

*Lij. 10*



**Universidad Nacional Autónoma de México**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**" PIGMENTOS CERAMICOS "**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A**

**ANA LUISA JOFRE GARFIAS**

**MEXICO, D. F.**

**1986**



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.

C O N T E N I D O

|   | <u>Pág.</u> |
|---|-------------|
| 1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS .....   | 3           |
| 2. ANTECEDENTES HISTORICOS .....  | 4           |
| 3. SITUACION ACTUAL DE LOS PIGMENTOS EN MEXICO, EN CUANTO A SU<br>PRODUCCION Y DEMANDA.....       | 9           |
| 4. PIGMENTOS CERAMICOS .....  | 13          |
| 4.1 Características .....   | 13          |
| 4.2 Aplicación de los colorantes cerámicos .....  | 15          |
| 4.3 Métodos de decoración .....   | 18          |
| 4.4 Defectos que pueden sufrir las piezas durante su fabricación                                  | 22          |
| 4.5 Métodos para la aplicación de los dibujos .....   | 24          |
| 5. EQUILIBRIO DE FASES EN CERAMICA.....   | 28          |
| 5.1 Diagramas de equilibrio o de fases .....  | 30          |
| 5.1.1 Sistemas de un componente .....   | 31          |
| 5.1.2 Sistemas de dos componentes o sistemas binarios .....                                       | 32          |
| 5.1.3 Sistemas de tres componentes o ternarios .....  | 45          |
| 5.1.4 Sistemas de cuatro o más componentes .....  | 54          |
| 5.2 Importancia de los diagramas de equilibrio en los estudios<br>en cerámica .....               | 58          |
| 6. TEORIA DEL COLOR .....   | 65          |
| 7. METODO DE ANALISIS .....   | 75          |
| 7.1 Preparación de muestras .....   | 75          |
| 7.2 Identificación de las muestras .....  | 79          |
| 8. DETERMINACIONES EXPERIMENTALES .....   | 81          |
| 8.1 Método de obtención de los compuestos que se usaron en la<br>determinación experimental ..... | 81          |

|  | <u>Pág.</u> |
|--|-------------|
| 8.2 Preparación de las muestras usadas ..... | 101         |
| 8.3. Método de prueba .....                  | 111         |
| 8.4 Resultados obtenidos .....               | 112         |
| 9. ANALISIS DE RESULTADOS .....              | 115         |
| 10. CONCLUSIONES .....                       | 119         |
| 11. BIBLIOGRAFIA .....                       | 121         |

1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS.

La decoración ha representado siempre una de las partes más importantes en torno a la cerámica y los pigmentos empleados juegan un papel de gran relevancia, ya que entre mejor sea el pigmento, mejor será el terminado de la pieza de cerámica y consecuentemente será más atractiva a la vista de cualquier persona.

En México se tiene que una buena parte de las artesanías que se producen, están muy relacionadas con la cerámica, pero desafortunadamente la industria de los pigmentos para cerámica no se ha desarrollado plenamente, por lo que en la actualidad la mayoría de ellos se importan.

Con base en lo anterior, se decidió efectuar un estudio sobre los pigmentos que se aplican en la cerámica en México, teniendo como objetivo mostrar las dificultades que aparecen en la preparación de dichos pigmentos, la forma de producirlos a bajo costo con las formulaciones correspondientes y su aplicación a pastas comerciales en la industria nacional.

## 2. ANTECEDENTES HISTORICOS.

La alfarería, una de las actividades más antiguas que se conocen en el mundo, empezó en la prehistoria con la creación de vasijas que fueron destinadas, primero al uso cotidiano y después a ceremonias religiosas. Estos objetos eran fabricados con arcillas que se amasaban inicialmente para poder ser moldeadas ya sea a mano o con ayuda de algunos objetos más duros; estas arcillas utilizadas eran impuras y le daban cierta coloración al material.

Se cree que el artista alfarero nació en una región en el Asia menor unos 5000 años A.C., este arte empezó con la creación de simples vasijas hasta llegar a formar objetos más complicados, tal es el caso de la fabricación de loza esmaltada en Egipto y Chipre.

En el año 3000 A.C. se descubrió la rueda del alfarero en el cercano oriente y su uso se extendió a Egipto, China y lugares cercanos hasta 1000 años después; este descubrimiento dio lugar a que el hombre se introdujera en el arte del alfarero, ya que originalmente era una actividad

exclusiva para la mujer de las primeras comunidades. Cabe aclarar que a pesar de no conocer la rueda del alfarero, este arte alcanzó su máximo esplendor en China en el año 2500 A.C.

En América y en particular en México y Perú que son los máximos representantes del arte autóctono americano, el arte alfarero alcanza su mayor brillantez en el año 1000 A.C.; posteriormente este arte se desarrolla en todos los pueblos de mesoamérica y a través de él es posible darse cuenta del desarrollo técnico y cultural que tuvieron las diferentes civilizaciones precortesianas.

En particular en México, todas las piezas se moldeaban a mano ya que no se conocía la rueda del alfarero y se aprovechaba una gran variedad de procedimientos decorativos como eran: la decoración en relieve, la decoración por medio de inscripciones con dibujos estampados, la decoración a bajo relieve, la decoración al pastillaje con pintura al fresco o con pintura negra.

En la aplicación de la pintura se recurre al procedimiento que se empleaba en la de los manuscritos pictográficos, que consistía en que sobre una capa de estuco se trazaban las figuras y a los espacios entre ellas se les aplicaban los colores sin sombras ni matices.

El artista en general era un miembro del clero cuya producción estaba determinada por la tradición regional y sólo se podía ver la originalidad en los detalles; de este modo, el arte cerámico como todo el arte prehispánico, estaba íntimamente ligado a creencias místicas.

Después de la conquista de los españoles y en un intento por imponer su religión, su lengua y sus formas sociales, trataron de destruir todo lo que pudiera recordar al indígena su pasado, fue Bartolomé de las Casas quien enseñó nuevas técnicas, como el torno del alfarero y la cerámica vidriada para la fabricación de objetos de arte popular que presentaban características de gran utilidad y belleza.

Otra circunstancia que tuvo mucha influencia en el sentido artístico de los artesanos de la Nueva España, fue el hecho de que a partir del



Siglo XVI, este territorio fue un paso obligado de los productos destinados a los mercados europeos; en general, se puede afirmar que los hechos ocurridos a lo largo del período colonial representaron el progreso y el desarrollo de las artesanías.

En cuanto a los pigmentos, existen indicios de que utilizaban desde la más remota antigüedad, inclusive en la época paleolítica. Miles de años antes de la era cristiana, los antiguos egipcios sobresalían en el arte pictórico. En Libia, desde el Siglo VII A.C. y por los jónicos desde el Siglo VI A.C., se practicaba habitualmente la pintura y era tenida en gran estima. Simón de Cleonae, sus sucesores Polignoto de Thasos (463 A.C.), Apeles de Colofón y Zeuxis de Heraclea y otros de los primeros pintores, trabajaban principalmente en fresco y al temple con una limitada escala de pigmentos, casi todos minerales. La pintura al encáustico no se practicó corrientemente sino hasta después de la época de Alejandro el Grande. Los principales pigmentos eran los ocres, rojo de plomo, cinabrio, oropimente, greda, yeso, lapizlázuli, añil, carbón y ciertos colores especiales, tales como el "azul egipcio" (un vidrio a base de cobre) y el "púrpura de Tiro".

Según referencias dadas por Plinio el viajero y Tefrasto, parece que en la época clásica no se conocían los azules preparados a base de la pizlázuli. El plomo rojo o minio se usó para pintar la estatua de Júpiter erigida por el rey Tarquino Prisco en el capitolio romano. Los colores de origen vegetal que pudieran haberse empleado en la antigüedad es probable que hayan desaparecido en su mayor parte, pero entre los pigmentos empleados por los antiguos egipcios se han descubierto, una laca rosa de granza y otra amarilla.

Hasta épocas muy recientes, los artistas preparaban y molian los pigmentos que empleaban; sin embargo, en la actualidad, este trabajo se efectúa casi siempre por los fabricantes de colorantes.

3. SITUACION ACTUAL DE LOS PIGMENTOS EN MEXICO, EN CUANTO A SU PRODUCCION Y DEMANDA.

La industria de los pigmentos en general ha tenido últimamente en México un incremento tanto en su producción como en su consumo, por lo que se importan cada vez menos.

Los principales productores de pigmentos inorgánicos en México, son:

- Basf Mexicana
- Colorquim, S.A. de C.V.
- Ferro Mexicana, S.A.
- Hako Mexicana, S.A.
- Química Hoechst de México, S.A.
- Pigmentos y Oxidos, S.A.
- Pigmentos y Productos Químicos, S.A. de C.V.

En la Tabla 1 y la Gráfica 3.1 se muestra el consumo aparente, producción, importación, exportación, % de incremento anual y capacidad -

instalada de los pigmentos inorgánicos en México.

Estos pigmentos inorgánicos se usan en la industria de la pintura, tintas, hilados, papeles, cerámica, etc.

En el caso específico de los pigmentos para cerámica bajo vidrio se importan debido a las condiciones especiales de temperatura para su preparación, aunque se puede concluir que la demanda interna se satisface con la producción nacional.

TABLA 1. PIGMENTOS INORGANICOS. (TONS.)

|                     | 1971   | 1972   | 1973   | 1974   | 1975   | 1976   |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| PRODUCCION          | 2417.0 | 2828.0 | 3326.0 | 3964.0 | 3351.0 | 3642.0 |
| IMPORTACION         | 32.3   | 78.0   | 52.0   | 19.8   | 179.0  | 170.0  |
| EXPORTACION         | 75.0   | 145.0  | 345.0  | 626.0  | 662.0  | 587.0  |
| CONSUMO APARENTE    | 2374.3 | 2761.0 | 3033.0 | 3357.0 | 2868.0 | 3225.0 |
| INCREMENTO C.A. %   | 31.2   | 16.2   | 9.8    | 10.7   | (14.6) | 12.4   |
| CAPACIDAD INSTALADA | 3100.0 | 3500.0 | 3875.0 | 4324.0 | 4500.0 | 4500.0 |

|                     | 1977   | 1978   | 1979   | 1980   | 1981   | 1982   |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| PRODUCCION          | 4421.0 | 4406.0 | 5122.0 | 3569.0 | 4975.0 | 4801.0 |
| IMPORTACION         | 170.0  | 150.0  | 175.0  | 154.3  | 197.8  | 163.8  |
| EXPORTACION         | 1288.0 | 1141.0 | 1231.6 | 261.1  | 190.0  | 287.4  |
| CONSUMO APARENTE    | 3303.0 | 3415.0 | 4065.4 | 3462.2 | 4982.8 | 4677.4 |
| INCREMENTO C.A. %   | 2.4    | 3.4    | 19.0   | (14.8) | 43.9   | (6.1)  |
| CAPACIDAD INSTALADA | 4500.0 | 5800.0 | 7000.0 | 7000.0 | 7000.0 | 7000.0 |

FUENTES: A N I Q .

S H C P . Dirección General de Aduanas

I M C E .

PRODUCCION

CONSUMO APARENTE

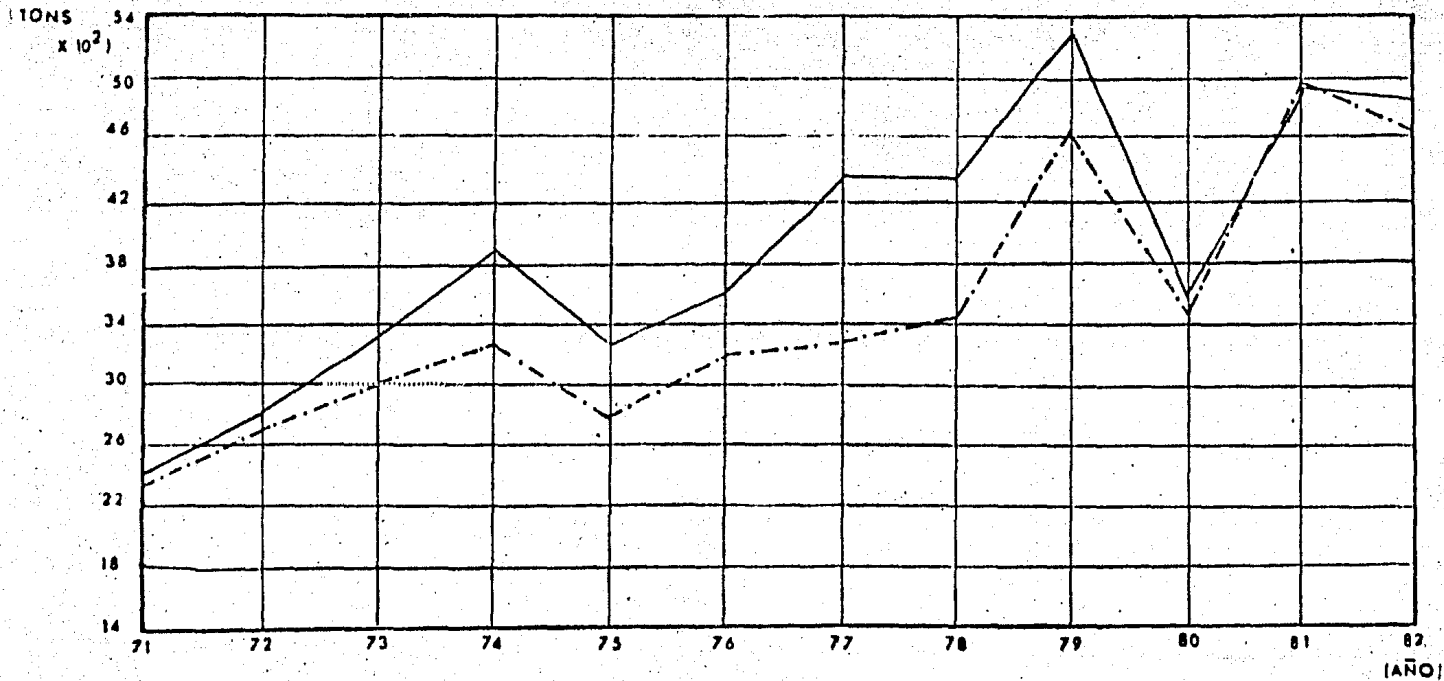


Fig. 3.1.- Consumo aparente y producción anual de los pigmentos inorgánicos en general.

#### 4. PIGMENTOS CERAMICOS.

##### 4.1 Características

El pigmento es una sustancia cristalina, insoluble, pulverizada y coloreada, que imparte su color cuando se mezcla con vehículos adecuados.

Los pigmentos deben ser duraderos, insolubles, inertes (no deben alterarse) y en general, deben ser indiferentes al vehículo, deben tener mucho cuerpo y poder cubriente y además, tener un matiz puro.

La duración o permanencia de un pigmento ideal, está dada por su resistencia a la luz e inalterabilidad a la acción de la atmósfera y a la humedad, así como a los ácidos, a los álcalis y a los compuestos sulfurados; hasta la fecha, los colorantes cerámicos se emplean en forma empírica.

Para la cerámica, los pigmentos no deben alterarse por la acción de elevadas temperaturas y si la superficie pintada ha de barnizarse, no

deben ser afectados por el barniz.

El grupo de los compuestos químicos que dan cierto color disminuye rápidamente a medida que aumenta la temperatura de preparación.

Cuando se trata de colores bajo vidriado para porcelana o de materiales para producir vidriados de color, la elección es más reducida.

Para las temperaturas elevadas que intervienen en la fabricación de cuerpos cerámicos, sólo hay unos cuantos elementos que son difícilmente estables, baratos y no volátiles para poder ser usados como pigmentos, como por ejemplo: óxidos inorgánicos, silicatos, aluminatos y boratos. - Todos ellos contienen un elemento de transición como centro para la absorción de la luz. Los elementos de transición son metales excepto el oro, plata y cobre, de elevado punto de fusión y buenos conductores de calor.

La absorción de la luz por los óxidos se debe a la red cristalina que forman sus iones, esta red cristalina es función del medio ambiente y como consecuencia, el color de una red cristalina huésped puede variar mu



cho.

#### 4.2 Aplicación de los colorantes cerámicos.

La composición y preparación de los pigmentos cerámicos se ve afectada por varias consideraciones derivadas del método de decoración para el que han de utilizarse y de los posibles efectos que puedan producirse sobre ellos en las piezas terminadas.

En la preparación de estos pigmentos para la decoración, se desea tener un material uniforme y reproducible en una forma químicamente inerte, que no se descomponga por sí mismo y que no reaccione con el vidrio o la pasta.

Los colorantes cerámicos pueden ser aplicados en:

a) Tintes para Pasta.-- En este caso el pigmento puede ser mezclado con la pasta cerámica y cocerse con ella. Debe resistir el tratamiento que se le dé a la pasta.

b) Tintes de Vidrio.- El colorante debe ser mezclado con la fritta (vidriado) y debe de resistir la temperatura de madurez del vidrio (temperatura a la cual el vidrio funde).

c) Colorante sobre Vidriado.- Se emplea para trabajos decorativos sobre artículos vidriados. La decoración sobre vidriado presenta problemas de duración, puesto que cuanto mayor sea la diferencia entre la temperatura de cocimiento del vidriado y la de cocimiento de la pasta, mayor será la acción química y la abrasión sobre el decorado.

d) Tintes o Colorantes Bajo Vidriado.- Son usados normalmente para trabajos de decoración de loza y porcelana, se aplican sobre la pasta en estado de bizcocho (cuando la pieza tiene su primera cochura) y deben resistir la temperatura de cocción del vidrio sin reaccionar con él, por esta razón hay que tener cuidado en la selección del colorante.

Para el buen resultado en el uso de los colorantes bajo vidriado, hay que tener en cuenta los siguientes puntos:

a) Temperatura de maduración del vidrio cubriente.- Esta temperatura es aquella en la que el vidriado va a tener su mayor resistencia y -

mayor brillantez. Si la temperatura de madurez no es la adecuada, el vidrio estará expuesto a la destrucción mecánica, como por ejemplo, fracturas.

b) La composición y espesor del vidriado.- Cuando el vidriado es relativamente espeso, disminuye el espesor y el grado de migración puede ser controlado por difusión. Si la aplicación del vidriado es gruesa, la pieza se mancha ya que el vidriado no es uniforme.

Algunos vidriado son atacados por algunos pigmentos por lo que se debe evitar el contacto entre éstos.

c) La composición, las condiciones físicas y la temperatura de -- preparación de la base del color.- En algunas ocasiones el aumento en la temperatura de calcinación le da viveza y mayor durabilidad al color. Para la temperatura de calcinación hay que tomar en cuenta la naturaleza de los componentes ya que unos son más refractarios que otros.

Hay que moler finamente el color base ya calcinado y purificarlo completamente de sustancias solubles por medio del lavado y del recalcinado, controlando las condiciones de calcinación.

El vidriado debe tener una alta viscosidad para tratar de evitar la difusión del colorante.

Los colorantes bajo vidriado pueden ser mezclados con materiales incoloros para diluir el color y/o como base para el color o como fundente (sustancia que hace bajar el punto de fusión de un compuesto) para poder ser fijado en la superficie del cuerpo de tal manera que no se deteriore el vidriado.

#### 4.3 Métodos de decoración.

Los métodos de decoración empleados en cerámica, se aplican en diferentes etapas y se pueden dividir en dos grupos:

##### GRUPO I. Decoración a la pasta.

I.1 Pasta coloreada y tintes para pasta

I.2 Engobes

I.3 Trabajo en relieve e incrustaciones.

GRUPO II. Decoración al vidriado.

II.1 Vidriados coloreados opacos o cristalinos

II.2 Decoración sobre vidriado.

II.3 Decoración en el mismo vidriado.

II.4 Decoración bajo vidriado.

I. Decoración a la pasta.

I.1 Pasta coloreada y tintes para pasta.

El pigmento está mezclado con la pasta y para obtener un color uniforme, hay que hacer un molido fino, mezclando el pigmento con la pasta de la molienda.

I.2 Engobes.

Los engobes sirven para recubrir una pieza con el fin de darle un tratamiento más fino. Puede emplearse material de pasta coloreada y decorar la superficie de la pasta con el engobe.

I.3 Trabajo en relieve e incrustaciones.

Se usan motivos aplicados en relieve, pudiendo usarse -

pasta coloreada y el relieve en el mismo o en otro color.

## II. Decoración al vidriado.

### II.1 Vidriados coloreados opacos o cristalinos.

A la frita (vidriado) se le añade un agente colorante y para tener un color uniforme, el colorante debe ser molido con la frita.

Si la pasta es coloreada, entonces se usa un vidrio opaco.

### II.2 Decoración sobre vidriado.

En este caso, los colorantes se mezclan con un fundente vítreo de bajo punto de fusión y se aplican a piezas que ya han recibido su cochura de vidriado para fijarse posteriormente con una cochura a menor temperatura. Como la temperatura y la duración de esta cochura son menores que en la cochura del vidriado, el pigmento no se mezcla con el vidriado por lo que le da una menor durabilidad al color.

El pigmento se puede aplicar mediante el pintado a mano con pincel o con pistola, espolvoreado, en calcomanía o serigrafía.

El campo de los colores para la decoración sobre vidriado es mucho más extenso que para los colorantes bajo vidriado ya que la temperatura de aplicación es menor. Por otro lado, su resistencia mecánica es menor que la de los colorantes bajo vidriado y varía con la diferencia de temperatura en la cochura del vidriado y de la decoración.

### II.3 Decoración en el mismo vidriado.

En este caso se vidria la pieza y se pinta a mano sobre ella antes de cocerse.

### II.4 Decoración bajo vidriado.

Los colorantes se elaboran en forma de pinturas y pueden aplicarse mediante la pulverización, pintado a mano, espolvoreado, calcomanía, estampado o serigrafía. Posteriormente se aplica el vidriado y se somete a la cochura del mismo, esta decoración es más duradera pero el campo de los colorantes se restringe por la alta temperatura que se usa para la cochura del vidriado.

#### 4.4 Defectos que puede sufrir una pieza durante su fabricación.

En general, los daños que pueden sufrir los materiales cerámicos

son:

- a) Disminución en el brillo.
- b) Debilidad del color.
- c) Cambio total del color.
- d) Defectos en el vidriado por gases desprendidos durante la cocción del decorado o por volatilización del vitrificante.
- e) Grietas sobre el vidriado.
- f) Defectos por mala adherencia de los colores.
- g) Daños causados por radiaciones.

a), b) y c).- Estos deterioros ocurren cuando la temperatura no es la adecuada o cuando hay reacción entre el colorante y la pasta y/o entre el colorante y el vidriado.

Algunas veces no es necesario que los colorantes cerámicos sean inertes, sino que podrían resultar necesarios ciertos ajustes del vidria-



do y/o el fundente con los que se utilicen, y éstos podrían ser proporcionados por los colorantes. En este caso, el vidrio y el colorante deben ser específicos.

d). Defectos que producen los gases.-- Este fenómeno se pone de manifiesto por la presencia de burbujas con bordes muy agudos, aparece generalmente cuando el colorante no está bien lavado, lo que ocasiona que desprenda gases de  $\text{CO}_2$  ó también cuando se decoran piezas vitrificadas que se han guardado durante mucho tiempo en almacenaje, en este caso, la loza absorbe intensamente el vapor de agua del aire.

En la cocción decorativa, el agua absorbida se desprende nuevamente en forma de vapor, sin embargo como los poros y aberturas que siempre existen no son suficientes para el desprendimiento rápido del vapor, se perfora el vitrificante. Este riesgo se puede evitar decorando las piezas inmediatamente después de vitrificadas.

La volatilización del vitrificante se puede evitar disminuyendo la temperatura de cocción decorativa mientras no se produzca aspereza en la decoración.

e) Grietas sobre el vidriado.- Estas se pueden producir por un enfriamiento rápido de la pieza o por una diferencia grande entre la temperatura de cocción y la temperatura de maduración del vidriado.

f) Los defectos de adherencia en los colores de decoración se ponen de manifiesto por la presencia de asperezas en la superficie de vidriado.

g) En general, los daños causados por radiación a los cuerpos cerámicos son más graves que los producidos a los metales, ya que después de irradiados, se descubre que hay una disminución en la resistencia al golpe y las piezas se pueden romper fácilmente.

#### 4.5 Métodos para la aplicación de los dibujos.

En la cerámica decorativa existen varios métodos para la aplicación directa de los dibujos. Estos métodos son:

a) Pintado a mano.- El colorante se mezcla con vehículos adecuados para su aplicación a pincel, este método es el más usado tanto para

bajo vidriado como para sobre vidriado.

b) Lápices cerámicos.- Los colores que se aplican bajo vidriado pueden prepararse en forma de lapiceros, aplicando una pequeña cantidad de vehiculo y formando el lápiz por compresión.

c) Aplicación a pistola.- Se usa para aplicar engobes coloreados sobre pastas duras quedando una aplicación uniforme, también se usa para aplicar el colorante a piezas sin cocer que están en estado de bizcocho o vidriados.

d) Estampado con caucho.- Los colorantes que se usan bajo vidriado pueden mezclarse con varios medios para su aplicación directa, un ejemplo del medio que puede usarse es:

|                   |            |             |              |
|-------------------|------------|-------------|--------------|
| Tinte preparado   | 50%        | 30.3%       | 28.4%        |
| Agua              | -o-        | 41.2%       | 51.2%        |
| Vinagre de madera | -o-        | 21.4%       | -o-          |
| Glicerina         | <u>50%</u> | <u>7.1%</u> | <u>20.4%</u> |
|                   | 100%       | 100.0%      | 100.0%       |

El pigmento se aplica mediante un sello de caucho que se encuentra generalmente montado sobre un caucho blando para aumentar su adaptabilidad. El método consiste en extender primero el colorante en forma -- uniforme sobre una placa de vidrio y después en oprimir el sello sobre -- ella antes de su aplicación a la pieza; de este modo, sólo se transfiere una capa muy fina del pigmento.

e) Decoración con plantilla.- Los tipos principales para la decoración con plantilla son:

- 1) Papel de seda o papel preparado a punzón.
- 2) Papel de estaño con diferentes espesores, cortado a mano o grabado.
- 3) Hojas de cinc de diferentes espesores, extendidas a martillo para adaptarse a la forma de la pieza.

f) Serigrafía.- El color mezclado con una sustancia aceitosa se hace pasar a través de un tejido tenso que descansa sobre la superficie a pintar.

El medio normal para la aplicación del colorante por serigrafía es un vehículo aceitoso, conocido como aceite exprimidor.

g) Calcos en papel.- Es el método indirecto más común para la --  
aplicación de dibujos a las piezas, este método puede presentar uno o va-  
rios colores.

## 5. EQUILIBRIO DE FASES EN CERAMICA.

Quando dos o más substancias se ponen en contacto, pueden ocurrir algunas reacciones que darán origen a entidades químicas diferentes. Los productos finales dependerán de muchos factores tales como la concentración y la forma del mezclado de los reactivos y la temperatura y presión a la cual procede la reacción.

Muchos cambios físicos y químicos se llevan a cabo a velocidades finitas y eventualmente alcanzan un estado de equilibrio. El equilibrio de fases es el estado final permanente de los materiales de reacción bajo condiciones externas específicas.

Para poder describir un conjunto de reactivos y productos se acepta la siguiente terminología general:

**Sistema.-** Es la parte del campo químico bajo investigación y comprende a todos los reactivos y productos bajo ciertas condiciones de equilibrio dadas.

**Fase.-** Se define como la parte de un sistema la cual es físicamente homogénea y está acotada por una superficie por medio de la cual se separa claramente de otras partes.

**Componentes.-** Es el número mínimo de variables independientes a través de las cuales la composición de una mezcla puede ser convenientemente expresada.

**Grados de Libertad.-** Es el número de variables independientes (propiedades intensivas) que deben fijarse para que el sistema quede completamente definido. Normalmente para este tipo de sistemas las variables son temperatura, presión y concentración.

La expresión matemática que rige el equilibrio de fases se denomina la Regla de las Fases de Gibbs, que en forma general se obtiene de la siguiente relación:

$$\begin{array}{rcl} \text{Número de Grados} & & \text{Número de} & & \text{Número de} \\ & & \text{Variables} & & \text{Ecuaciones} \\ \text{de Libertad} & = & & - & \end{array}$$

Analizando un sistema multicomponente y multifásico a ciertas condiciones de temperatura y presión, se obtiene la ecuación particular que

es:

$$F = C - P + 2$$

conocida como la "Regla de las fases de Gibbs", donde:

F = Número de grados de libertad.

C = Número de componentes

P = Número de fases

La regla de las fases es muy útil en cerámica además de serlo en otras áreas, ya que:

1. Permite la clasificación de sistemas de comportamiento similar.
2. Se puede determinar cuándo las fases de un sistema heterogéneo están en equilibrio.
3. Ayuda en la identificación de sustancias químicas entre una serie de sales básicas o de soluciones sólidas.

### 5.1 Diagramas de equilibrio o de fases.

A partir del análisis del equilibrio de fases, es posible constru



ir los denominados diagramas de equilibrio o de fases que son aquéllos -- que muestran qué fases pueden existir bajo ciertas condiciones. En cualquier sistema dado, todas las condiciones de equilibrio pueden ser referidas a tres posibles variables que nominalmente son la presión, la temperatura y la concentración.

### 5.1.1 Sistemas de un componente.

Aplicando la regla de las fases de Gibbs.

$$F = C - P + 2$$

a este caso, tenemos que como  $C = 1$ , entonces

$$F = 3 - P$$

si  $P = 1$              $F = 2$             (P y T)

$P = 2$              $F = 1$             (P ó T)

$P = 3$              $F = 0$             (Invariante).

De estos resultados se puede apreciar que para describir -- este tipo de sistemas, se necesitan considerar sólo dos variables, de aquí que por ejemplo un diagrama de presión contra temperatura lo describiría completamente, aunque también existen otro tipo de diagramas que pueden --

hacerlo.

En este tipo de sistemas se tiene una forma gaseosa, una - forma líquida y pueden existir una o más formas sólidas y dependiendo de éstas será el diagrama de fases que se tenga.

En estos diagramas de fases existirán zonas de una fase, - líneas que representan el equilibrio de dos fases y puntos que representan el equilibrio entre tres fases (con excepción del punto crítico que repre senta el equilibrio entre dos fases: líquido y vapor).

En términos generales podemos plantear que en los estudios de la cerámica los sistemas de un componente no son de gran importancia - aunque un ejemplo de interés es el de la sílica ( $\text{SiO}_2$ ) que es un compues- to que aparece muy frecuentemente en los sistemas cerámicos. Fig. 5.1.

#### 5.1.2 Sistemas de dos componentes o sistemas binarios.

En mezclas de dos componentes, los grados de libertad, com patibles con el número de fases presentes, pueden ser, a partir de la Re-

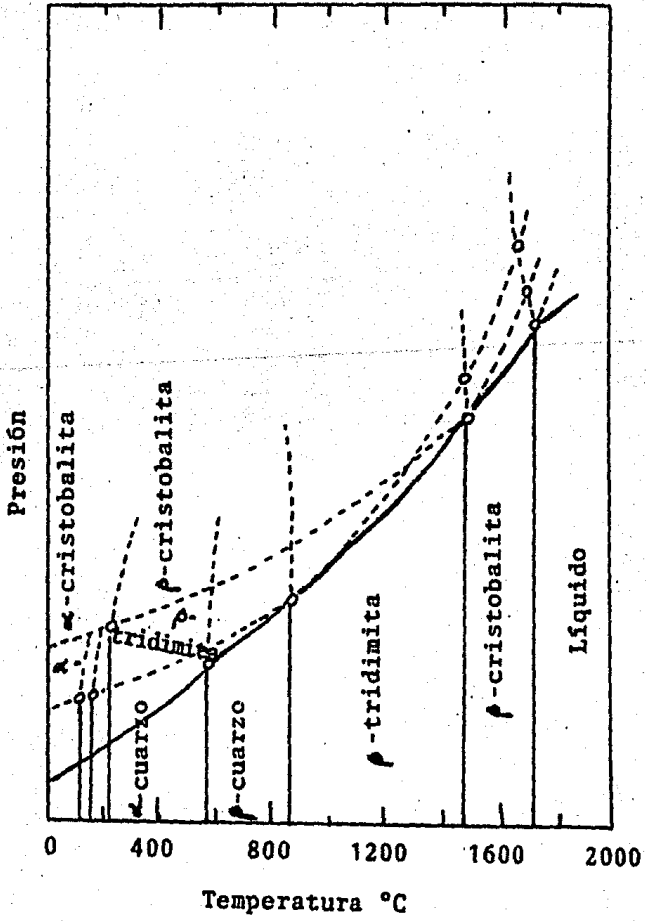


Fig. 5.1 (A). Diagrama de fase de los minerales de sílice.

(Bajas presiones)

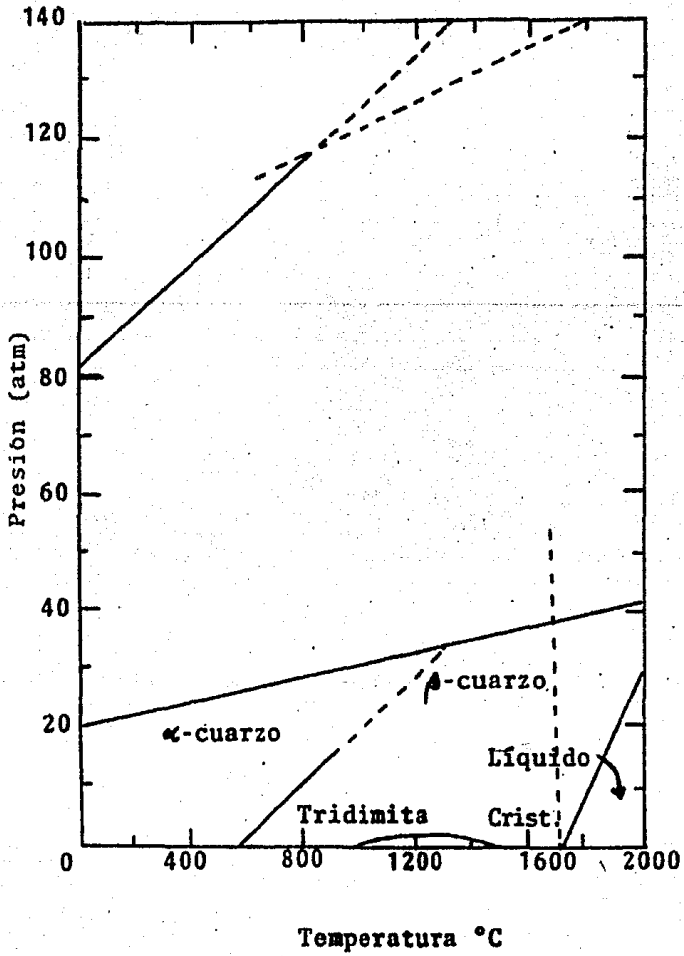


Fig. 5.1 (B). Diagrama de fase de los minerales de sílice.

(Altas Presiones)

gla de las Fases de Gibbs, los siguientes:

$$F = C - P + 2$$

como  $C = 2$  entonces  $F = 4 - P$

si  $P = 1$   $F = 3$  (T, P y una composición)

$P = 2$   $F = 2$  (T y P ó T y una composición ó P y una composición)

$P = 3$   $F = 1$  (T ó P)

Para poder construir diagramas en un plano que permitan fácilmente manejar la información de los sistemas binarios, se elimina una restricción y normalmente es la presión, entonces las dos variables a considerar serán la temperatura y la composición, quedando la Regla de las Fases de Gibbs de la siguiente manera:

$$F = C - P + 1$$

como  $C = 2$  entonces  $F = 3 - P$

si  $P = 1$   $F = 2$  (T y una composición)

$P = 2$   $F = 1$  (T ó una composición)

$P = 3$   $F = 0$  (Invariante)

La composición de una mezcla puede ser representada en base masa o en base mol, ambos sistemas son usados y se debe de tener cuidado en la interpretación de los diagramas, aclarando el tipo de base empleada.

La interacción entre dos componentes puede ser de más de un tipo y consecuentemente varios diagramas de equilibrio se pueden obtener, éstos pueden ser divididos en cuatro clases:

a) Los dos componentes son inmiscibles tanto en el estado sólido como en el líquido. Fig. 5.2.

b) Los dos componentes son completamente miscibles en el líquido pero inmiscibles en el sólido. Fig. 5.3.

c) Los dos componentes forman compuestos complejos (normalmente en el estado sólido).

En esta clase pueden presentarse a su vez varios casos. --  
Figs. 5.4, 5.5, 5.6.

d) Los dos componentes son solubles en la fase sólida y en la fase líquida. También hay varios casos. Figs. 5.7, 5.8, 5.9.

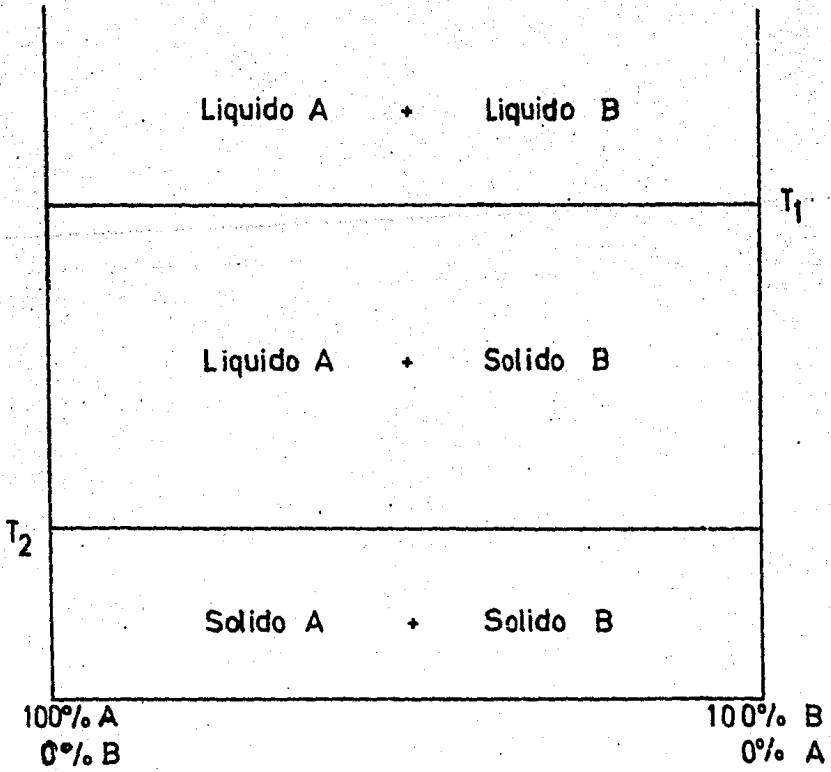
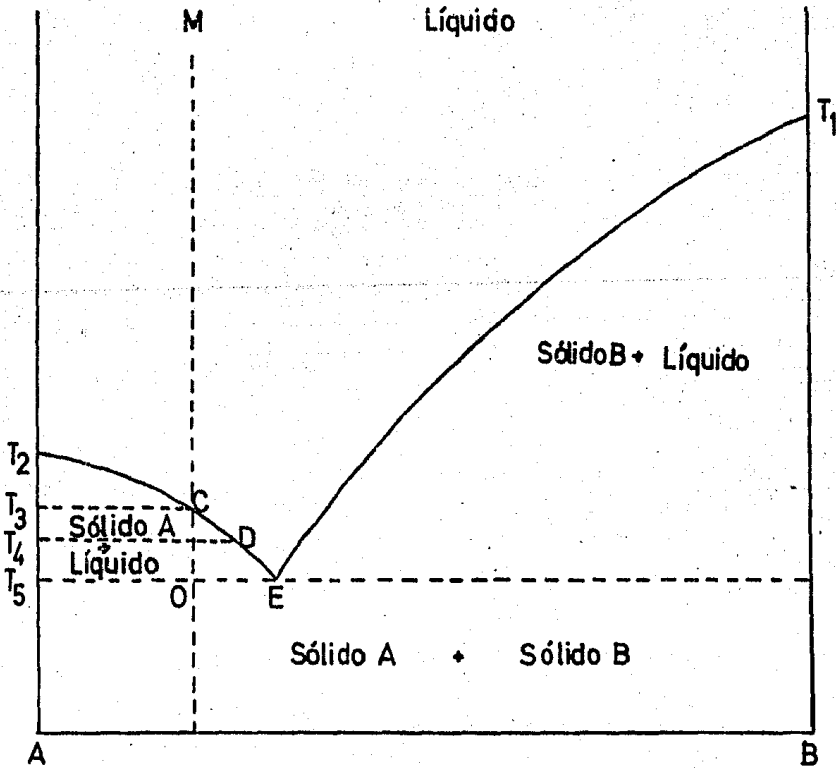


Fig. 5.2. Diagrama de fases de dos componentes inmiscibles tanto en el estado sólido como en el líquido.



E = Punto eutéctico o punto de fusión congruente (mínimo punto de fusión).

Fig. 5.3. Diagrama de fases de dos componentes miscibles en el líquido pero inmiscibles en el sólido.



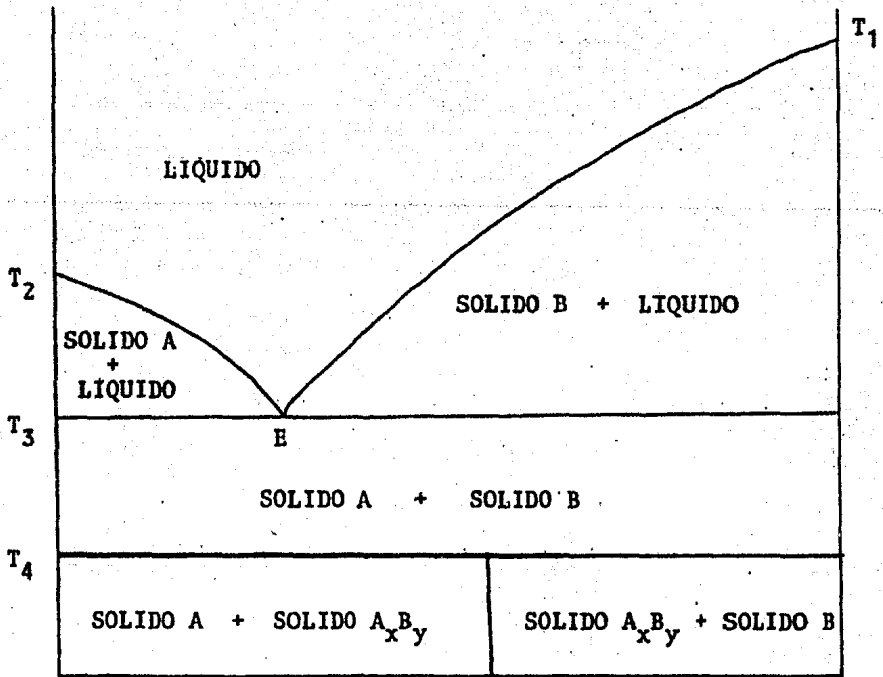
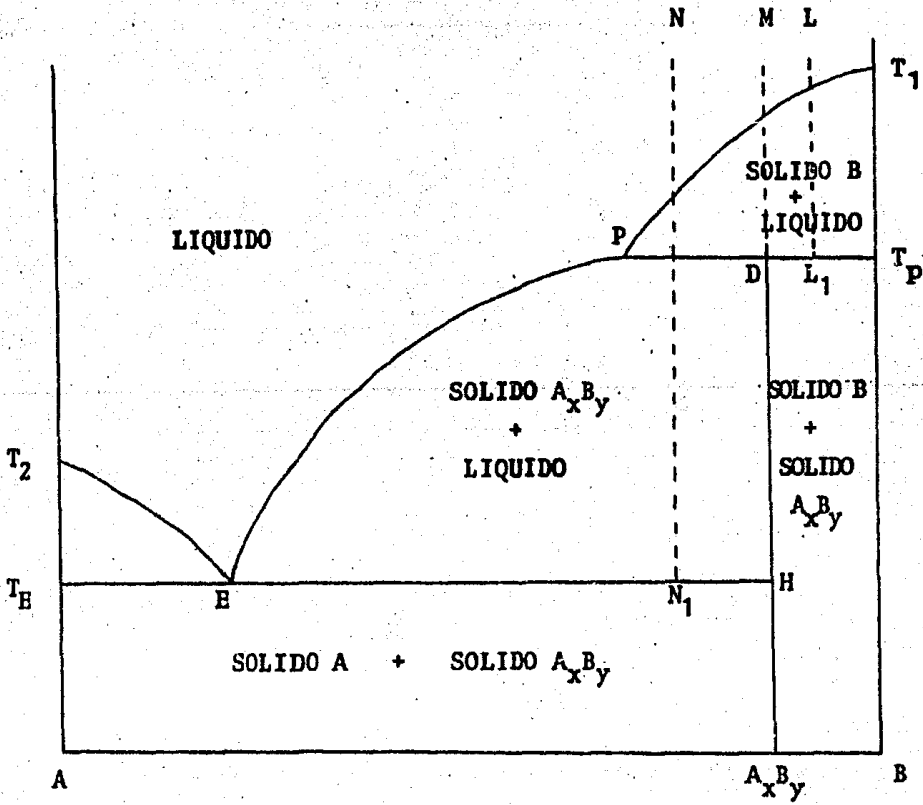


Fig. 5.4. Mezcla binaria. Cuando un compuesto se forma por la descomposición, abajo de la temperatura eutéctica.



P = Punto Peritético o Punto de Fusión incongruente.

Fig 5.5. Mezcla binaria, conteniendo un compuesto que se disocia antes de la fusión, arriba de la temperatura eutéctica.

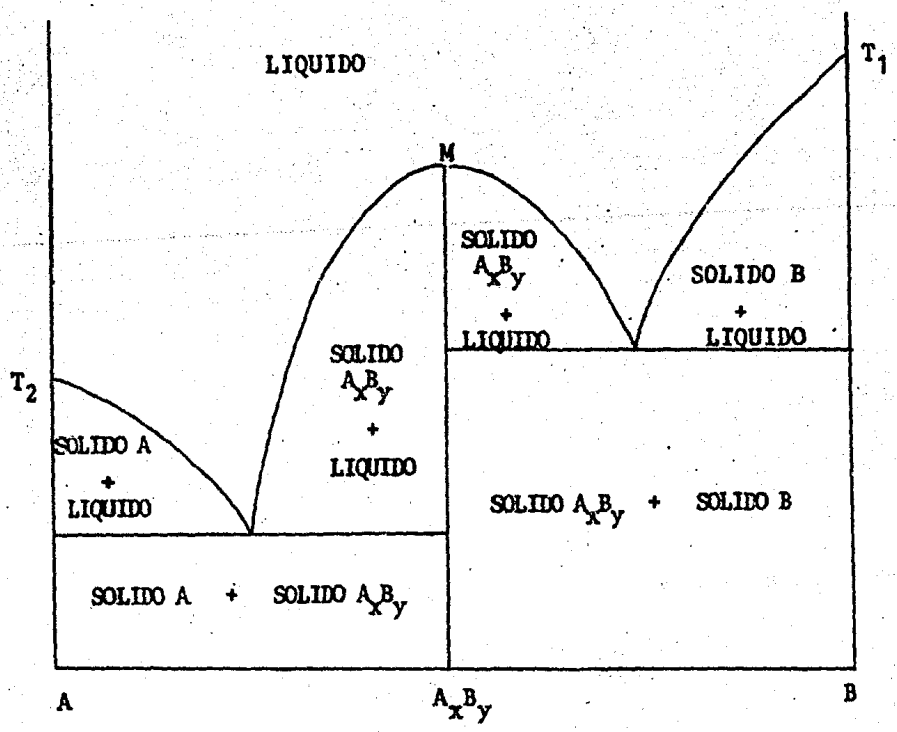


Fig. 5.6 Diagrama de fases de una mezcla binaria con un compuesto congruente.

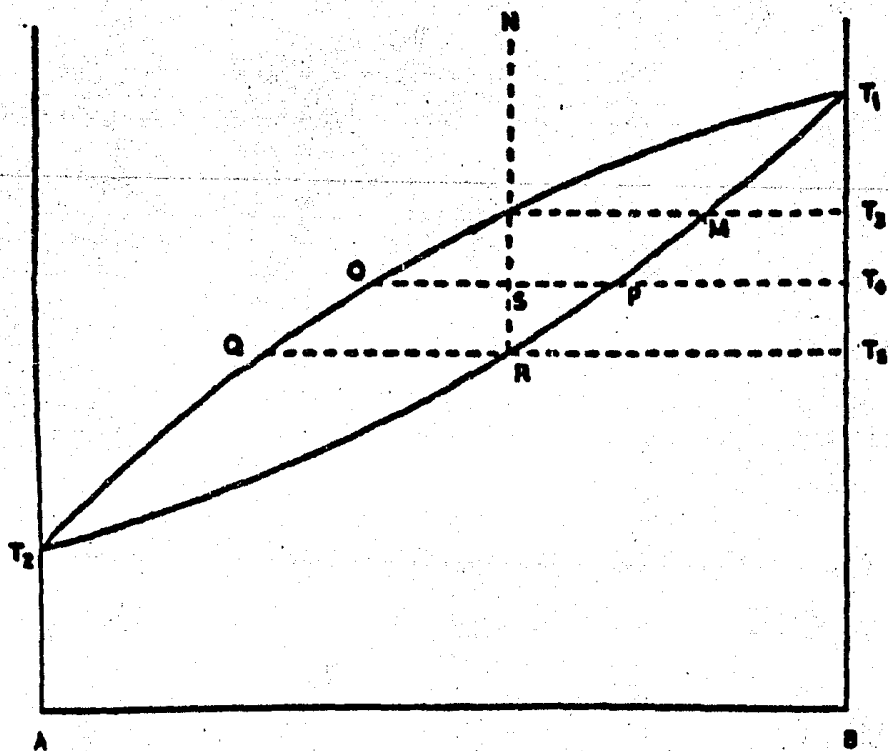


Fig. 5.7. Diagrama de fases de una mezcla binaria en donde los componentes son solubles en la fase sólida y en la fase líquida.

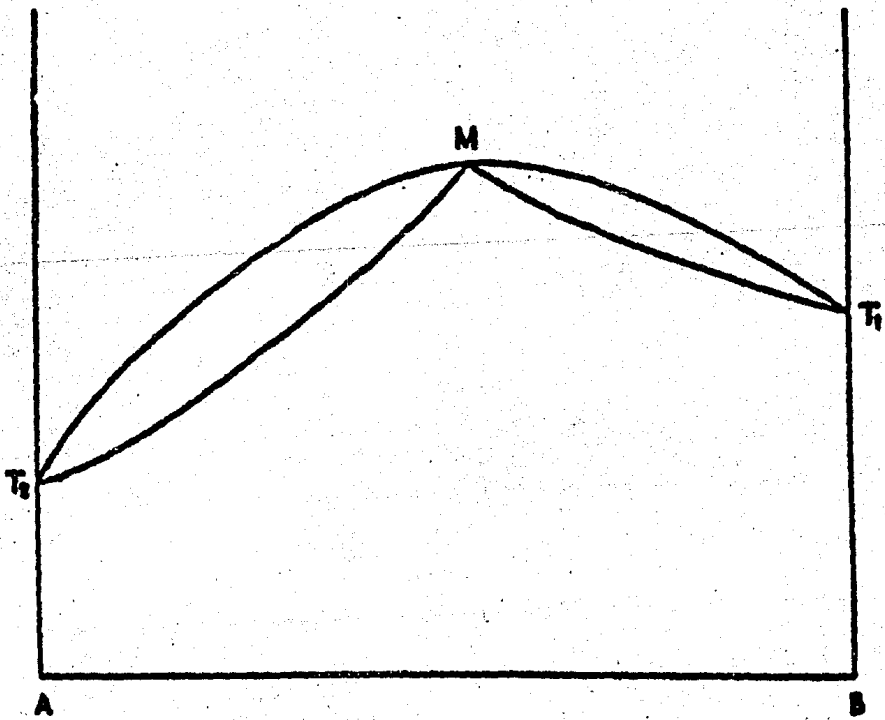


Fig. 5.8. Diagrama de fases de componentes miscibles con un punto máximo.

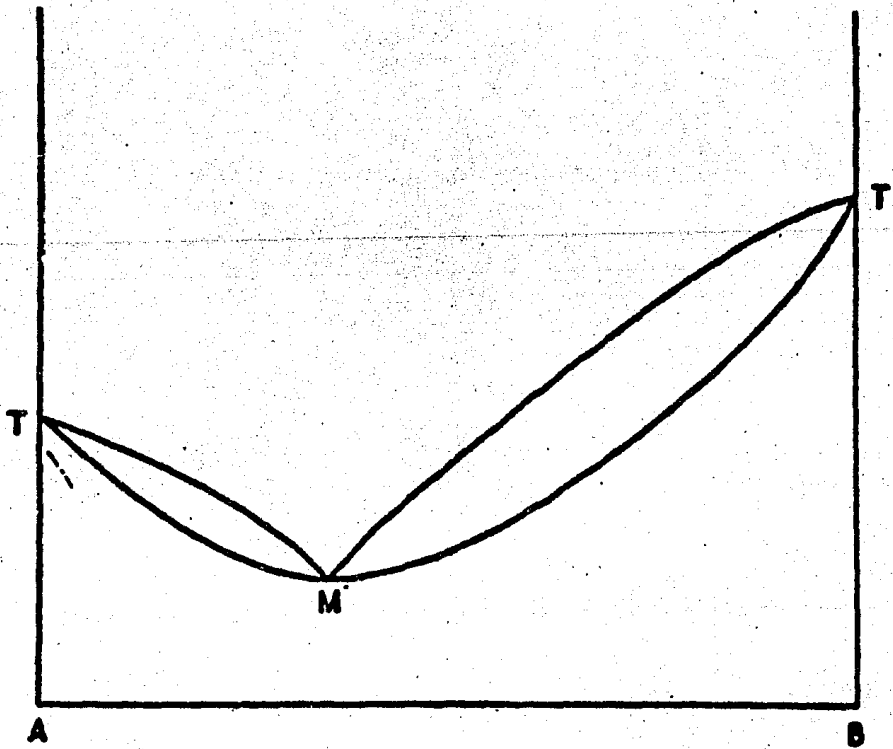


Fig. 5.9. Diagrama de fases de componentes miscibles con un punto mínimo.

Los cuatro grupos se presentan en las mezclas cerámicas y frecuentemente sistemas de dos componentes pueden, a diferentes temperaturas o composiciones, exhibir más de un comportamiento. Idealmente, sin embargo, los cuatro grupos pueden ser tratados separadamente y un diagrama típico puede ser deducido.

Hay muchos sistemas binarios de importancia en la cerámica y casi todas las condiciones planteadas pueden presentarse.

El diagrama de equilibrio más comúnmente encontrado en la cerámica es el de la alúmina - sílice. Fig. 5.10.

Aunque existen otros sistemas de interés como son: el de cal-sílice Fig. 5.11, el de óxido de magnesio-sílice Fig. 5.12 y en general óxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos (con excepción del bario) con el sílice.

### 5.1.3 Sistemas de tres componentes o ternarios.

Cuando el número de componentes en un sistema se incremen-

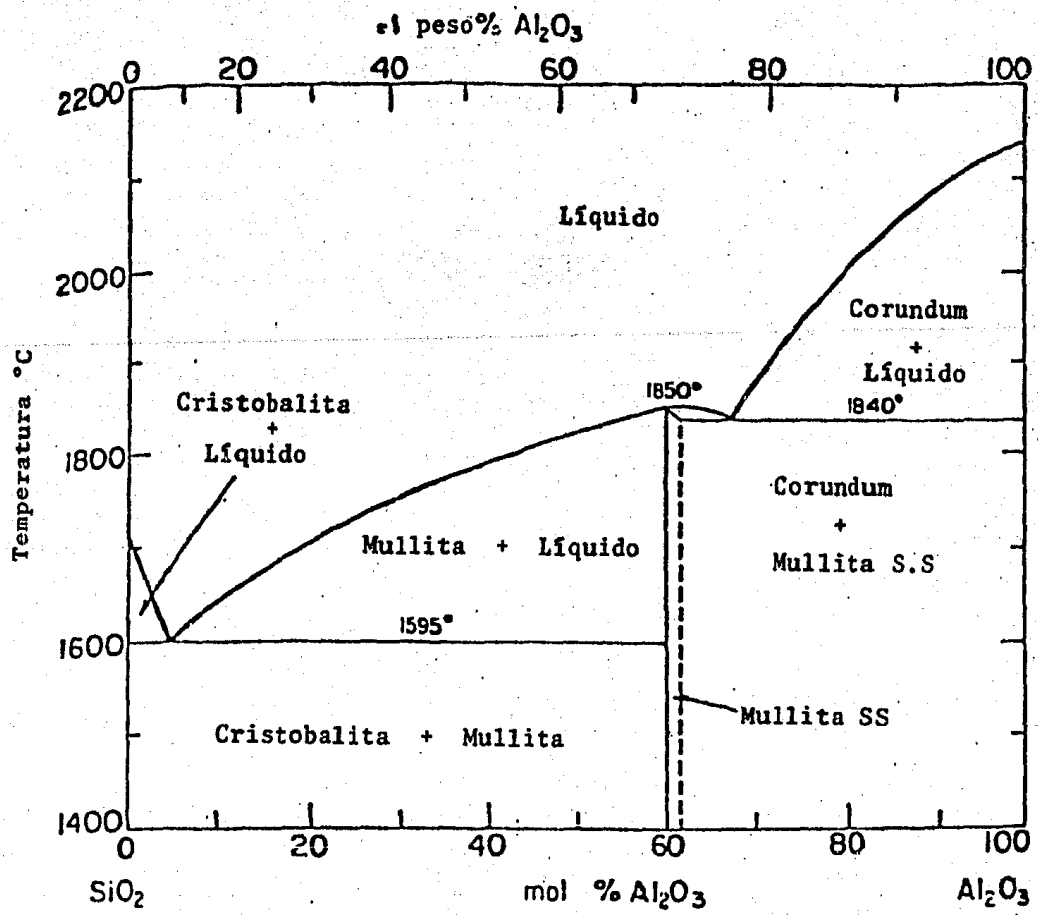


Fig. 5.10. Diagrama de fases de la alúmina-silice.



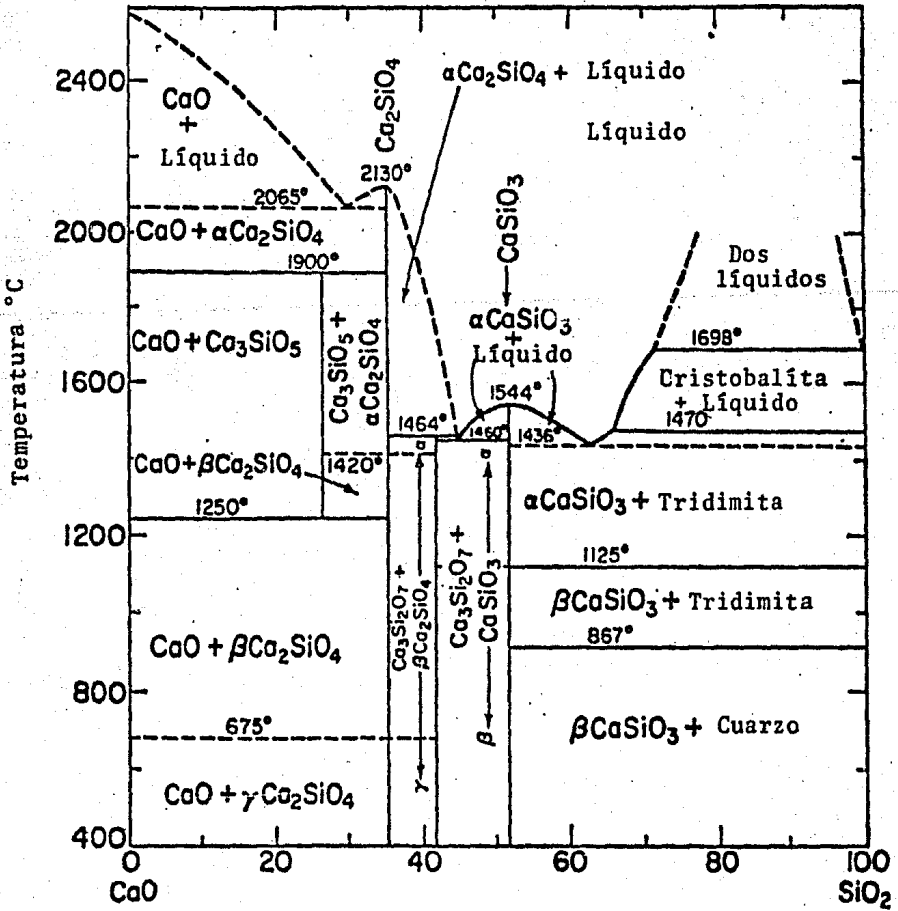


Fig. 5.11. Diagrama de fases de equilibrio de CaO-SiO<sub>2</sub> (% en peso).

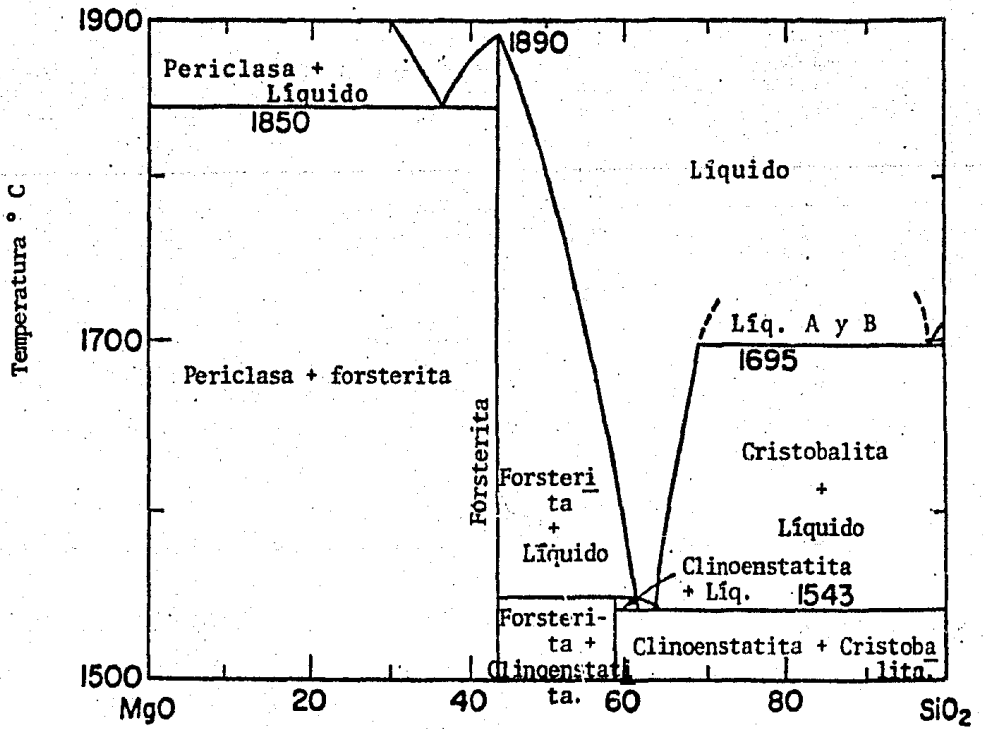


Fig. 5.12. Diagrama de fases de equilibrio de MgO-SiO<sub>2</sub> (% en peso).

ta a tres, las variables independientes son cuatro y son: presión, temperatura y dos composiciones. En un sistema ternario, conocidas dos composiciones la tercera queda automáticamente determinada.

En sistemas cerámicos normalmente la presión se elimina como restricción, ya que se trabaja a presión constante y la "Regla de las Fases de Gibbs" puede manejarse como:

$$F = C - P + 1$$

como  $C = 3$  entonces  $F = 4 - P$

si  $P = 1$   $F = 3$  (T y 2 composiciones)

$P = 2$   $F = 2$  (T y 1 composición ó 2 composiciones)

$P = 3$   $F = 1$  (T ó 1 composición)

$P = 4$   $F = 0$  (Invariante)

La representación gráfica de diagramas de fases de tres componentes requerirá de ejes tridimensionales que incluyan toda la complejidad de los sistemas binarios trasladados a tres dimensiones.

Normalmente ha sido costumbre expresar la composición por medio de un triángulo equilátero, esto es conveniente ya que si A, B y C son los componentes y las proporciones de cada uno de ellos se indican -- por a, b y c, respectivamente, entonces  $a + b + c = 100\%$  en cualquier punto del diagrama. La Fig. 5.13 representa un diagrama de composición triangular indicándose en él todas las características que están relacionadas con la composición de cualquiera de los componentes.

Aunque estos diagramas proporcionan una excelente información, todavía se tiene el problema de representar la tercera variable de las mezclas ternarias que es la temperatura, esto normalmente se resuelve introduciendo un eje adicional proyectado en ángulo recto a partir del -- plano del diagrama triangular. La Fig. 5.14 ilustra esta forma de representar los diagramas ternarios aunque existen diagramas denominados planos que pueden ser construidos representando a la temperatura como líneas de contorno. Fig. 5.15.

Tal y como ocurrió con los diagramas de sistemas binarios en que podían presentarse varios casos, también ocurre con los sistemas --

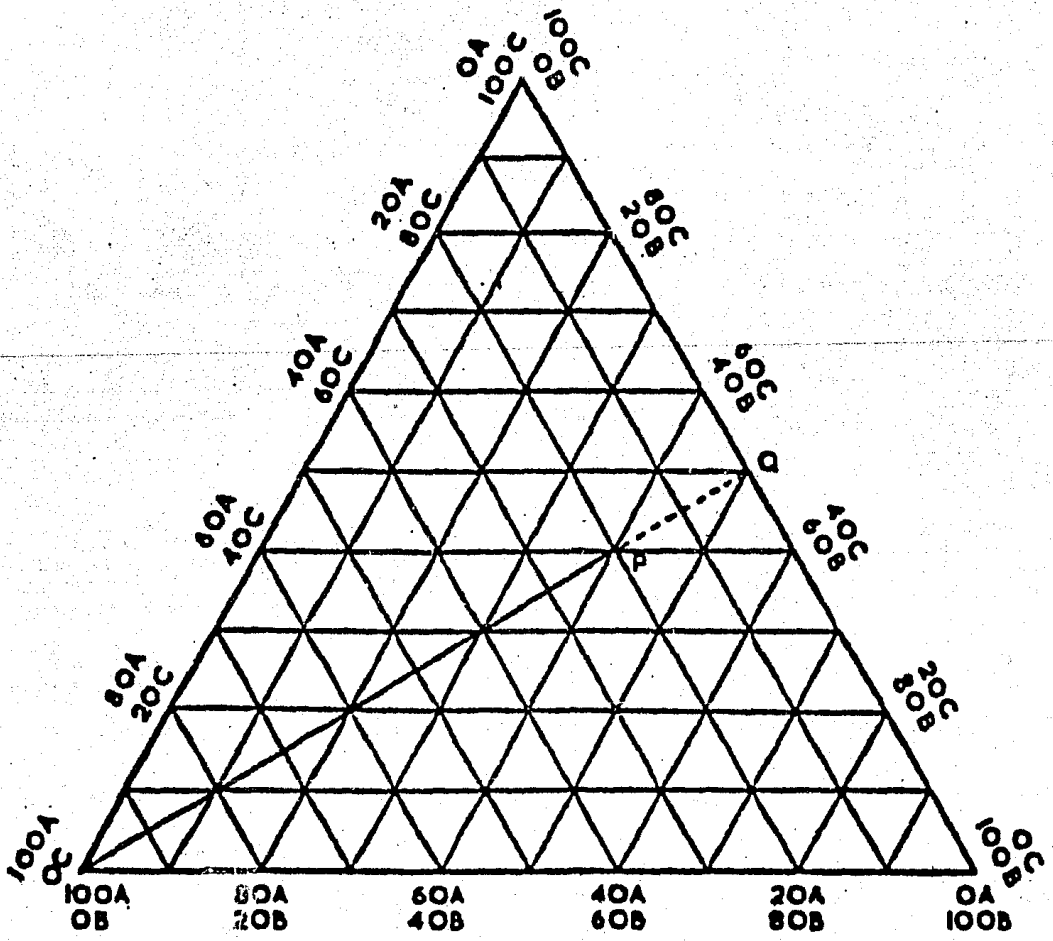


Fig. 5.13. Diagrama de composición triangular.

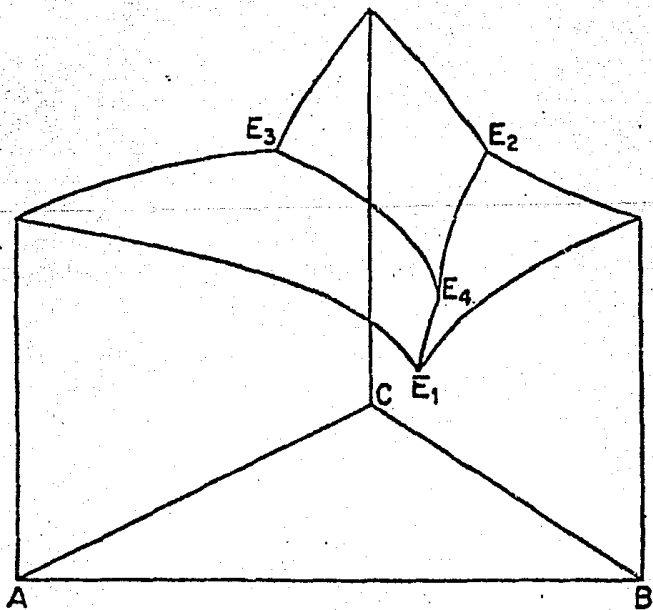


Fig. 5.14. Diagrama de fase de un sistema de tres componentes mostrando la formación de un eutéctico ternario.

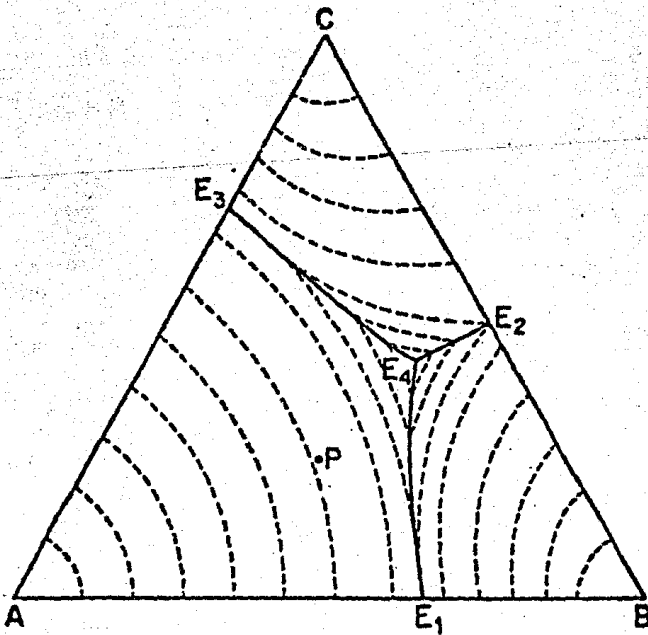


Fig. 5.15. Representación planar de un diagrama de fases de un sistema de tres componentes mostrando las isothermas de la formación de un eutéctico ternario.

ternarios y así se unen los siguientes tipos:

- a) Diagrama con formación de eutéctico.
- b) Diagrama de formación de compuesto binario sin solución sólida (varios tipos).
- c) Diagrama de formación de compuesto ternario sin solución sólida (varios tipos).
- d) Diagramas de sistemas ternarios con soluciones sólidas.

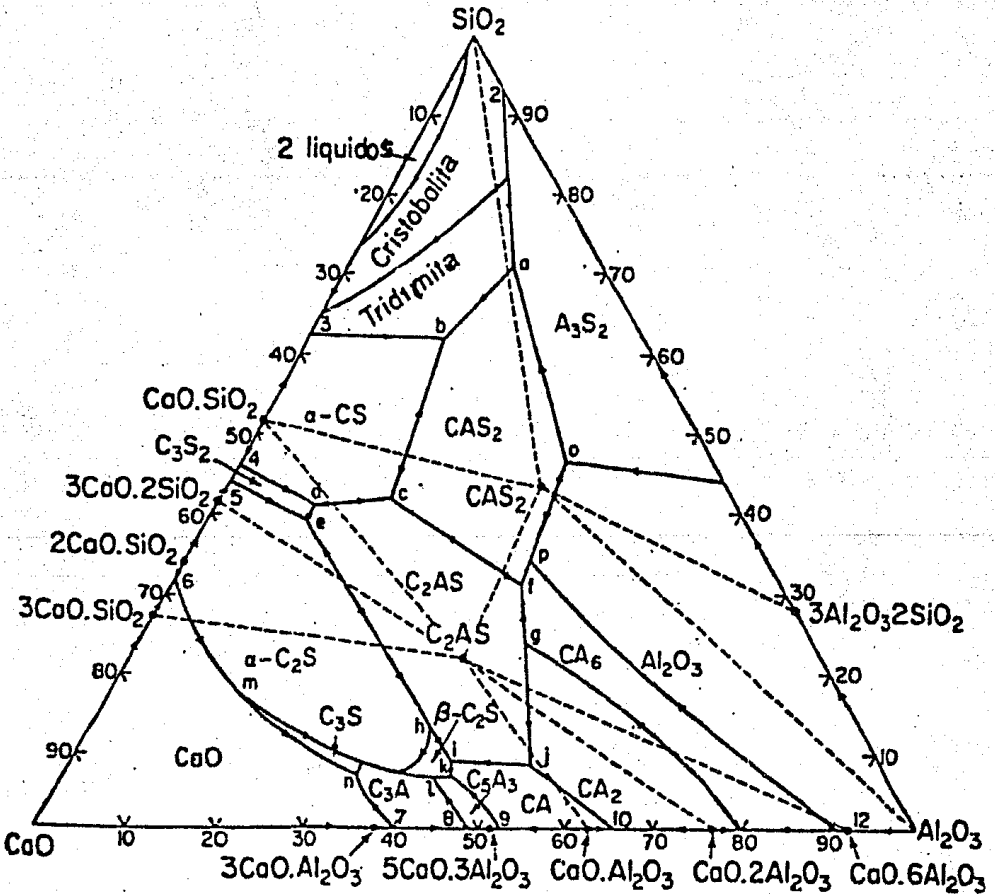
En el caso de los materiales cerámicos existen un gran número de sistemas ternarios que son de importancia y como ejemplo se tienen:

cal-alúmina-sílice, Fig. 5.16; óxido de sodio-alúmina-sílice, Fig. 5.17; óxido de potasio-alúmina-sílice, Fig. 5.18.

#### 5.1.4 Sistemas de cuatro o más componentes.

Conforme se incrementa el número de componentes de un sistema, también se incrementa el número de variables que hay que conocer para que el sistema quede totalmente definido. Se ha demostrado que una representación ternaria requiere del estudio de tres sistemas binarios por



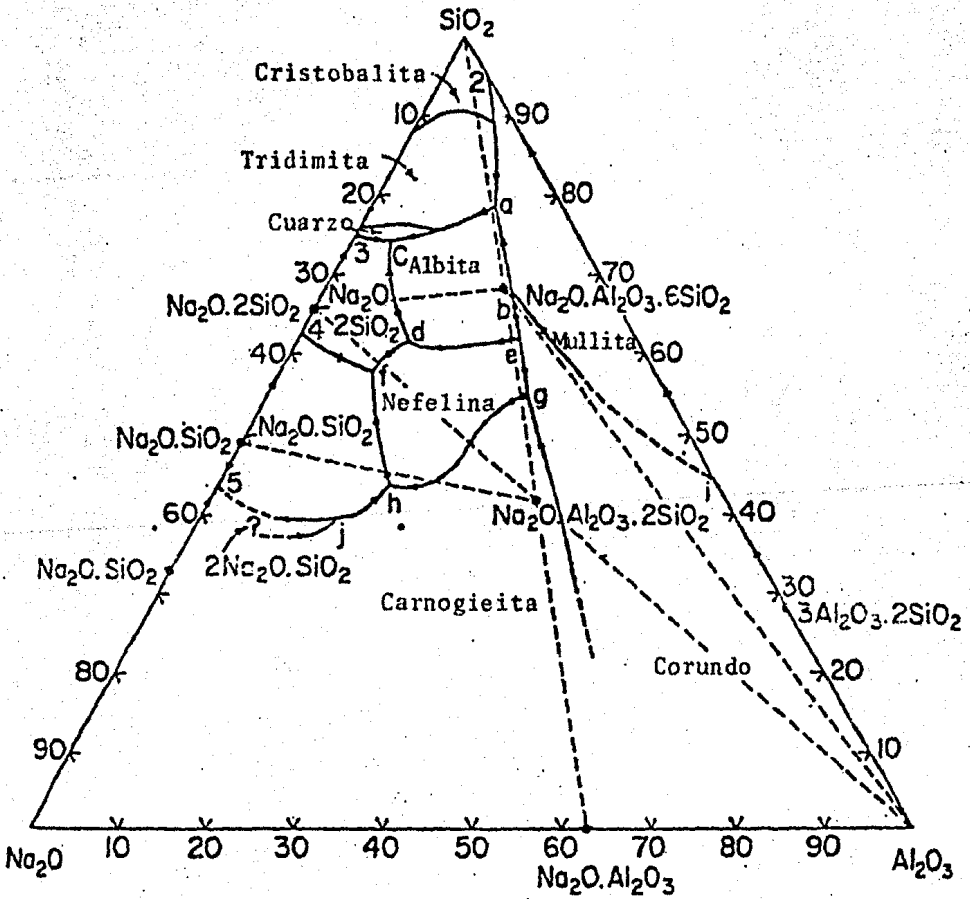


Puntos binarios

Puntos ternarios

|               |             |                 |             |
|---------------|-------------|-----------------|-------------|
| 1 1800° C P   | 8 1395° C E | a 1345° C P     | i 1360° C P |
| 2 1545 E      | 9 1400 E    | b 1170 E        | j 1505 P    |
| 3 1436 E      | 10 1590 E   | c 1265 E        | k 1335 E    |
| 4 1455 E      | 11 1775 E   | d 1310 E        | l 1335 P    |
| 5 1475 P      | 12 1903 P   | e 1335 P        | m 1900 P    |
| 6 2065 E      |             | f 1380 E        | n 1470 P    |
| 7 1535 P      |             | g 1475 P        | o 1512 E    |
|               |             | h 1450 P        | p 1500 P    |
| E - Eutéctico |             | P - Periféctico |             |

Fig. 5.16. Diagrama de fases de cal-alúmina-sílice (% peso).

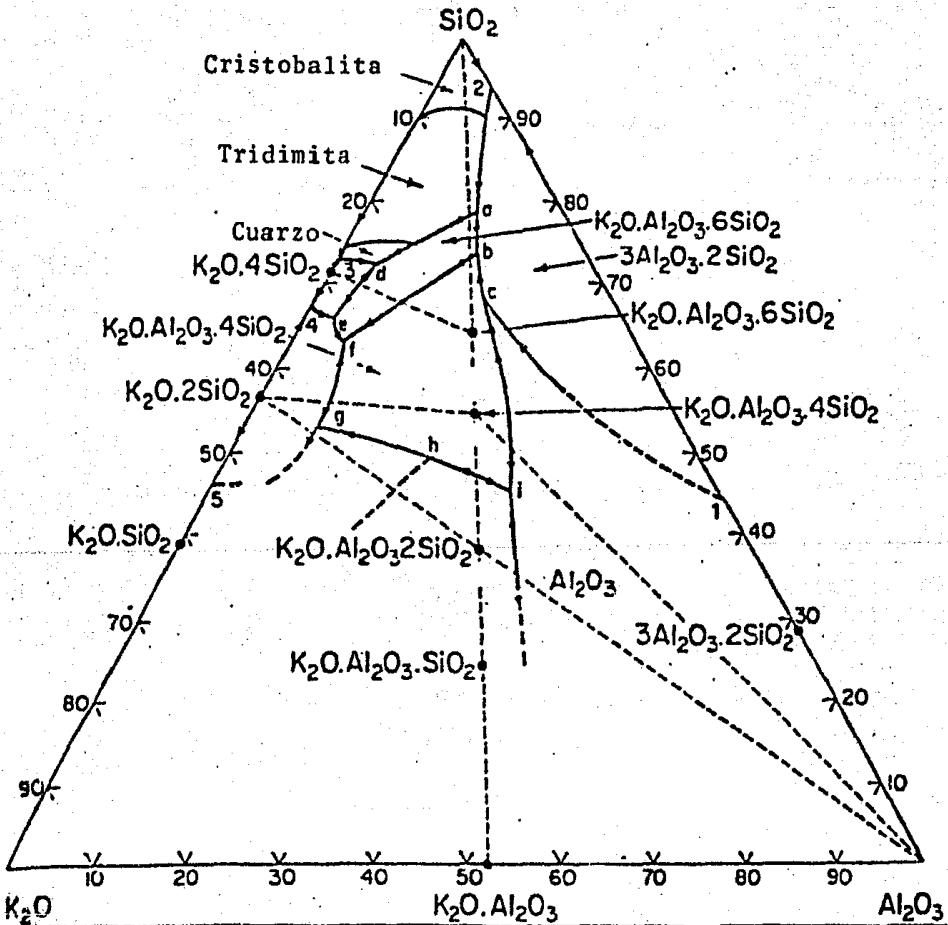


| Puntos binarios |         |   | Puntos ternarios |         |   |
|-----------------|---------|---|------------------|---------|---|
| 1               | 1810 °C | P | a                | 1050 °C | E |
| 2               | 1545    | E | b                | 1104    | P |
| 3               | 789     | E | c                | 740     | E |
| 4               | 837     | E | d                | 732     | E |
| 5               | 1022    | E | e                | 1063    | E |
|                 |         |   | f                | 760 °C  | E |
|                 |         |   | g                | 1270    | P |
|                 |         |   | h                | 915     | P |
|                 |         |   | i                | 955     | P |

E — Eutético

P — Peritético

Fig. 5.17 Diagrama de fases de óxido de sodio-alúmina-sílice (% en peso).



| Compuestos.             |                                   | Puntos       |         |                |        |   |
|-------------------------|-----------------------------------|--------------|---------|----------------|--------|---|
| Binarios                | Terciarios                        | Binarios     |         | Ternarios      |        |   |
| $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ | $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ | 1            | 1810° C | P a            | 985° C | E |
| Mullita dis. 1810       | Feldspas dis. 1100                | 2            | 1545    | E b            | 1140   | P |
| $K_2O \cdot 4SiO_2$     | $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ | 3            | 769     | E c            | 1315   | P |
| p.f. 770                | Leucita p.f. 1686                 | 4            | 742     | E d            | 710    | E |
| $K_2O \cdot 2SiO_2$     | $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ | 5            | 780     | E? e           | 695    | E |
| p.f. 1045               | Caliofilita 1730                  |              |         | f              | 810    | P |
| $K_2O \cdot SiO_2$      | $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  |              |         | g              | 905    | E |
| p.f. 976                |                                   |              |         | h              | 1540   | P |
| $K_2O \cdot Al_2O_3$    |                                   |              |         | i              | 1553   | E |
| p.f. ?                  |                                   |              |         |                |        |   |
|                         |                                   | E - Eutético |         | P - Peritético |        |   |

Fig. 5.18 Diagrama de fases de óxido de potasio-alúmina-silíce.

poderlo trasladar a tres dimensiones y si se incrementa a cuatro componentes entonces se manejan hasta cuatro sistemas binarios y seis sistemas -- ternarios para describir el sistema.

Debido a la dificultad de representar cuatro o más compo-- nentes como sistemas parciales con compuestos congruentes representados -- como componentes, de aquí la importancia de conocer lo mejor posible a -- los sistemas binarios y ternarios de aquellos materiales que aparecen frecuentemente en cerámica.

5.2 Importancia de los diagramas de equilibrio en los estudios - de cerámica.

Aunque es indudablemente un hecho de que la mayoría de los mate-- riales cerámicos no alcanzan el equilibrio bajo condiciones de fabrica--- ción normales, los diagramas de equilibrio son de gran utilidad y se ha -- incrementado su uso debido a la información que ellos contienen. Sin em-- bargo, deben usarse con mucho cuidado debido a que las materias primas -- con frecuencia son demasiado impuras como para tratarlos como simples mezcl

clas de componentes, además, de que en la práctica rara vez se alcanza el equilibrio. A pesar de objeciones serias de esta naturaleza, si se toman las debidas precauciones, se pueden hacer deducciones importantes de los estudios del equilibrio de sistemas cerámicos inclusive en mezclas altamente complejas.

En cerámica los diagramas de equilibrio son de gran utilidad para:

1. Predecir los cambios que pueden ocurrir en un material con ca lentamientos prolongados.
2. Indicar las temperaturas más bajas a las cuales se pueden encontrar la fase líquida en una mezcla de componentes, así como también la cantidad de líquido.
3. Determinar la naturaleza de los enlaces en los materiales. o - artículos cerámicos calentados a altas temperaturas, no importa si son vi driosos o cristalinos.
4. Sugerir la capacidad refractaria o el punto de fusión aproximado del material.

5. Desarrollar nuevas composiciones del material, tal que posean propiedades poco usuales y deseables en la práctica. Ejemplos que pueden ser citados de un considerable número de casos en donde se han hecho estudios del equilibrio de fases, los cuales han sido ampliamente instrumentados y que han contribuido en la evolución de los nuevos productos cerámicos, incluyen a:

Materiales compuestos de talco (mineral suave) y arcilla que se sabe que poseen excelentes propiedades electrocerámicas. Esto se debe principalmente a que se estableció la presencia de la cordierita, pero la composición para las propiedades óptimas se obtuvo a partir de los estudios de equilibrio de fases del diagrama  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ . Del mismo modo materiales de wollastonita (conteniendo  $CaSiO_3$ ) se han llevado a un gran estado de perfección examinando el equilibrio de fases de los sistemas apropiados y relacionados.

Un amplio rango de cuerpos de baja expansión dentro del sistema  $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  fueron predichos adecuadamente y después desarrollados comercialmente.

Los desarrollos más recientes de los materiales cerámicos en las áreas magnética y eléctrica son unos de los resultados más importantes -- del equilibrio de fases. Ferritas, titanatos y materiales relacionados -- han sido desarrollados y sus propiedades han alcanzado los niveles requeridos por esos medios.

6. Composiciones y componentes que se tratan de evitar ya que -- pueden dejar defectos en los artículos cerámicos.

Los ejemplos más obvios en este caso son los cambios inversional y conversional dentro de los minerales de la sílice. La selección de composiciones específicas y la aplicación industrial de tales cuerpos dependen en gran medida de los cambios de fase que puedan ocurrir.

De la misma importancia en otros sistemas, ha sido la solución de problemas de espolvoreado en ladrillos de dolomita estabilizada y las técnicas de cambios transicionales en cuerpos de circonio.

7. Las composiciones de escoria fue posible predecirlas, ellas -- conferían el máximo beneficio posible al proceso de fusión y no son excesivamente corrosivas con los refractarios.

8. El estudio del comportamiento de la solución sódica y su control; propiedades tales como expansión térmica, conductividad, características eléctricas y magnéticas pueden frecuentemente ser modificadas a un grado notable. Este es uno de los aspectos de los estudios sobre el equilibrio de fases, el cual es excitante y de considerable atención en el campo de los semiconductores y como un medio de reducir la fragilidad y a tendencia a los choques térmicos.

En años recientes ha sido costumbre desatender los efectos de la presión cuando se estudia el equilibrio en los sistemas cerámicos. Esta no es una consideración totalmente válida como se ha demostrado en muchos sistemas. Los componentes gaseosos que rodean a los artículos durante su calentamiento o cuando ellos se usan, se conoce ahora que tienen un marcado efecto en las condiciones de equilibrio y en las propiedades y comportamiento subsecuentes.

Estos efectos están siendo estudiados con gran interés y tal y como la tecnología de la producción cerámica mejore, tales principios indudablemente jugarán un mejor papel en la mejoría de las composiciones cerámicas.



micas existentes y en el desarrollo de nuevas composiciones.

Mucha información se ha derivado del estudio de diagramas de equilibrio en sistemas que son principalmente líquidos a la temperatura de calentamiento tales como vidrios o escorias donde las fases presentes a menudo tienden al equilibrio verdadero. En los sistemas de silicatos, por ejemplo, vidrios permanentes son obligados a formar materiales con rango de composición donde se forman el eutéctico con bajos puntos de fusión o compuestos con puntos de fusión incongruentes (peritéticos).

La formación de cristales y otros cambios son más probables que ocurran cuando hay movimientos del material reactivo y de los átomos respectivos. El silicato fundido tiene una medianamente baja viscosidad a altas temperaturas pero ésta se incrementa rápidamente cuando se disminuye la temperatura, de aquí que las mezclas las cuales no pueden contener fases sólidas hasta que la temperatura es baja, virtualmente solidificarán y prevendrán la formación del cristal. La formación de compuestos incongruentes siempre implica un cambio que se lleva a cabo ampliamente en el estado sólido. Las reacciones de difusión de este tipo son invariable

mente lentas y se suprimen fácilmente si la viscosidad del sistema es alta y el enfriamiento es relativamente rápido.

6. TEORIA DEL COLOR.

La luz visible es una región muy pequeña a lo largo del espectro de ondas electromagnéticas. El intervalo de longitud de onda de la luz visible va de 700 a 400 milimicras.

El espectro del color está bien definido y conocido, y cubre el intervalo de longitudes de onda como sigue:

|            |                    |   |
|------------|--------------------|---|
| Rojo       | 700-620 milimicras |   |
| Anaranjado | 620-592            | " |
| Amarillo   | 592-578            | " |
| Verde      | 578-500            | " |
| Azul       | 500-450            | " |
| Violeta    | 450-400            | " |

A medida que aumenta la longitud de onda luminosa el color puede ir cambiando del azul al verde, al amarillo y finalmente al rojo.

El color rojo es el que tiene una mayor longitud de onda y una menor refracción, y el violeta tiene una menor longitud de onda y una mayor refracción.

El lustre metálico es el resultado de la absorción selectiva de la luz transmitida a través de un medio transparente o traslúcido.

La definición de color cambia según el punto de vista: para un físico, es una vibración que se propaga en el éter, para un fisiólogo, es un estímulo para la retina y para un psicólogo es una respuesta mental a un estímulo compuesto de luz de diferentes longitudes de onda reflejadas por los objetos que lo rodean. Lo que el ceramista ve con respecto al color es una estadística relativa en la que compara sus productos con colores patrones.

A pesar del progreso de la fotoquímica de la visión humana, todavía no puede medirse el estímulo sobre la retina y el desarrollo de la sensación correspondiente. Los trabajos experimentales recientes apoyan la teoría tricromática de Youngy Helmholtz; según esta fórmula, la visión

del color es la capacidad del ojo humano para responder a los colores; --  
existen en general tres respuestas diferentes que están relacionadas con  
el azul, verde y rojo (Fig. 6.1). ¿Ninguna de estas reacciones pueden pro-  
ducirse como combinación de las otras? El verde se forma combinando el -  
azul con amarillo, por lo que se les llama primarias, al combinarse entre  
ellas en diferentes proporciones producen la sensación de los demás colo-  
res.

Ha sido posible reconstruir matemáticamente este proceso teórico  
de la visión cromática y se puede apreciar que guardan una relación satis-  
factoria y útil de las observaciones visuales dignas de confianza. Con -  
esto es posible medir el color y en consecuencia, las diferencias de co-  
lor.

Este es un método por comparación del color que está en función -  
de patrones primarios de luz.

Se han desarrollado otros métodos por comparación del color que -  
dependen de las necesidades; en cerámica, se usa el sistema de Munsell el

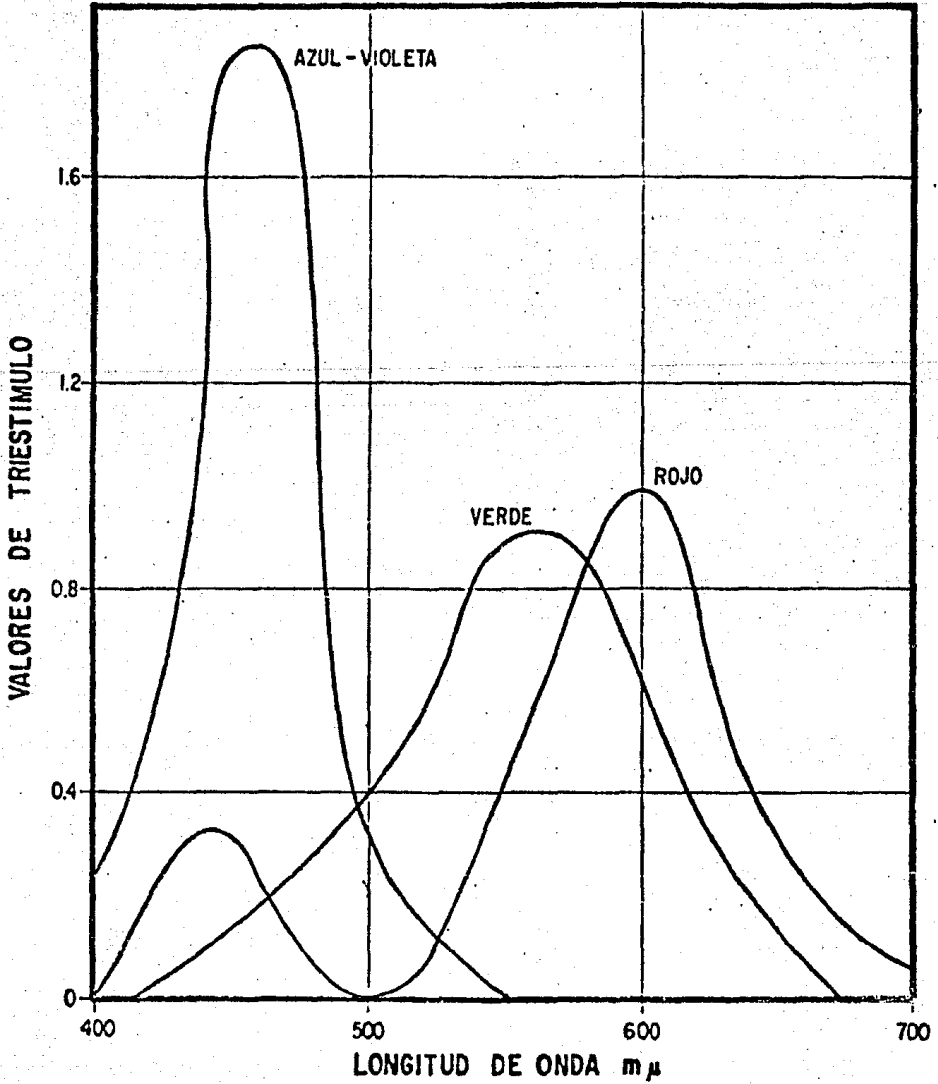


Fig. 6.1 Teoría tricromática de Young y Helmholtz.

cual es un sistema de comparación con patrón de "materiales coloreados".-

Este sistema presenta como ventajas la sencillez y la comodidad de su uso

y como inconveniente la falta de flexibilidad y el deterioro de los patro

nes. En este sistema se arreglan los diferentes colores en un cilindro.-

Los colores se distribuyen alrededor de una circunferencia colocando el -

blanco, el gris y el negro en el eje central, como se muestra en la Fig.

6.2.

Los colores en el cilindro se enumeran así, pudiendo hacerse una comparación más fácilmente con una pieza cerámica específica designándole un número.

Los colores que quedan en la parte de abajo del cilindro son lumi nosos y brillantes y los que están en la parte de arriba son oscuros y - opacos.

Cada color tiene su complemento que se encuentra en la parte opuesta del cilindro (se dice que dos colores son complementarios cuando son - neutralizables, es decir que cuando se mezclen no den color).

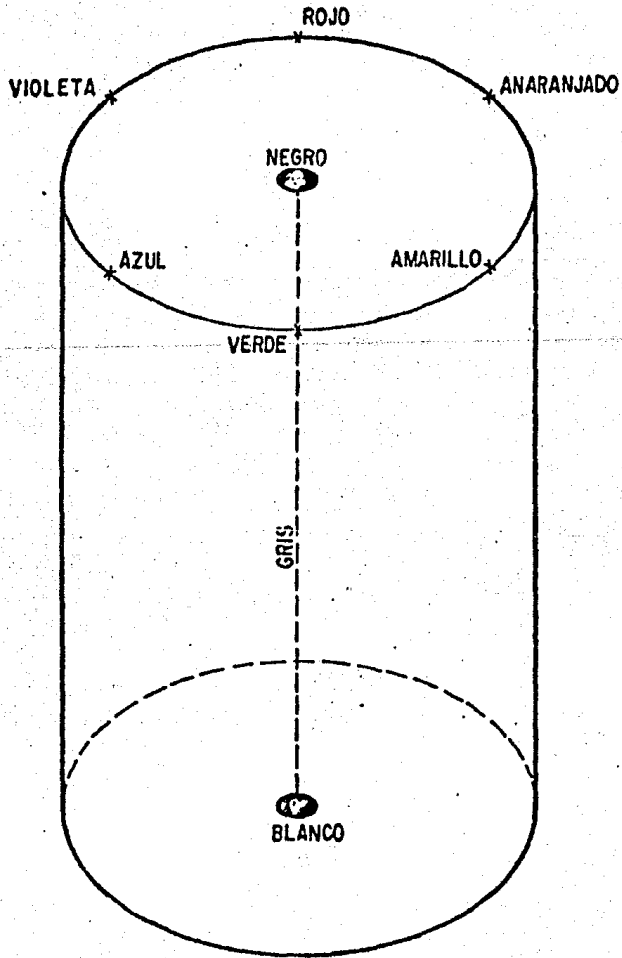


Fig. 6.2 Patrón de comparación de color  
(Sistema Munsell).



Los pigmentos cerámicos son compuestos químicos que aparecen coloreados cuando absorben energía luminosa de longitud de onda que pertenece a la parte visible del espectro. En esas condiciones, la luz transmitida o reflejada produce la sensación de color y la luz así percibida es complementaria de la absorbida.

No todos los iones pueden absorber energía en el intervalo de luz visible, solamente los elementos de transición y las tierras raras tienen una capacidad de absorción iónica debido a que su capa de valencia está incompleta. La Fig. 6.3 muestra curvas de color de varios elementos de transición en un vidrio a diferentes longitudes de onda.

Los iones de los elementos de transición se muestran en la Tabla 2 con sus colores probables, también se presentan los casos de la red del vidrio y de la posición modificada. Como se puede apreciar, la información no es completa pero de todos modos se puede tener una idea general.

Los diferentes iones de transición tienen una vibración electrónica causada por la absorción. Los iones de transición forman cristales co

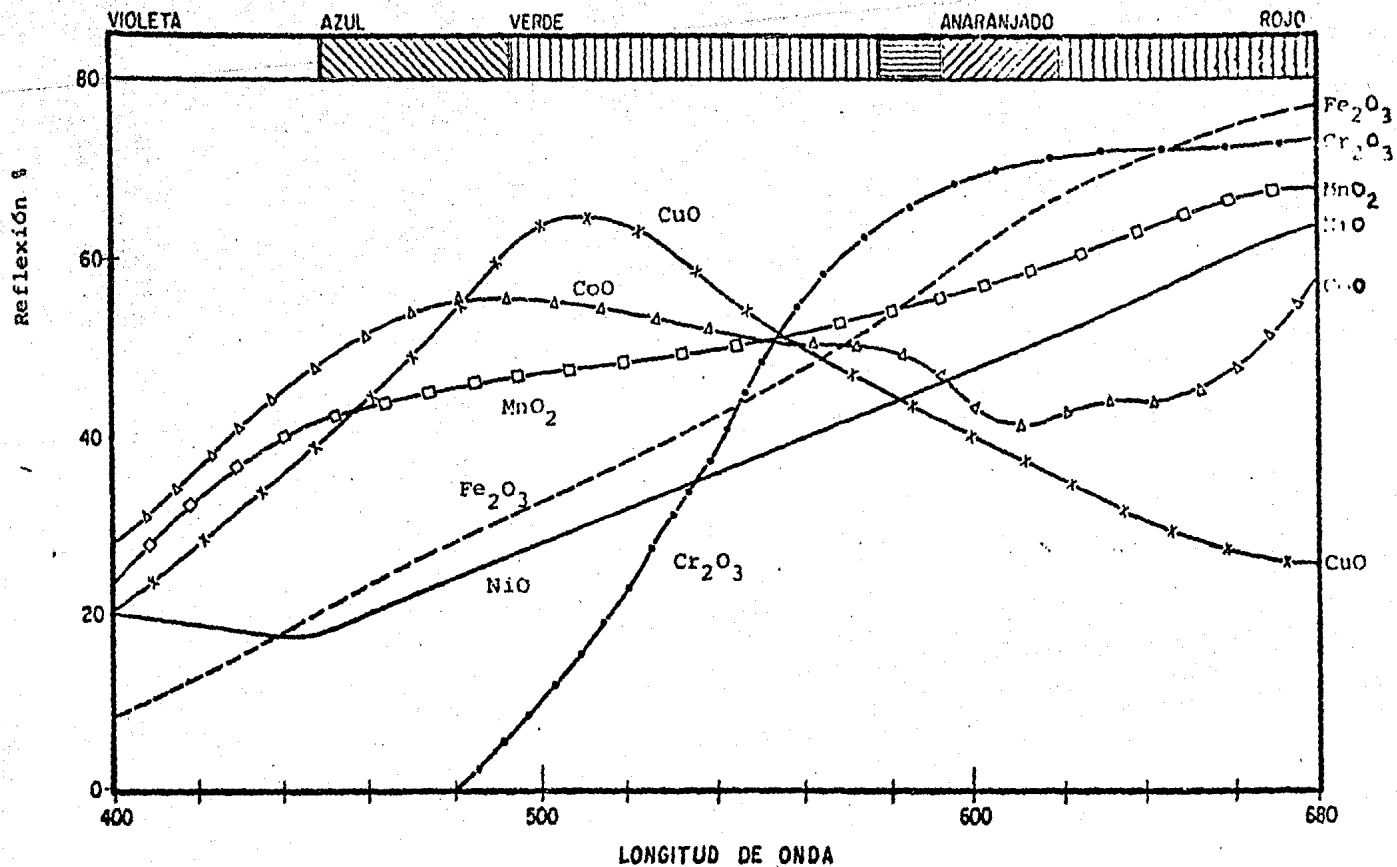


Fig. 6.3 Curvas de color de vidrios de plomo con varios iones de transición en solución.

loridos que no son solubles por lo que se van a mezclar con una frita para el vidriado de color o se aplican directamente sobre la pieza en el estado de bizcocho para la decoración bajo vidriado.

Algunas arcillas contienen óxidos de elementos tales como el hierro y el manganeso que dan color a la pasta.

Si un colorante reacciona con el vidrio o con la pasta, el color cambia produciendo probablemente defectos en el terminado. Estos óxidos tienen la ventaja de que no se descomponen con la temperatura, pero a medida que se aumenta, los colores son menos brillantes y en general, se presenta una gama de colores menor entre más alta es la temperatura.

TABLA 2. Colores en Vidriado.

| Vidriado         |                    |              | Posición Modificada |             |
|------------------|--------------------|--------------|---------------------|-------------|
| ION              | Nº de Coordinación | Color        | Nº de Coordinación  | Color       |
| Cr <sup>2+</sup> |                    | -----        |                     | Azul        |
| Cr <sup>3+</sup> |                    | -----        | 6                   | Verde       |
| Cr <sup>6+</sup> | 4                  | Amarillo     | 6                   | Azul-Verde  |
| Cu <sup>2+</sup> | 4                  | -----        | 6                   | Azul-Verde  |
| Cu <sup>+</sup>  |                    | -----        | 8                   | Incoloro    |
| Co <sup>2+</sup> | 4                  | Azul-Púrpura | 6-8                 | Rosa        |
| Ni <sup>2+</sup> |                    | Púrpura      | 6-8                 | Amari-Verde |
| Mn <sup>2+</sup> |                    | Incoloro     | 8                   | Anaranjado  |
| Mn <sup>3+</sup> |                    | Púrpura      | 6                   | -----       |
| Fe <sup>2+</sup> |                    | -----        | 6-8                 | Azul-Verde  |
| Fe <sup>3+</sup> |                    | Café         | 6                   | Amarillo    |
| V <sup>3+</sup>  |                    | -----        | 6                   | Verde       |
| V <sup>4+</sup>  |                    | -----        | 6                   | Azul        |
| V <sup>5+</sup>  | 4                  | Incoloro     |                     | -----       |

## 7. METODO DE ANALISIS.

El método de análisis que se escogió en el presente trabajo fue la difracción de rayos X, que consiste en la medición de la difracción de un rayo X sobre las caras de los cristales de la sustancia.

### 7.1 Preparación de Muestras.

Para la preparación de los colorantes se siguen los pasos mostrados en el diagrama de flujo correspondiente a la Fig. 7.1.

**Materias Primas.-** Las materias primas que se van a usar son óxidos inorgánicos todos ellos de metales de transición (que son los que van a dar color al pigmento), fundentes, con el fin de bajar el punto de fusión de la mezcla, ya que todos los reactivos empleados tienen un punto de fusión muy alto, también se usan sustancias para dar mayor claridad o mayor brillantez al color.

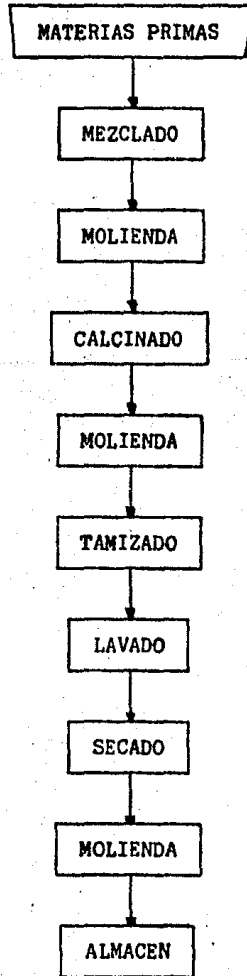


Fig. 7.1. Diagrama de flujo para la preparación de la muestra.

Mezclado.- Para mezclar las materias primas hay que pasarlas por una malla 60 y posteriormente mezclarlas.

Molienda.- Una vez mezclada se pasan a un molino de bolas mecánico en seco o bien en una molienda en húmedo y después de la molienda se tamiza.

Calcinado.- Este paso es muy importante puesto que es el que da estabilidad a los pigmentos. La temperatura de calcinación no debe ser menor a la que posteriormente se utiliza cuando las piezas van a ser quemadas, ya que el color cambia con la temperatura.

Durante este proceso ocurren varias reacciones que dependen de la naturaleza de las materias primas y del producto final deseado, los tipos de reacción que ocurren son: descomposición y sinterización.

a) Descomposición.- Muchas materias primas se descomponen por calentamiento, desprendiendo gases, por lo que hay que asegurarse de que la materia prima desprenda todos los gases durante la calcinación, ya que posteriormente pueden producir defectos sobre la pieza terminada.

b) Sinterización.- El color que se obtiene generalmente durante la calcinación en la que se combinan las materias primas coloreadas e incoloras es un color determinado y estable.

Molienda.- Esta molienda se hace con el fin de obtener un color uniforme ya que muchas veces el tamaño de la partícula influye en el color. Después de esta molienda hay que tamizar el pigmento.

Lavado.- El pigmento se lava para eliminar perfectamente las sustancias solubles. Este lavado debe hacerse con agua caliente para eliminar sustancias que puedan dar color (cromatos y dicromatos), que puedan ser tóxicos o que puedan desprender gases, como por ejemplo los carbonatos.

Molienda.- El mejor mezclado se obtiene por medio de la molienda húmeda por lo que el pigmento ya lavado se va a moler en húmedo hasta obtener la finura deseada. No existe norma para el tamaño de la partícula, el único requisito es que pase por la malla 300.

Los pigmentos mal molidos son difíciles de aplicar, y aparecen dis



parejos después de aplicados porque son granulientos, por esta razón, aparecen defectos sobre el vidriado en la pieza terminada.

## 7.2 Identificación de las muestras.

Cada estructura cristalina tiene su propio y único diagrama de espacios interplanares e intensidades que se ocupan para su identificación.

Para identificar sustancias desconocidas, generalmente el procedimiento a seguir es: registrar y mediar su diagrama de polvos preparando una lista de valores de "d" y de intensidades, estos datos pueden compararse con los registros de datos de rayos X para distintos polvos que se muestran en un fichero con los datos publicados hasta la fecha.

Un libro índice clasifica todas las sustancias que hay en el fichero, si la muestra es una mezcla, antes de analizarla por medio de rayos X, se usa un microscopio petrográfico para saber cuántos tipos de cristales hay, una vez que se tienen estos resultados, se analiza por rayos X y en el diafractograma se van eliminando los picos de las sustancias encontra--

das para poder identificar las que faltan.

El análisis puede ser cualitativo o cuantitativo, para el análisis cualitativo se identifican las sustancias por medio de los índices y de -- las tarjetas de control, para el análisis cuantitativo el método más exacto es por comparación de difractogramas de mezclas de concentración conocida. el cual tiene un error de +5%.

La exactitud se deduce así:

- a) Por efecto de orientación preferente.
- b) Si una sustancia está mejor cristalizada que otra.
- c) Si la proporción del constituyente menor cae por debajo del 10%.

A partir de los diagramas de polvos es posible deducir la estructura cristalina de un compuesto.

## 8. DETERMINACIONES EXPERIMENTALES.

8.1 Métodos de obtención de los compuestos que se usaron en la de  
terminación experimental.

### 1° Acido ortobórico.

Cristaliza de soluciones acuosas calientes en forma de láminas  
blancas brillantes, nacaradas que presentan un sistema triclinico. El ---  
 $H_3BO_3$  está presente en los chorros de vapor o "fumarolas" de las regiones  
volcánicas de Italia y en las aguas de las fuentes termales.

### 2° Bórax

El bórax ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) se encuentra en los lechos de los -  
lagos salados en los desiertos, como por ejemplo el lago Searles de Cali--  
fornia. Este tetraborato disódico se separa de las demás sales con que es  
tá mezclado y se vende como el compuesto más importante de boro.

### 3° Caolín

Preparación en seco, se tritura la arcilla que contiene el cao

lín hasta convertirla en un polvo fino que es arrastrado desde el molino - por corrientes de aire. La separación de las impurezas y la clasificación de la arcilla por tamaños se efectúa por medio de clasificadores de aire.

Procedimiento húmedo; el caolín tal como se extrae de la mina con impurezas que pueden llegar a 80% de cuarzo, mica y feldespato parcialmente alterado, se introduce con agua y un agente dispersante en un recipiente provisto de paletas agitadoras. En él se desprende la arcilla de los demás minerales de la mezcla. En operaciones posteriores de sedimentación se separan estos minerales de la arcilla, que después se coagula con alumbre y se deja sedimentar. La papilla espesada de arcilla y agua se lleva por medio de bombas a filtros prensas del tipo de alfarería, que eliminan suficiente agua para dejar tortas de arcilla manejables, éstas se secan por el calor. Todas las arcillas empleadas para hacer los productos estructurales más toscos y muchas de las arcillas refractarias no reciben otro tratamiento que la trituración y el cribado grosero para la formación del producto. Es común, sobre todo para la fabricación de refractarios y algunos usos estructurales, mezclar dos o más arcillas para conseguir las propiedades deseadas.

Las arcillas reciben poca o ninguna preparación química. Se han iniciado trabajos experimentales para mejorar ciertas arcillas, en particular las refractarias, por métodos de flotación con espuma.

Los minerales del grupo de los caólínes son la caolinita, la diokita y la nacrita (todas ellas  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), la anauxita cuya fórmula aproximada es  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y la haloisita-endelita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  respectivamente). Las fórmulas estructurales para la caolinita y la endelita son, respectivamente  $(\text{OH})_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}$  y  $(\text{OH})_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4° Carbonato de Calcio

El carbonato de calcio es el principal componente de la caliza. Se presenta en estado natural en dos formas cristalinas: la aragonita que es octorrómbico (pf. 825°C) y se forma a temperaturas superiores a los 30°C, la calcita que es hexagonal (pf. 1339°C) y se forma a temperaturas más bajas.

#### 5° Carbonato Cobaltoso (II).

Este carbonato forma cristales rojos triangulares, que se descom

ponen por el calor, es insoluble en agua y en amoníaco y soluble en ácidos. El  $\text{CoCO}_3$  se forma cuando se calienta a unos  $140^\circ\text{C}$ , cloruro cobaltoso con solución de bicarbonato sódico saturada con dióxido de carbono. Aunque en esas condiciones se produce el carbonato anhidro, a temperaturas más bajas se forman diversos hidratos.

Comercialmente, el carbonato cobaltoso se obtiene partiendo del sulfato cobaltoso, porque el costo de éste es inferior al del cloruro. Aunque se usa la solución de bicarbonato sódico, se ha visto que la saturación con gas carbónico no es necesaria para preparar un producto satisfactorio, la precipitación se realiza a temperatura moderada y después se eleva la temperatura para expulsar el dióxido de carbono. Si no se controlaron bien las condiciones de la reacción pueden formarse carbonatos ácidos. Se lava el precipitado y se seca a menos de  $100^\circ\text{C}$  y se muele el producto para obtener el carbonato cobaltoso comercial.

#### 6° Carbonato básico de plomo (II).

Para el carbonato básico de plomo (albayaide), se emplea el procedimiento Sperry que consiste en partir del plomo desplateado que contiene bismuto; se hacen ánodos con este plomo y se ponen en las celdas Spe

rry (para albayalde), para disolver el plomo de los ánodos, se usa corriente continua y con diafragma se separa el anolito del catolito, se hace pasar gas carbónico a través de la solución y se produce el albayalde sin que se forme ningún depósito en el cátodo.

7° Cromato de plomo (II) (crocolta o amarillo de cromo).

Es un polvo cristalino amarillo, brillante; (p.f. 844°C) es insoluble en agua, pero soluble en ácidos y álcalis. Si se calienta a temperaturas mayores que la de su punto de fusión, se descompone y desprende oxígeno, razón por la cual es útil para combustiones orgánicas en trabajos analíticos.

Se prepara en gran escala mediante la reacción continua de la solución de una sal soluble de plomo, como el acetato o el nitrato, con solución de cromato sódico, con regulación cuidadosa de su concentración, la temperatura y la concentración de iones de hidrógeno.



El lodo pasa por una serie de espesadores para lavado en contracorriente, va a una centrifuga continua y se seca a baja temperatura. -

Generalmente se agrega sulfato de sodio a la solución de cromato sódico para coprecipitar sulfato de plomo; la cantidad de éste depende del tono de amarillo que se desee y varía entre el 2 y el 50% en el producto acabado.

8° Dicromato de potasio.

Este compuesto forma cristales triclinicos de color rojo anaranjado brillante; si se calienta a 236°C, la forma triclinica o alfa se convierte en la monoclinica o beta, que se funde a 397°C y se descompone a unos 500°C en cromato, oxígeno libre y óxido crómico. Es soluble en agua y no se forman hidratos.

Se prepara el dicromato de potasio mediante la reacción del cloruro de potasio con dicromato de sodio.



En la práctica, la solución saturada fría procedente de los granuladores en la cristalización de dicromato de sodio se trata con la cantidad teórica de cloruro de potasio y bastante agua caliente para que la solución contenga alrededor de 420 gramos de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  por litro. Esta solución se traslada a grandes tanques, donde se enfría en unas dos semanas



y produce cristales grandes, o bien se enfría rápidamente en tanques agitados para producir pequeños cristales granulares. Estos se separan por centrifugación, se lavan con agua fría y se secan.

#### 9° Fluoruro de calcio.

En los yacimientos de espatoflúor ( $\text{CaF}_2$  principalmente) se han usado casi todos los métodos de explotación de minas, pero casi ha desaparecido la explotación superficial al agotarse los depósitos más accesibles. Hoy se usa casi exclusivamente la explotación subterránea mediante pozos y túneles.

El espatoflúor está mezclado con proporciones variables de calita, baritina, cuarzo, esfalerita, galena, piritita y calcopiritita. Es necesario reducir la proporción de dichas impurezas para satisfacer las especificaciones de los diversos grados comerciales. El proceso típico de purificación es el siguiente: se machaca el mineral, se lava con agua y por medios mecánicos pasa a una cinta sin fin, donde a mano se escogen terrones de grado superior números 1 y 2 y desecho grueso. El espato de grado superior procedente de la correa de selección puede ser despachado en esa forma, o bien se somete a ulterior tratamiento de molienda. El material -

que sale por el extremo de la correa es beneficiado mediante la concentración por gravedad en cribas hidráulicas y mesas vibratorias y por flotación.

El espato para cerámica debe ser blanco puro y contener no menos de 95% de  $\text{CaF}_2$  ni más de 3% de  $\text{SiO}_2$ , 1% de  $\text{CaCO}_3$  y 0.12% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y tiene que estar casi exento de plomo, cinc y azufre.

10° Monóxido de níquel (II).

Se presenta naturalmente en pequeñas cantidades como mineral bunsenita, en cristales octaédricos, transparentes, verdosos, del sistema cúbico. El óxido de níquel (NiO) del comercio varía considerablemente en aspecto y propiedades. La temperatura máxima a que haya sido expuesto el óxido es un factor importante en la determinación de sus características, como se indica en la tabla, cuyos datos están basados en el calentamiento del carbonato básico.

|         |       |       |                 |                     |      |
|---------|-------|-------|-----------------|---------------------|------|
| Tem. °C | 400   | 500   | 600             | 900                 | 1000 |
| Color   | Negro | Gris  | Gris<br>verdoso | Amarillo<br>verdoso |      |
| % NiO   | 99.15 | 99.61 | 100             | 100                 | 100  |

El óxido de níquel es fácilmente soluble en los ácidos, por -- ejemplo, se disuelve por completo en menos de una hora en solución de 10% de  $H_2SO_4$  en exceso hirviendo, incluso cuando se ha calcinado a  $1000^\circ C$ .

#### 11° Nitrato de potasio (nitro, salitre).

Aunque parte del  $KNO_3$  procede de los depósitos naturales, la -- mayor parte se obtiene aprovechando las relaciones de solubilidad en el -- sistema  $KCl - NaNO_3 - H_2O$ ; en solución acuosa, las solubilidades de nitrato de potasio, cloruro de potasio y nitrato de sodio aumentan notablemente con la temperatura, mientras que la cuarta sal del sistema, el cloruro de sodio, varía relativamente poco. La solución obtenida en caliente y concentrada se separa de las sales por decantación o filtración. Después se evapora justamente por debajo del límite de solubilidad del nitrato potásico, se separan los cristales de cloruro sódico y se enfría la solución. El nitrato potásico ( $KNO_3$ ), que es menos soluble que el nitrato sódico y el cloruro potásico, se obtiene en cristales al descender la temperatura.

#### 12° Óxido de aluminio.

El óxido de aluminio o alúmina ( $Al_2O_3$ ) se presenta como corin-

dón en cristales romboédricos casi tan duros como el diamante; el esmeril es una variedad final granulada impura usada para triturar y pulir.

Hay dos formas del óxido de aluminio estables  $Al_2O_3$  -  $\alpha$  (corindón hexagonal-romboédrico) y  $Al_2O_3$  -  $\gamma$  (cúbica) estable por debajo de --- 1000°.

### 13° Trióxido de antimonio (III).

Se presenta naturalmente en dos formas cristalinas: rómica y cúbica; la primera es el mineral llamado valentinita y la segunda es la se narmontita. El trióxido ( $Sb_4O_6$  ó  $Sb_2O_3$ ) se forma cuando se quema antimonio en el aire, preparado de esta manera, suele estar contaminado por el tetróxido. También se obtiene por oxidación de los sulfuros o por precipitación con carbonato sódico de una solución caliente de cloruro o de sulfato de antimonio. La mejor calidad comercial del trióxido de antimonio empleada especialmente como pigmento se produce quemando el metal fundido en el aire y volatilizando y recogiendo el óxido. Se obtiene también un óxido de buena calidad reduciendo minerales en condiciones de aireación regulada para volatilizar el trióxido. Esta calidad se emplea sobre todo en la industria cerámica. El trióxido de antimonio se utiliza en pinturas y

lacas, en esmaltes para porcelana y vidrio y en cementos adhesivos.

14° Oxido de cobalto. (cobáltico).

Hay mucha confusión sobre los óxidos más altos de cobalto. El polvo negro o pardo oscuro formado al calentar el nitrato de cobalto es óxido cobáltico-cobaltoso ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), octaédrico, con una estructura de espinela,  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_2)_2$  también formado por la acción de calor sobre  $\text{CoO}$  ó  $\text{Co}_2\text{O}_3$  a  $600^\circ\text{--}700^\circ$  en el aire. El precipitado negro de las soluciones de cobalto por hipoclorito, álcali y iodo, peróxido de hidrógeno o peroxi-disulfato de amonio es óxido cobáltico hidratado ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ), a pesar de que al-  
go de dióxido  $\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_2$  se forma al agregar una mayor cantidad de hipoclorito.

15° Oxido crómico (III).

Es un polvo amorfo de color verde oscuro, que forma cristales hexagonales cuando se calienta (p.f.  $1990^\circ\text{C}$ ). El óxido calcinado es insoluble en agua y en los ácidos y es el pigmento verde más estable que se conoce, es el producto final de la descomposición térmica de la mayoría de los compuestos de cromo. Si se agrega una base a una sal crómica, se forma un precipitado gelatinoso verde grisáceo, que al secarse forma un polvo

amorfo azulado; se le suele llamar "hidróxido crómico" y se representa con la fórmula  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , pero probablemente es un óxido crómico hidratado ----- ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

La producción de óxido crómico en gran escala se efectúa calcinando una mezcla de azufre y dicromato de sodio en un horno de reverbero:

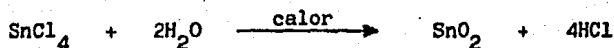


Se acostumbra agregar azufre en exceso de la cantidad teórica que se requiere para la reacción, y algunas veces también cloruro de amonio, un poco de almidón y otra sustancia orgánica ya que ésto mejora el color. Se calienta la mezcla al rojo moderado y luego se echa en agua para disolver el sulfato de sodio, después de lavar por decantación o en un filtro prensa, se seca el óxido, se pasa por un molino de martillos y se empaqueta en bolsas de papel. El óxido crómico se obtiene también hirviendo - cromato sódico y azufre o calentando cromato sódico y carbón.

#### 16° Oxido de estaño (IV).

Forma cristales blancos tetragonales, su punto de fusión está muy por encima de los  $1600^\circ\text{C}$  aunque en muchos manuales se le asigna un va-

lor de 1127°C, se obtiene industrialmente lanzando una corriente de aire - caliente por encima del estaño fundido; atomizando el estaño por medio del vapor de agua a gran presión y quemando el metal finamente dividido o por calcinación del óxido hidratado. El óxido estánico ( $\text{SnO}_2$ ) puede prepararse también tratando el tetracloruro de estaño con vapor a altas temperaturas y se forma según la ecuación:



17° Oxido de fierro (II). (monóxido de hierro).

Se presenta en forma de polvo negro y según diversos autores - es insoluble en agua y en soluciones alcalinas. Es difícil prepararlo en forma pura. Es fácilmente oxidado por el aire hasta el punto de incandescencia, pero pierde esa propiedad después de tratarlo en atmósfera de hidrógeno durante 12 horas. El óxido ferroso ( $\text{FeO}$ ) puede prepararse calentando oxalato ferroso fuera del contacto con el aire o añadiendo oxalato ferroso a una solución caliente de hidróxido potásico, puede prepararse también reduciendo óxido férrico con hidrógeno. Es una base fuerte y absorbe fácilmente dióxido de carbono. El óxido ferroso tiene poca importancia comercial aunque se ha usado para fabricar vidrio verde, que absorbe el calor.

### 18° Oxido de fierro (III).

Este óxido forma cristales hexagonales o trigonales de color rojo o negro y empieza a descomponerse a 1560°C. Reacciona disolviéndose con ácido clorhídrico y otros ácidos. La cantidad de agua químicamente combinada con el óxido ( $Fe_2O_3$ ) varía según el método empleado para su preparación, y aunque se cree haber aislado diferentes hidratos, sólo se ha establecido hasta ahora como entidad química bien definida el monohidrato. El óxido férrico y su hidrato se presentan en dos formas: una forma  $\alpha$  paramagnética y una forma  $\beta$  diamagnética.

El óxido férrico, en forma de hematites, es el principal mineral de hierro. Puede prepararse sintéticamente por oxidación del disulfuro ferroso, por calcinación de hidróxido férrico, de sulfato ferroso u otras sales de hierro y por electrólisis de una solución de sulfato sódico en una celda de diafragma con ánodo de hierro dulce. El uso al que se destina el óxido, determina el método de fabricación. Por ejemplo, la calcinación del sulfato ferroso da un óxido de color rojo anaranjado ("rojo de joyeros") a temperaturas inferiores a 650°C, entre 650 y 1000°C se obtiene un polvo de color pardo rojizo y por encima de 1000°C se obtiene un polvo



de color negro azulado brillante. El óxido para pinturas se obtiene de -- las hematites molidas. El óxido férrico amarillo que se usa como pigmento se hace por precipitación de hidróxido ferroso de una solución de sulfuro ferroso con cal o sosa cáustica, seguida de oxidación en el aire. Contiene de 2 a 12% de sulfato de calcio y 12% de agua combinada. La extremada variación en el color y el aspecto de las diversas calidades de este óxido se debe a diferencias en el tamaño y la forma de las partículas componen-- tes y a la cantidad de agua combinada.

El óxido férrico se usa mucho como pigmento para el caucho, -- las pinturas, el papel, el linoleo y la cerámica.

#### 19° Óxido de manganeso (II).

Se encuentra en la naturaleza como manganosita cuya forma del cristal es cúbica de caras centradas, con célula unitaria de  $Mn_4O_4$ . Puede prepararse por reducción de un óxido superior (P-496) o por descomposición térmica de carbonato o el oxalato. El carbonato se precipita en forma lo más pura posible, se lava mientras se protege del aire y finalmente se descompone a 500°C al vacío. El producto así obtenido es de color verde brillante. La temperatura y el tiempo de calentamiento en la formación del

óxido produce un efecto marcado en su estabilidad; los productos más activos, que se obtienen a temperaturas bajas o en corto tiempo, son pirofórmicos. Cuando se expone al aire el óxido manganeso ( $MnO$ ) aumenta su contenido de oxígeno y se vuelve de color pardo.

Cuando se calienta óxido de manganeso entre 200 y 350°C, durante varios días en contacto con el aire, el estado de oxidación de manganeso II cambia progresivamente hasta que al final toda la estructura (según datos de difracción de rayos X) se transforma rápidamente en la estructura más estable que es la del  $Mn_2O_3$  (Mn III). Se supone que las cantidades iniciales de oxígeno oxidan átomos de manganeso al azar, no moviéndose apreciablemente sus centros. Finalmente, la estructura  $MnO$  se hace insuficientemente estable, de modo que se produce un cambio rápido a la estructura típica  $Mn_2O_3$ . El óxido manganeso es soluble en ácidos minerales cuando se calienta en atmósfera inerte, se funde a 1650°C sin pérdida de oxígeno. Se reduce el metal por agentes reductores a temperaturas elevadas.

## 20° Oxido de Silicio (sílice).

La sílice ( $SiO_2$ ) y los silicatos forman la mayor parte de la corteza terrestre y de las estructuras que el hombre ha erigido sobre el

planeta. Son silicatos las rocas ígneas, que varían en su composición desde las situadas profundamente y cuyos constituyentes son en gran parte ortosilicatos, pasando por los basaltos y las piroxenitas, formadas por minerales que son principalmente metasilicatos y llegando hasta las rocas graníticas más silíceas y el cuarzo que surgen a la superficie. Otras rocas formadas por meteorización de las rocas ígneas incluyendo los enormes depósitos de arcilla, las areniscas y la arena de las playas, todas ellas son de sílice o silicatos. El  $\text{SiO}_2$  libre o combinado forma el 60% de la corteza terrestre. El hombre construye sus estructuras con argamasa u hormigón de silicatos, ladrillos hechos de una mezcla de silicatos, vidrios de silicatos y piedras de construcción que son de la misma naturaleza. Todos estos materiales, excepto la piedra caliza y el mármol, son silicatos y no obstante su diversidad aparente de composición tiene semejanzas fundamentales, expresión de las propiedades de la unidad de  $\text{SiO}_2$  de que están constituidos todos ellos.

#### 21° Oxido de titanio (rutilo).

El rutilo se encuentra principalmente en las arenas de ciertas playas de Australia. Existen en tres formas: anatasa (octahédrica), broo-

kita y rutilo. La anatasa es tetragonal, negativa uniaxial, y la celda elemental contiene cuatro moléculas de  $TiO_2$  y un volumen de  $136.1 \text{ \AA}^3$ . El rutilo, tetragonal, es isómero, pero no isomorfo de la anatasa, es positivo monoáxico y la celda elemental contiene dos unidades de  $TiO_2$  y su volumen es de  $62.4 \text{ \AA}^3$ . La brookita es ortorómbica, positiva biaxial,  $2V = 30^\circ$ , para luz de sodio, o para verde amarillento, dispersión muy fuerte.

La anatasa y la brookita son formas monotrópicas y se transforman en el rutilo estable a una velocidad que aumenta con la temperatura. La brookita se transforma en rutilo por encima de los  $650^\circ\text{C}$ , mientras la conversión de anatasa a rutilo se produce a  $915 \pm 15^\circ\text{C}$ , sin embargo, en presencia de fundentes adecuados se halló que la anatasa y la brookita se convertían en rutilo a temperaturas mucho más bajas ( $400 - 500^\circ\text{C}$ ).

Las tres formas cristalinas del dióxido de titanio se encuentran en la naturaleza, pero sólo la anatasa y el rutilo se producen industrialmente.

## 22° Oxido de Cinc.

Este óxido forma cristales blancos hexagonales y sublima a ---

1800°C. Es insoluble en agua, muy fácilmente soluble en ácidos.

Por adición de álcali a una solución de una sal de cinc, se precipita un óxido hidratado, este precipitado se disuelve fácilmente en un exceso de hidróxido sódico o potásico, formándose cincatos.

El cinc se produce en forma de vapor, ya sea su destino final la condensación o la oxidación. Cuando el vapor de cinc se condensa para obtener el metal antes de la vaporización y oxidación finales, el producto se denomina óxido de proceso indirecto o "francés", si el vapor de cinc se oxida inmediatamente sin llegar a condensarse, el producto se llama óxido de proceso directo o "americano".

### 23° Tetróxido de Plomo (II y IV) (Plomo rojo y minio).

Tiene probablemente una estructura de cadenas de octaedros  $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_6$ , que comparten bordes opuestos estando ligadas las cadenas por átomos  $\text{Pb}^{\text{II}}$ , cada uno con una disposición piramidal de átomos de oxígeno. El tetróxido de plomo ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) es casi insoluble en agua, muy poco soluble en ácido acético diluido, pero es fácilmente atacado y descompuesto por ácidos minerales:



El minio se fabrica calentando monóxido de plomo en el aire de 400 a 500°C, hasta que se obtiene el contenido deseado de  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . El minio comercial contiene menos oxígeno que el que corresponde a esta fórmula. El color varía entre rojo anaranjado y el rojo ladrillo, según el tamaño de las partículas y según las impurezas que contiene, la calidad normalmente es del 95, 97 y 98% de  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .

#### 24° Trióxido de Plomo (III).

El trióxido de plomo ( $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ), se forma como cristales monoclinicos negros por descomposición hidrotérmica del dióxido de plomo a 350°C.

## 8.2 Preparación de las muestras usadas.

Los pigmentos que se prepararon fueron para usarse bajo vidriado, por lo que la temperatura de preparación fue de 1050°C (cono 05), que es la de maduración del vidrio.

Las proporciones usadas en este trabajo para la preparación de los pigmentos y con base en los compuestos mencionados en el punto anterior son:

### MUESTRA # 1

|                        |           |     |
|------------------------|-----------|-----|
| Oxido de plomo II y IV | $Pb_3O_4$ | 54% |
| Oxido de antimonio III | $Sb_2O_3$ | 25% |
| Oxido de estaño IV     | $SnO_2$   | 19% |
| Nitrato de potasio     | $KNO_3$   | 2%  |

### MUESTRA # 2

|                        |           |     |
|------------------------|-----------|-----|
| Oxido de plomo II y IV | $Pb_3O_4$ | 58% |
| Oxido de antimonio III | $Sb_2O_3$ | 30% |
| Oxido de estaño IV     | $SnO_2$   | 12% |

MUESTRA # 3

|                              |                                   |     |
|------------------------------|-----------------------------------|-----|
| Carbonato básico de plomo II | $2\text{PbCO}_3 \text{ Pb(OH)}_2$ | 43% |
| Oxido de antimonio III       | $\text{Sb}_2\text{O}_3$           | 30% |
| Nitrato de potasio           | $\text{KNO}_3$                    | 17% |
| Oxido de fierro III          | $\text{Fe}_2\text{O}_3$           | 10% |

MUESTRA # 4

|                     |                  |     |
|---------------------|------------------|-----|
| Oxido de titanio IV | $\text{TiO}_2$   | 50% |
| Oxido de cinc       | $\text{ZnO}$     | 30% |
| Fluoruro de calcio  | $\text{CaF}_2$   | 15% |
| Cromato de plomo II | $\text{PbCrO}_4$ | 5%  |

MUESTRA # 5

|                     |                         |     |
|---------------------|-------------------------|-----|
| Oxido de cinc       | $\text{ZnO}$            | 56% |
| Oxido de fierro III | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 24% |
| Oxido de cromo III  | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | 20% |

MUESTRA # 6

|                     |                         |     |
|---------------------|-------------------------|-----|
| Oxido de cinc       | $\text{ZnO}$            | 50% |
| Oxido de fierro III | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 19% |
| Oxido de cromo III  | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | 16% |



oxido de aluminio  $Al_2O_3$  15%

MUESTRA # 7

Oxido de aluminio  $Al_2O_3$  54%

Oxido de cinc  $ZnO$  24%

Carbonato de calcio  $CaCO_3$  16%

Oxido de fierro III  $Fe_2O_3$  6%

MUESTRA # 8

Oxido de cinc  $ZnO$  51%

Oxido de cromo III  $Cr_2O_3$  49%

MUESTRA # 9

Oxido de cinc  $ZnO$  70%

Oxido de cromo III  $Cr_2O_3$  30%

MUESTRA # 10

Oxido de cinc  $ZnO$  54%

Oxido de cromo III  $Cr_2O_3$  24%

Oxido de fierro III  $Fe_2O_3$  22%

MUESTRA # 11

|                        |           |     |
|------------------------|-----------|-----|
| Oxido de antimonio III | $Sb_2O_3$ | 30% |
| Cromato de plomo II    | $PbCrO_4$ | 30% |
| Oxido de plomo II y IV | $Pb_3O_4$ | 20% |
| Oxido de estaño IV     | $SnO_2$   | 10% |
| Oxido de fierro III    | $Fe_2O_3$ | 10% |

MUESTRA # 12

|                        |              |     |
|------------------------|--------------|-----|
| Oxido de estaño IV     | $SnO_2$      | 45% |
| Oxido de cinc          | $ZnO$        | 29% |
| Oxido de silicio IV    | $SiO_2$      | 20% |
| Oxido de plomo II y IV | $Pb_3O_4$    | 4%  |
| Dicromato de potasio   | $K_2Cr_2O_7$ | 2%  |

MUESTRA # 13

|                        |           |     |
|------------------------|-----------|-----|
| Oxido de estaño IV     | $SnO_2$   | 96% |
| Oxido de antimonio III | $Sb_2O_3$ | 4%  |

MUESTRA # 14

|                    |                     |     |
|--------------------|---------------------|-----|
| Caolín             | $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ | 65% |
| Oxido de cromo III | $Cr_2O_3$           | 35% |

MUESTRA # 15

|                     |                         |     |
|---------------------|-------------------------|-----|
| Oxido de silicio    | $\text{SiO}_2$          | 59% |
| Oxido de níquel II  | $\text{NiO}$            | 22% |
| Oxido de cinc       | $\text{ZnO}$            | 10% |
| Oxido de cobalto II | $\text{CoO}$            | 6%  |
| Oxido de cromo III  | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | 3%  |

MUESTRA # 16

|                       |                         |     |
|-----------------------|-------------------------|-----|
| Oxido de cromo III    | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | 64% |
| Oxido de cobalto II   | $\text{CoO}$            | 17% |
| Oxido de manganeso II | $\text{MnO}$            | 10% |
| Oxido de fierro III   | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 9%  |

MUESTRA # 17

|                     |                         |     |
|---------------------|-------------------------|-----|
| Oxido de cromo III  | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | 48% |
| Oxido de cobalto II | $\text{CoO}$            | 37% |
| Oxido de silicio    | $\text{SiO}_2$          | 10% |
| Oxido de fierro III | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 5%  |

MUESTRA # 18

|                        |           |     |
|------------------------|-----------|-----|
| oxido de plomo II y IV | $Pb_3O_4$ | 30% |
| Oxido de antimonio III | $Sb_2O_3$ | 30% |
| Cromato de plomo II    | $PbCrO_4$ | 25% |
| Oxido de estaño IV     | $SnO_2$   | 15% |

MUESTRA # 19

|                         |           |     |
|-------------------------|-----------|-----|
| Oxido de aluminio       | $Al_2O_3$ | 51% |
| Oxido de estaño IV      | $SnO_2$   | 34% |
| Oxido de cinc           | $ZnO$     | 9%  |
| Carbonato de cobalto II | $CoCO_3$  | 6%  |

MUESTRA # 20

|                     |           |     |
|---------------------|-----------|-----|
| Oxido de aluminio   | $Al_2O_3$ | 76% |
| Oxido de cinc       | $ZnO$     | 12% |
| Oxido de cobalto II | $CoO$     | 12% |

MUESTRA # 21

|                     |               |     |
|---------------------|---------------|-----|
| Caolín calcinado    | $Al_2Si_2O_5$ | 60% |
| Oxido de cobalto II | $CoO$         | 40% |

MUESTRA # 22

|                     |                     |     |
|---------------------|---------------------|-----|
| Caolín              | $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ | 40% |
| Oxido de cinc       | ZnO                 | 22% |
| Oxido de estaño IV  | $SnO_2$             | 20% |
| Oxido de cobalto II | CoO                 | 18% |

MUESTRA # 23

|                     |         |     |
|---------------------|---------|-----|
| Oxido de cinc       | ZnO     | 53% |
| Oxido de silicio    | $SiO_2$ | 35% |
| Oxido de cobalto II | CoO     | 12% |

MUESTRA # 24

|                     |           |     |
|---------------------|-----------|-----|
| Oxido de aluminio   | $Al_2O_3$ | 86% |
| Oxido de cinc       | ZnO       | 10% |
| Oxido de cobalto II | CoO       | 4%  |

MUESTRA # 25

|                      |              |     |
|----------------------|--------------|-----|
| Oxido de estaño IV   | $SnO_2$      | 77% |
| Oxido de cinc        | ZnO          | 20% |
| Dicromato de potasio | $K_2Cr_2O_7$ | 3%  |

MUESTRA # 26

|                     |                         |     |
|---------------------|-------------------------|-----|
| Oxido de estaño IV  | $\text{SnO}_2$          | 88% |
| Acido bórico        | $\text{H}_3\text{BO}_4$ | 8%  |
| Cromato de plomo II | $\text{PbCrO}_4$        | 4%  |

MUESTRA # 27

|                      |                                   |     |
|----------------------|-----------------------------------|-----|
| Oxido de estaño IV   | $\text{SnO}_2$                    | 51% |
| Oxido de cinc        | $\text{ZnO}$                      | 32% |
| Dicromato de potasio | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 6%  |

MUESTRA # 28

|                      |   |     |
|----------------------|---|-----|
| Oxido de estaño IV   | $\text{SnO}_2$  | 51% |
| Oxido de cinc        | $\text{ZnO}$  | 24% |
| Oxido de silicio     | $\text{SiO}_2$  | 18% |
| Bórax                | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{10}$ | 4%  |
| Dicromato de potasio | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$                                 | 3%  |

MUESTRA # 29

|                    |                |     |
|--------------------|----------------|-----|
| Oxido de estaño IV | $\text{SnO}_2$ | 50% |
| Oxido de cinc      | $\text{ZnO}$   | 22% |
| Oxido de silicio   | $\text{SiO}_2$ | 18% |

Fluoruro de calcio  $\text{CaF}_2$  7%

Cromato de plomo II  $\text{PbCrO}_4$  3%

MUESTRA # 30

Oxido de estaño IV  $\text{SnO}_2$  48%

Oxido de silicio  $\text{SiO}_2$  22%

Oxido de cinc  $\text{ZnO}$  22%

Fluoruro de calcio  $\text{CaF}_2$  5%

Dicromato de potasio  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  3%

MUESTRA # 31

Oxido de cobalto II  $\text{CoO}$  40%

Oxido de aluminio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  42%

Oxido de cromo III  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  18%

MUESTRA # 32

Caolín  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  72%

Oxido de cobalto II  $\text{CoO}$  15%

Oxido de cromo III  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  13%

MUESTRA # 33

|                     |   |     |
|---------------------|---|-----|
| Caolín              | $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ | 70% |
| Oxido de cobalto II | $\text{CoO}$                                    | 23% |
| Oxido de cromo III  | $\text{Cr}_2\text{O}_3$                         | 7%  |

MUESTRA # 34

|                     |                         |     |
|---------------------|-------------------------|-----|
| Oxido de cromo III  | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | 63% |
| Oxido de fierro III | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 32% |
| Oxido de cobalto II | $\text{CoO}$            | 5%  |

MUESTRA # 35

|                       |                         |     |
|-----------------------|-------------------------|-----|
| Oxido de fierro II    | $\text{FeO}$            | 35% |
| Oxido de cobalto II   | $\text{CoO}$            | 30% |
| Oxido de níquel II    | $\text{NiO}$            | 14% |
| Oxido de manganeso II | $\text{MnO}$            | 13% |
| Oxido de cromo III    | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | 8%  |

MUESTRA # 36

|                       |   |     |
|-----------------------|---|-----|
| Caolín                | $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ | 40% |
| Carbonato de plomo II | $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$   | 38% |
| Oxido de estaño IV    | $\text{SnO}_2$                                  | 12% |



Oxido de silicio

SiO<sub>2</sub>

10%

### 8.3 Método de prueba.

Preparadas las muestras, el método que se usó para probar los pigmentos fue el de la técnica de bajo vidriado.

En esta técnica, la gama de colores que se obtiene es muy reducida ya que la temperatura que se usa para el decorado es la temperatura de maduración del vidrio, la cual es muy elevada.

Se escogió este método de prueba por las condiciones con que cuenta el laboratorio donde se trabajó. Este método consiste en lo siguiente: el pigmento se mezcla con un vehículo adecuado para formar una pasta, este vehículo puede ser: una solución de azúcar al 10%, solución de goma arábiga, glicerina o algún refresco de cola, ya formada la pasta del pigmento con el vehículo, se aplica a la pieza en estado de bizcocho, esta aplicación puede ser a mano, con un sello de caucho o con pistola.

En este caso el pigmento se aplicó a mano con pincel, usando como vehículo solución de azúcar al 10%, se deja secar la pintura y después se somete a un baño de vitrificante, el cual hay que dejar secar a temperatura ambiente, posteriormente se mete en un horno eléctrico a cono 04 (1100° C), que es la temperatura de maduración del vidrio, el tiempo que debe estar la pieza a esa temperatura es de aproximadamente una hora (se espera a que el horno alcance esta temperatura, se mantiene aproximadamente una hora) y después se apaga el horno. La pieza debe estar adentro del horno -- desde que está frío para evitar cuarteaduras en el vidrio por el choque -- térmico.

La pasta que se usó para esta prueba fue una pasta comercial Ferro 44 y el vidriado F-215-3, cocida a cono 05 (1050°C).

#### 8.4 Resultados obtenidos.

Se muestran los resultados que se obtuvieron después de haber efectuado la determinación experimental con las muestras preparadas:

| MUESTRA | C O L O R    | FASES PRESENTES     | SISTEMA CRISTALINO. |
|---------|--------------|---------------------|---------------------|
| 1       | Amarillo     | $PbSnO_3$           | Monoclínico         |
| 2       | Amarillo     | $PbSnO_3$           | Monoclínico         |
| 3       | Canela       | $PbSbO_4$           | Cúbico              |
| 4       | Café         | $Zn_2Ti_3O_8$       | Cúbico              |
| 5       | Café         | $ZnO.Cr_2O_3$       | Cúbico              |
| 6       | Café         | $ZnCr_2O_4$         | Cúbico              |
| 7       | Café         | $FeCr_2O_4$         | Cúbico              |
|         |              | $ZnFe_2O_4$         | Cúbico              |
|         |              | $ZnCr_2O_4$         | Cúbico              |
| 8       | Café         | $ZnAl_2O_4$         | Cúbico              |
|         |              | $ZnCr_2O_4$         | Cúbico              |
| 9       | Café verdoso | $ZnCr_2O_4$         | Cúbico              |
| 10      | Café         | $ZnCr_2O_4$         | Cúbico              |
| 11      | Café         | $Pb_3CrO_6$         | -----               |
|         |              | $(Cr,Fe)_2O_3$      | Hexagonal           |
| 12      | Café         | $Zn_2SiO_4$         | -----               |
|         |              | $Fe_2O_3$           | Rómbico             |
| 13      | Verde        | $SbSn$              | Rómbico             |
| 14      | Verde        | $Cr_2O_3$           | Hexagonal           |
| 15      | Verde        | $Co_2NiO_4$         | Cúbico              |
| 16      | Verde        | $(CoMn)(CoMn)_2O_4$ | Tetragonal          |
| 17      | Verde        | $(Cr,Fe)_2O_3$      | Hexagonal           |
| 18      | Verde        | $SbSn$              | Rómbico             |
| 19      | Azul         | $CoAl_2O_4$         | Cúbico              |
| 20      | Azul         | $CoAl_2O_4$         | Cúbico              |

| MUESTRA | C O L O R | FASES PRESENTES   | SISTEMA CRISTALINO. |
|---------|-----------|-------------------|---------------------|
|         |           | $ZnAl_2O_4$       | Cúbico              |
| 21      | Azul      | $CoAl_2O_4$       | Cúbico              |
| 22      | Azul      | $CoAl_2O_4$       | Cúbico              |
| 23      | Azul      | $ZnCo_2O_4$       | Cúbico              |
| 24      | Azul      | $CoAl_2O_4$       | Cúbico              |
| 25      | Rosa      | $Cr_2Sn_3$        | Ortorrómico         |
| 26      | Rosa      | $Cr_2Sn_3$        | Ortorrómico         |
| 27      | Rosa      | $Cr_2Sn_3$        | Ortorrómico         |
| 28      | Rosa      | $Cr_2Sn_3$        | Ortorrómico         |
| 29      | Rosa      | $Zn_4Si_2O_7(OH)$ | Ortorrómico         |
|         |           | $Zn_2SiO_4$       | Triclínico          |
| 30      | Rosa      | $Zn_4Si_2O_7(OH)$ | Ortorrómico         |
|         |           | $Zn_2SiO_4$       | Triclínico          |
| 31      | Negro     | $CoCr_2O_4$       | Cúbico              |
|         |           | $CoAl_2O_4$       | Cúbico              |
| 32      | Gris      | $CoCr_2O_4$       | Cúbico              |
|         |           | $SiO_2$           | Tetragonal          |
| 33      | Gris      | $CoAl_2O_4$       | Cúbico              |
| 34      | Gris      | $(Cr, Fe)_2O_3$   | Cúbico              |
|         |           | $Cr_2O_3$         | Hexagonal           |
| 35      | Gris      | $MnCo_2O_4$       | Cúbico              |
|         |           | $Cr_2O_3$         | Hexagonal           |
| 36      | Blanco    | $SnO_2$           | Tetragonal          |
|         |           | $Al_2O_3$         | Cúbico              |

9. ANALISIS DE RESULTADOS.

Dentro de las diferentes mezclas de pigmentos preparados, existen algunas sustancias que le dan el color base al pigmento y otras que sólo lo aclaran. En la Tabla 3 se pueden observar los casos analizados en la experimentación y el comportamiento específico de cada sustancia:

T A B L A 3.

| MUESTRA | COLOR OBSERVADO | COMPUESTOS QUE DAN EL COLOR BASE | COMPUESTOS QUE ACLARAN EL COLOR |
|---------|-----------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 1       | Amarillo        | $PbSnO_3$                        | $Sb_2O_3$                       |
| 2       | Amarillo        | $PbSnO_3$                        | $Sb_2O_3$                       |
| 3       | Canela          | $PbSbO_4$                        |                                 |
| 4       | Café            | $Zn_2Ti_2O_8$                    |                                 |
| 5       | Café            | $ZnCr_2O_4$<br>$Fe_2O_3$         |                                 |
| 6       | Café            | $ZnCr_2O_4$<br>$FeCr_2O_4$       | $Al_2O_3$                       |
| 7       | Café            | $ZnAl_2O_4$<br>$Fe_2O_3$         |                                 |
| 8       | Café            | $ZnCr_2O_4$                      |                                 |
| 9       | Café            | $ZnCr_2O_4$                      |                                 |

| MUESTRA | COLOR OBSERVADO | COMPUESTOS QUE DAN EL COLOR BASE | COMPUESTOS QUE ACLARAN EL COLOR |
|---------|-----------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 10      | Café            | $ZnCr_2O_4$<br>$Fe_2O_3$         |                                 |
| 11      | Café            | $(Cr, Fe)_2O_3$                  |                                 |
| 12      | Café            | $Zn_2Cr_2O_4$                    | $SiO_2$                         |
| 13      | Verde           | $SbSn$                           |                                 |
| 14      | Verde           | $Cr_2O_3$                        | $Al_2O_3$<br>$SiO_2$            |
| 15      | Verde           | $Co_2NiO_4$<br>$Cr_2O_3$         | $SiO_2$<br>$ZnO$                |
| 16      | Verde           | $(CoMn)(CoMn)_2O_4$              |                                 |
| 17      | Verde           | $(Cr, Fe)_2O_3$                  | $SiO_2$                         |
| 18      | Verde           | $SbSn$                           |                                 |
| 19      | Azul            | $CoAl_2O_4$                      | $Al_2O_3$                       |
| 20      | Azul            | $CoAl_2O_4$<br>$ZnAl_2O_4$       |                                 |
| 21      | Azul            | $CoAl_2O_4$                      |                                 |
| 22      | Azul            | $CoAl_2O_4$                      |                                 |
| 23      | Azul            | $ZnCo_2O_4$                      |                                 |
| 24      | Azul            | $CoAl_2O_4$                      | $ZnO$                           |
| 25      | Rosa            | $Cr_2Sn_3$                       |                                 |
| 26      | Rosa            | $Cr_2Sn_3$                       |                                 |
| 27      | Rosa            | $Cr_2Sn_3$                       | $ZnO$                           |
| 28      | Rosa            | $Cr_2Sn_3$                       |                                 |
| 29      | Rosa            | $Zn_4Si_2O_7(OH)$<br>$Cr_2Sn_3$  |                                 |

| MUESTRA | COLOR OBSERVADO | COMPUESTOS QUE DAN EL COLOR BASE | COMPUESTOS QUE ACLARAN EL COLOR |
|---------|-----------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 30      | Rosa            | $Zn_2SiO_4$<br>$Cr_2Sn_3$        |                                 |
| 31      | Negro           | $CoCr_2O_4$                      |                                 |
| 32      | Gris            | $CoCr_2O_4$                      | $Al_2O_3$<br>$SiO_2$            |
| 33      | Gris            | $CoAl_2O_4$                      | $SiO_2$                         |
| 34      | Gris            | $CoCr_2O_4$<br>$(Cr,Fe)_2O_3$    |                                 |
| 35      | Gris            | $MnCo_2O_4$<br>$Cr_2O_3$         |                                 |
| 36      | Blanco          | $SnO_2$<br>$Al_2O_3$             |                                 |

De la tabla se puede concluir que cada muestra tiene uno o varios elementos base que van a ser los que determinen el color; el tono va a depender de los otros elementos con los que estén combinados. Se puede establecer lo siguiente:

a) El color amarillo tiene como elementos base al plomo y al estaño.

b) El color café tiene como elemento base el cinc.

c) El color verde tiene como elemento base al cromo, aunque para este color existen mezclas especiales que también lo producen, tales como: antimonio y estaño, cobalto y níquel, cobalto y manganeso y cromo y fierro.

d) El color azul tiene como elemento base al cobalto.

e) El color rosa tiene como elemento base a la mezcla de cromo y estaño.

f) El color gris tiene como elemento base a la mezcla de cobalto con cromo o con aluminio.

En el caso de los óxidos de aluminio y de sílice, aunque no forman parte de ninguno de los colores base, influyen en el tono, ya que normalmente aclaran el color.



10. CONCLUSIONES.

Se puede concluir de este trabajo, que las formulaciones presentadas son sencillas de preparar, por lo que se pueden reproducir fácilmente. Además, el costo de estos pigmentos es generalmente bajo, ya que los elementos que dan el color son de sales baratas con excepción, básicamente, de las de estaño; por otro lado, su preparación es fácil y accesible, ya que no se necesita de un material complicado ni caro. Como el cocimiento tiene que hacerse a altas temperaturas, se aumenta el costo y se reduce la gama de colores, pero esto garantiza que cuando el pigmento se trabaje también a altas temperaturas, el color no se altere.

En las pruebas hechas, se vé que los pigmentos mal molidos presentan defectos en la terminación de las piezas, tales como: porosidad, poca adherencia y grumos en la superficie, que se pueden evitar tamizando el pigmento para obtener un tamaño de partícula adecuado y aunque no existe norma para el tamaño de partícula, es posible determinarlo.

Los pigmentos preparados no presentan reacción con cambios en la temperatura ni con la pasta, ni con el vidriado, por lo que se pueden recomendar para pigmentos del tipo de bajo vidriado. Al usar estos pigmentos para bajo vidriado la temperatura de preparación es elevada provocando, -- que la gama de colores se reduzca, esta gama se puede ampliar obteniendo -- diferentes tonos de cada color.

Finalmente se puede mencionar que el color rojo no se obtuvo debido a dos causas: una es la temperatura empleada y la otra es la atmósfera oxidante del horno, aunque en este caso es probable que se obtenga dicho color, si se cambia la atmósfera oxidante por una atmósfera reductora, punto que podría servir de base para trabajos futuros de esta área.

10.- BIBLIOGRAFIA.

- A).- Bermúdez, J.P.  
"Teoría y práctica de la espectroscopía de rayos x"  
Alhambra (1979)
- B).- Conrad, J.W.  
"Ceramics formulas"  
McMillan (1974)
- C).- Cullen, W.  
"Ceramics glazes" 3rd. Edition  
Addison-Wesley (1971)
- D).- Cullity, B.D.  
"Elements of x-ray diffraction"  
Addison-Wesley (1971)
- E).- Dodd, A.E.  
"Diccionario de cerámica"  
Ediciones Omega (1974)
- F).- Fisk, P.M.  
"The physical chemistry of paints"  
Leonard Hill Books Limited (1963)
- G).- Grimshaw, R.W.  
"The chemistry and physics of clays" 4th. Edition  
Ernest Benn Limited (1980)
- H).- Jenkins, R. and De Vries, J.L.  
"Practical x-ray spectrometry"  
Philips Technical Library (1971)
- I).- Kirk, R.B. y Othmer, D.I.  
"Enciclopedia de tecnología química" 1a. Edición  
U.T.E.H.A. (1962)
- J).- Norton, F.H.  
"Elements of ceramics" 2nd. Edition  
Addison-Wesley (1971)
- K).- Partington, M.B.E.  
"Tratado de química inorgánica"  
Porrúa (1959)
- L).- Rodhes, D.  
"Clay and glazes for the potter"  
Chilton Book Company (1969)

- M).- Singer, F. y Singer, S.S.  
"Cerámica industrial" Vols. I, II, III  
Ediciones URMO (1971)
- N).- Taylor, H.F.W.  
"Enciclopedia de la química industrial" Tomo 2, Vol. II  
Ediciones URMO (1971)