento de la proporción de oxígeno en la relación oxígeno silicio baja el punto de fusión, la manera de realizar esto es introduciendo óxidos alcalinos y alcalinotérreos, óxidos metálicos o adición de  $P_2O_3$ .<sup>(15)</sup>

También se pueden adicionar coformadores de retículo como  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ , y  $PbO$ . Estos compuestos mantiene el retículo unido con menor fuerza y por lo tanto una vez mas bajan

el punto de fusión.

#### VISCOSIDAD.

La viscosidad de la cual ya se habló, está determinada en gran parte por la fusibilidad, pues determina que el vidriado pueda fluir sobre la pasta para formar una capa uniforme, sin que haya escurrimientos en superficies inclinadas o verticales.<sup>(15,43)</sup>

Si la viscosidad es alta con una cocción breve, las burbujas gaseosas no eliminadas de la pasta no ocasionarán dificultades pero si al contrario es baja o la cocción prolongada estas burbujas tenderán a romper el vidriado dejando pequeñas cuarteaduras en forma de cráteres.<sup>(15,43,24,25)</sup>

Una tensión superficial baja permite la eliminación de burbujas gaseosas sobre la subsecuente cocción, mientras que una elevada favorece la reabsorción de burbujas durante el enfriamiento.

#### INTERACCION ENTRE VIDRIO Y PASTA.

Si pasta y vidriado se asemejan en expansión térmica y elasticidad, la zona de interacción forma el enlace entre ambos.<sup>(15)</sup>

Muchas veces la interacción se ve impedida por la existencia de depósitos de sales solubles sobre la superficie de

la pasta, si se aplica una capa de mineral fusible (borax, feldespatos, nefelina, etc.) a la pasta cocida o bizcocho antes del vidriado favorecerá una buena interacción vidriado-pasta, dando un producto más resistente al agrietamiento.

El contenido de alúmina del vidriado está inversamente relacionado al ataque de la pasta por el vidriado. Es por esto que en los vidriados pobres en alúmina y sílice se formarán en las capas intersticiales cristales que contienen anorita y cuarzo que son los constituyentes de las pastas. En cambio los vidriados pobres en alúmina pero ricos en sílice o ricos en alúmina y pobres en sílice presentan una composición próxima a la de la pasta, en tanto que el vidriado mas externo tiene cristales de cuarzo no disueltos y burbujas. Aunque el vidriado acabado es un vidrio homogéneo de la composición global de materias primas, se calienta y se aplica como una mezcla de un número determinado de materias diferentes, estas funden entre sí a diferentes temperaturas, pudiéndose combinar con la pasta antes de la fusión. Una fórmula molecular de vidriado a partir de varias composiciones, puede variar la composición real y las propiedades del vidriado acabado.

#### DUREZA.

Esta propiedad se mide con respecto a la resistencia al rayado, datos importantes indican que un vidriado con alto

contenido de sílice y alta temperatura de cocción es mas resistente al rayado.<sup>(15)</sup> Si tenemos en consideración cantidades apropiadas de constituyentes secundarios como el óxido bórico, se producirá un efecto favorable contra el rayado.

También se tienen otros compuestos útiles que ayudan a eliminar este problema como son los aumentos en la proporción del vidriado de alúmina, óxidos de bario, magnesia y óxido de cinc.<sup>(16)</sup>

#### RESISTENCIA QUIMICA

La resistencia de un vidriado reside obviamente en el uso que se le dé. Los ataques químicos varían desde lavados ocasionales con detergente hasta ataques a temperaturas elevadas de ácidos y bases.<sup>(15)</sup>

Se podría pensar que la resistencia química está ligada a la resistencia estructural del vidriado y que esta es paralela a la refractariedad del mismo.<sup>(15)</sup>

#### FRITAS.

Ya hemos mencionado que un vidriado debe ser insoluble en agua y esta es la acción principal que juega el fritado.<sup>(43,15,14,25,11,2,i)</sup>

En un vidriado fritado los constituyentes se han combinado para dar un material sencillo y sobretodo de densidad uniforme.<sup>(43,15,11,2,7)</sup> Un vidriado fritado puede madurar a una temperatura

inferior y en menos tiempo que el mismo vidriado cuando se aplica crudo.<sup>(43,15,11,8,7)</sup>

Para la composición de una fritada se deben de tomar en cuenta la relación de ácidos y bases dentro del intervalo de fusión. No es conveniente emplear como únicas bases los álcalis del grupo RO en la fritada, pues los silicatos alcalinos son fácilmente solubles, deben añadirse para este propósito una o mas bases insolubles las cuales deberán totalizar al menos el 50% del peso equivalente del grupo RO.<sup>(43,16,11,8,7)</sup>

La relación del número total de equivalentes de oxígeno en los grupos RO y  $R_2O_3$  combinados a los equivalentes de oxígeno en el grupo  $RO_2$  debe estar comprendida entre 1 a 2 y 1 a 6. La fritada debe contener al menos el 50% en peso del vidriado y deberá comprender la totalidad de feldespato, boratos, y ácido bórico.<sup>(43,15,14,25)</sup>

RESUMEN DE MATERIALES UTILIZADOS EN LOS ESMALTES Y VIDRIADOS.  
Y COLORANTES POR ORDEN CRECIENTE DE NUMERO ATOMICO DEL METAL.  
SILICE O CUARZO

Materia prima para calcular esmaltes y pastas, la silice es el óxido fundamental de vidriados. <sup>(43,15,11,9,7)</sup>

ALUMINA

Punto de fusión de 2040°C. Se usa en pequeñas cantidades y se suele introducir junto con el feldespato y el caolín. Contribuye a dar viveza y dureza a ciertos pigmentos cerámicos. <sup>(43,15,11,9,7)</sup>

FELDESPATO

Silicato de aluminio que puede ser potásico, sódico o calcarea. Es un material básico para esmaltes y pastas sobre todo a altas temperaturas, pues es un fundente natural por excelencia. <sup>(43,15,11,9,7)</sup>

CAOLIN

Arcilla rica en alúmina con punto de fusión alto. Sirve como elemento refractario y plástico, es muy útil para los esmaltes de gres, cerámica a alta temperatura y pastas blancas. <sup>(43,15,11,9,7)</sup>

CARBONATO DE CAL (CRETA).

Es un carbonato de calcio natural y es la forma idónea para introducir óxido de calcio a los vidriados. Su capacidad para formar eutécticos con otros materiales hacen de el un medio de fusión eficaz. <sup>(43,15,11,9,7)</sup>

**BORAX**

Borato de sodio puro . Se usa como fundente y tiene propiedades de elasticidad, da brillo a óxidos y colores. Se usa en forma anhidra. Se utiliza de manera eficaz de manera fritada.<sup>(43,15,8,11)</sup>

**PLOMO (ALBAYALDE O CARBONATO)**

Se introduce en los esmaltes en forma de óxido de plomo insoluble (es muy tóxico) pero es el fundente por excelencia, y es el más usado en bajas y medias temperaturas, produce vidriados brillantes y se puede aplicar bien en casi todas las pastas.<sup>(43,15,9,7,11)</sup>

**OXIDO DE CINC**

Es buen fundente y es útil para medias y altas temperaturas. Se usa en pequeñas cantidades y es un buen modificador de colores, es muy eficaz en la cristalización y con óxido de cobre y cobalto reacciona mejor que con óxido de hierro.<sup>(43,15,11,9,7)</sup>

**ESTAÑO**

Es el opacificador por excelencia, es volátil a altas temperaturas y un 5% produce esmaltes ópacos a bajas temperaturas.<sup>(43,15,11,9,7)</sup>

**COLEMANITA**

Borato natural de calcio hidratado, permite introducir boro en los esmaltes sin fritar.<sup>(43,15,11,9,7)</sup>

**ESPAOFLUOR**

Fluoruro de calcio o fluorita, que se usa como opacificante y fundente.<sup>(43,15,11,9,7)</sup>



## RUTILO

Forma natural de bióxido de titanio acompañado de impurezas de óxido de hierro, el cual se añade en un 5% para obtener texturas.<sup>(43)</sup>

## VANADIO

Se puede usar como pentóxido de vanadio del cuatro al diez por ciento para producir amarillos

## CROMATO DE HIERRO

Produce pardos, negros y grises muy puros. Usar de 1 a 3%.<sup>(43)</sup>

## CROMO

Es un óxido colorante muy versátil capaz de producir naranjas, amarillos, rosas, marrones, y verdes, dependiendo del tipo de esmalte y la temperatura. Asociado con óxido de estaño produce colores pálidos. Usar de 2 a 5%.<sup>(43)</sup>

## MANGANESO

Con el se obtienen negros, violetas y pardos muy ricos en calidad. Usar del 2 al 6%.<sup>(43)</sup>

## HIERRO

Forma parte de muchos materiales. Su gran variedad de tonos cálidos se debe a su solubilidad en el vidrio. Se mezcla con facilidad dando colores cálidos a los fríos. Se usa un máximo de 10% y tiene posibilidades ilimitadas.<sup>(43)</sup>

## COBALTO

Es el colorante mas fiel y siempre produce alguna forma de color azul a cualquier temperatura o llama. Usar para un<sup>(43)</sup>

azul brillante 0.5 a 1%.

#### NIQUEL

Es un óxido que da varios colores pero suele dar marrón  
Es capaz de modificar al cobalto dando tonos grises. Se suele  
usar combinado con otros óxidos. Usar 0.5 a 3%.<sup>(4b)</sup>

#### COBRE

Es un óxido colorante muy usado y produce verdes en llama-  
mas oxidantes, turquesas con álcalis y rojos a altas temperatu-  
ras en llama reductora, con cobalto da azules muy interesantes.  
Usar del 2 al 5% para formulación de vidriados.<sup>(4b)</sup>

#### CADMIO Y SELENIO

Se usan para la obtención de rojos y es conveniente usar  
2% de selenio y 80% de cadmio, no obstante estos rojos son  
muy delicados pues se degeneran en otro color arriba de 900°C  
teniéndose que enfriar el horno rápidamente.<sup>(4b)</sup>

### 3.6 COLORANTES CERAMICOS.

En las pastas cerámicas, es difícil determinar la interacción de un agente colorante con los constituyentes de la misma. En estos casos es deseable introducir el agente colorante con otros constituyentes, que protejan a éste de los ataques de las pastas. Y se ha descubierto que componentes que tengan la fórmula estructural de la espinela  $MgO \cdot Al_2O_3$  son mas resistentes a los silicatos, boratos y otros, la fórmula empírica de ésta es  $AB_2O_4$  donde A y B pueden ser: 1) A(II), B(III); 2) A(IV); B(II);  
 3) A(VI), B(I).<sup>(10, 7, 9, 11)</sup>

Las espinelas utilizadas para colorear pastas se muelen finamente y se mezclan íntimamente con la pasta.

El color de cada espinela depende no sólo del elemento que absorbe luz visible, sino también de los restantes constituyentes, debido a que estos alteran la fuerza del enlace y la distribución de los electrones, de tal modo que  $NiO \cdot Al_2O_3$  no tienen el mismo color que  $NiO \cdot Ga_2O_3$ , y  $MgO \cdot V_2O_3$  es diferente de  $ZnO \cdot V_2O_3$ .<sup>(16)</sup>

En los vidriados el ión portador del color interacciona directamente o es afectado por el resto de la composición del vidriado.<sup>(15)</sup>

En el vidrio, la masa principal está constituida por silicatos con oxígenos entrelazados con cationes y átomos usualmente mas pequeños. El color que pueda tener un átomo

se ve directamente afectado por la interacción con los oxígenos que los rodean.<sup>(15)</sup>

COLORANTES POR COLOR.

CONDICIONES OXIDANTES.<sup>(16, 8, 7, 11)</sup>

BLANCO: Magnesita, magnesia, alúmina, óxido de titanio, óxido de estaño, óxido de antimonio.

GRIS: Sales solubles de platino, iridio, rodio, paladio.

NEGRO: Mezclas de los óxidos de hierro, cromo, cobalto, manganeso, níquel, uranio y cobre.

AMARELLO: Óxido de titanio, óxido de manganeso, óxido cérico, cromato de bario, cromato de plomo.

ANARANJADO: Rutilo, titanato de hierro, cromato básico de plomo, óxidos y titanatos de manganeso, óxido y cromato de hierro.

ROJO: Cromato básico de plomo, amarillo de uranio y protóxido de uranio en vidriados de plomo, uranato de plomo, uranato de bismuto.

ROSA: Combinaciones cromo estaño.

VIOLETA: Óxido de níquel.

AZUL OSCURO: Compuestos de cobalto y de neodimio.

VERDE MAR: Óxidos de níquel y cinc.

VERDE HOJA: Óxidos de níquel mezclado con óxido de cinc, antimoniato y compuestos de cobre.

ORO: Oro metálico.

PLATA: Plata metálica, platino y paladio metálico.

CONDICIONES REDUCTORAS. <sup>(15, 97, 11)</sup>

GRIS: Carbono y compuestos orgánicos.

NEGRO: Óxido de uranio.

AMARILLO: Estanato de vanadio.

ROJO: Rojo de cobre (cobre coloidal).

ROSA: Rutilo, cobre coloidal y metálico.

VIOLETA: Rutilo, compuestos vanadicosos.

VERDE MAR: Titanato de cobalto y óxido crómico.

VERDE HOJA: Titanato de cobalto, sales de praseodimio.

MANUFACTURA DE LOS COMPUESTOS COLORANTES.

Estos colorantes suelen prepararse por la calcinación de la mezcla de los productos que los componen. Se suelen filtrar a 1000-1300°C. Después de calcinados, los colores son triturados en el molino durante varias horas, para que queden finamente pulverizados.

COLORES BAJO CUBIERTA: Se emplea el color simple pintado directamente sobre la pasta de biscocho, y se suele usar alguna azúcar para su aplicación. <sup>(97, 11)</sup>

COLORES SOBRE CUBIERTA: Se mezcla el color con una parte de fundente o barniz transparente de 10 al 50%. Así tendremos el color preparado para pintar sobre esmalte opaco o transparente. Se puede emplear para su aplicación glicerina y agua en la proporción de 3 a 1. <sup>(97, 11)</sup>

Para colorear vidrio los colorantes cerámicos, en forma de óxidos, se filtran junto con los constituyentes del vidrio, para posteriormente aplicarlos sobre la pasta (ver

parte de vidriados y componentes coloreadores de vidrio  
en la parte de vidriado<sup>(2,11)</sup>).

## 4.1 FORMULACION DE PASTAS

## PASTAS COMUNES DE ALFARERO (9,7,11)

- 1) Arcilla roja 80%  
Arena 20%
- 2) Arcilla roja 80%  
Arcilla amarilla 20%
- 3) Arcilla roja 68%  
silice 32%
- 4) Arcilla refractaria 20%  
arcilla roja 70%  
cuarzo 10%

## REVOQUES (9,7,11)

- 1) Arcilla refractaria 50%  
pegmatita 35%  
caolin 10%
- 2) Arcilla refractaria 50%  
pegmatita 25%  
caolín 25%
- 3) Arcilla refractaria 60%  
pegmatita 20%  
caolín 60%  
minio 5%
- 4) Arcilla refractaria 30%  
caolín 30%

## REVOQUES COLOREADOS

BASE (7,7,0)

Arcilla refractaria 45%

pegmatita 40%

caolín 10%

## BLANCOS

Arcilla refractaria 50%

pegmatita 35%

caolín 10%

## VERDE

Base 95%

Óxido de cobre 2%

## VIOLETA

Base 95%

Óxido de manganeso 10%

## AMARILLO

Base 95%

Óxido de urano 5%

Nota: Para adquirir revoques coloreados ver  
listado de colorantes.



PASTAS DE LOZA1100°C

SILICOSAS (9,7,11)

- 1) Arcilla refractaria 70%  
sílice 30%
- 2) Arcilla refractaria 22%  
caolín 23%  
arena 55%

950°C 1100°C

- 3) Arcilla refractaria 40%  
sílex 40%  
creta 20%
- 4) Arcilla refractaria 60-65%  
sílice 60-65%  
pegmatita 5-10%

1160°C 1200°C

- 5) Arcilla refractaria 45-43-30-24-18%  
caolín 20-24-22-27-43%  
cuarzo 30-23-36-36-24%  
pegmatita 12-10-12-13-15%

PASTAS DE GRES (9,7,11)

1250°C 1300°C

- 1) Arcilla refractaria 80%  
cemento refractario 20%
- 2) Arcilla refractaria 65%  
arena 35%
- 3) Arcilla refractaria 80%  
arena 20%
- 4) Caolín 80%  
feldespato 20%
- 5) Arcilla refractaria 70%  
pegmatita 20%  
arena 10%
- 6) Arcilla refractaria 25%  
pegmatita 55%  
caolín 20%
- 7) Arcilla refractaria 40-45-33%  
caolín 20-7-17%  
feldespato 25-22-25%  
arena 5-26-25%

1230°C 1300°C

- 8) Arcilla gris alcañiz 55%  
arcilla grasa 20%  
caolín 10%  
cuarzo 5%  
feldespato 10%

- 9) Arcilla gris 45%  
arcilla refractaria 10%  
arcilla grasa 20%  
caolín 5%  
cuarzo 10%  
feldespato 10%
- 10) Arcilla gris 40%  
arcilla refractaria 20%  
ball-clay 20%  
cuarzo 10%  
chamota 10%
- 11) Arcilla refractaria 30%  
chamota 20%  
ball-clay 12%  
caolín 13%  
feldespato 17%  
silicato sodico 3%  
carbonato sodico 2%  
El resto de agua.

## REFRACTARIOS (9,7,11)

1350°C

- 1) Arcilla refractaria 55%  
 chamota refractaria 15%  
 chamota de cordierita 15%  
 chamota de porcelana 15%
- 2) Arcilla refractaria 55%  
 chamota refractaria 15%  
 chamota de porcelana 15%  
 chamota cordierita 10%  
 carburundum 5%

## REFRACTARIOS COLOREADOS (9,7,11)

- 3) BASE  
 Feldespato 28%  
 Caolín 15%  
 Cuarzo 22%  
 Carbonato de calcio 28%  
 Oxido de cinc 7%
- 4) MARRONES ROJIZOS  
 Base 10 gr.  
 Oxido de manganeso 20 gr
- 5) NEGRO Y TEXTURAS QUEMADAS  
 Base 10 gr.                      Oxido de níquel 10 gr.  
 Oxido de manganeso 10 gr.    Oxido de cobalto 10 gr.  
 Oxido de cobre 10 gr.

### ENGOBES (9,7.11)

Un engobe es una capa coloreada de bario que se aplica en la superficie de las cerámicas.

La siguiente lista es de óxidos colorantes para engobes, y su posible color.

2%	Óxido de hierro	marrón terracota
4%	Óxido de hierro	marrón
1%	Óxido de cobalto	azul claro
5%	Óxido de antimonio	crema
1.5%	Óxido de cobre	verde claro
5%	tinte de vanadio	amarillo claro
2%	Óxido de cobalto	azul oscuro
3%	Óxido de cobre	verde oscuro
10%	vanadio	amarillo oscuro

#### CONO 04-9

- 1) Silice 30%
- nefelina siderita 25%
- bentonita 20%
- caolín 10%
- borax 3%
- estaño 2%

#### CONO 04

- 2) Barro blanco 28%

silice 20%  
nefelina siderita 15%  
caolin 10%  
bentonita 10%  
talco 5%  
circonio 7%  
sodio 3%  
borax 2%

CONO 04

3) Barro blanco 30%  
caolín 20%  
feldespato 20%  
sílice 20%  
circonio 5%  
borax 5%

CONO 04

4) Barro blanco 50%  
sílice 20%  
feldespato 10%  
caolín 10%  
circonio 10%

PASTAS DE RAKU 5.1.1, 36)

900°C

## PASTAS RESISTENTES A CHOQUES TERMICOS

## 1) Arcilla refractaria 30%

tierra 30%

arcilla 10%

bentonita 10%

barro plástico 10%

chamota 10%

vermiculita 10%

## 2) Tierra 33%

ceniza 33%

refractario 33%

bentonita 5%

## 3) Refractario 50%

arena 30%

talco 20%

## 4) Barro rojo 30%

refractario 25%

chamota fina 20%

ball-clay 15%

feldespato 5%

## 5) Refractario 50%

ball-clay 50%

wollostonita 15%

mullita 15%

talco 10%

chamota 10%

6) Gres 70%

chamota 20%

talco 10%

7) Caolín 40%

bario 20%

chamota 20%

feldespato 10%

arena 10%



PASTAS EGIPCIAS (38)

Las primeras pastas egipcias eran casi el 90% de arenas con alcalis de cenizas que porcentualmente son 75% de silice, 20% de alcalis, y calcio y 2% de cobre. Estas pastas poseen la peculiaridad de no necesitar vidriado, pues por sí solas adquieren una textura parecida a la de pastas cubiertas con esmalte.

800°C

- 1) bentonita 26%
- nefelina 24%
- sílice 20%
- frita alcalina 16%
- carbonato sodico 4%
- bórax 2%

800°C

- 2) bentonita 25%
- nefelina 20%
- frita alcalina 20%
- sílice 20%
- carbonato sodico 4%
- bórax 3%

900°C

- 3) Feldespato 40%
- sílice 20%

caolín 20%

bentonita 5%

chamota fina 8%

carbonato sódico 6%

bicarbonato sódico 6%

creta 5%

900°C

4) Feldespato 38%

sílice 18%

caolín 15%

bicarbonato sódico 10%

carbonato sódico 8%

chamota fina 6%

bentonita 5%

5) Feldespato 42%

sílice 38%

caolín 10%

arena fina 5%

carbonato sódico 3%

bentonita 2%

PASTAS DE PORCELANA (1,8,11)

1300°C

- 1) caolín 44%  
pegmatita 56%
- 2) Feldespato 45%  
sílice 10%  
caolín 45%
- 3) Feldespato 38%  
sílice 26%  
caolín 42%
- 4) Feldespato 20%  
caolín 79%  
creta 1%

1340°C

- 5) Feldespato 45%  
caolín 54%  
creta 10%

1280°C-1300°C

- 6) Feldespato 65%  
caolín 32%  
creta 15%

1300°C

- 7) Feldespato 30-35%  
caolín 25-25%  
cuarzo 45-40%

1250°C-1280°C

8) Feldespato 30%

caolín 30%

cuarzo 20%

1340°C

9) Feldespato 28%

caolín 45%

cuarzo 47%

## 4.2 FORMULACION VIDRIADOS (1, 2, 3, 4)

## FORMULACION DE VIDRIADOS POR COLOR Y TEMPERATURA

## PURPURA 880°C

- 1) Minio 54%  
sílice 18%  
óxido de hierro 15%  
bórax 13%

## MORADO

- 2) Bórax 62%  
sílice 13%  
carbonato de sodio 13%  
carbonato de magnesio 7%  
carbonato de litio 3%  
óxido de cobalto 1.5%  
óxido de hierro 0.5%

## ROJO 860°C

- 3) Carbonato de plomo 76%  
sílice 14%  
caolín 7%  
óxido de estaño 2%  
óxido de cromo 1%
- 4) Minio 67%  
sílice 18%  
caolín 9%  
carbonato sodico 6%

## ROJO 880°C

- 5) Minio 72%  
Sílice 12%  
Caolín 5%  
Óxido de estaño 4%  
Óxido de cromo 4%  
Creta 3%
- 6) Minio 75%  
Feldespato 10%  
Óxido de cromo 6%  
Sílice 5%  
Carbonato de bario 4%

## NARANJA 850°C

- 7) Carbonato de plomo 71%  
Sílice 14%  
Caolín 13%  
Óxido de cromo 2%
- 8) Minio 67%  
Sílice 30%  
Caolín 10%  
Dicromato de potasio 6%  
Carbonato sódico 4%  
Bentonita 3%

## ROSA 1050°C

- 9) Carbonato de plomo 35%  
Sílice 20%  
Neferina sederita 17%  
Caolín 12%

Creta 8%

Oxido de estaño 3%

AMARILLO 860°C

10) Carbonato de plomo 90%

Caolín 10%

11) Carbonato de plomo 80%

Sílice 14%

Colemanita 6%

VERDE 800°C

12) Minio 87%

Alúmina 6%

Carbonato de cobre 6%

Oxido de hierro 1%

VERDE 1050°C

13) Sílice 40%

Bórax 38%

Oxido de cromo 12%

Caolín 3%

Colemanita 2%

VERDE 1200°C

14) Nefenina 30%

Caolín 28%

Creta 22%

AZUL 1030°C

15) Sílice 53%

Carbonato de litio 26%

Caolín 12%  
Carbonato de cobre 4%  
Carbonato de sodio 3%  
Bentonita 2%

## BLANCO 1050°C

16) Minio 38%  
Sílice 31%  
Bórax 9%  
Óxido de estaño 7%  
Caolín 4%  
Colemanita 4%  
Feldespató 4%  
Carbonato sódico 3%

## BLANCO 1200°C

17) Feldespató 30%  
Sílice 25%  
Creta 16%  
Óxido de estaño 8%  
Carbonato de bario 7%  
Caolín 7%  
Óxido de cinc 7%

## NEGRO 1050°C

18) Carbonato de plomo 48%  
Sílice 26%  
Caolín 9%  
Creta 6%  
Carbonato sódico 5%



Oxido de cobalto 2%

Oxido de hierro 2%

Bióxido de manganeso 2%

NEGRO 1190°C

19) Minio 59%

Sílice 22%

Caolín 12%

Oxido de cobalto 2%

Nefelina 2%

Oxido de cobre 1%

Bióxido de manganeso 1%

Oxido de hierro 1%

VIDRIADOS DE 1200°C. (7,9,11, 12)

Los esmaltes a esta temperatura tienen una ventaja sobre los de baja temperatura que reside en su variabilidad de colores. Un esmalte diseñado para alta temperatura suele tener como composición general 40% de feldespato, de 15 al 20% de sílice y el resto lo componen caolín, creta, bario, dolomita, magnesio, calcio y cinc.

Con una base de experimentación, para ver que formulación es la que mas se ajusta dentro de los límites antes mencionados estos esmaltes son transparentes y si es necesario se adicionaran los siguientes compuestos para colorearlos:

Carbonato de cobalto 0.5% azul medio  
 Carbonato de cobre 4% verde  
 Oxido de hierro 6% marrón  
 Carbonato de manganeso 6% morado oscuro  
 Cromato de hierro 2% gris

Todos estos son para llama oxidante. Para llama reductura tenemos:

Carbonato de cobalto 0.5% azul  
 Carbonato de cobre 0.5% turquesa  
 Carbonato de cobalto 0.5%  
 Rutilo 3% azul-gris  
 Oxido de hierro 10% rojo  
 Oxido de cobre 3% rojo-negrusco

## ESMALTES CRISTALINOS SOBRE PORCELANA. FRITADOS (9.11.7)

- 1) Cuarzo 56%  
Carbonato sódico 17%  
Oxido de cinc 17%  
Titanio 10%
- 2) Cuarzo 40%  
Bórax 20%  
Oxido de cinc 20%  
Carbonato sódico 10%  
Rutilo 10%  
Creta 4%
- 3) Cuarzo 37%  
Oxido de cinc 20%  
Carbonato potásico 16%  
Carbonato sódico 10%  
Rutilo 10%  
Carbonato de magnesio 7%
- 4) Cuarzo 52%  
Oxido de cinc 25%  
Carbonato sódico 23%
- 5) Sílice 55%  
Oxido de cinc 27%  
Carbonato sódico 15%  
Rutilo 3%

ESMALTES CRISTALINOS SOBRE PORCELANA. SIN FRITAR (9.11.7)

CONO 4

1) Albayalde de plomo 40%

Caolín 23%

Sílice 23%

Creta 5%

Litio 5%

Estroncio 4%

Molibdeno 4%

2) Albayalde de plomo 747%

Sílice 22%

Caolín 11%

Oxido de cinc 10%

Creta 10%

Estaño 4%

Molibdeno 4%

CONO 9

3) Feldespato 40%

Silice 22%

Colemanita 17%

Oxido de cinc 10%

Titanio 8%

Colemanita 3%

Molibdeno 4%

CONO 9

4) Feldespato 36%

Oxido de cinc 24%

Sílice 22%

Creta 10%

Caolín 4%

Rutilo 4%

## VIDRIADOS DE RAKU. (36)

## BASE TRANSPARENTE

1) Plomo 66%

Cuarzo 30%

Caolín 4%

800°C

2) Carbonato de plomo 55%

Sílice 25%

Feldespato 10%

Bentonita 5%

Creta 5%

3) Carbonato de plomo 75%

Sílice 10%

Caolín 8%

Óxido de cromo 8%

Óxido de estaño 3%

4) Carbonato de plomo 50%

Cuarzo 40%

Bórax 10%

5) Carbonato de plomo 50%

Cuarzo 39%

Bórax calcinado 11%

## CUBIERTAS Y ESMALTES DE GRES. 1250-1300°C (V.H.?)

- 1) Pegmatita 85%  
Carbonato de calcio 15%
- 2) Pegmatita 45%  
Creta 20%  
Caolín 25%
- 3) Pegmatita 70%  
Creta 25%  
Alúmina 10%
- 4) Feldespato 60%  
Caolín 10%  
Creta 12%  
Sílice 10%
- 5) Pegmatita 75%  
Creta 18%  
Sílice 5%  
Oxido de cinc 2%
- 6) Pegmatita 45%  
Creta 20%  
Caolín 13%  
Cuarzo 10%

## ESMALTES DE EFECTOS ESPECIALES (33)

La singularidad de estos esmaltes es el color, el craquelado, la textura, la formación de motas, y otros efectos visuales. Para conseguir estos esmaltes hay que seguir los siguientes pasos; 1) pintar la superficie del esmalte con una capa diluída de rutilo, 2) un 2 a 3% de carburo de silicio añadido al esmalte crea un efecto de reducción artificial, 3) para una textura más acentuada usar un 1 a 5% de ilmenita, manganeso o arena de rutilo, 4) las texturas mas visuales se obtienen con ceniza volcánica, espatoflúor, criolita, colemanita o carburo de silicio en un 1 a 10 %.

### ESMALTE MOTEADO CONO 6

- 1) Nefelina 31%
- Tierra ocre 29%
- Minio de plomo 8%
- Caolín 7%
- Creta 6%
- Sílice 5%
- Bentonita 5%
- Oxido de cinc 5%

### ESMALTE TEXTURADO CONO 6

- 2) Tierra ocre 35%
- Ceniza volcánica 16%
- Creta 16%



- 3) Silice 12%  
Carbonato de litio 10%  
Caolín 9%  
Bentonita 1%

## ESMALTE CON CRATERES CONO 015

- 4) Silice 44%  
Fluorouro de sodio 29%  
Alúmina 15%  
Litio 12%

## ESMALTE COLOR HUESO CONO 6

- 5) Caolín 32%  
Silice 23%  
Oxido de cinc 17%  
Creta 16%  
Feldespato 9%  
Litio 9%  
Bentonita 2%

## ESMALTE CRAQUELADO CONO 4

- 6) Bentonita 56%  
Talco 35%  
Colemanita 4%  
Bórax 5%

## ESMALTE CRAQUELADO CONO 2

- 7) Bentonita 60%  
Talco 35%  
Colemanita 3%  
Bórax 2%

## ESMALTES DE CENIZAS (3)

Lo que caracteriza a los esmaltes de cenizas es su rica textura. Se suele combinar con caolín y feldespato y suele adaptarse muy bien a la pasta. La ceniza puede ser de productos vegetales, huesos animales o calcinación total de metales.

Una proporción clásica es:

Ceniza 40%

Feldespato 30%

Caolín 30%

1030°C

1) Ceniza vegetal 49%

Bórax 36%

Carbonato de magnesio 5%

Carbonato de sodio 5%

Colemanita 5%

1080°C

2) Ceniza de pino 45%

Plomo 45%

Carbonato de magnesio 5%

Caolín 5%

1080°C

3) Plomo 40%                      Caolín 5%

Feldespato 30%

Ceniza 20%

Colemanita 5%

**PIGMENTOS**

	RED CRISTALINA	TAMAÑO DE PARTICULA	COLOR	PUREZA	SUSTANCIAS ADICIONADAS	OPACIDAD
OPACIDAD	Si la red cristalina es compacta el pigmento es opaco	Pequeña		Mayor pureza, mayor opacidad	En la mayoría de los casos se adiciona un complemento al pigmento	
REUBRIMIENTO		Pequeña			Se adicionan complementos, para mayor recubrimiento	
IND. REFRACCION	Si la red cristalina es compacta el <u>ir</u> es mayor					La opacidad resulta de <u>ir</u> altos
METALES DE TRANSICION			Dan color			

CORRELACION DE PROPIEDADES Y COMPONENTES EN PIGMENTOS.

	Red cristalina	Tamaño de partícula	Color	Pureza	Sustancias adicionadas	Opacidad
Metales del grupo p			No dan color excepto el Pb y el Sn			
Elementos grupo s			sirven como complementos			
Alta calidad		Pequeño	Un pigmento de alta calidad es brillante	Un pigmento puro es de alta calidad	No se suele adicionar complementos	Un pigmento de alta calidad es opaco
Resistencia a la luz	Si la red cristalina es compacta hay impedimento del paso de luz			Un pigmento puro suele ser resistente a la luz		

## CERAMICA

	Plasticidad	Porosidad	Refractividad	Opacidad
Materias primas	Las partículas deben ser finas, arcillas grasas, arcillas de gres (arcillosas), talco, estealita, silicatos Mg hidrat. (no arcillosos)	Materiales de alta porosidad. Arcillas refractarias. Comp. de Li reducen porosidad.	Arcillas grasas (colores oscuros) Arcillas de gres (no da producto blanco por calcinación)	Materias finamente divididas, materiales inmiscibles con el vidrio, otros.
Temperatura		Alta porosidad - conductividad térmica baja (se usa en piezas aislantes)	Resistencia a la temperatura	Material cristalino formado durante el enfriamiento.
Estructura de la materia prima	Las estructuras laminares de los componentes dan plasticidad			Intimamente relacionado con la estructura del vidrio
Vitrificación				La opacidad se da en el vidriado de la pieza

	FUNDENTE	COLOR	NO PLASTICIDAD	CONTRACCION
Materias Primas	Los refractarios contienen fundentes, p.e. compuestos de Li	Lo dan impurezas en las arcillas (colemanita). En vidriados, con oxidos.	Caolin-baja plasticidad. Materiales no plásticos reducen la plasticidad en las pastas y el tiempo de secado.	El gres no sufre contracción al aire ni al fuego
Temperatura	Facilitan la maduración de pastas y vidriados a temperaturas inferiores. Bajan la temperatura de fusión.	Variación en la temperatura puede variar el edo. de oxidación y el color	Reducen la contracción durante el secado aumentan la resistencia en fresco y tras la cochura, p.e. sílice, feldespato, ceniza	Con la acción de la temperatura se produce una contracción y un endurecimiento
Estructura de la materia prima		Oxidos diferentes	Estructuras de silicatos, p.e. cuarzo	La mayoría de las pastas y vidriados sufren contracción con la temperatura
Vitrificación	Bajan el p.f. de los vidrios.	El color en el vidrio depende del edo. de oxidación del metal		

## BIBLIOGRAFIA

- 1). Krestovnicov, A.N., Vigdorovich, U.N.  
Termodinámica química. Ed. Mir-Mosú, 1980.
- 2). Anne Wall, Thomas  
Colors from the earth. Ed. Van Nostrand Reinthol Company, 1980
- 3) Yolly, William L.  
Principio de química inorgánica. Ed. Mac-Graw Hill. Latinoamericana, S.A.  
1977.
- 4) Sears, F.W. y Zemansky, M.W.  
Física General. Ed. Aguilar. 1980.
- 5) Cotton, F.A. and Wilkinson, G.  
Química inorgánica avanzada .Ed. Limusa, S.A. 1978
- 6): Bowen, K. and Limann, U.H.  
Intriduction to ceramics. Ed. John Willey and sons. Inc. 1976
- 7) Llorens Artigas, J.  
Tratado de esmaltes y colores. Ed. Gustavo Gili S.A.
- 8) Llorens Artigas, J.  
Formulario y prácticas de cerámica. Ed. Gustavo Gili S.A.
- 9) Earnshaw, A. and Harrington, T.J.  
Química de los elementos de transición. Ed. El Manual Moderno, S.A. 1977
- 10) Dillard, R. and Goldberg, E.  
Química, Reacciones y Estructuras, Propiedades. Ed. Fondo Educativo  
Interamericano, S.A. 1977.
- 11) Bernard Leanch  
Manual del ceramista . Ed. Blume. 1981
- 12) Nordmann, J.  
Análisis Cualitativo y Química Inorgánica. Ed. Continental. 1977

- 13) Castellan, G.W.  
Fisicoquímica. Ed. Fondo Educativo Interamericano. 1976.
- 14) Piña Perez, C.  
Cuadernos de Posgrado V. Química Inorgánica II. Dpto. Q. Inorgánica.  
División de Estudios de Posgrado. Fac. de Química. UNAM.
- 15) Singer, F. y Singer, S.S.  
Enciclopedia de la química industrial. Vol.9 Ed. Urmo 1971.
- 16) Villavecchia Victor  
Tratado de química analítica aplicada . Ed. Gustavo Gili S.A 1963.
- 17) Chapan and Hall  
Pigments Dyestuffs and lakes  
Oil and Colour Chemists association.  
Edit. A.R.H. Tawn FRIC 1966.
- 18) Hall, W.T.  
Química Analítica. Análisis Cuantitativo. Tomo II. Ed. Uteha.
- 19) Huheey, E.J.  
Inorganic Chemistry . Harper and Row, Publishers. 1980.
- 20) Comisión de fomento minero  
Análisis de minerales  
Método químico para el análisis de minerales. Ed. Comisión de Fomento  
Minero. 1977.
- 21) Sutton,  
Espectros Electrónicos de los complejos de los metales de transición.  
Ed. Reverté, S.A. 1975.
- 22) Norton, F.H.  
Cerámica fina. Ed. Omega, S.A. Barcelona, España. 1975.
- 23) Norton, F.H.  
Cerámica para el artista alfarero. Ed. Cía. Editorial Continental, S.A.  
México, D.F. 1971.



- 24) Rosenthal, E.  
Alfarería y cerámica. Ed. Reverté S.A. 1958.
- 25) Conrad, J.N.  
Ceramic Formula. The complet compendium. Ed. McMillan New York 1973
- 26) Rhodes, D.  
Clay and glazes for teh potter. Ed. Pitmann London
- 27) Antonio Vivas Zamorano  
Esmaltes. Revista trimestral de arte y ciencia de la cerámica.  
No. 1. Pág. 16-22 . 1978.
- 28 ) Erazo, V.  
Amarillo de Nápoles. Revista trimestral de arte y ciencia de la cerámica.  
No. 1 Pág 23. 1978.
- 29) Vivas Zamorano, A.  
Hornos. Revista trimestral de arte y ciencia de la cerámica  
No. 1 Pág 24-29 . 1978.
- 30) Vivas Zamorano, A.  
Consideraciones de la combustión. Revista Trimestral de arte y ciencia  
de la cerámica. No. 2. pág 30-31. 1979.
- 31) Llacer, J.M.  
Gres. Revista de arte y ciencia de la cerámica. No.2. pág 61-62 .1979.
- 32) Vivas Zamorano, A.  
Esmaltes de ceniza. Revista trimestral de arte y ciencia de la cerámica  
No. 2 pág 45-46, 1979.
- 33) Fernandez Chiti, J.  
Un esmalte interesante. Revista trimestral de arte y ciencia de la  
cerámica. No. 5, pág.66.1979
- 34) Vivas Zamorano, A.  
Rojos de cadmio y selenio. Revista trimestral de arte y ciencia de la  
cerámica. No-8. pág.65-66. 1981.

- 35) Vivas Zamorano, A.  
Engobes. Revista trimestral de arte y ciencia de la cerámica.  
No. 6. pág. 60-62 . 1980.
- 36) Vivas Zamorano, A.  
Raku. Revista trimestral de arte y ciencia de la cerámica.  
No.7. pág. 43-48. 1980.
- 37) Cucurella, C.  
Vidriados mates. Revista trimestral de arte y ciencia de la cerámica.  
No. 3. pág.65-66. 1981.
- 38) Vivas Zamorano, A.  
Pastas Egipcias. Revista trimestral .... No. 3 Pág.37-38. 1981.
- 39) Erazo, V.  
Morados de manganeso. Revista trimestral... No. 10. pág 25-26. 1981
- 40) Llácer, J.  
Refractario. Revista trimestral ... No. 14. pág. 41-43 . 1982.
- 41) Keller, M.  
La cocción de hornos de gas, cocciones oxidantes, reductoras y especiales. Revista trimestral ... No. 14. Pág. 28-40. 1982.
- 42) Vivas Zamorano, A.  
Arcillas. Revista trimestral .... No. 13. pág. 60-68. 1982.
- 43) Vivas Zamorano, A.  
Una aproximación a la teoría de los esmaltes. Revista trimestral ...  
No. 15. pág. 62-70. 1983.
- 44) Erazo, V.  
Verde de cromo. Revista trimestral ... No. 3. pág. 47-48. 1979.
- 45) Erazo, V.  
Vidriados blancos, ópacos. Opacificadores de vidriados blancos.  
Revista trimestral ... No. 3. pág. 42-43. 1979.

- 46) Vivas Zamorano A.  
Engobes . Revista trimestral ..... No 3.pág.21-22.1979
- 47)Gettens,RJ.  
Vermilion and Cinabar ,en studies in conservation
- 48)Padfield T. Landi.S:  
The light Fastness of the natural dyes .en Studies in  
conservation . Vol11 No 4.
- 49)R.Mancia a Cura de Gino Piva  
Larte del restauro .Milano UI . Hopi Editore 1976.
- 50) Keisch.B  
On the use of isotope mass spectro mety in identification  
of artist' pigments , en estudios in conservation.  
Vol 15 No 1 pp 1 -11.